THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. NICOLAS CHANFREAU

le jeudi 7 décembre 2023

Titre :

Etude des évolutions microstructurales dans l'alliage de titane beta-métastable Ti-5553 : conditions sévères de chargements thermiques et réactivité chimique avec un outil de coupe

---

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeurs de Thèse :

M. MOUKRANE DEHMAS

MME DOMINIQUE POQUILLON

Rapporteurs :

M. MYRIAM DUMONT, ENSAM LILLE

M. THIERRY GLORIANT, INSA DE RENNES

Membres du jury :

M. ALBERT TIDU, ECOLE NATIONALE D'INGENIEURS DE METZ, Président

MME DOMINIQUE POQUILLON, TOULOUSE INP, Membre

MME VANESSA VIDAL, ECOLE NLE SUP DES MINES ALBI CARMAUX, Membre

M. MOUKRANE DEHMAS, TOULOUSE INP, Membre

Remerciements

Maintenant que cette thèse est terminée, et qu'un point final peut être mis sur de longues années d'études, il est temps pour moi de regarder en arrière pour comprendre le chemin accompli, d'une part, mais aussi et surtout, ceux qui m'ont accompagné sur celui-ci. C'est donc la pudeur que mes proches me connaissent que je vais devoir surmonter pour écrire les remerciements qui s'imposent.

Je voudrais commencer par remercier les membres de mon jury de thèse : Myriam Dumont, Thierry Gloriant, Albert Tidu et Vanessa Vidal. Merci à vous d'avoir accepté d'évaluer mon travail, d'une part, par la lecture de ce manuscrit, mais également lors de ma soutenance. Merci également pour les riches discussions que nous avons pu avoir à cette occasion.

Il n'est pas de thèse sans direction de thèse. Ainsi, j'aimerais remercier Moukrane Dehmas et Dominique Poquillon d'avoir accepté de diriger la mienne. Au cours de ces années j'ai appris tellement qu'il me serait impossible d'être exhaustif. D'une part il y a ce que j'ai appris, scientifiquement et dont ce manuscrit témoigne. J'ai aussi appris des concepts plus terres à terres, comme la gestion des post-its, des agendas et de la clarté de mes présentations orales. Mais à mes yeux, le plus important se trouve ailleurs. Grâce à vous j'ai appris sur moi-même, sur le regard que je me porte et sur le regard que l'on peut porter sur moi.

Je voudrais également remercier tous les membres du projet ANR DEMUTI qui ont participé à enrichir ce travail par de nombreuses discussions. La bonne humeur collective de ce groupe de recherche a été bienvenue pour rendre nos nombreuses réunions toujours agréables et dynamiques. Merci donc, dans le désordre alphabétique, à Yvon, Guénaël, Yessine, Charles, Linamaria, Albert, Emerik, Rachid, François et Marc. Avec un petit clin d'œil supplémentaire à Antoine mon co-thésard du projet.

Et puis il me faut impérativement remercier le CIRIMAT. Caroline et Katia sans qui je serais devenu fou face à l'épreuve incommensurable des divers ordres de missions et autres soucis administratifs divers. Merci à tous les ingénieurs et techniciens à qui je dois le bon fonctionnement de mes manips et sans qui le laboratoire ressemblerait à un univers post apocalyptique à la Mad Max : Alex, Ronan, Rémi, Yannick, Cédric, Gilles, … Pour un doctorant, un laboratoire de recherche c'est aussi d'autres doctorants, d'abord collègues, puis compagnons d'aventures (ou de galère selon le moment dans la thèse) ces relations ont marqué mon temps passé au CIRIMAT. Il me serait difficile de citer tout le monde mais je voudrais commencer par remercier mes co-bureaux, Nizar, Laura, Thomas, Nicolas, Guillaume, Martin et Sudhanva. Merci aussi à Emilie, Nathan, Estelle, Laura,

Vanina, Mathieu, Emmanuel, Pierre, Hugo, Yassine, Marion, Kévin, Anaïs, Chavie et tous les autres que je n'ai eu que trop peu l'occasion de côtoyer, étant arrivé trop tard ou parti trop tôt. Et j'aimerais remercier particulièrement Kévin, non pas pour m'avoir fait marcher des kilomètres au centre de Lille dans un but incertain, ou pour m'avoir envoyé en Allemagne me confiner dans une chambre de 9 m² à manger des sandwichs au concombre. Non, je te remercie pour ton amitié, pour les longues pauses café durant lesquelles on a refait le monde et surtout pour les mots que tu as sus me donner pour m'encourager dans les moments où je ne pensais plus pouvoir y arriver.

Je voudrais aussi adresser un mot à mes amis Kévin, Adrien, Julia et Pierre que j'ai rencontrés aux Mines pour la plupart et devant un tour ou une perceuse à l'IUT pour d'autres. Merci pour votre amitié et votre patience durant cette thèse où j'ai décliné de (trop) nombreuses invitations.

Enfin, vient la partie la plus difficile, mais aussi la plus importante : ma famille. On dit souvent que l'on choisit ses amis, mais pas sa famille. En ce qui me concerne, je n'en choisirais pas une autre même si je le pouvais. Je remercie mes oncles qui ont toujours travaillé dans des métiers manuels et qui m'ont donné très tôt le gout de faire les choses moi-même, ce qui, je crois aujourd'hui, se répercute sur mon attrait pour l'expérimentation. Patrice, Jean-Luc, Yannick, Christian, merci. Le plus grand des mercis à mes parents, qui par leur soutien inconditionnel, dans mes réussites mais surtout dans mes échecs, m'ont permis d'arriver jusqu'ici. Donc, Papa, Maman, merci. Merci aussi à Caren et Alexandre. Même si étant jeune, je me serais bien passé d'une petite sœur et d'un petit frère, vous m'avez donné tort et fait réaliser tout ce que j'aurais pu rater. Je me permettrai ici un mot d'encouragement : Il est souvent difficile de trouver sa voie, et il est tout autant difficile de réussir dans celle-ci, mais je sais que vous en êtes capable et je suis certain que vous y parviendrez quels que soient les doutes que vous pouvez avoir à ce sujet.

Je veux également adresser un mot et une pensée à ceux qui ne sont plus là, Manou, Papy, Mamie, Papo. J'aurais aimé que vous soyez là ce jeudi 7 décembre.

Et pour finir, comment ne pas remercier Julie, qui depuis bientôt 8 ans me supporte au jour le jour. Avec ma fatigue chronique, mon humeur variable, ces jours où tu as été obligée de te faire à manger toute seule car je rentrais trop tard, mettant en péril l'intégrité de la cuisine, les fois où tu t'es réveillée à six heures pour me trouver en train de peaufiner un PowerPoint, et bien d'autres moments …

« Je ne connais pas la moitié d'entre vous à moitié aussi bien que je ne l'aurais aimé ; et j'aime moins de la moitié d'entre vous, moitié moins que vous ne le méritez. »

Bilbon Sacquet

Table des matières

Introduction générale 5

Chapitre I. Synthèse bibliographique 9

I.1. Le titane et ses alliages 10
I.1.1. Le titane pur 10
I.1.2. Les alliages de titane 12
I.1.3. Les phases des alliages de titane 15
I.2. L'alliage β-métastable Ti-5553 20
I.3. Formation des microstructures dans les alliages de titane β-métastables 21
I.3.1. Transformations au refroidissement depuis le domaine β 21
I.3.2. Formation de la phase α nodulaire 25
I.3.3. Transformation de phases au chauffage 26
I.4. Diffusion entre outils de coupe et alliages de titane 34
I.4.1. Microstructure des outils d'usinage de type WC-Co 34
I.4.2. Interdiffusion chimique entre les outils WC-Co et les alliages de titane 35
I.5. Conclusions 39

Chapitre II. Méthodes et moyens expérimentaux 41

II.1. Traitements thermiques 42
II.2. Préparation métallographique 43
II.2.1. Cas des échantillons en alliage de titane 43
II.2.2. Cas des couples de diffusion 43
II.3. Observations métallographiques 44
II.3.1. Microscopie optique 44
II.3.2. Microscopie électronique à balayage 44
II.3.3. Analyses d'images 44
II.4. Analyses chimiques et cristallographiques locales 48
II.4.1. Analyses chimiques EDS 48
II.4.2. Analyses EBSD 48
II.5. Diffraction des rayons X de haute énergie en transmission 49
II.5.1. La ligne de lumière P07 de la plateforme PETRA III 49
II.5.2. Dispositif expérimental 49
II.5.3. Exploitation des données de diffraction : Intégration et affinement de Rietveld 52
II.6. Dispositifs pour la réalisation de couples de diffusion 54

II.6.1. Présentation de l'outil WC-Co 54
II.6.2. Présentation du montage expérimental de type « creuset » 55
II.6.3. Préparation du couple de diffusion avant traitement thermique 56
II.7. Calculs thermodynamiques et simulation numérique de la dissolution de la phase α 57
II.7.1. Simulation de systèmes multiphasés à interface mobile 57
II.7.2. Validation d'un modèle simplifié Ti-5Mo 59
II.7.3. Détermination d'un modèle Ti-Mo-Al équivalent à l'alliage Ti-5553 65

Chapitre III. Fabrication des microstructures modèles et leur influence sur les efforts de coupe en usinage 67

III.1. Alliage étudié : Le Ti-5553 68
III.1.1. Microstructure à l'état brut de réception 68
III.2. Obtention des microstructures modèles 69
III.2.1. Définition des microstructures cibles 69
III.2.2. Chemins thermiques et caractérisation des microstructures résultantes 70
III.2.3. Récapitulatif des caractéristiques des microstructures modèles 82
III.3. Efforts d'usinage lors de la coupe des microstructures modèles 83
III.3.1. Dispositif expérimental de coupe orthogonale 83
III.3.2. Efforts engendrés lors de l'usinage 84
III.4. Discussion : Relations entre microdureté, caractéristiques microstructurales et efforts d'usinage 86
III.5. Conclusions 95

Chapitre IV. Influence des paramètres microstructuraux et de la vitesse de chauffage sur la cinétique de dissolution de la phase α 97

IV.1. Influence de la vitesse de chauffage 98
IV.1.1. Evolution de la fraction de phase α 99
IV.1.2. Evolution des paramètres de maille moyens 103
IV.1.3. Evolution des largeurs à mi-hauteur 106
IV.1.4. Discussion 109
IV.2. Influence de la microstructure initiale 123
IV.2.1. Influence de la taille de la phase α 124
IV.2.2. Influence de la morphologie/taille de la phase α 129
IV.2.3. Influence de la fraction de phase α initiale 134
IV.3. Simulation DICTRA® de la dissolution de la phase α 136
IV.3.1. Cas de la microstructure 55% α_S 136
IV.3.2. Cas de la microstructure 30% α_{NOD} 139
IV.4. Conclusions 142

Chapitre V. Réactivité chimique entre un outil de coupe WC-Co et les alliages de titane 145

V.1. Microstructures initiales 146
V.2. Couple de diffusion Ti-64 / WC-Co 147
V.2.1. Microstructure aux interfaces 147
V.2.2. Analyse chimique des zones d'interdiffusion 149
V.3. Couple de diffusion Ti-5553 / WC-Co 154
V.3.1. Microstructure aux interfaces 154
V.3.2. Analyse chimique des zones d'interdiffusion 157
V.4. Discussions 162
V.4.1. Nature des phases formées 162
V.4.2. Séquences de transformation 164
V.5. Conclusions 171

Conclusions et perspectives générales 173

Références 177

Table des illustrations 185

Annexe A : Estimation des hétérogénéités chimiques lors du chauffage des échantillons par induction 195

Introduction générale

Tous les secteurs industriels sont confrontés aux défis imposés par le changement climatique. Le secteur aéronautique est, en particulier, amené à travailler à la réduction de sa consommation énergétique. Il le fait depuis plusieurs décennies maintenant, notamment en favorisant l'usage d'alliages à forte résistance spécifique comme les alliages de titane. Les principales applications des alliages de titane, sont des pièces élaborées par forgeage ou par usinage intégral dans la masse, et dans ces deux cas l'enlèvement de copeaux est conséquent : le rapport des masses entre de la pièce finie et l'ébauche initiale est en moyenne de 5% et peut descendre jusqu'à 3%. Cela signifie que pour certaines pièces, 97% de la matière est perdue en copeaux. L'augmentation de la quantité de pièces en titane sur les avions, se répercute donc de façon directe sur l'augmentation des opérations d'usinage des alliages de titane en usine.

Or, comparés aux alliages d'aluminium et aux aciers (qu'ils viennent remplacer), les alliages de titane montrent une usinabilité médiocre. En effet, en raison de certaines leurs propriétés (conductivité thermique, comportement tribologique, comportement à chaud en présence d'oxygène…), ces alliages sont réputés difficile à usiner. Une des raisons qui explique cette mauvaise usinabilité est la présence de températures élevées en pointe d'outil et, par conséquent une usure prématurée des outils de coupe. Cette dernière, ainsi que les faibles vitesses de coupe utilisées pour réduire l'élévation de température, engendrent un coût important dans le processus de production d'une pièce finale. Il existe donc un intérêt économique certain à chercher comment améliorer l'usinabilité des alliages de titane en mettant l'accent sur le rôle de la microstructure des alliages de titane.

Le projet ANR DEMUTI (Design de Microstructure et Usinabilité d'un alliage de TItane β-métastable) se propose de répondre à cette problématique, avec pour objectif de comprendre et quantifier l'impact des éléments de la microstructure des alliages de titane sur l'usinabilité et l'usure des outils de coupe. Pour tenter d'y parvenir, nous avons fait le choix de l'alliage de titane Ti-5553 car il est utilisé pour la fabrication de pièces massives et de structures telles que les trains d'atterrissage d'aéronefs et, car il offre la capacité de fabriquer un large éventail de microstructures lorsque le chemin thermique est maîtrisé. Ce projet a fait collaborer 3 laboratoires académiques, le LAMPA[1], le LEM3[2] et le CIRIMAT[3] et deux industriels : SECO Tools, qui est un élaborateur d'outils

[1] Laboratoire Angevin de Mécanique, Procédés et innovAtion – EA 1427
[2] Laboratoire d'Etudes des Microstructures et de Mécanique des Matériaux – UMR CNRS 7239
[3] Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux – UMR CNRS 5085

de coupe et TIMET Savoie qui est un élaborateur et d'alliages de titane. Il est structuré en trois axes principaux en lien avec l'usinabilité des alliages de titane et l'usure des outils de coupe :

- Le premier axe a été consacrée à la fabrication des microstructures modèles permettant de répondre aux verrous scientifiques de ce projet. Les cinétiques de changements de phases depuis ces différentes microstructures modèles ont été également suivies par diffraction des rayons X synchrotron in situ lors de chauffages à différentes vitesses afin d'appréhender le comportement du matériau en surface, là où se produit un échauffement local associé à l'opération d'usinage.
- Le second axe a porté sur la réactivité chimique entre l'outil de coupe et le matériau. L'originalité de l'approche a été de réaliser des couples de diffusion instrumentés en force pour différentes conditions de traitement thermique et thermomécanique. Une instrumentation spécifique a été mise en œuvre dans le cadre de ce projet.
- Le troisième axe a été focalisé sur la formation du copeau pour les différentes microstructures dites "modèles". Une observation originale a été mise en place avec une caméra rapide et corrélation d'images pour mesurer le champ de déformation en pointe d'outil. Il est alors possible de connaitre l'évolution de l'état de déformation avec les conditions de coupe et de la microstructure initiale. Une analyse fine de l'effet de la microstructure sur la formation du copeau a été menée.

Dans le cadre de ce programme de recherche, nous avons contribué essentiellement aux deux premiers axes, en nous intéressant d'une part à l'influence de la microstructure initiale via la fabrication de microstructures modèles et de la vitesse de chauffage sur la cinétique de dissolution de la phase α, et d'autre part, à la réactivité chimique entre l'outil de coupe et le matériau sous une sollicitation thermique uniquement.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres pour détailler l'approche mise en œuvre et les résultats obtenus :

Le **chapitre 1** est une synthèse bibliographique portant sur les différents types d'alliages de titane et les phases qui y sont communément rencontrées. L'accent est mis sur les transformations de phases et les différentes microstructures rencontrées dans les alliages de la famille des β-métastables dont fait partie le Ti-5553. Les travaux portant sur les mécanismes et les cinétiques de dissolution de la phase α au cours d'un chauffage continu y sont en particulier détaillés. Enfin, le mécanisme d'usure assistée par la diffusion chimique entre les outils de coupe et les alliages de titane lors d'une opération d'usinage est décrit.

Le **chapitre 2** a pour objectif de présenter les différentes techniques expérimentales et numériques utilisées dans ces travaux. Les différents moyens de traitements thermiques, de préparation métallographique, d'observation microscopique, de caractérisation y sont décrits. L'accent est mis ensuite sur la ligne de lumière du synchrotron DESY utilisée et également sur les moyens et méthode d'exploitation des résultats obtenus. Ensuite, le dispositif expérimental pour la réalisation de couples de diffusion entre les outils WC-Co et les alliages de titane est montré comme la microstructure des outils utilisés. Le chapitre est ponctué par la présentation du modèle numérique et des logiciels utilisés pour réaliser les calculs d'équilibre thermodynamique et les simulations de dissolution de la phase α au chauffage.

La détermination des chemins thermiques permettant la fabrication des microstructures modèles fait l'objet du **chapitre 3**. Sept chemins thermiques sont explicités. Les microstructures modèles correspondantes sont détaillées et les informations quantitatives sur leurs paramètres microstructuraux (fraction de phase α, la taille des précipités et leur forme) sont précisées. Des résultats d'usinage des microstructures modèles obtenus par A. Pouliquen au laboratoire du LAMPA sont également exploités et discutés en se focalisant sur le lien entre les caractéristiques microstructurales, la microdureté et les efforts d'usinage.

Le **chapitre 4** est dédié à l'étude des mécanismes et des cinétiques de dissolution de la phase α au chauffage pour des vitesses pouvant atteindre 100 $°C \cdot s^{-1}$ et pour différentes microstructures modèles, en s'appuyant principalement sur des mesures par diffraction synchrotron haute énergie. Dans une première partie, une seule microstructure est présentée et discutée dans le but de mettre en exergue l'influence de la vitesse de chauffage sur la cinétique de dissolution de la phase α. Dans un deuxième temps, l'influence de la microstructure initiale (modèle) sur la cinétique de dissolution de la phase α est détaillée. Ainsi, l'impact des paramètres microstructuraux sur la cinétique de dissolution de la phase α est discutée. Enfin, un modèle numérique thermocinétique est proposé pour décrire la dissolution de la phase α lors du chauffage. Les taux de phases calculés sont comparés à ceux obtenus expérimentalement puis discutés.

L'étude des phénomènes d'interdiffusion chimique entre l'outil de coupe WC-Co et deux alliages de titane que sont le Ti-64 et le Ti-5553 fait l'objet du **chapitre 5**. Pour ces deux couples de diffusion, les profils de composition chimique perpendiculaires à l'interface et les phases formées au cours d'un traitement thermique suite à une mise en solution dans le domaine β sont caractérisés. Suite à ce travail expérimental, nous discutons alors de l'effet de la composition chimique nominale de l'alliage

de titane sur les mécanismes d'interdiffusion ainsi que sur les mécanismes de transformations de phases résultantes en y incluant les aspects cinétiques.

Une synthèse des principaux points dégagés dans ce travail est donnée et des perspectives d'études complémentaires concluent le document.

Chapitre I.

Synthèse bibliographique

Ce chapitre bibliographique apporte en première partie des informations générales sur les différentes familles d'alliages de titane ainsi que sur les phases les plus souvent rencontrées. Un accent est ensuite mis sur les alliages de la famille des β-métastables et sur l'alliage de l'étude, le Ti-5553, qui en fait partie. Les microstructures de ces alliages en fonction du chemin thermique imposé sont présentées ainsi que les mécanismes de précipitation et de transformations de phases qui en découlent. Dans cette partie, nous détaillons l'influence de la microstructure initiale et la vitesse de chauffage sur la cinétique de dissolution de la phase α, car ce questionnement constitue le cœur de ce travail de thèse. Enfin, un état de l'art portant sur les mécanismes d'usure des outils de coupe due aux échanges chimiques avec un alliage de titane est faite.

I.1. Le titane et ses alliages

I.1.1. Le titane pur

Le titane pur est le métal de numéro atomique 22. Sa structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte (P_6/mmc) à température ambiante, il s'agit de la phase α. Les paramètres de maille a et c de cette phase α sont respectivement de 2,95 Å et 4,68 Å à température ambiante[1,2]. A 882 °C, une transformation allotropique opère, laquelle consiste à transformer la phase α de structure hexagonale pseudo-compacte en une phase β de structure cubique centrée ($Im\bar{3}m$) dont le paramètre de maille vaut 3,32 Å à 900 °C[1,2]. La phase β est stable jusqu'à la température de fusion de 1670 °C. La température de transformation α → β à 882 °C est appelée température de transus β (T_β).

Les structures cristallographiques des phases α et β sont représentées sur la Figure I-1, ainsi que les différents types de plans et de directions denses. Le rapport c/a de la phase α est égal à 1,5873[3]. Cette valeur est inférieure à celle d'un réseau hexagonal compact (1,633). Ainsi, le plan basal (0001) perd son caractère de plan de plus grande densité au profit des plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ et pyramidaux $\{10\bar{1}1\}$. Les axes a_1, a_2 et a_3 représentent les directions denses d'indices $\langle 11\bar{2}0\rangle$. Le nombre important de plans de glissement dans la phase α lui confère une plus grande ductilité en comparaison à d'autres métaux hexagonaux tels que le zinc ou le magnésium[4]. La maille β compte six plans denses de type $\{110\}$ et des directions denses de type $\langle 111\rangle$.

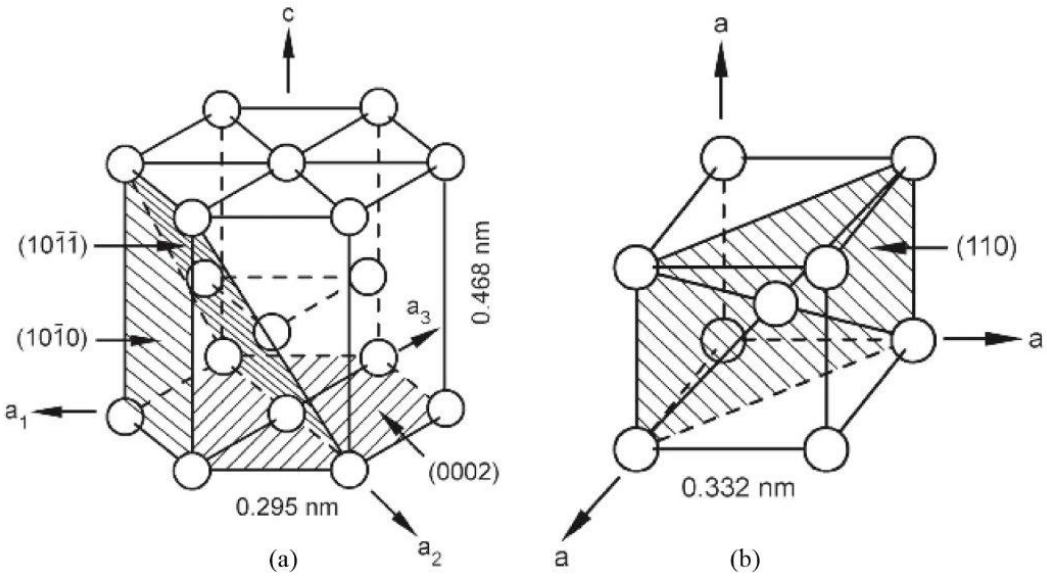


Figure I-1 Structure cristalline des phases α (a) et β (b) du titane pur. Des exemples de plans denses de chaque maille sont également représentés. Schéma tiré de Lütjering & Williams[2].

La transformation allotropique β→α a été décrite par Burgers pour le zirconium[5] et par Newkirk *et al.*[6] pour le titane. Selon Burgers, le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale compacte se fait par un glissement parallèle aux plans $\{112\}_\beta$ dans les directions $\langle 111\rangle_\beta$ puis par un déplacement des atomes des plans $\{011\}_\beta$ d'une quantité $\frac{1}{6}\langle 01\bar{1}\rangle_\beta$ [5] . Cette transformation est schématisée sur la Figure I-2. Les relations d'orientation entre les deux phases induites par cette transformation sont :

$$\{110\}_\beta \parallel \{0001\}_\alpha$$
$$\langle 111\rangle_\beta \parallel \langle 1120\rangle_\alpha \qquad \text{I-1}$$

Ces relations d'orientation peuvent conduire à la formation de douze variants de la phase α possédant des orientations distinctes pour une même phase β parente[7].

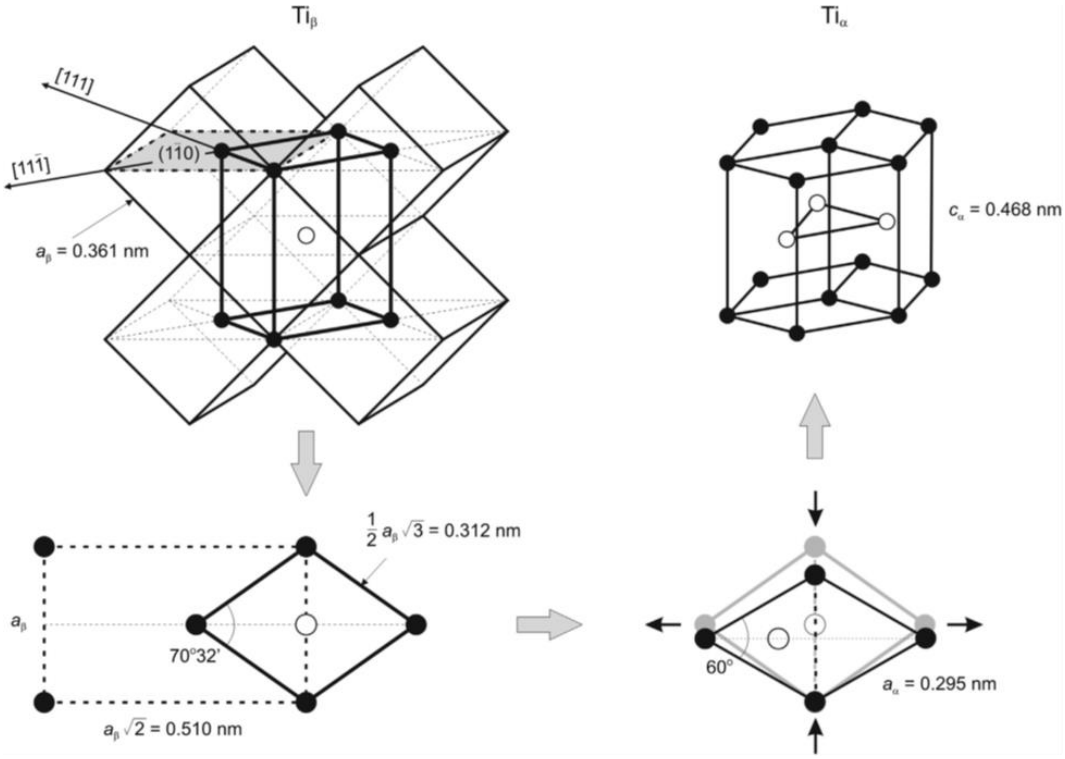


Figure I-2 Modifications cristallographiques lors la transformation allotropique β→α. Schéma tiré de Motyka *et al.*[8].

I.1.2. Les alliages de titane

I.1.2.1. Effet des éléments d'alliage

Les éléments d'alliage donnent naissance à un domaine biphasé dont l'étendue en température est dépendante de la nature et la teneur en éléments solutés. L'ajout d'éléments solutés influe également sur la nature, la proportion, et la composition des phases en présence. Les éléments d'alliage peuvent être regroupés en trois catégories détaillées dans le Tableau I-1. Certains auteurs ont établi une dépendance linéaire de la température de transus β en fonction de la teneur en éléments solutés[9,10].

- Les éléments α-gènes tendent à stabiliser la phase α et à augmenter la température de transus β. L'aluminium est l'élément d'alliage α-gène le plus utilisé dans les alliages de titane car c'est le seul élément substitutionnel permettant d'augmenter la température de transus β et présentant une grande solubilité à la fois dans la phase α et la phase β. L'oxygène, aussi α-gène, est le principal élément interstitiel des alliages de titane et son effet sur les caractéristiques mécaniques des alliages de titane[11] en fait un des éléments les plus étudiés dans ceux-ci.
- Les éléments β-gènes tendent à stabiliser la phase β en diminuant la température de transus β. Ils sont répartis en deux catégories en fonction des équilibres résultants.
  - Les éléments β-gènes isomorphes tels que le vanadium, le molybdène et le niobium, couramment utilisés dans les alliages de titane, permettent, avec des concentrations suffisantes,

de stabiliser la phase β à température ambiante. Le tantale et le rhénium ne sont que très rarement utilisés en raison de leur trop haute masse volumique[2].

– Les éléments β-gènes eutectoïdes ont la particularité de pouvoir former des composés stœchiométriques Ti_xA_y. Le chrome, le fer et le silicium sont les plus utilisés dans de nombreux alliages de titane. On peut noter l'hydrogène, qui est le seul élément d'insertion de cette catégorie.

Les éléments neutres modifient peu la température de transus β et n'ont pas d'affinité particulière avec les phases α et β. Ces éléments sont parfois classés dans la catégorie des α-gènes en raison de leur similarité avec le titane (dans le cas du Zr) et de la capacité à remplacer l'aluminium dans la phase Ti_3Al (α_2) dans le cas du Sn[2].

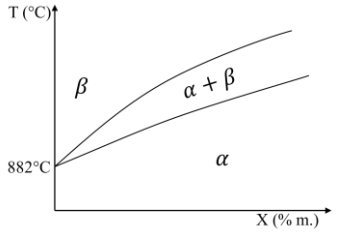
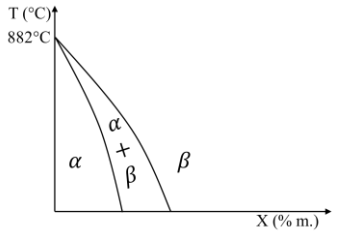
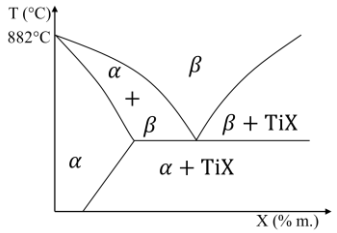
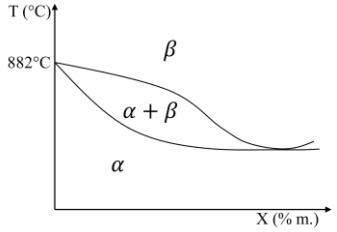
Éléments		**Conséquences sur le diagramme d'équilibre**	**Interstitiel**	**Substitutionnel**
***α*-gènes**			O, N, B, C	Al
***β*-gènes**	**Isomorphes**			Mo, V, Nb, Ta, Re
	Eutectoïdes		H	Mn, Fe, Cr, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si
Neutres				Sn, Zr

Tableau I-1 Classification des éléments solutés dans les alliages de titane [2,12].

En première approximation, il est considéré que les effets des éléments d'alliage sur la stabilité des phases α et β sont additifs. Une façon commode de décrire cette stabilité est l'utilisation des relations appelés aluminium équivalent ($[Al]_{eq}$) et molybdène équivalent ($[Mo]_{eq}$). Plusieurs auteurs ont établi des formules pour leur calcul en tenant compte du poids respectif en éléments α-gènes et β-gènes[2,9,10,13]. Lütjering *et al.* les expriment ainsi :

$$[Al]_{eq} = [Al] + 0{,}17[Zr] + 0{,}33[Sn] + 10[O] \qquad \text{I-2}$$

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 0{,}67[V] + 0{,}4[W] + 0{,}28[Nb] + 0{,}2[Ta] + 25[Fe] + 1{,}25[Cr] + 0{,}77[Cu] + 1{,}25[Ni] + 1{,}7[Co] + 1{,}7[Mn] \qquad \text{I-3}$$

I.1.2.2. Classification des alliages de titane

Il est possible de classer les alliages de titane en trois grandes familles en fonction de la stabilité des phases α et β.

Les alliages α et pseudo α

Les alliages α sont principalement composés d'éléments d'alliage α-gènes et/ou neutres. Ils ont donc une microstructure entièrement composée de phase α à température ambiante. En présence d'une faible teneur en éléments β-gènes, on obtient des alliages dits pseudo-α. Dans ce cas, une faible quantité de phase β peut être présente à température ambiante.

Leurs avantages sont leur bonne résistance à l'oxydation à chaud ainsi que leur bonne soudabilité. En revanche leurs propriétés mécaniques sont généralement plus faibles que celles des autres familles[2,4] et ils sont peu sensibles aux traitements thermiques. Ils sont donc principalement utilisés pour leurs bonnes propriétés à haute température. On peut, par exemple, citer parmi les alliages pseudo-α, le Ti 6242-Si (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si) et l'IMI 685 (Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,25Si) qui ont été développés pour la fabrication des disques et des aubes des compresseurs des turboréacteurs.

Les alliages α+β

Les alliages α+β ont des compositions en éléments α-gènes et β-gènes telles qu'ils contiennent les deux phases à température ambiante et à l'équilibre thermodynamique. Les proportions des phases α et β dépendent de la composition de l'alliage et de la température. Leur grande sensibilité aux traitements thermiques par rapport aux alliages de type α explique la gamme variée de microstructures qu'il est possible d'obtenir. A titre d'exemple, il est possible d'obtenir de la martensite à l'issue d'une

trempe depuis le domaine β. Leurs caractéristiques mécaniques présentent généralement un bon compromis entre résistance et ductilité. La famille des alliages α+β est parfois élargie aux alliages dit « proche α » et « proche β » en fonction de leur teneur en élément α-gènes et β-gènes. Il s'agit de la famille d'alliages de titane la plus représentée industriellement, en grande partie par l'alliage Ti-64 qui est l'alliage le plus commercialisé[2,12].

Les alliages β

Les alliages β contiennent de fortes proportions d'éléments β-gènes et leur température de transformation martensitique est inférieure à la température ambiante. Les alliages de la famille β sont classés en fonction de leur capacité à conserver la phase β sous forme métastable à température ambiante à partir d'un refroidissement depuis le domaine β. Les alliages proches de la frontière entre alliages β et alliages α+β sont communément appelés alliages β-métastables. A l'opposé, les alliages pour laquelle la phase β est stable thermodynamiquement sont appelés les β-stables. Il est difficile de préciser quelle quantité d'éléments β-gènes est nécessaire à l'obtention de ces derniers[14]. La métastabilité de la phase β des alliages β-métastables offre une grande richesse de microstructure en fonction du traitement thermomécanique appliqué[2,14,15]. Ces alliages offrent également la possibilité de faire précipiter de nouvelles phases telles que α'' ou ω, permettant une précipitation très fine de la phase α au revenu et conduisant à une résistance mécanique très élevée (au-delà de 1500 MPa)[16–21]. De plus, certains alliages β-métastables peuvent subir des transformations de phases lors d'une sollicitation mécanique[22,23]. L'alliage Ti-5553 étudié dans ce travail de thèse appartient à la famille des β-métastables.

I.1.3. Les phases des alliages de titane

En plus des phases α et β du titane pur, de nombreuses phases peuvent exister dans les alliages de titane. Celles-ci jouent un rôle majeur dans l'obtention des caractéristiques microstructurales et mécaniques des alliages.

I.1.3.1. Les phases d'équilibre

Les phases α et β présentées dans le paragraphe I.1.1 sont les deux principales phases stables des alliages de titane. Toutefois une troisième phase, communément rencontrée, α_2 (Ti_3Al), de structure hexagonale ordonnée est susceptible d'exister dans les alliages de titane à forte teneur en aluminium[2]. La phase α_2 agit comme une phase durcissante de la phase α[24]. La phase α_2 a été observée par Cotton *et al.* dans l'alliage β-métastable Ti-5553 après un revenu à des températures inférieures ou égales à 600 °C pendant plusieurs heures à partir d'une microstructure composée de lamelles de phase α dans

une matrice de phase β. N. Escalé a également observé cette phase en microscopie électronique en transmission dans des précipités de phase α primaires dans les alliages Ti-5553 et Ti-17[25].

I.1.3.2. Les phases hors d'équilibre

Il existe un grand nombre de phases hors d'équilibre susceptibles d'être présentes dans les alliages de titane. Elles peuvent apparaitre lors de sollicitations thermiques, mécaniques ou thermomécaniques.

La martensite α'

La phase martensitique α' se forme lors d'un refroidissement rapide dans le cas des alliages des familles α et α+β. Sa structure cristallographique est identique à celle de la phase α stable mais sa composition chimique est celle de la phase mère β. Les relations d'orientation entre la phase α' et la phase β sont les mêmes que pour la phase α. La phase α' précipite sous forme de fines aiguilles. La phase α' ne se forme généralement pas dans les alliages de la famille des β-métastables[2]. Il est toutefois possible de former de la phase α' par déformation plastique dans des alliages de titane fortement alliés et dont la température M_s est proche de la température ambiante[8]. Au cours d'un recuit dans le domaine α+β, la martensite α' sursaturée en éléments β-gènes se décompose en phases α et β par germination de phase β sur les dislocations de la phase α' et appauvrissement chimique de cette dernière[26,27].

La martensite α''

La phase α'', de structure orthorhombique centrée ($Cmcm$), est considérée comme intermédiaire entre les phases α et β. Elle se forme par un mécanisme displacif de type martensitique, similaire à celui de la martensite α'. Elle est obtenue en raison d'un cisaillement incomplet des plans $\{110\}_\beta$ adjacents. Les relations d'orientation entre la phase α'' et la phase β sont :

$$\begin{aligned} \{001\}_{\alpha''} &\parallel \{110\}_\beta \\ \langle 110\rangle_{\alpha''} &\parallel \langle \bar{1}11\rangle_\beta \end{aligned} \qquad \text{I-4}$$

La martensite α'' a été observée dans des alliages binaires Ti-Nb et Ti-Mo après une trempe depuis le domaine β[28,29]. La martensite α'' se forme lorsque les teneurs en éléments d'alliage sont élevées[2]. Les domaines d'apparition en teneur en éléments d'alliage pour des systèmes binaires ont été déterminées par Flower *et al.*[30]. La martensite α'' peut également précipiter par déformation plastique de la phase β métastable à température ambiante[22,31]. La phase α'' a été observée dans ces conditions dans plusieurs alliages de cette famille comme le Ti-10-2-3[22,32,33], le β-CEZ[32,34], ou le

Ti-17[35]. Dans le cas de l'alliage Ti-5553, il a été montré que la phase α'' peut précipiter lorsqu'il est soumis à des vitesses de déformation importantes[36]. Dans les alliages β-métastables, la formation de la martensite α'' a également été constatée au cours de traitements de revenu[37–39] ainsi que lors de traitements isothermes à des températures proches de 400 °C[32,35].

Les phases ω

Les phases ω précipitent dans les alliages de titane riches en éléments β-gènes (les alliages β-métastables et certains alliages α+β). Dans le cas d'une précipitation lors d'une trempe depuis le domaine β, on parle de ω athermique (ω_{ath}). Dans le cas d'une précipitation lors d'un traitement de revenu, on parle de ω isotherme (ω_{iso}). Enfin, dans le cas d'une précipitation lors d'une déformation plastique, on parle de ω induite sous contrainte (ω_S).

La phase ω_{ath} est de structure hexagonale, les atomes ayant pour position $(0,0,0)$, $(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{2})$ et $(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{2})$ avec un rapport c/a de 0,613. La transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ a lieu lors d'une trempe depuis le domaine β et ce même pour des vitesses de refroidissement très importantes[40]. En 1971, de Fontaine *et al.* décrivent la transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ comme exclusivement displacive[41], impliquant que la composition chimique des phases ω_{ath} et β parente soit identique. En 1988, De Fontaine exprime un mécanisme de la transformation par l'effondrement périodique des plans $\{111\}_\beta$[42] entrainant les relations d'orientations suivantes :

$$\begin{aligned} \{11\bar{2}0\}_{\omega_{ath}} &\parallel \{0\bar{1}1\}_\beta \\ \langle 0001\rangle_{\omega_{ath}} &\parallel \langle 1\bar{1}\bar{1}\rangle_\beta \end{aligned} \qquad \text{I-5}$$

La Figure I-3 illustre la relation d'orientation entre la phase β et la phase ω_{ath}.

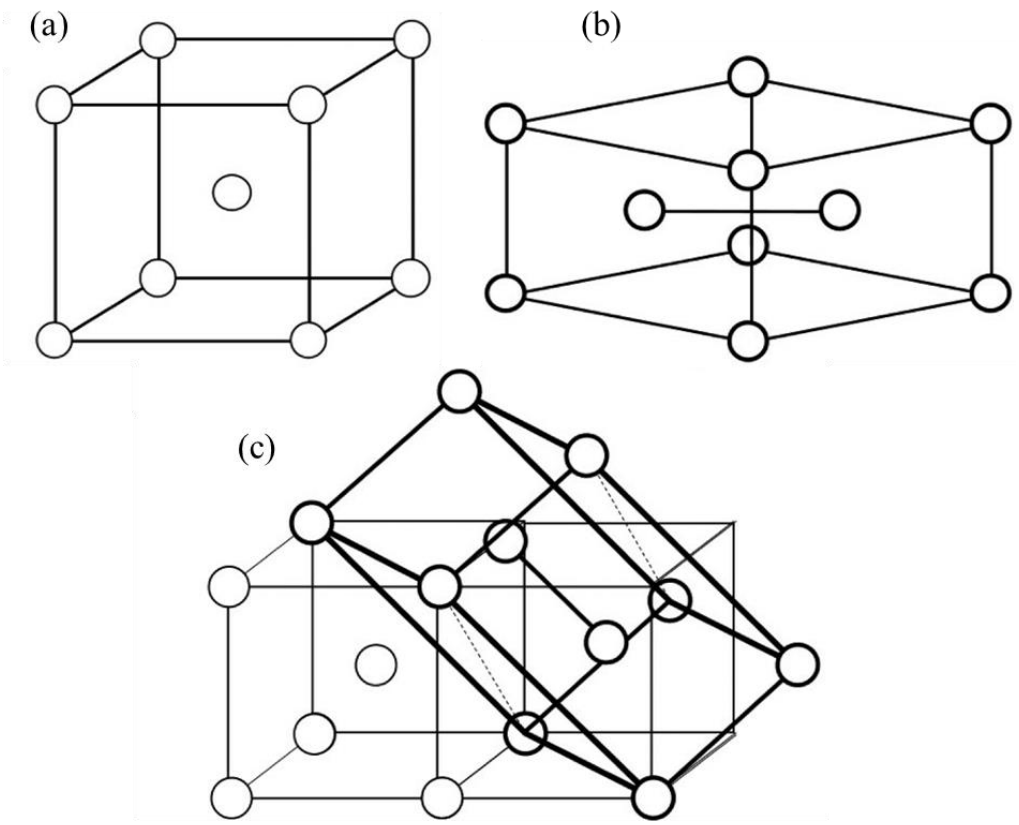


Figure I-3 (a) Schématisation de la maille cubique centrée β, (b) schématisation de la maille élémentaire hexagonale ω, (c) relation entre les mailles β et ω avec la maille ω en gras. Les schémas ont été adaptés de Ballor *et al.*[43].

En partie du fait des relations d'orientation avec la phase β, la phase ω est généralement cohérente avec la phase β. Cette caractéristique génère des contraintes aux interfaces responsables d'une fragilisation du matériau[44,45]. La phase ω_{ath} précipite finement avec des tailles de précipités comprises entre 2 à 4 nm[2]. Leur petite taille rend leur détection difficile par la plupart des méthodes de caractérisation. Toutefois, plusieurs auteurs ont pu mettre en évidence au MET la présence de la phase ω_{ath} dans différents alliages β-métastables tels que le Ti-15Mo[46], le Ti-55531[47] ou le Ti-5553[20,48,49].

La phase ω_{iso} est de même structure cristallographique que la phase ω_{ath} et se forme lors d'un traitement de revenu à partir d'un état β-métastable entre 100 °C et 500 °C. La taille des précipités ω_{iso} peut atteindre des valeurs de plusieurs centaines de nanomètres[50]. La morphologie des précipités ω_{iso} est dépendante du niveau de cohérence de ces derniers avec la matrice β[41,50–52], les précipités avec un fort niveau de cohérence prennent une forme ellipsoïdale et ceux avec un plus faible niveau de cohérence prennent une forme cuboïdale. Les deux morphologies de la phase ω_{iso} sont montrées sur la Figure I-4.

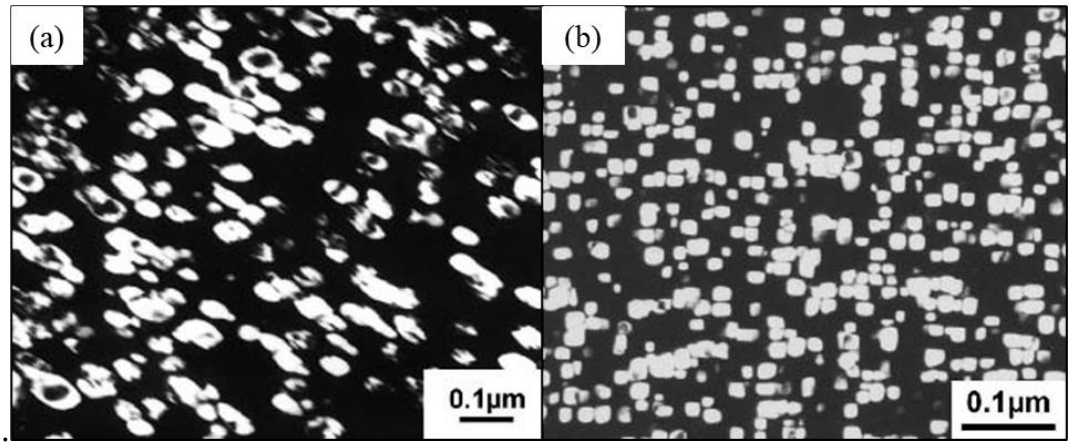


Figure I-4 Micrographies MET en champ sombre de précipités ω_{iso} (a) de forme ellipsoïdale dans un alliage Ti-16Mo recuit pendant 48 h à 450 °C et (b) de forme cuboïdale dans un alliage Ti-8Fe recuit pendant 4 h à 400 °C. Micrographies tirées de Lütjering & Williams[2].

Les mécanismes de formation de la phase ω_{iso} sont encore mal compris. Toutefois, ils semblent liés à la présence de la phase ω_{ath}. La transformation de la phase ω_{ath} en β lors d'un traitement de revenu engendre des défauts qui sont des sites de germination privilégiés pour ω_{iso}[53–56]. Li *et al.* montrent qu'en l'absence de ω_{ath}, la formation de ω_{iso} se déroule en deux étapes[57] : dans un premier temps, une phase embryonnaire ω_e se forme par reconstruction structurale displacive puis par un changement local important de la composition chimique par diffusion, une fois une taille critique atteinte.

L'influence de la phase ω_{iso} sur la précipitation de la phase α au revenu a été l'objet de nombreuses études. Plusieurs auteurs ont montré que la présence de ω_{iso} permet d'obtenir une précipitation extrêmement fine de la phase α[21,33,58–60]. Pour autant, la séquence de transformation ne fait pas consensus. Azimzadeh *et al.* pensent que dans le cas de systèmes à faible défaut de cohérence ω/β, la germination de la phase α a lieu dans la phase β à proximité des interfaces ω_{iso}/β, ces zones étant enrichies en aluminium en raison de la croissance des précipités ω_{iso}[61]. D'autres auteurs soutiennent l'idée que la phase α germe aux interface ω_{iso}/β grâce à l'enrichissement local en oxygène. Dans ce cas, la croissance de la phase α se ferait rapidement au détriment de la phase ω_{iso} (transformation displacive) et lentement dans la phase β (transformation diffusive)[57,62,63]. Dans le cas des systèmes à fort défaut de cohérence ω_{iso}/β, les défauts de type « marches » atomiques à ces interfaces agissent comme des sites de germination préférentiels pour la phase α[64]. Prima *et al.* suggèrent que dans le cas de l'alliage Ti-LCB, la germination de la phase α a lieu au cœur des précipités ω_{iso} par un mécanisme displacif[65]. Enfin, dans les alliages Ti-10-2-3 et Ti-5553, Garcia a montré l'existence d'une phase orthorhombique O, différente de la martensite α'', qui a une structure intermédiaire entre la phase ω_{iso} et la phase α[16]. La phase O remplace intégralement la phase ω_{iso} aux températures

intermédiaires avant de se transformer graduellement par diffusion en phase α à plus haute température. Cette phase a également été observée par Zheng *et al.*[66].

Selon Banerjee *et al.*, le mécanisme de formation de la phase ω_S est similaire à celui de la phase ω_{ath} avec pour seule différence la sélection d'un seul variant parmi les quatre potentiels[67]. Il est également possible de former la phase ω_S dans le cas d'alliages β-métastables par cisaillement lors d'une sollicitation en traction ou en compression uniaxiale. Dans ce cas, elle se forme aux interfaces entre les macles et la matrice β[68,69]. Il a été montré que l'existence de la phase ω_S est issue d'un cisaillement de type $\{332\}\langle 113\rangle$ dans différents alliages[69–72]. Les relations d'orientation entre la phase ω_S et β sont :

$$\{\bar{5}052\}_{\omega_s} \parallel \{3\bar{3}\bar{2}\}_{\beta} \;\&\; \{30\bar{3}1\}_{\omega_s} \parallel \{\bar{5}5\bar{4}\}_{\beta}$$

$$\langle\bar{1}2\bar{1}0\rangle_{\omega_s} \parallel \langle 110\rangle_{\beta} \qquad \text{I-6}$$

La phase β'

La phase β' est issue de la phase β par décomposition spinodale de celle-ci. Les deux phases β et β' ont alors la même structure cristallographique mais des compositions chimiques et des paramètres de maille différents. Elle a été mise en évidence par S. Nag dans l'alliage Ti-5553[73] après une trempe depuis le domaine β.

I.2. L'alliage β-métastable Ti-5553

L'alliage Ti-5553 est un alliage de la famille des β-métastables développé à la fin des années 1990, pour se substituer à l'alliage russe VT22. Le Tableau I-2 recense les compositions chimiques nominales des alliages Ti-5553 et VT22. Depuis sa commercialisation, l'alliage Ti-5553 a suscité un vif intérêt auprès des industriels et de la communauté scientifique en raison de ses caractéristiques mécaniques intéressantes, notamment en termes de résistance, de ductilité et de ténacité[74–76].

% massique (balance Ti)	Al	Mo	V	Cr	Fe
Ti-5553	5	5	5	3	0,3
VT22	5	5	5	1	1

Tableau I-2 Compositions nominales massiques des alliages Ti-5553 et VT22.

A titre de comparaison, la Figure I-5 présente les teneurs en molybdène et aluminium équivalent de certains alliages β-métastables. En comparaison au VT22 et aux alliages β-métastables les plus commercialisés, l'alliage Ti-5553 est plus chargé en éléments β-gènes, ce qui lui confère une bonne trempabilité, facilitant ainsi son usage dans la fabrication de pièces forgées de grande section.

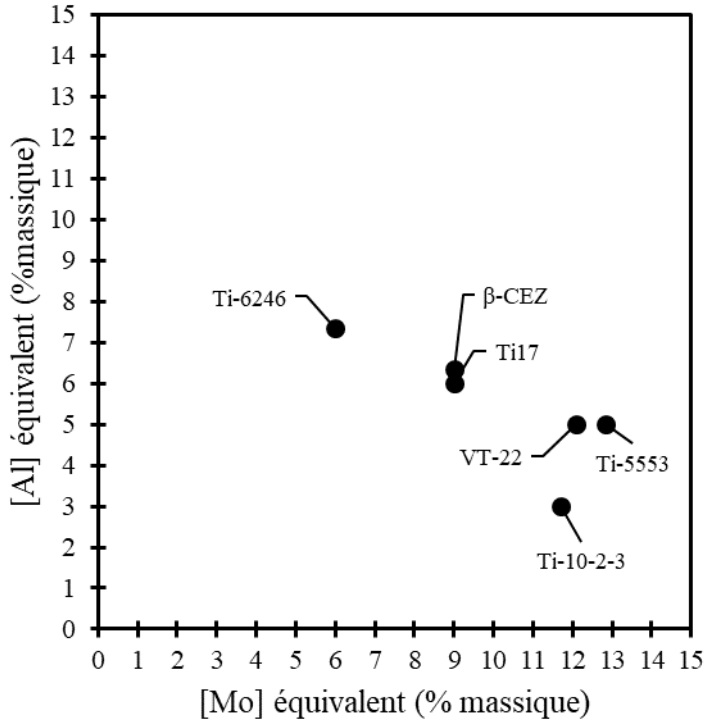


Figure I-5 Compositions en molybdène et aluminium équivalent de plusieurs alliages de titane β-métastables. Valeurs calculées en considérant les équations de Lütjering & Williams[2].

I.3. Formation des microstructures dans les alliages de titane β-métastables

Du fait de la forte teneur en éléments β-gènes des alliages β-métastables et de la possibilité de figer au moins partiellement la phase β par une trempe, les alliages de cette famille peuvent présenter une variété importante de microstructures en fonction de leur histoire thermomécanique. Cette partie a pour but de dresser un état de l'art sur les différents traitements thermiques communément appliqués aux alliages β-métastables, sur les microstructures résultantes et les mécanismes de transformation en se focalisant autant que possible sur l'alliage Ti-5553 pour lequel de nombreuses études existent[15,35,39,58,77–83].

I.3.1. Transformations au refroidissement depuis le domaine β

De nombreux auteurs se sont intéressés aux transformations des alliages β-métastables lors d'un refroidissement depuis le domaine β. Le suivi in situ de la résistivité électrique couplé à des observations métallographiques ont permis à Angelier *et al.* de construire le diagramme TRC

(Transformation en Refroidissement Continu) de l'alliage β-CEZ[84]. E. Laude, au cours de ses travaux de thèse, a également construit les diagrammes TRC des alliages β-CEZ et Ti-10-2-3. Pour ces deux alliages, les auteurs identifient deux domaines de transformations correspondants à la précipitation des morphologies α_{GB} (pour Grain Boundary), α_{WGB} (pour Widmanstätten Grain Boundary) et α_{WI} (pour Widmanstätten Intragranular) de la phase α. En condition isotherme, J. Da Costa Teixeira a identifié trois nez de transformation de phases dans le cas de l'alliage Ti-17[85]. Enfin, dans le cas de l'alliage Ti-5553, A. Settefrati propose un quatrième domaine de transformation à basse température qu'il attribue à une précipitation de la phase α''[17] en conditions isothermes. Le diagramme TTT obtenu par Settefrati est présenté sur la Figure I-6. Les paragraphes suivants ont pour objectif de décrire les mécanismes de transformation de phase dans les 4 nez de transformations identifiés dans ces alliages.

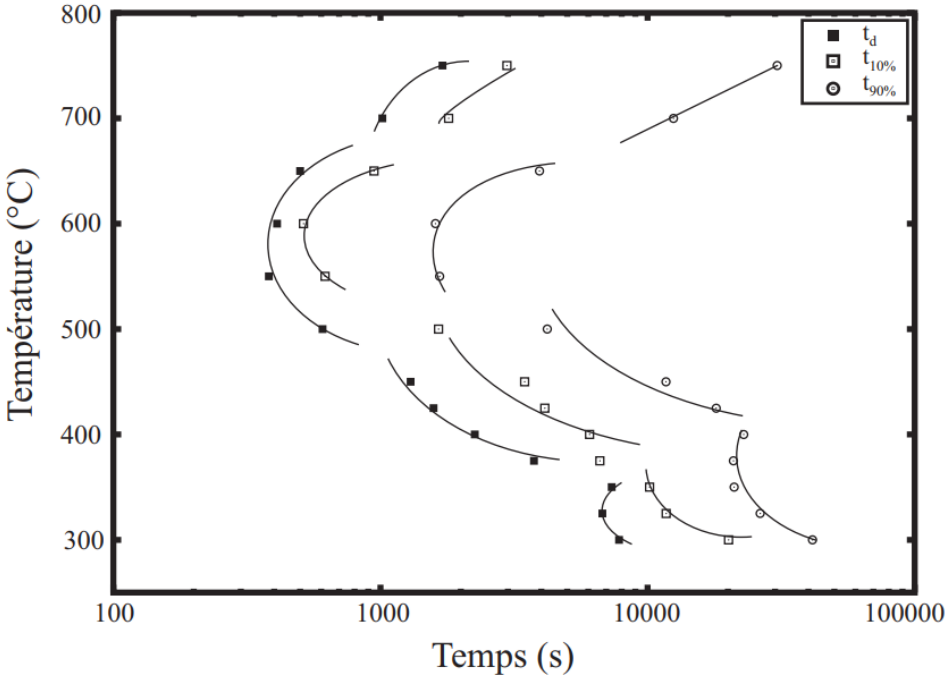


Figure I-6 Diagramme TTT de l'alliage Ti-5553 établi par A. Settefrati[17].

I.3.1.1. Premier nez de transformation : précipitation des morphologies α_{GB} et α_{WGB}

Le premier nez correspond à la précipitation des morphologies α_{GB} (Grain Boundary) et α_{WGB} (Widmanstätten Grain Boundary). La Figure I-7 montre une micrographie de l'alliage β-CEZ refroidi depuis le domaine β et maintenu à 790 °C[86]. On y distingue des liserés α_{GB} décorant les joints de grains β/β ainsi que des colonies de plaquettes α_{WGB} croissant vers l'intérieur des grains β à partir des liserés α_{GB}. Leur croissance est généralement considérée comme gouvernée par la diffusion. Enomoto

et al. ont montré que la décomposition de la phase β en liserés α_{GB} opère par un mécanisme diffusionnel[87] avec une composition chimique proche de l'équilibre thermodynamique.

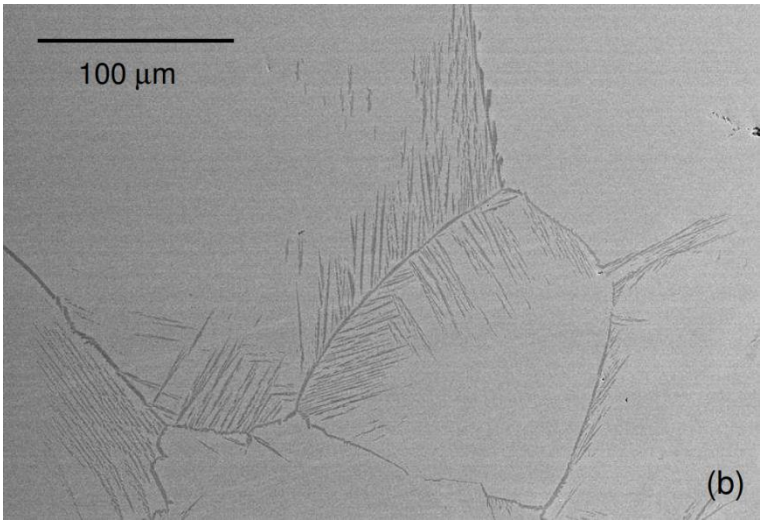


Figure I-7 Micrographie MEB de l'alliage β-CEZ après un maintien isotherme à 790 °C depuis le domaine β. Image tirée de Appolaire *et al.*[86].

La croissance des colonies de phase α_{WGB} s'accompagne d'un partitionnement des éléments solutés entre les lamelles formées et la phase β interlamellaire, les lamelles s'enrichissant en éléments α-gènes alors que la phase β s'enrichit en éléments β-gènes. Cette partition des éléments solutés a été mise en évidence par E. Laude dans le cas de l'alliage β-CEZ[88] et par Dehmas *et al.* dans le cas de l'alliage Ti-17[89]. Dans le cas de l'alliage Ti-5553, Nag *et al.* ont pu rendre compte de l'importante partition entre les lamelles de phase α_{WGB} et la phase β adjacente à l'aide d'analyses par sonde atomique tomographique[78]. En particulier, ils constatent une accumulation de molybdène dans la phase β au niveau des interfaces α_{WGB}/β dont ils suggèrent qu'elle pourrait limiter la cinétique de croissance de la phase α.

D'un point de vue cristallographique, Dehmas *et al.* ont pu montrer que le liseré α_{GB} obéit à une relation d'orientation de Burgers avec un des deux grains β parents[89]. Bhattacharyya *et al.* dans le cas de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo[90] et Stanford *et al.* dans le cas de l'alliage Ti-64[91] ont pu montrer que toutes les lamelles α_{WGB} d'une même colonie sont de même orientation cristallographique et obéissent à une relation d'orientation de Burger avec le grain β dans lequel elles croissent. M. Salib, au cours de sa thèse, a pu montrer que les colonies α_{WGB} sont quasi systématiquement émises à partir de l'interface α_{GB}/β qui respecte la relation d'orientation de Burger, et parfois à partir d'une interface qui n'est pas en relation d'orientation de Burgers mais dont l'angle de déviation à celle-ci est faible[83]. Il montre également que l'orientation morphologique des colonies α_{WGB} est celle qui minimise l'énergie élastique liée à leur croissance.

I.3.1.2. Deuxième nez de transformation : précipitation de la morphologie α_{WI}

La deuxième courbe en C est associée à la formation de la morphologie α_{WI}. Dans ce domaine de température plus basse que pour la première courbe en C, la force motrice de germination est plus importante. Ainsi, la phase α peut précipiter sur des sites intragranulaires tels que des dislocations, et non plus seulement sur des sites préférentiels tels que les joints de grains. La morphologie de la phase α est principalement lamellaire et tend vers une morphologie aiguillée avec la diminution de la température de maintien isotherme. La taille moyenne, la fraction de phase α et l'arrangement spatial des précipités α_{WI} évoluent avec la température de transformation comme l'illustre la Figure I-8. A 700 °C et 625 °C, les morphologies α_{GB} et α_{WGB} sont encore présents alors qu'ils n'apparaissent plus pour les températures de maintien de 550 °C et 500 °C. La fraction de phase α, elle, augmente et la taille moyenne des précipités α_{WI} diminue avec la diminution de la température. A plus basse température, les précipités α tendent à former des motifs en vannerie avec une tendance sous forme de triangles.

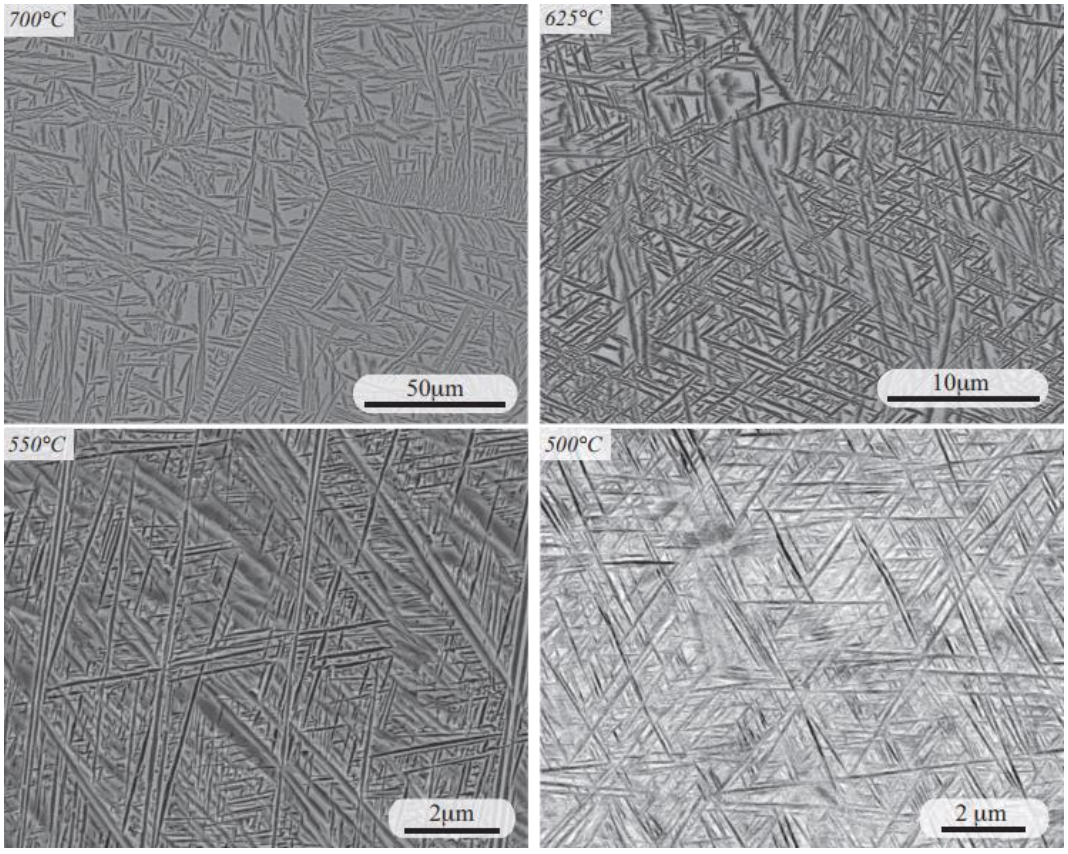


Figure I-8 Microstructures de l'alliage Ti-5553 à l'issue d'un maintien isotherme à différentes températures depuis le domaine β [17].

I.3.1.3. Troisième & quatrième domaine de transformation

Le troisième domaine de transformation, à des températures proches de 425 °C dans le cas de l'alliage Ti-5553[17], est associée à la précipitation de la phase α'' de structure orthorhombique. A l'aide de la diffraction des rayons X de haute énergie et d'observations métallographiques, Bruneseaux et Settefrati, dans leur travaux de thèse respectifs sur les alliages Ti-17[92] et Ti-5553[17], ont pu mettre en évidence la précipitation de la phase α'' sous forme de lamelles très fines lors d'un maintien isotherme direct depuis le domaine β. Pour les deux alliages, ces auteurs ont pu montrer que la structure orthorhombique de la phase α'' tend vers celle de la phase α avec le temps de maintien isotherme. Ainsi, la séquence de transformation établie dans ce domaine de température est la suivante : $\beta \rightarrow \beta+\alpha'' \rightarrow \beta+\alpha''+\alpha \rightarrow \beta+\alpha$. Aeby-Gautier *et al.* suggèrent que le mécanisme de précipitation est diffusionnel. Les auteurs s'appuient sur les différences de paramètres de maille entre la phase α'' formée au début du maintien isotherme, bien qu'éloignée de la composition d'équilibre de la phase α et ceux de la phase α'' induite sous contrainte, suggérant ainsi un partitionnement des éléments solutés lors de sa formation.

Le quatrième domaine de transformation (~325 °C) correspond également à la précipitation de la phase α''. Toutefois comme montré par Aeby-Gautier *et al.*[35], les paramètres de maille de la phase α'' formée à basse température sont très proches de ceux de la phase induite sous contrainte dans l'alliage Ti-17. Ces auteurs suggèrent que, dans le cas d'un maintien isotherme à basse température, la formation de la phase α'' se fait par un mécanisme displacif. Settefrati fait l'hypothèse que la phase ω_{iso} puisse apparaitre dans ce domaine de température sans avoir pu le montrer expérimentalement[17].

I.3.2. Formation de la phase α nodulaire

La phase α peut exister sous la forme de particules équiaxes appelées communément nodules, on parle alors de phase α primaire (α_p). La phase α nodulaire ne peut apparaitre que suite à une déformation plastique du matériau dans le domaine de température α+β suivi d'un recuit dans le même domaine. Dans ces conditions, la déformation plastique crée de fortes désorientations au sein des lamelles α et une forte densité de dislocations, le traitement de recuit permet alors une recristallisation des lamelles α qui finissent par se fragmenter en particules équiaxes. Ce mécanisme est décrit par Weiss *et al.* dans le cas de l'alliage Ti-64[93]. Le caractère équiaxe de cette phase est perdu si un traitement thermique au-delà de la température de transus est effectué car la morphologie redevient alors totalement lamellaire au refroidissement. Une microstructure biphasée bimodale constituée de phase β et de phase α_p sous forme nodulaire a été obtenue par A. Helstroffer[94] après une mise en solution dans le domaine α+β à partir d'une microstructure bimodale nodulaire/lamellaire suivi d'une trempe et d'un traitement de revenu, elle est montrée en Figure I-9.

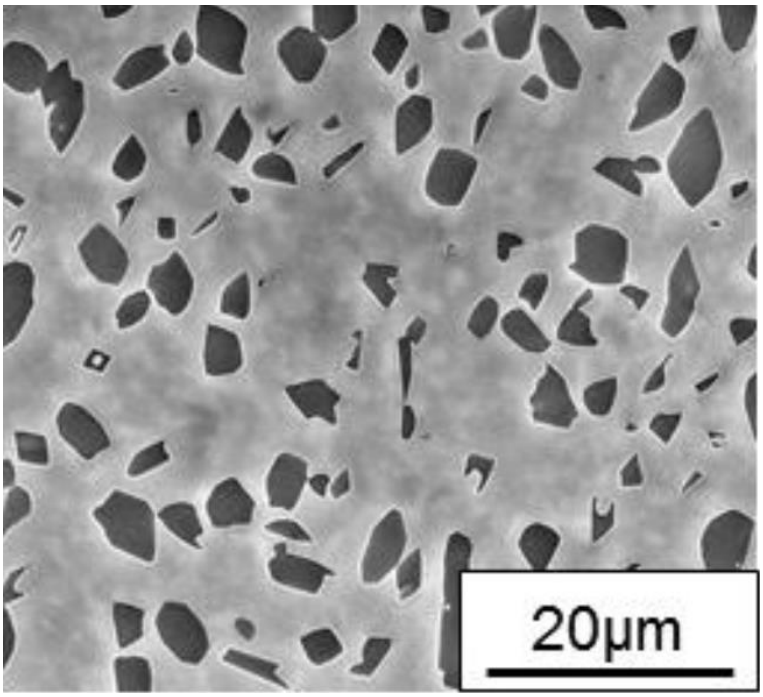


Figure I-9 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'une microstructure monomodale constituée de phase β et α_p sous forme nodulaire pour l'alliage Ti-5553[94].

I.3.3. Transformation de phases au chauffage

Les transformations de phases des alliages de titane β-métastables au chauffage et au cours d'un maintien isotherme suite à un chauffage ont été étudiées par de nombreux auteurs. Les phases obtenues à l'issue d'un traitement thermique sont tributaires de la température du maintien isotherme et de la vitesse de chauffage appliquées. La microstructure initiale est également un facteur affectant la séquence de précipitation de la phase β.

I.3.3.1. Influence de la température de maintien isotherme

Du *et al.* ont étudié l'effet de la température de mise en solution de l'alliage Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe depuis un état 100 % β-métastable issu d'un traitement isotherme à 830 °C (T_β+15 °C) et depuis un état biphasé β+α avec une phase α sous forme nodulaire issu d'un traitement isotherme à 775 °C (T_β-40 °C)[95]. Les températures de mise en solution étudiées sont de 440, 480, 520 & 560 °C pendant 8 h. Les résultats montrent une diminution de la fraction volumique de phase α avec l'augmentation de la température ainsi qu'une augmentation notable de l'épaisseur des lamelles α comme illustré sur la Figure I-10. Dans le cas de la microstructure initiale biphasée, de fins liserés de phase α aux joints de grains apparaissent pour toutes les températures de revenu. Pour la microstructure initiale 100 % β-métastable, la fraction volumique de phase α et la taille des lamelles α est systématiquement plus élevée que pour la microstructure initiale biphasée pour une température de revenu donnée. Les auteurs expliquent l'augmentation de la taille des précipités avec

la température de revenu par l'augmentation de la force motrice de croissance des précipités combinée à une diminution de la force motrice de germination. Les différences de taille de précipités et de fraction de phase α entre les deux microstructures initiales sont, elles, attribuées à la moins grande stabilité de la phase β dans le cas de la microstructure 100 % β-métastable, entrainant une cinétique de germination et de croissance plus rapide de la phase α secondaire.

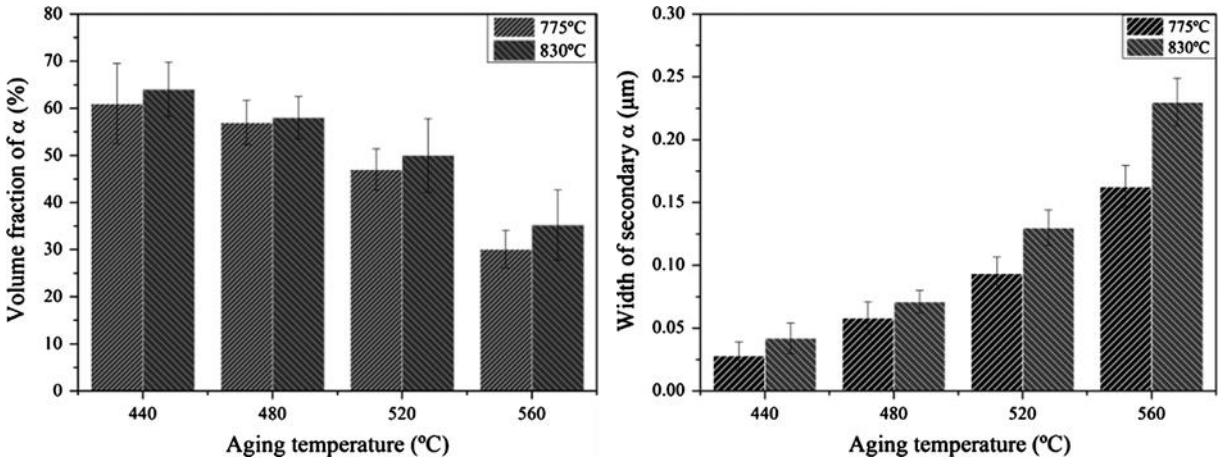


Figure I-10 Fraction volumique de phase α et épaisseur des précipités de phase α secondaire de l'alliage Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe en fonction de la température de revenu et pour deux microstructures initiales : 100% β (barres de droite) et biphasée $\beta+\alpha_{nod}$ (barres de gauche)[95].

A. Settefrati[17], dans le cas de l'alliage Ti-5553 avec une microstructure initiale 100 % β-métastable, a étudié l'influence de la température de revenu en suivant in situ les changements de phases par mesure de résistivité électrique et par diffraction de rayons X de haute énergie lors de maintiens isothermes à 325 °C pendant 14 h et à 650 °C pendant 2 h.

Les auteurs mettent clairement en évidence une séquence de précipitation différente qui conduit à des microstructures significativement différentes. Dans le cas du maintien isotherme à 650 °C, la séquence identifiée est $\beta+\omega_{ath}\rightarrow\beta+\alpha$ avec une augmentation graduelle de la fraction de phase α au cours du maintien. En revanche, à 325°C, la séquence de précipitation identifiée est plus complexe : $\beta+\omega_{ath} \rightarrow \beta+\omega_{iso}+\beta_2 \rightarrow (\omega_{iso}\ ?)+\beta_2+\alpha''$. La microstructure résultante est plus grossière lorsque la décomposition de la phase β conduit directement à de la phase α, comme illustré sur la Figure I-11. La morphologie est également impactée avec des précipités plus sphériques à 325°C.

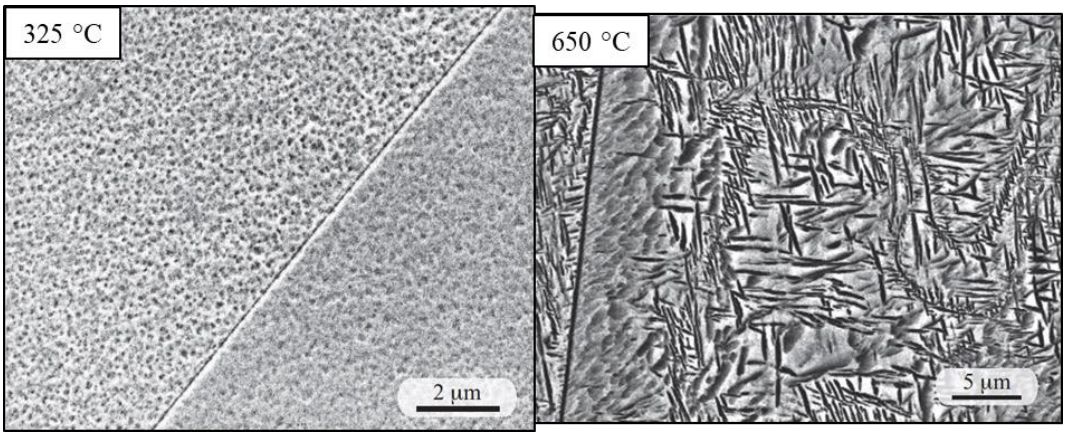


Figure I-11 Micrographies MEB de l'alliage Ti-5553 après un maintien isotherme à 325 °C pendant 14 h et 650 °C pendant 2 h depuis une microstructure 100 % β-métastable. Adapté de A. Settefrati[17].

A. Settefrati a également étudié l'influence de la température de maintien isotherme lors d'un traitement de revenu de l'alliage Ti-5553 de microstructure initiale biphasée $\beta+\alpha_{nod}$ à hauteur de 15 % volumique. Les températures de 450, 500, 600 et 650 °C ont été étudiées et les temps de maintien ont été ajustés de manière à atteindre la fin de la transformation. L'auteur montre principalement que la séquence de précipitation est fonction de la composition chimique de la phase β métastable avant revenu. La taille des produits de transformations est plus grossière et la densité de précipités est moins importante comparativement à celles d'un état initial 100 % β-métastable pour un même traitement de revenu.

I.3.3.2. Influence de la vitesse de chauffage

L'influence de la vitesse de chauffage sur les séquences de précipitation lors d'un traitement de revenu de l'alliage Ti-5553 a été étudiée par Settefrati *et al.*[58] par résistivité électrique et diffraction des rayons X de haute énergie in situ. A partir de ces expérimentations, ces auteurs ont pu établir un diagramme TCC (Transformation en Chauffage Continu) à partir d'une microstructure initiale 100 % β métastable (Figure I-12). Pour des vitesses de l'ordre de 0,1 °C·s^{-1}, ils ont identifié la séquence de précipitation suivante : $\beta \rightarrow \beta+\omega_{iso} \rightarrow \beta+\alpha'' \rightarrow \beta+\alpha''+\alpha \rightarrow \alpha$. Pour des vitesses de l'ordre de 1 °C·s^{-1}, la séquence déterminée est $\beta \rightarrow \beta+\alpha'' \rightarrow \beta+\alpha''+\alpha \rightarrow \beta+\alpha$. Et enfin, pour des vitesses de l'ordre de 10 °C·s^{-1}, la phase β se décompose directement en phase α. Encore une fois, les auteurs montrent que la microstructure résultante est tributaire de la séquence de précipitation. Ainsi, la précipitation de phases métastables au cours du chauffage (chauffage lent) qui agissent comme précurseur conduit à une microstructure plus fine et à une morphologie plus sphérique de la phase α comme illustré sur la Figure I-13. A l'inverse, la phase α est plus grossière et est de forme d'aiguilles orientés lorsque la vitesse de chauffage est plus élevée. Des mesures similaires ont été réalisés pour une microstructure

initiale biphasée $\beta+\alpha_p$ et les auteurs ont constaté que même pour les vitesses de chauffage les plus faibles la transformation ne fait pas apparaitre la phase ω_{iso} mais directement la phase α''.

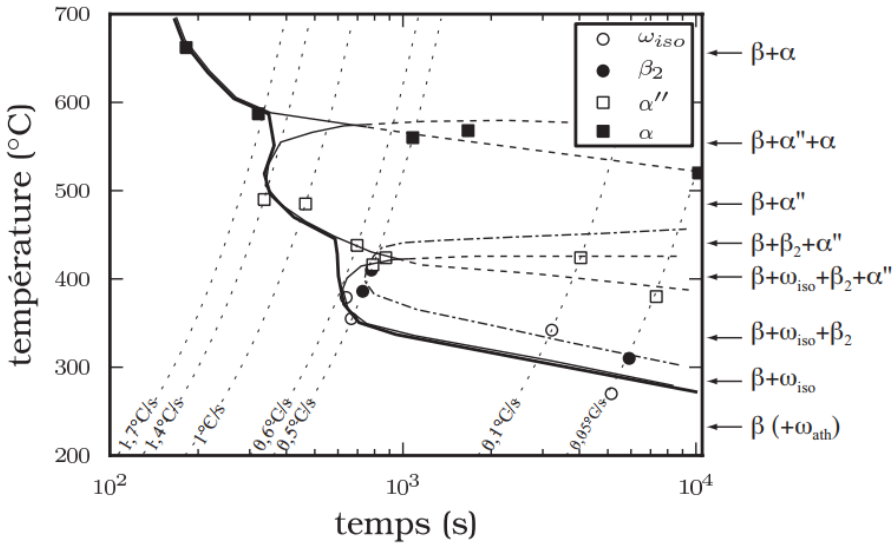


Figure I-12 Diagramme TCC de l'alliage Ti-5553 au revenu depuis un état initial 100 % β-métastable[17].

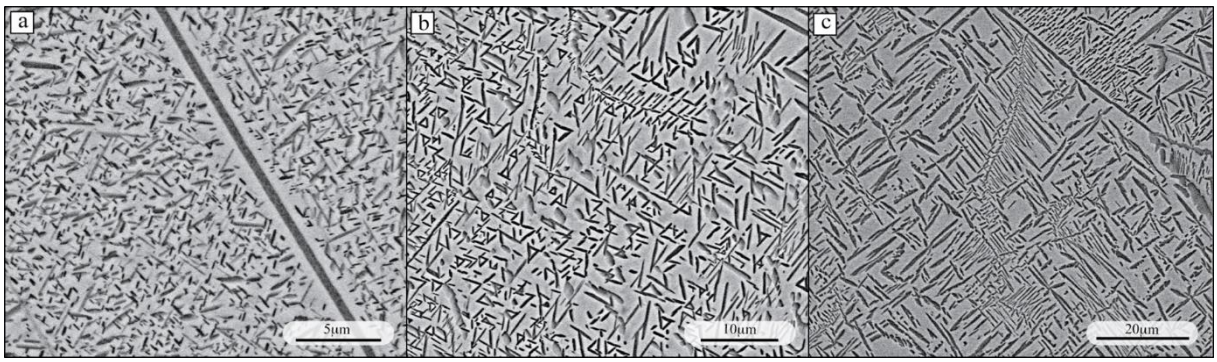


Figure I-13 Micrographies MEB-BSE de l'alliage Ti-5553 après un traitement de revenu de 2 h à 650 °C pour différentes vitesses de chauffage. (a) 0,1 °C·s^{-1}, (b) 1 °C·s^{-1}, (c) 3 °C·s^{-1}[58].

Maury *et al.* ont utilisé la résistivité électrique pour étudier l'influence de la vitesse de chauffage pour un traitement de revenu de l'alliage Ti-17 à partir d'une microstructure biphasée composée de phase β et de colonies de phase α à hauteur de 35 %[96]. Les vitesses de chauffage étudiées sont de 0,05 °C·s^{-1}, 0,1 °C·s^{-1} et 1 °C·s^{-1} avec un maintien isotherme de 1 h à 600 °C. La microstructure résultant de ces trois conditions est bimodale, composée des colonies de phase α initialement présente et de phase α secondaire formée dans la matrice β. Aucun changement notable dans la fraction volumique des colonies n'a été constatée par les auteurs et ce quelle que soit la vitesse de chauffage. De même, les fractions totales de phase α à la fin des traitements de revenu sont très proches pour

toutes les vitesses de chauffage, variant de 57 à 58 %. En revanche, la taille et la densité des précipités de phase α secondaire varie fortement entre les différentes vitesses de chauffage. La vitesse de chauffage de 0,05 °C·s^{-1} entraine la précipitation la plus fine et la plus dense des trois conditions de chauffage. La vitesse de 0,1 °C·s^{-1} entraine une microstructure comparable à celle de la vitesse la plus faible. Enfin la vitesse de chauffage de 1 °C·s^{-1} entraine des tailles de précipités doublées par rapport aux vitesses les plus lentes. La morphologie des précipités est comparable pour les trois conditions. Les auteurs associent la fine précipitation de phase α obtenue lors du chauffage à 0,05 °C·s^{-1} à la précipitation de la phase ω_{iso} ainsi qu'à une germination rapide et massive de phase α'' à basse température. A l'inverse, les auteurs suggèrent qu'à plus haute vitesse de chauffage, la phase ω_{iso} apparait en plus faible quantité entraine une germination de la phase α'' plus tardive et avec un flux de germination plus faible, entrainant une phase α plus grossière et moins densément précipitée.

nombreux auteurs se sont intéressés à l'étude des transformations microstructurales au chauffage dans les alliages de titane β-métastables[47,58,80,97–108]. Cependant, la plus grande partie de ces travaux porte sur les traitements de revenu et sur l'influence des phases ω et α'' sur la précipitation de la phase α en fonction de la vitesse de chauffage et de la microstructure initiale de l'alliage comme nous l'avons vu précédemment. Peu d'auteurs se sont intéressés à la dissolution de la phase α survenant lors d'un chauffage continu depuis la température ambiante jusqu'au domaine β. Et très peu ont traité le cas d'un chauffage rapide, en particulier dans le cas d'alliages de la famille des β-métastables.

Barriobero-Vila *et al.* ont suivi la cinétique de la transformation α+β→β de l'alliage α+β Ti-6Al-6V-2Sn de microstructure bimodale nodulaire/lamellaire lors de chauffages continus à 5, 20 et 100 °C·min^{-1} [98]. L'utilisation de la diffraction des rayons X de haute énergie in situ (rayonnement synchrotron) et des analyses EDX post mortem leur ont permis de conclure que : (1) La dissolution de la phase α opère en deux étapes distinctes. Au début de la transformation la phase α nodulaire et la phase α lamellaire se dissolvent simultanément, avec une cinétique de dissolution plus rapide des lamelles conduisant à une dissolution complète de celles-ci avant celle des nodules. (2) Le paramètre de la maille β présente deux écarts à la linéarité avec la température. Les auteurs attribuent ces deux écarts à la partition des éléments solutés entre la phase α et la phase β au cours de la transformation.

Le caractère bi-cinétique de la transformation a également été mis en évidence par Chen *et al.* dans le cas de l'alliage Ti-55531 présentant une microstructure initiale bimodale nodulaire/lamellaire et chauffé à 1 °C·min^{-1} (0,02 °C·s^{-1}) au-dessus de la température de transus β[109]. La taille et le nombre de nodules α ne varient pas avant d'atteindre 717 °C. Au-delà de cette température, le nombre et la taille des nodules diminuent très rapidement avant dissolution totale. En revanche, les aiguilles α

croissent en épaisseur et en fraction volumique jusqu'à atteindre un maximum à 515 °C avant de rétrécir puis disparaitre intégralement avant 702 °C. Les auteurs attribuent la différence de cinétique de dissolution des morphologies de phase α à de faibles variations de composition chimiques entre les deux morphologies et à la forte courbure des pointes des précipités en forme d'aiguilles, qui tend à réduire leur stabilité thermodynamique, et donc à faciliter leur dissolution.

Enfin, dans le cas d'un chauffage rapide (10 °C·s^{-1}) de l'alliage Ti-64 de microstructure bimodale nodulaire/lamellaire, Dehmas *et al.*, à l'aide d'analyses post mortem d'échantillons chauffés à différentes températures, constatent également une dissolution plus rapide des lamelles α comparativement aux nodules α[102]. L'hypothèse avancée par les auteurs pour expliquer cette différence de cinétique est celle d'une différence de composition chimique entre les nodules et des lamelles α issue de l'histoire thermomécanique de l'alliage.

Le cas des hautes vitesses de chauffage a été étudié par plusieurs auteurs pour l'alliage Ti-64. Elmer *et al.* ont montré, à l'aide de mesures in situ par rayonnement synchrotron[97], qu'en augmentant la vitesse de chauffage de 2 °C·s^{-1} à 30 °C·s^{-1}, le début de la transformation α+β→β est décalé vers les hautes températures avec toutefois une température de transus β identique. Elmer attribue ce décalage à un mécanisme de croissance de la phase β piloté par la diffusion du vanadium. Une diminution du paramètre de maille moyen de la phase β suivi d'une augmentation importante de cette dernière a également été observé. L'auteur attribue la forte augmentation à une variation de la partition du vanadium au cours du chauffage en raison de la dissolution de la phase α. Cependant, contrairement à Barriobero-Vila, Elmer associe la baisse du paramètre de maille de la phase β aux températures intermédiaires à une relaxation des contraintes induites par la dilatation thermique différente des phases α et β, sans toutefois exclure la possibilité d'un enrichissement de la phase β en vanadium ou d'une précipitation de phase ω dans la phase β.

Idhil Ismail *et al.* ont également étudié in situ la cinétique de dissolution de la phase α de l'alliage Ti-64 lors de chauffages continus compris entre 0,03 à 200 °C·s^{-1} en utilisant la diffraction synchrotron de haute énergie [101]. Leurs résultats mettent en évidence un effet cinétique de la vitesse de chauffage sur la dissolution de la phase α. Le domaine de dissolution de la phase α est nettement décalé vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Ces auteurs ont ainsi pu établir un diagramme de transformation en chauffage continu présenté en Figure I-14 montrant que le décalage du domaine de dissolution est important au début de la transformation puis se réduit avec l'augmentation de la température.

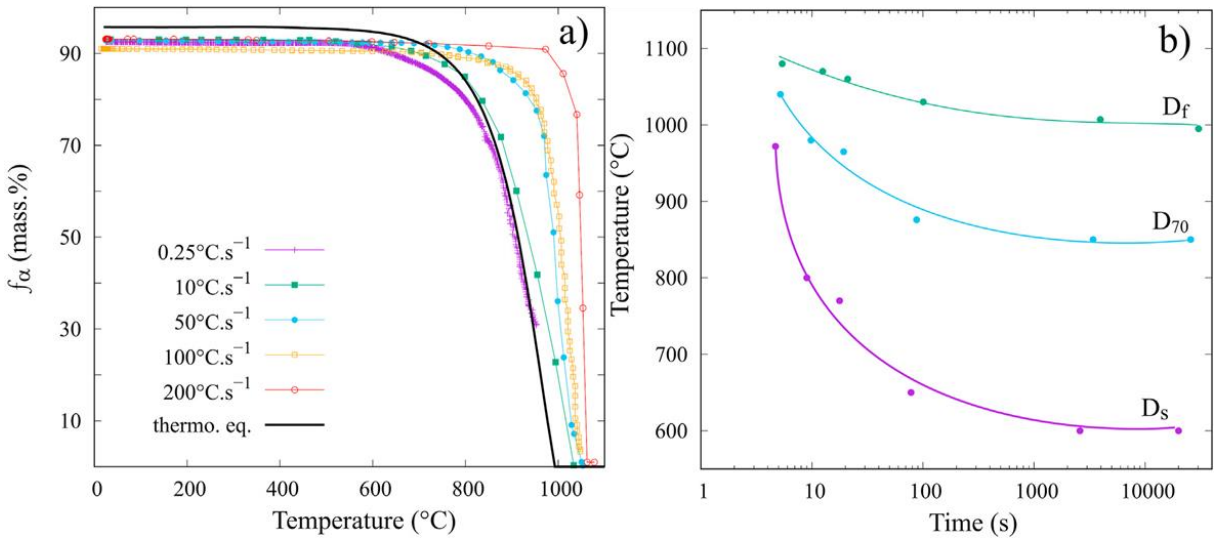


Figure I-14 (a) Evolution de la fraction de phase α de l'alliage Ti-64 à l'équilibre thermodynamique et pour des vitesses de chauffage de 0,03 à 200 °C·s^{-1}. (b) Diagramme de transformation en chauffage continu (TCC) de l'alliage Ti-64. D_s : début de la dissolution, D_{70} : 70 % de phase α restante, D_f : fin de la dissolution[101].

L'évolution du paramètre de maille de la phase β a également été étudiée par Idhil Ismail. L'analyse combinée de celle-ci et des largeurs à mi-hauteur des pics de la phase β permet aux auteurs de montrer qu'une réduction des hétérogénéités chimiques et mécaniques est à l'origine du plateau du paramètre de maille de la phase β, apparaissant avant le début de la dissolution de la phase α. Un mécanisme de transformation piloté par la diffusion a également pu être proposé en vérifiant que l'évolution relative des paramètres de la maille β en fonction de l'avancement de la transformation obéit à une loi de Vegard.

Dans le cas de l'alliage de titane β-métastable Ti-17, Bruneseaux a étudié la transformation de phase α+β→β au chauffage par diffraction des rayons X de haute énergie in situ. Une vitesse « lente » (0,5 °C·s^{-1}) et une vitesse rapide (7,5 °C·s^{-1}) ont été étudiées ainsi que deux microstructures initiales : une microstructure bimodale nodulaire/lamellaire et une microstructure monomodale lamellaire. Dans le cas de la microstructure bimodale, un effet cinétique a été mis en évidence avec le décalage du domaine de transformation vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. Outre le caractère bi-cinétique de la dissolution de la phase α dans le cas de la microstructure bimodale comme illustré sur la Figure I-15, les auteurs montrent que la cinétique de dissolution de la phase α est plus rapide pour la microstructure monomodale lamellaire, confortant ainsi l'hypothèse d'une cinétique de dissolution plus rapide lorsque la morphologie de la phase α est lamellaire.

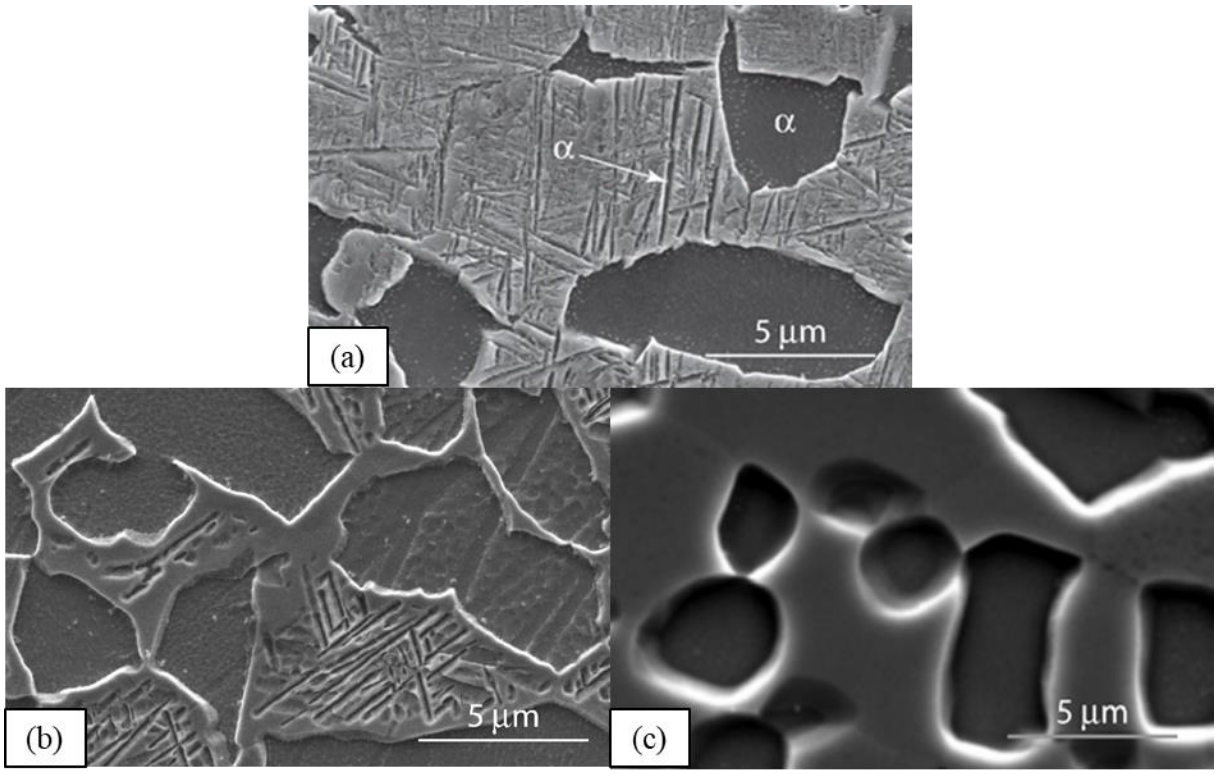


Figure I-15 Micrographies MEB de l'alliage Ti-17 montrant le caractère bi-cinétique de la dissolution de la phase α : (a) état initial, (b) chauffage à 760 °C à 0,5 °C·s^{-1} suivi d'une trempe et (c) chauffage à 860 °C à 0,5 °C·s^{-1} suivi d'une trempe – la morphologie lamellaire est complètement dissoute contrairement à la morphologie nodulaire. Adapté de Bruneseaux[92].

L'existence d'hétérogénéités chimiques dans la phase β lors de la dissolution de la phase α au chauffage a été mise en évidence par Chen *et al.*[80] dans le cas de l'alliage Ti-55531 chauffé à 0,017 °C·s^{-1} depuis un état 100 % β-métastable. Les auteurs proposent que la phase α précipite au chauffage à l'interface α/ω avant que cette dernière ne se dissolve à partir de 637 °C, entrainant un important gradient en molybdène dans la phase β. Les auteurs expliquent l'origine de ce gradient par la faible diffusivité du molybdène. Un pic de molybdène est également présent à l'interface entre les deux phases qui est expliqué par le plus faible flux d'atomes de molybdène depuis l'interface vers la phase α en comparaison avec le flux d'atomes de molybdène depuis la phase β vers l'interface, résultant en une accumulation de celui-ci au fur et à mesure que l'interface se déplace.

Gridnev *et al.*[107], à l'aide de mesures de résistivité électrique in situ, tentent d'établir des liens entre la microstructure, la composition chimique nominale et la cinétique de dissolution de la phase α dans le cas de vitesses de chauffage jusqu'à 220 °C·s^{-1} et pour un large éventail d'alliages α+β et β-métastables dont le VT-22 proche du Ti-5553. Ces auteurs montrent que l'augmentation du facteur k_β qui est représentatif de la teneur en éléments β-gènes de l'alliage ainsi que l'augmentation de la taille des précipités de phase α participent à l'augmentation de la température de transus β apparente. Toutefois, contrairement aux résultats plus récents obtenus par Dehmas *et al.* et Barriobero Vila *et*

al.[98,102], Gridnev suggère que la transformation est plus rapide dans le cas de précipités de phase α nodulaires plutôt que lamellaires.

I.4. Diffusion entre outils de coupe et alliages de titane

Un des principaux modes d'usure des outils d'usinage en carbure de tungstène à matrice cobalt (WC-Co) lors de l'usinage des alliages de titane est l'usure en cratères de la face de coupe[110–115]. Cette usure est favorisée par les hautes températures rencontrées lors de l'usinage[116–119] permettant l'apparition de phénomènes d'interdiffusion chimique entre l'outil WC-Co et le matériau usiné. Du fait de la difficulté d'étudier ces phénomènes, peu d'auteurs se sont intéressés à l'étude de cette « usure » chimique dans le cas des alliages de titane. L'objectif de cette partie est d'explorer les travaux pertinents dans la littérature vis-à-vis de cette problématique et de dresser un portrait de l'état des connaissances sur les interactions chimiques entre les outils de coupe WC-Co et les alliages de titane.

I.4.1. Microstructure des outils d'usinage de type WC-Co

Les outils de coupe à carbures de tungstène et à matrice cobalt sont formés par frittage d'une poudre de carbure de tungstène et d'un liant de cobalt. Les carbures de tungstène ont généralement une composition chimique proche de la stœchiométrie W_1C_1 (6,13 % massique de carbone). Généralement, deux grandeurs microstructurales sont ajustées en fonction des propriétés thermophysiques et mécaniques visées : la taille des grains WC et la quantité de cobalt[120]. La Figure I-16 montre un éventail de microstructures d'outils WC-Co avec différentes tailles de grains WC et différentes fractions de liant au cobalt ainsi que la propriété visée.

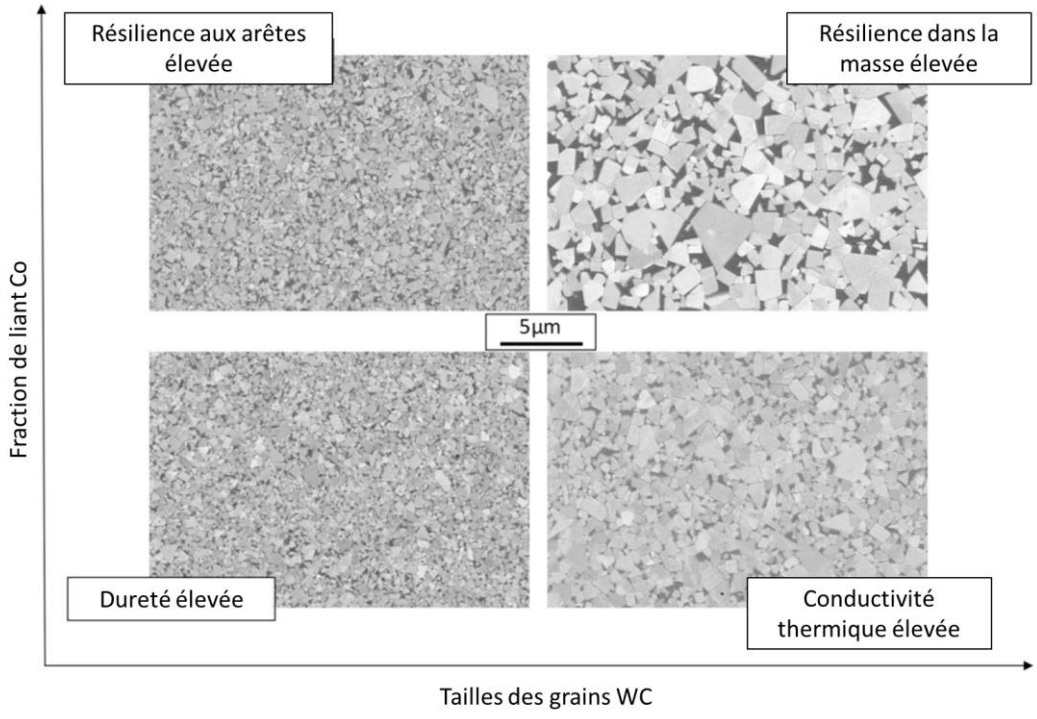


Figure I-16 Exemple de microstructures d'outils WC-Co pour différentes tailles de grains WC et différentes fractions de cobalt. Tiré et traduit de García *et al.*[120].

I.4.2. Interdiffusion chimique entre les outils WC-Co et les alliages de titane

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux phénomènes d'interdiffusion chimique entre les outils de coupe de type WC-Co et les alliages de titane[110–115,121–130].

L'usure de différents types d'outils (dont les outils WC-Co non revêtus) lors d'essais de tournage de l'alliage Ti-64 a été étudiée par Hartung *et al.*[121]. L'analyse par spectroscopie Auger des cratères formés sur l'outil a montré la formation d'une couche de réaction composée de carbure TiC. Les auteurs suggèrent que l'épaisseur de cette couche est dépendante de l'équilibre entre la vitesse de diffusion des éléments de l'outil à travers cette couche et la cinétique de dissolution de la couche dans l'alliage Ti-64. Ainsi, les auteurs émettent l'hypothèse qu'il est possible de réduire l'usure des outils en augmentant la teneur de l'élément de plus forte diffusivité dans l'alliage jusqu'à atteindre sa limite de solubilité afin de supprimer le gradient de concentration de cet élément dans le matériau usiné. Pour des raisons évidentes de thermodynamique et de de thermocinétique, cette hypothèse est trop réductrice. Une autre hypothèse soulevée est la modification des propriétés de surface de l'outil par la couche de réaction permettant de limiter la diffusion des éléments de l'outil vers l'alliage de titane, réduisant ainsi l'usure de l'outil.

Min *et al.* ont étudié la réactivité chimique lors d'essais de fraisage d'un alliage Ti-64 par des outils WC-Co[127]. Les auteurs révèlent la présence d'une couche de Ti-64 sur l'outil. L'analyse

chimique de l'interface entre l'alliage de titane ayant adhéré sur l'outil a permis de mettre en évidence la diffusion du carbone depuis l'outil vers la surface de celui-ci créant ainsi une couche enrichie en carbone mais de nature non identifiée dans ces travaux. Une diffusion du cobalt a également été mesurée depuis l'outil vers l'alliage Ti-64. A l'inverse, aucune diffusion du titane et du tungstène n'a été détectée. La diffusion du carbone entraine un appauvrissement de cet élément sous la surface de l'outil et l'apparition de carbures de type η[131] fragilisant l'outil. L'usure mécanique est alors accélérée par cette fragilisation locale.

Plus récemment Zhang *et al.* ont étudié l'usure d'un outil WC-Co lors d'opérations de fraisage d'un alliage Ti-64 ainsi que la réactivité chimique entre ces deux matériaux à l'aide de couples de diffusion à une température de 500 °C pendant 90 min[111]. Les essais de fraisage ont mis en évidence une usure par cratère significative après 6 et 18 minutes comme montré sur la Figure I-17. Les analyses EDX ont permis aux auteurs de révéler la présence du cobalt, du tungstène et du carbone en surface de l'alliage Ti-64 sur des longueurs faibles. Les analyses EDX sur un copeau de l'alliage Ti-64 a également mis en évidence la présence de carbures WC et de cobalt. Les auteurs suggèrent que la diffusion des éléments de l'outil et en particulier du cobalt vers l'alliage de titane est responsable de la fragilisation de l'outil et de l'arrachement des carbures de tungstène entrainant la formation de cratères sur l'outil lors de l'usinage.

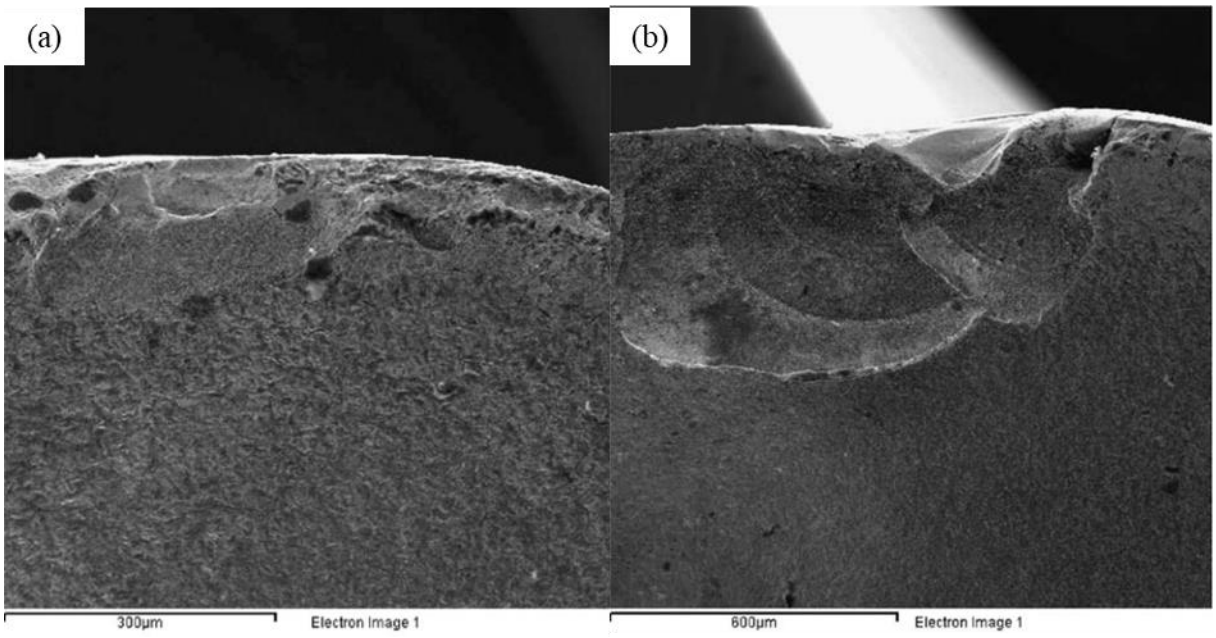


Figure I-17 Micrographie MEB de l'usure en cratère de la face de coupe de l'outil WC-Co après (a) 6 min et (b) 12 min de fraisage d'un alliage Ti-64. Adapté de Zhang *et al.*[111].

Jianxin *et al.* ont réalisé des couples de diffusion entre l'alliage Ti-64 et des outils WC-Co à 400, 600 et 800 °C pendant 90 min et des essais de tournage, avec les mêmes matériaux, afin d'étudier

l'usure de l'outil[132]. Les auteurs ont pu confirmer la diffusion du cobalt et du tungstène dans l'alliage de titane et du titane dans l'outil WC-Co avec des longueurs de diffusion croissantes avec l'augmentation de la température de maintien. Des profils de dureté réalisés au travers de l'interface du couple traité à 600 °C montrent également une baisse de la dureté de l'outil à sa surface, renforçant l'hypothèse d'une usure mécanique par abrasion facilitée par les changements de composition chimique de l'outil. Outre la diffusion des éléments solutés de l'alliage de titane vers l'outil au cours de l'usinage, une teneur élevée en oxygène a été détectée pour la vitesse de coupe la plus élevée (120 $m \cdot min^{-1}$), attribuée par les auteurs à une oxydation des deux matériaux en raison des fortes températures atteintes dans la zone de coupe.

Hatt *et al.* ont réalisé des couples de diffusion sous vide à 1000 °C pendant 2 h entre un outil WC-Co à 6 % massique de liant cobalt et deux alliages de titane, le Ti-54M de la famille α+β et le Ti-6246 de la famille des proches β[114]. Les auteurs ont également réalisé des essais de tournage avec ces mêmes matériaux en utilisant une vitesse de coupe de 120 $m \cdot min^{-1}$, une profondeur de passe de 1 mm et une vitesse d'avance de 0,1 $mm \cdot tour^{-1}$. Dans le cas de l'alliage Ti-54M, les échanges chimiques conduisent à la formation de différentes phases à l'interface, en particulier du TiC, du Ti_2Co, et deux types de phases η (Co_6W_6C & Co_3W_3C). Dans le cas de l'alliage Ti-6246, les mêmes phases ont été identifiées à l'exception du carbure Co_6W_6C. Pour les essais d'usinage, l'usure de l'outil est sensiblement différente. Les auteurs observent une usure de l'outil par abrasion et par cratère avec toutefois une conservation de l'intégrité de l'arrête de coupe dans le cas de l'alliage Ti-54M. A l'inverse, l'outil ayant servi à usiner l'alliage Ti-6246 est sévèrement dégradé par l'usure en cratère ayant engendré des dommages importants à l'arête de coupe. Les auteurs attribuent la différence d'usure des outils à l'absence de formation d'une couche TiC dans le cas de l'alliage proche-β contrairement à l'alliage α+β. Cette différence de réactivité est attribuée à la présence de molybdène dans l'alliage Ti-6246 en plus grande quantité que dans l'alliage Ti-54M. La capacité du molybdène à favoriser la présence d'une couche d'oxyde passive[133,134] à la surface des alliages de titane tend à limiter la croissance de la couche TiC qui agit à son tour comme un inhibiteur de l'usure en cratère de l'outil.

L'interface entre l'alliage Ti-64 et un outil WC-Co après usinage a été étudiée par Odelros *et al.* [115]. Lors de ces essais une couche d'adhésion a été identifiée à la surface des cratères formés sur l'outil. L'analyse combinée par EDX et diffraction des rayons X de la couche d'adhésion montre qu'elle est constituée de carbures de type MC avec M=Ti, W et V. La présence de tungstène sous sa forme métallique (cubique centrée) a également été détectée. Un appauvrissement de l'outil en carbone proche de la surface a aussi été mise en évidence. Ces constatations ont pu être reproduites

dans des couples de diffusion entre les mêmes matériaux soumis à un maintien isotherme de 60 min à 1410 °C.

Von Fieandt *et al.* ont réalisé des couples de diffusion à 1100 °C pendant 2 h entre un outil WC-Co et l'alliage Ti-64 ou Ti-CP Des analyses EDX et EBSD de l'interface ont permis de mettre en évidence la présence de TiC issu de la dissolution des grains de carbure WC. La présence de tungstène en solution solide dans les deux alliages a également été mise en évidence. Une présence de cobalt à de longues distances dans les alliages de titane suggèrent également la diffusion de cet élément depuis l'outil.

Ramirez *et al.*[135] ont effectué des essais de couples de diffusion sur un alliage α+β Ti-54M et un outil WC-Co à 10 % massique de liant cobalt. Les traitements ont été faits à 1100 °C pour des durées allant de 0 min à 2 h. Pour tous les temps de maintien, on retrouve la couche TiC communément recensée dans la littérature, une couche monophasée riche en cobalt entre le TiC et l'outil et une zone dite « affectée » caractérisée par un gradient de fraction surfacique de carbures WC dans l'outil issue de la dissolution des carbures WC au profit de la formation du carbure TiC (Figure I-18). Chacune des couches identifiées croit en épaisseur avec l'augmentation du temps de maintien isotherme.

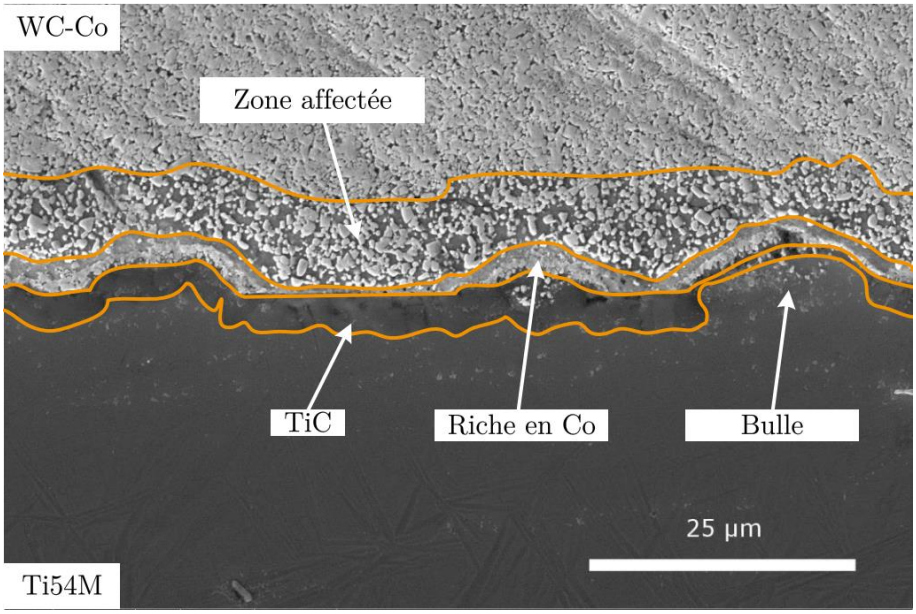


Figure I-18 Interface entre un outil WC-Co et un alliage α+β Ti-54M après un traitement de 2 h à 1100 °C[136].

Du côté de l'alliage de titane Ti-54M, les analyses quantitatives à la microsonde de Castaing montrent que le cobalt, le tungstène et le carbone diffusent sur des longueurs significatives dans l'alliage Ti-54M même pour le traitement thermique sans maintien isotherme. En particulier, les auteurs attribuent au gradient de tungstène, qui est un élément β-gène, un gradient de morphologie de

la phase α qui est de plus en plus fine en s'approchant de l'interface. Ils suggèrent que la couche TiC se forme tôt dans le traitement thermique et agit comme une barrière à la diffusion du tungstène et du cobalt depuis l'outil vers l'alliage de titane. Ils font donc l'hypothèse que ces éléments ont diffusé dans l'alliage de titane très tôt au cours du traitement thermique, ce qui explique que la teneur mesurée en tungstène dans la couche TiC est de seulement 0,5 %. L'hypothèse d'une formation de la couche TiC à basse température est confortée par les travaux de Arvieu *et al.*[137] qui montrent que la formation de la couche TiC peut commencer dès 400 °C dans le cas de couples C/Ti purs.

Odelros *et al.* ont simulé les échanges chimiques entre l'outil de coupe WC-Co et l'alliage Ti-64 lors de couples de diffusion entre 800 °C et 1000 °C à l'aide du logiciel ThermoCalc® et de son module DICTRA[138]. Les bases de données et de mobilités utilisées sont la base TCFE7 et MOB2. Bien que les auteurs soulignent les limites de ces simulations (certaines phases sont non incluses dans la simulation et il manque des données de diffusion dans la base de mobilité pour certaines phases), les simulations prédisent la formation instantanée d'une couche de carbure MC cubique à l'interface suivie d'un carbure de type η (M_6C) dans le WC-Co. La formation d'une phase Ti_2Co à l'interface a également été prédite ainsi que la formation d'une phase liquide instantanément à l'interface. Si la présence de carbures de type η et de Ti_2Co a été prédite par la simulation et montrée expérimentalement par d'autres auteurs[114,123,124], la présence d'une phase liquide riche en cobalt n'a, en revanche, pas été mise en évidence dans la littérature. Von Fieandt *et al.* ont également réalisé des simulations DICTRA de la diffusion entre du Ti pur et un outil WC-Co[122] selon la même méthodologie que Odelros *et al.*[115] à l'aide des bases de données TCFE7 et MOBFE2. Les simulations réalisées par Von Fieandt *et al.* prédisent une formation instantanée de tungstène sous forme métallique du fait de la formation simultanée de TiC. La couche de tungstène métallique se dissout alors dans la matrice β du titane, formant un gradient de concentration dans celle-ci.

I.5. Conclusions

Cette synthèse bibliographique nous a permis d'établir une base de connaissance sur les alliages de titane et de mettre l'accent sur l'alliage de l'étude et les thématiques propres aux grands axes de ce travail de thèse : les microstructures et les transformations microstructurales des alliages de titane β-métastables et les mécanismes d'usure assistée par la diffusion chimique des outils de coupe WC-Co lors de l'usinage des alliages de titane.

Au-delà des deux phases d'équilibre que sont α et β, diverses phases hors d'équilibre sont susceptibles de se former en fonction de la famille de l'alliages considérés et des traitements thermomécaniques imposés. Ceci induit une grande variété de microstructures. Peu d'auteurs se sont

intéressés aux cinétiques de dissolution complète de la phase α au chauffage, en particulier dans le cas d'alliages β-métastables. Malgré tout, il a été mis en évidence le rôle crucial de la vitesse de chauffage ainsi que celui de la microstructure initiale sur les microstructures résultantes après un traitement de revenu dans le cas des alliages β-métastables. Dans le cas des alliages α+β, en particulier l'alliage Ti-64, plusieurs auteurs s'accordent à dire que la cinétique de dissolution de la phase α est rapide malgré de fortes vitesses de chauffage pouvant atteindre 200°C·s^{-1}. Cependant, ces données tirées de la littérature ne sont pas directement transposables au cas des alliages β-métastables en raison de la variété de phases métastables pouvant précipiter lors d'un chauffage et compte tenu de l'ajout d'éléments solutés comme le molybdène dans les alliages β-métastables dont la diffusivité est significativement plus lente que celle des éléments solutés communément trouvés dans les alliages α+β.

L'usure des outils de coupe WC-Co lors de l'usinage des alliages de titane est principalement causée par l'usure en cratère. Cette usure est favorisée par les échanges chimiques entre l'outil et l'alliage usiné. La réalisation de couples de diffusion semble être une méthode adaptée à l'étude de ces échanges chimiques et la majorité des études de ce type ont pu montrer la formation d'une couche TiC entre l'outil et l'alliage entrainant une dégradation de la surface de l'outil par la dissolution des carbures WC au profit du TiC. Toutefois, certaines observations ne font pas consensus comme la formation de carbures η ou la diffusion des éléments de l'outil dans l'alliage de titane qui ont été observés seulement par certains auteurs. Par ailleurs, la plupart des travaux portent sur la famille des alliages α+β.

Chapitre II.

Méthodes et moyens expérimentaux

Durant cette thèse, différents outils expérimentaux et numériques ont été utilisés afin d'étudier les mécanismes de transformations des phases de l'alliage de titane Ti-5553 et leur cinétique ainsi que la réactivité chimique de l'alliage avec les outils de coupe traditionnellement utilisés lors des opérations d'usinage. Ce chapitre a pour objectifs de rappeler brièvement le principe de chaque méthode si nécessaire, mais surtout de décrire les paramètres expérimentaux utilisés, comme les principales informations que l'on souhaite obtenir.

Dans la première partie, nous aborderons les techniques employées pour réaliser les traitements thermiques, pour préparer les échantillons et les moyens d'observations microstructurales et d'analyse locale en chimie et en cristallographie. Les parties suivantes seront consacrées au suivi in situ des transformations de phases au cours de traitements thermiques contrôlés par diffraction des rayons X synchrotron haute énergie et à la présentation de l'outil numérique DICTRA.

Les alliages de titane Ti-5553 et Ti-64 utilisés lors de ces travaux et leurs microstructures de réception sont présentés respectivement dans le Chapitre III et dans le Chapitre V.

II.1. Traitements thermiques

Afin d'effectuer les traitements thermiques nécessaires à l'obtention des microstructures modèles, deux fours à moufle Carbolite CWF 1300 ont été utilisés. Ils fonctionnent sous pression atmosphérique et sous air laboratoire. Ils permettent la réalisation de rampes de chauffage contrôlées jusqu'à 1300 °C. La température des échantillons est considérée identique à celle d'un échantillon martyr sur lequel un thermocouple de type K a été soudé. Il est de même dimension et est placé à proximité des échantillons expérimentaux dans le four.

Pour la réalisation des couples de diffusion, un four tubulaire Carbolite Gero a été utilisé. Ce four a été modifié au CIRIMAT afin de pouvoir réaliser des traitements thermiques sous vide secondaire ou sous flux gazeux jusqu'à une température de 1200 °C. Un système de glissière permet de passer rapidement les échantillons en zone froide tout en conservant le vide secondaire. En revanche, contrairement aux fours à moufles, il n'est pas possible de placer un thermocouple soudé sur l'échantillon. De fait, la température à l'intérieur du four est contrôlée avec un thermocouple de type K placé au centre de la zone de chauffe du tube. Pour nos essais, la température mesurée est contenue dans un intervalle de ±4°C autour de la température de consigne. La Figure II-1 montre une photographie des deux fours utilisés.



Figure II-1 (a) Four à moufle Carbolite CWF 1300, (b) Four de trempe tubulaire Carbolite Gero et son sas conçu au CIRIMAT.

II.2. Préparation métallographique

II.2.1. Cas des échantillons en alliage de titane

Les échantillons d'alliage de titane ont été découpés à la micro-tronçonneuse. Après enrobage, le polissage des échantillons a d'abord été effectué à l'aide de papiers SiC de grains allant de 80 à 2400 puis, pendant 20 minutes, à l'aide d'une solution suspension de silice colloïdale (OPS) et d'eau déminéralisée (50 %) sur une polisseuse automatique. Afin de révéler la microstructure des échantillons pour leur observation en microscopie optique, une attaque chimique au réactif de Kroll par immersion a été effectuée. Le réactif de Kroll est composé, en pourcentage volumique, de :

- 88 % d'eau déminéralisée
- 2 % d'acide fluorhydrique (HF) concentré à 75 %
- 10 % d'acide nitrique (HNO_3) concentré à 65 %

Compte tenu de la variété des microstructures étudiées le temps d'immersion dans le réactif de Kroll varie entre 5 s et 30 s.

Pour les analyses EBSD, la finition OPS a été complétée par une étape de polissage vibratoire OPS (30 %) + H_2O_2 (70 %) sur une polisseuse Buehler VibroMet 2. Dans ce cas, l'opération de finition a été réalisée par M. Arnaud Proietti avec les moyens de la plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing.

II.2.2. Cas des couples de diffusion

Pour les sections transverses des couples de diffusion, une machine de découpe par électroérosion CUT20 disponible dans l'atelier mutualisé du campus INP a été utilisée en raison de la grande dureté du carbure de tungstène WC ne permettant pas l'utilisation de moyens conventionnels comme la microtronçonneuse. Les découpes ont été faites par M. Gilles Humbert. Ensuite, un polissage mécanique sur une épaisseur d'au moins 100 µm a été effectué avec un disque diamanté Struers MD Piano® P120 afin de supprimer la couche affectée thermiquement par la découpe. Et enfin, des disques

de polissage diamantés MD Piano® de grains 240 à 2400 ont été utilisés pour le polissage final jusqu'à la finition OPS.

II.3. Observations métallographiques

Afin d'observer les microstructures des matériaux étudiés, plusieurs microscopes ont été utilisés, des microscopes optiques et deux microscopes électroniques à balayage. Afin d'obtenir des informations quantitatives sur les éléments microstructuraux, nous avons traité numériquement les images acquises avec le logiciel d'analyse d'images ImageJ[139], ainsi qu'avec des scripts Python et Matlab développés spécifiquement pour ce travail de thèse.

II.3.1. Microscopie optique

Pour l'observation et la quantification des tailles de grains β, un macroscope optique Nikon MA420 équipé d'un appareil photo numérique a été utilisée pour observer les échantillons après attaque chimique. Pour l'observation des échantillons a une échelle intermédiaire, mais ne nécessitant pas l'utilisation de techniques avancées, un microscope optique Nikon MA200 a été utilisé. Dans certains cas l'attaque chimique des échantillons n'a pas été nécessaire.

II.3.2. Microscopie électronique à balayage

L'observation des échantillons jusqu'à l'échelle du micromètre a été réalisée avec un microscope électronique à balayage (MEB) FEI Quanta450 à filament de tungstène. En fonction des caractéristiques de la microstructure observée (phases, taille caractéristique de la phase α, etc …), une tension d'accélération de 5 kV à 15 kV a été utilisée. Dans certains cas, un module de décélération du faisceau allant jusqu'à -4 kV a été mis en œuvre pour améliorer la résolution spatiale et le contraste des images[140].

Pour l'observation de microstructures dont la taille caractéristique est inférieure au micromètre, un MEB à canon à émission de champ (FEG) JEOL JSM 7800F Prime a été utilisé au Centre Castaing. Des tailles n'excédant pas quelques dizaines de nanomètres sont alors détectables. Comme pour le MEB FEI, la tension d'accélération utilisée a été choisie en fonction des échantillons à observer. Sa valeur a varié de 3 kV à 10 kV. Les observations sur ce MEB ont été réalisées grâce à M. Yannick Thebaut.

II.3.3. Analyses d'images

L'analyse d'images faites à partir des images MO et MEB a été réalisée à l'aide du logiciel spécialisé ImageJ[139] avec le module complémentaire Fiji et de scripts Python & Matlab®.

II.3.3.1. Taille moyenne des grains β

La mesure de la taille moyenne des grains β a été réalisée par la méthode des intercepts[141] à l'aide d'un script semi-automatisé développé sous ImageJ. En pratique, le script trace des lignes horizontales de comptage sur l'image (Figure II-2) puis l'utilisateur clique à la souris à chaque interception entre les lignes et un joint de grains. La taille moyenne des grains est simplement calculée en divisant le nombre d'intercepts par la longueur totale de ligne.

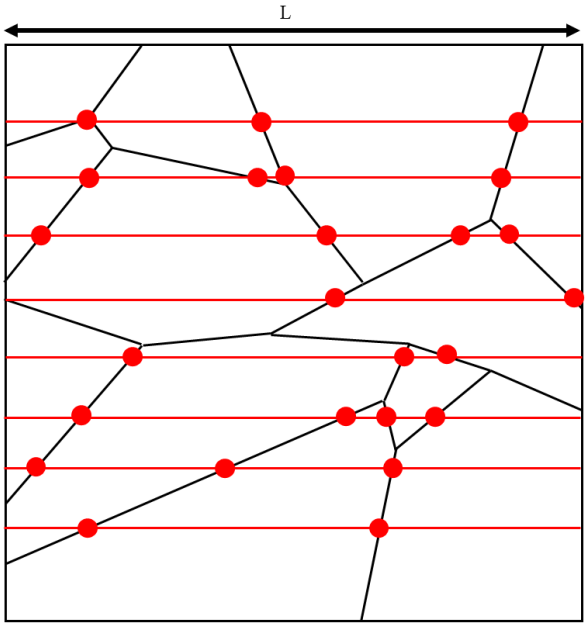


Figure II-2 Illustration de la méthode des intercepts pour la mesure des tailles de grains.

II.3.3.2. Fraction volumique des phases

Les fractions volumiques des phases ont été déterminées par analyse d'images à l'aide de scripts Matlab inspirés de méthodes de traitement d'images conventionnelles et permettant le traitement d'un grand nombre d'images de manière semi-automatique.

Dans le cas des microstructures entièrement lamellaires, différents traitements ont été appliqués en fonction des tailles caractéristiques des éléments des microstructures étudiées et de la qualité des images obtenues. La Figure II-3 illustre les étapes successives pour déterminer la fraction volumique de phase α sur une micrographie MEB en électrons rétrodiffusés (BSE) sur un matériau sans attaque chimique. Les images acquises sont encodées en 8 bits, ce qui correspond à 256 niveaux de gris (Figure II-3a). Ainsi, les étapes successives du script sont les suivantes :

- Binarisation des images (Figure II-3b) : La valeur de seuil est définie à partir de l'histogramme des niveaux de gris de l'image en complément de l'estimation visuelle sur l'image elle-même.

- Erosion (Figure II-3c) : L'objectif est de supprimer le bruit de l'image. Un élément structurant de forme « diamant » a été choisi. La taille des éléments structurants (distance entre le pixel central et la pointe du diamant) varie entre 2 et 6 pixels en fonction de la taille caractéristique des précipités.
- Reconstruction géodésique (Figure II-3d) ou dilatation : Dans le cas des microstructures pour lesquelles les particules α ne sont pas interconnectées (fraction volumique faible), nous avons préféré la reconstruction géodésique. Le principe est de partir de l'image érodée et de reconstruire les particules par des dilatations successives alternées avec des intersections avec l'image initiale, de façon à ce que le résultat reste toujours inclus dans l'ensemble de départ. Dans le cas des microstructures pour lesquelles les particules sont interconnectées, nous avons appliqué une opération de dilatation suite à l'érosion. Dans ce cas, les particules sous leur forme initiale ne sont pas conservées mais le risque de restaurer le bruit initial autour des interfaces est moindre.
- Quantification de la fraction de phase volumique à partir de l'image reconstruite.

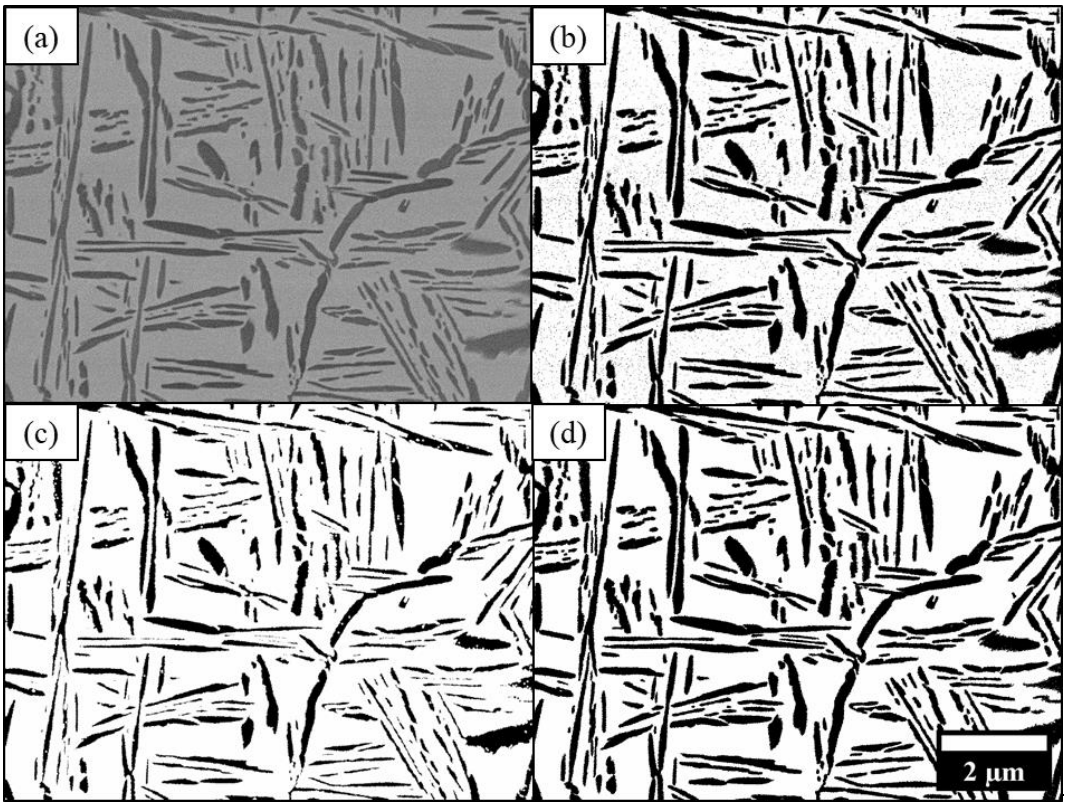


Figure II-3 Etapes pour la quantification de phase α d'une micrographie MEB d'une microstructure composée de lamelles de phase α et d'une matrice de phase β. (a) micrographie brute en niveaux de gris, image en électrons rétrodiffusés, (b) image seuillée et bruitée, (c) image érodée, (d) image reconstruite permettant la quantification.

Dans le cas des microstructures duplex composées de nodules α et de lamelles α beaucoup plus fines, la fraction volumique de phase α a été mesurée en considérant deux échelles d'observation au

MEB. La fraction volumique de nodules α (f_{nod}) a été mesurée par la méthode décrite précédemment en éliminant les fines lamelles α à l'étape d'érosion à l'aide d'un élément structurant de plus grande taille. Pour la quantification des lamelles α de taille plus petite comparativement aux nodules α, de nouvelles images ont été enregistrées à plus fort grandissement et la méthode décrite précédemment a été utilisée. La fraction volumique totale de phase α peut alors être exprimée comme $f_{nod} + f_{lam} \cdot (1-f_{nod})$.

II.3.3.3. Taille caractéristique des précipités α

Dans le cas des nodules α, leurs tailles caractéristiques ont été mesurées à l'aide de l'outil « analyze particles » du logiciel ImageJ permettant de caractériser aisément la morphologie des particules à partir d'une image traitée selon la méthode présentée en II.3.3.2. Dans le cas où deux précipités α ne sont pas séparés après seuillage, une séparation manuelle est effectuée. L'outil « analyze particles » permet de mesurer les diamètres de Feret max et min des précipités. La valeur Feret max est égale à la plus grande longueur du précipité et la valeur Feret min correspond à la plus grande longueur dans la direction perpendiculaire à celle de Feret max. Dans le cas d'un précipité parfaitement sphérique, le rapport Feret min/Feret max vaut 1 et tend vers 0 lorsque la forme est aiguillée. Par ailleurs à partir de la surface mesurée de chaque précipité, nous avons pu calculer le diamètre équivalent moyen de chaque nodule que l'on assimile alors à une sphère.

Dans le cas de précipités trop nombreux et enchevêtrés comme les microstructures contenant des morphologies α_{WI} ou α_S, ne permettant pas l'utilisation de l'outil « analyze particles », la mesure de leur taille caractéristique a été faite manuellement sur un minimum de 200 précipités.

II.3.3.4. Distances apparentes entre deux interfaces dans la phase β

Afin d'estimer et de comparer les distances apparentes entre deux interfaces dans la phase β pour différentes microstructures, la taille moyenne des sous-domaines β a été mesurée à partir de micrographies MEB en s'inspirant des travaux de Gensamer *et al.*[142]. Ainsi, la distance moyenne entre deux interfaces a été mesurée le long d'un cercle représentant l'ensemble des directions de l'image. C'est un bon indicateur de la densité de précipités. D'autre part, la plasticité dans la phase β dépend du libre parcours moyen des dislocations qui est inférieur à cette grandeur. La Figure II-4 illustre la méthode utilisée pour une microstructure composée de lamelles de phase α dans une matrice β (en contraste clair). Un minimum de 250 distances a été mesurées pour chaque microstructure étudiée.

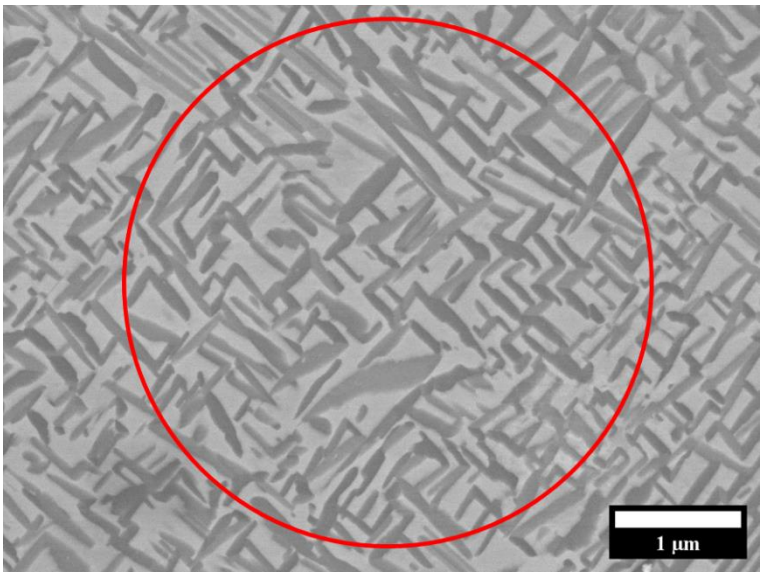


Figure II-4 Illustration de la méthode de mesure de la distance moyenne apparente entre 2 interfaces dans la phase β (en contraste clair) à partir d'une image MEB-FEG en électrons rétrodiffusés.

II.4. Analyses chimiques et cristallographiques locales

II.4.1. Analyses chimiques EDS

Les analyses chimiques par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) ont été réalisées sur le MEB FEI Quanta450 présenté en section II.3.2 qui est équipé d'un module EDS Bruker Quantax. Les mesures ont été effectuées par la méthode $\phi(\rho, Z)$ [143] avec une tension d'accélération de 15 kV et le détecteur a été calibré en énergie à l'aide d'un témoin réel de cuivre avant chaque série de mesure.

II.4.2. Analyses EBSD

Les analyses cristallographiques par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) ont été réalisés à la plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing sur un MEB-FEG Jeol JSM 7100TTLS LV équipé d'un détecteur EBSD Oxford Instruments CMOS Symmetry S2 pour l'analyse cristallographique et également d'un détecteur EDS SDD Ultim-Max d'Oxford Instruments pour l'analyse chimique EDS. Pour cet appareil, toutes les manipulations et post-traitements ont été réalisés par M. Arnaud Proietti. L'analyse de la nature cristallographique des phases a été effectuée par affinement des clichés de Kikuchi par rapport à la base de données cristallographique du logiciel Aztec Crystal dans sa configuration nominale. L'objectif des cartographies était uniquement de confirmer les phases en présence pour les couples de diffusion.

II.5. Diffraction des rayons X de haute énergie en transmission

Afin de suivre in situ les transformations de phases au cours du chauffage, deux campagnes expérimentales ont été réalisées au synchrotron Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY) d'Hambourg.

II.5.1. La ligne de lumière P07 de la plateforme PETRA III

La plateforme PETRA III est une source de rayonnement synchrotron de 3ème génération comptant un total de 25 lignes de lumière pilotées par différents laboratoires européens. Pour nos travaux c'est la ligne P07[144], avec l'assistance des contacts locaux M. Andreas Stark et M. Emad Maawad du laboratoire Helmholtz-Zentrum Hereon, qui a été utilisée. La ligne P07 permet de travailler avec des énergies allant de 50 keV à 200 keV avec des tailles de faisceau allant de 2×30 µm² à 1×1 mm². La ligne est divisée en plusieurs salles expérimentales appelées « Experimental Hutch ». Pour nos campagnes de mesures, nous avons utilisé les salles EH2 et EH4 dont la position sur la ligne est illustrée sur la Figure II-5.

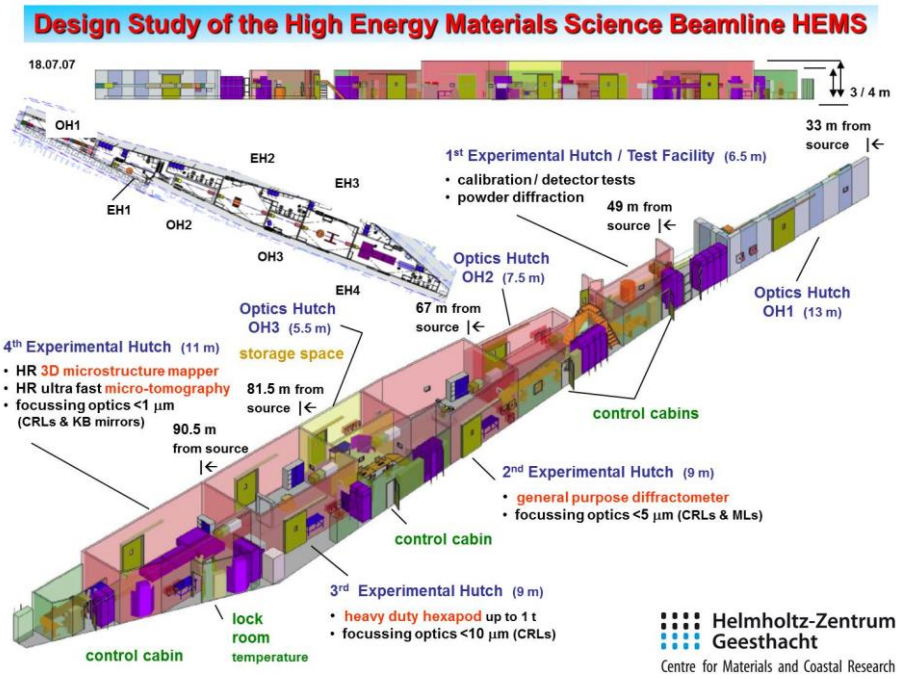


Figure II-5 Vue 3D détaillée de la ligne PETRA III – P07. Image tirée de [144].

II.5.2. Dispositif expérimental

La diffraction synchrotron haute énergie est un outil de prédilection pour suivre les changements de phases car elle combine volume sondé important et flux de photons X élevé, augmentant ainsi le rapport signal sur bruit. Dans le principe, le faisceau de rayons X monochromatique de taille limitée par des fentes traverse l'échantillon puis le signal diffractant est enregistré par un détecteur 2D. Lors

de la première campagne, la longueur d'onde a été 0,1239 Å (100 keV) pour une taille de faisceau de 1×1 mm², ce qui correspond à un volume sondé d'environ 6 mm^3. Lors de la seconde campagne, nous avons travaillé avec une longueur d'onde de 0,14235 Å (87 keV) et une taille de faisceau de 0,8×0,8 mm² (3,8 mm^3). Pour les deux campagnes, nous avons utilisé un détecteur 2D Perkin-Elmer XRD1621 placé en transmission à environ 1,5 m de l'échantillon afin de collecter le rayonnement diffractant. Le détecteur 2D est constitué d'une zone utile de 410×410 mm² composée d'une matrice de 2048×2048 pixels de 200 µm de côté. La fréquence maximale d'acquisition du détecteur de 10 Hz a été utilisée pour les traitements de chauffage à une vitesse supérieure ou égale à 10 °C·s^{-1}, pour les vitesses plus lentes la fréquence d'acquisition par défaut, d'environ un cliché toutes les 4 secondes (0,25 Hz), a été utilisée. Chaque image acquise par le détecteur est enregistrée au format *.tif après soustraction du bruit de fond du détecteur. Dans notre cas, les clichés acquis consistent en des anneaux de Debye-Scherrer concentriques. Les anneaux de Debye-Scherrer sont issus de l'intersection des cônes de diffraction du faisceau incident diffracté, sur chaque cristallite orienté de manière à respecter la condition de Bragg, et du plan du détecteur 2D. Chaque anneau représente donc la diffraction d'une famille de plans. La Figure II-6 montre le détecteur utilisé ainsi qu'un exemple de cliché de diffraction pour un échantillon de l'alliage Ti-5553 brut de réception à température ambiante. L'ensemble du dispositif expérimental est schématisé sur la Figure II-7.

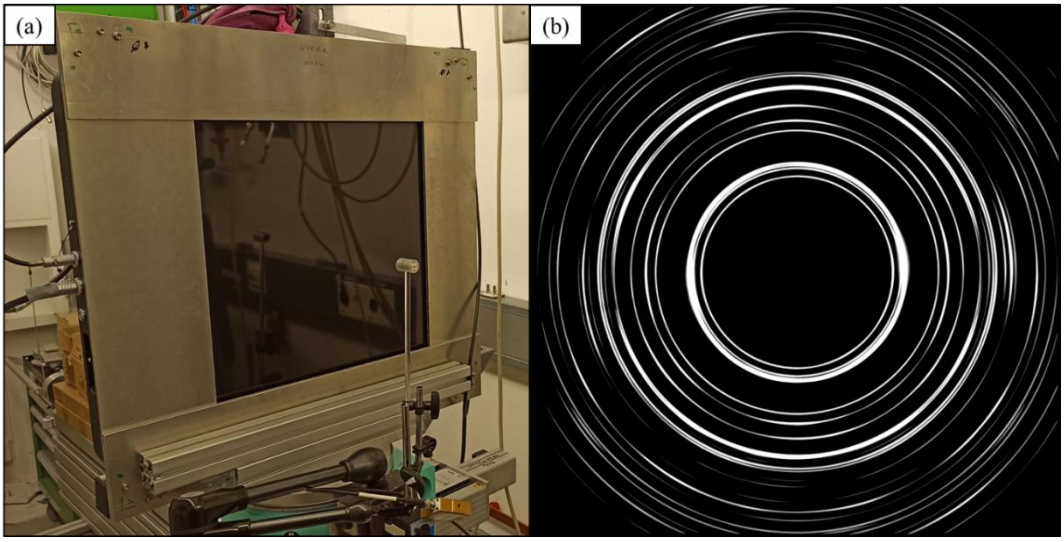


Figure II-6 (a) Photographie du détecteur 2D Perkin-Elmer XRD1621 fourni par le laboratoire Hereon. (b) Exemple de cliché de diffraction pour un échantillon de l'alliage Ti-5553 brut à température ambiante.

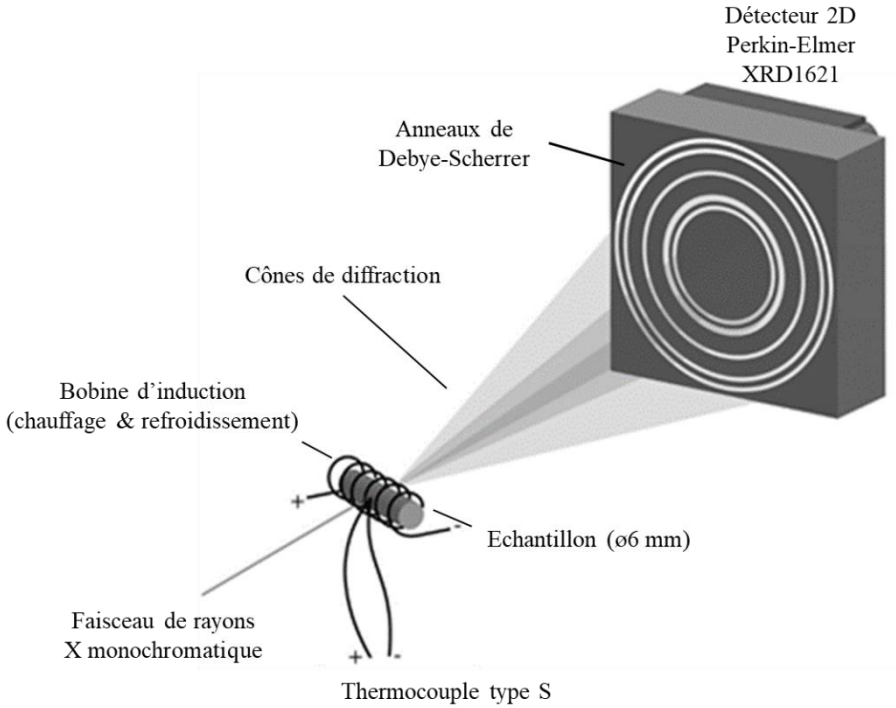


Figure II-7 Schéma du dispositif expérimental permettant l'acquisition de clichés de diffraction, l'enceinte du dilatomètre n'est pas représentée. Schéma adapté de Idhil Ismail *et al.*[101].

Afin de chauffer les échantillons, un dilatomètre TA Instruments DIL805A/D équipé d'un module de chauffage par induction a été monté sur la ligne. L'échantillon de diamètre 6 mm et de longueur 10 mm est maintenu horizontalement entre deux tiges de quartz du dilatomètre. Le contrôle de la rampe de chauffage est assuré grâce à un thermocouple de type S soudé par point à la surface de l'échantillon. Il est à noter que deux fenêtres en Kapton® transparentes aux rayons X permettent de faire passer le faisceau et les rayons diffractés à travers le dilatomètre. La Figure II-8 présente un échantillon de l'alliage Ti-5553 monté dans le dilatomètre. Quatre vitesses de chauffage ont été sélectionnées : 0,1 °C·s^{-1} jusqu'à 950 °C et 10, 50 et 100 °C·s^{-1} jusqu'à 1050 °C (première campagne) ou 1100°C (seconde campagne). Une fois la température atteinte, après un court maintien isotherme, les échantillons ont été trempés à une vitesse de 50 °C·s^{-1} par un flux d'argon gazeux.

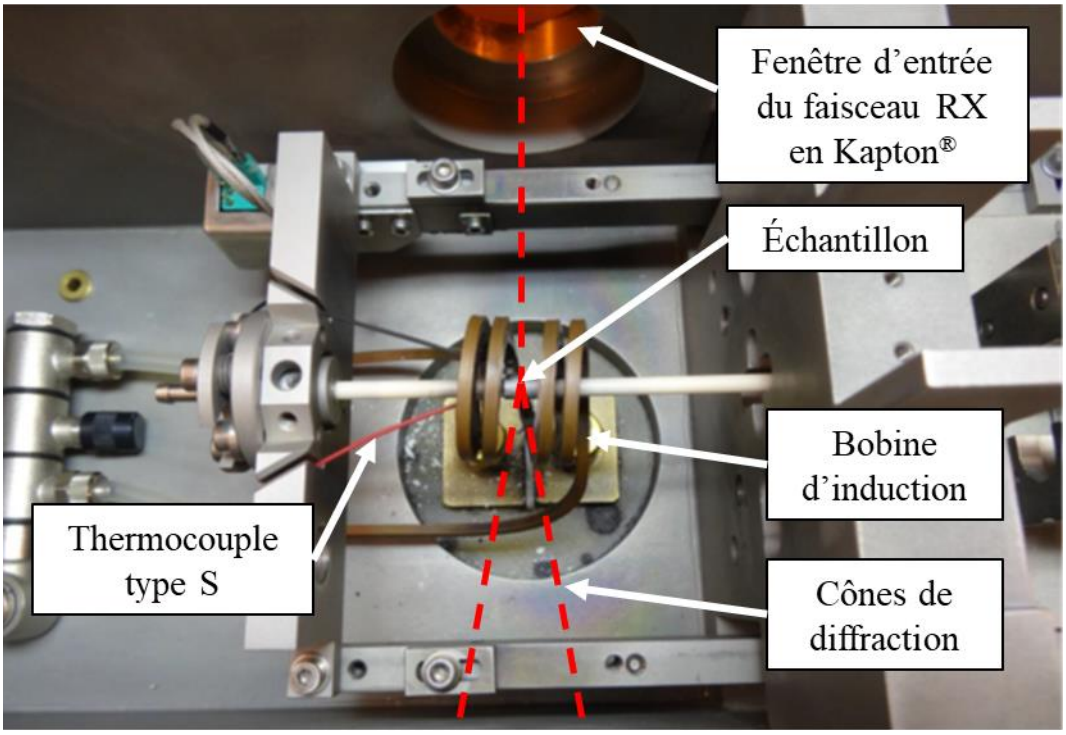


Figure II-8 Photographie d'un échantillon d'alliage Ti-5553 monté dans le dilatomètre DIL805 A/D. Le faisceau de rayons X incident et les cônes de diffraction sont représenté en pointillés.

II.5.3. Exploitation des données de diffraction : Intégration et affinement de Rietveld

Afin d'analyser les clichés d'anneaux de Debye-Scherrer obtenus lors des expériences de diffraction de rayons X, deux étapes ont été utilisées.

II.5.3.1. Intégration circulaire des anneaux de Debye-Scherrer

Afin d'obtenir des diffractogramme en intensité (I) en fonction de l'angle de diffraction 2θ, une intégration circulaire des anneaux de Debye-Scherrer a été effectuée à l'aide du logiciel Fit2D[145,146].

Au préalable, une calibration est réalisée grâce à un cliché de diffraction d'une poudre de référence LaB_6 dont les distances inter-réticulaires sont supposées égales à celles de la bibliothèque du logiciel Fit2D. Les clichés de diffraction de la poudre LaB6 ont été enregistrés à température ambiante dans les mêmes conditions expérimentales que les mesures à venir. Cette calibration permet de déterminer les paramètres d'intégration : la distance échantillon/détecteur, le centre des anneaux de Debye-Scherrer et le décalage angulaire du détecteur par rapport au faisceau incident.

II.5.3.2. Affinement de Rietveld des diffractogrammes

Afin de déterminer quantitativement les fractions massiques des phases présentes, les paramètres des mailles de chaque phase et les largeurs à mi-hauteur des pics de diffraction, les diffractogrammes intégrés ont été affinés par la méthode de Rietveld[147] à l'aide du module WinPlotr de la suite logicielle FullProf[148]. La méthode de Rietveld consiste à minimiser l'écart entre le diffractogramme

simulé et le diffractogramme expérimental par la méthode des moindres carrés. La fonction de minimisation est la suivante :

$$M = \sum P_i \times (y_i - y_{ci})^2 \qquad \text{II-1}$$

Où y_i et y_{ci} sont respectivement les intensités observées et calculées pour l'angle θ_i et P_i est le poids de l'intensité de chaque réflexion qui vaut également $1/S_i^2$ où S_i est la variance de l'observation y_i.

Parmi les paramètres structuraux ajustables pour minimiser les écarts, nous pouvons citer :

- Les paramètres des mailles.
- Le facteur d'échelle de chaque phase (scale) qui permet, grâce aux taux d'occupation des sites des mailles α et β, du nombre d'atomes par maille élémentaire et de la multiplicité de chaque site de calculer alors la fraction massique de chaque phase.
- Les paramètres U, V et W qui permettent de calculer la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics grâce à la formule de Caglioti simplifiée[147,149] (Eq. II-2).

$$FWHM = \sqrt{U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W} \qquad \text{II-2}$$

Ces trois familles de paramètres ne sont qu'une partie des 19 paramètres affinés pour chaque diffractogrammes et sont ceux que nous avons directement utilisés pour décrire l'évolution des transformations de phase au chauffage.

En plus des paramètres affinés par la méthode de Rietveld, la composition chimique des phases a été renseignée par le biais des taux d'occupation des sites des mailles et a été considérée comme constante et égale à la valeur d'équilibre thermodynamique calculé via ThermoCalc à la température du dernier palier isotherme du traitement thermique appliqué pour chaque microstructure étudiée. A titre d'exemple, les compositions d'équilibre à 755 °C ont été utilisées pour les échantillons de microstructure 30% α_{WI}.

Le logiciel WinPlotr permet de traiter des diffractogrammes en série en réutilisant automatiquement les résultats du diffractogramme affiné précédent comme base pour affiner le diffractogramme suivant. La Figure II-9 montre un diffractogramme affiné et le diffractogramme expérimental correspondant dans le cas d'un échantillon d'alliage Ti-5553 brut de livraison à

température ambiante. Afin de s'affranchir des différences de longueur d'onde entre les deux campagnes de mesures, les diffractogrammes sont reportés en fonction de la norme du vecteur de diffraction $|G| = 4\pi \cdot \sin(\theta)/\lambda$.

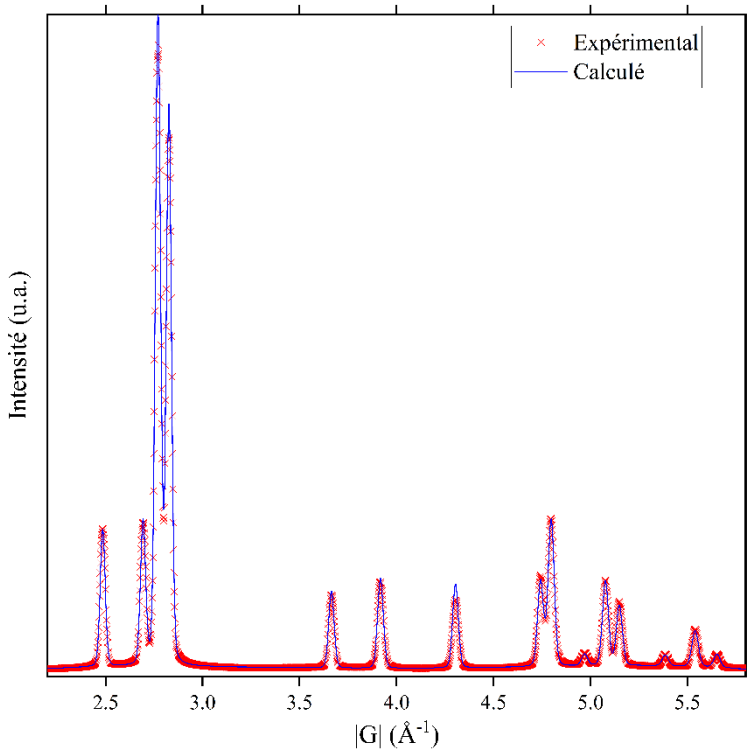


Figure II-9 Diffractogrammes expérimental et calculé par la méthode de Rietveld d'un échantillon d'alliage Ti-5553 brut de réception à température ambiante.

II.6. Dispositifs pour la réalisation de couples de diffusion

II.6.1. Présentation de l'outil WC-Co

Les pastilles WC-Co utilisées pour la réalisation des couples de diffusion ont été fabriquées par SECO Tools. Elles sont issues du frittage d'une poudre de carbure de tungstène (WC) et d'un liant composé de cobalt (Co) et d'une petite quantité de chrome (< 1 % massique). Elles sont de forme cylindrique avec un diamètre de 13 mm et une hauteur de 4,5 mm. La Figure II-10 montre la microstructure à réception du matériau de cet outil. Les carbures WC apparaissent en clair et le liant Co-Cr en sombre. Par souci de simplicité, le liant Co-Cr sera appelé « liant cobalt » dans ce manuscrit. La fraction massique de liant cobalt est de 13 % et la taille moyenne de grains WC de 0,7 µm.

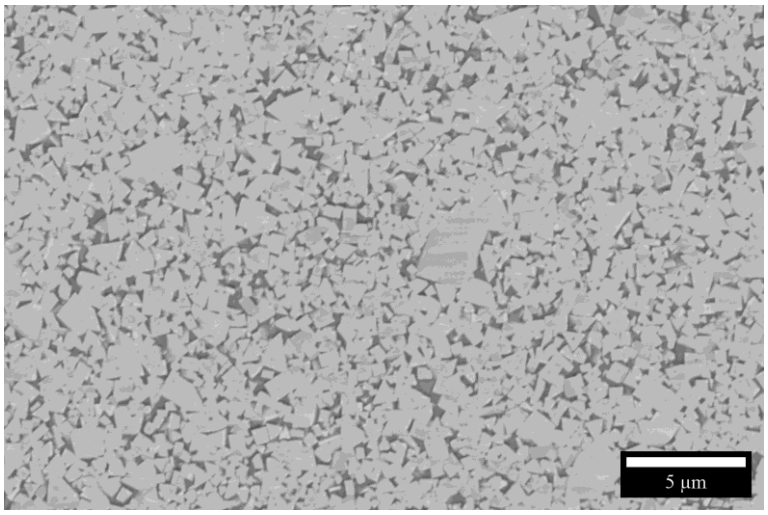


Figure II-10 Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'état de réception de l'outil WC-Co. Les carbures WC-Co apparaissent en contraste clair et le liant cobalt en contraste sombre.

II.6.2. Présentation du montage expérimental de type « creuset »

Afin d'assurer le contact entre l'alliage de titane et l'outil de coupe au cours du traitement thermique, un montage inspiré des travaux de C. Ramirez [135] a été utilisé. Il consiste en un creuset en alliage Ti-5553 dans lequel sont insérées deux pastilles, la première étant en alliage Ti-5553 et la seconde en WC-Co. Un essai a également réalisé avec une pastille en alliage Ti-64 à la place du Ti-5553 afin de comparer les résultats à ceux de la littérature plus abondante sur les alliages α+β. Les traitements thermiques ont été réalisés dans le four sous vide secondaire présenté en II.1. Le contact entre les deux pastilles est maintenu dans le creuset à l'aide d'un couvercle à vis en alliage Ti-5553. La Figure II-11 illustre une vue en coupe du dispositif. Pour maintenir le contact entre les deux pastilles avant observations microstructurales et analyses chimiques, la découpe par électroérosion (EDM) dans le sens longitudinal a toujours été réalisée sur un axe légèrement décalé du centre du dispositif.

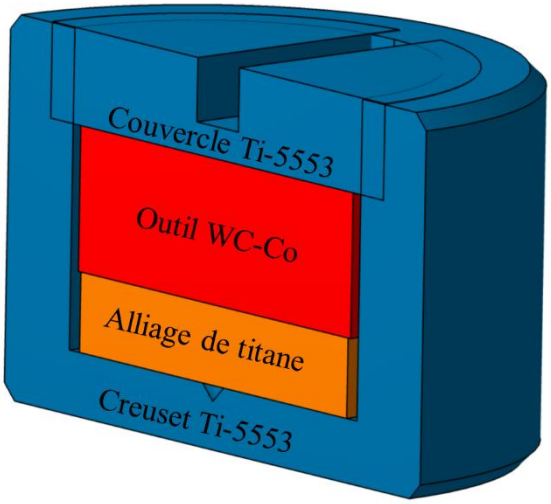


Figure II-11 Schéma en coupe du couple de diffusion monté dans le creuset, représentatif du montage mais aussi de ce qui est obtenu après découpe en électroérosion.

II.6.3. Préparation du couple de diffusion avant traitement thermique

Afin d'obtenir le meilleur contact possible entre les deux pastilles, la pastille d'alliage Ti-5553 est polie miroir suivant la procédure décrite en II.2.1. Des essais comparatifs entre un état poli miroir et un polissage « grossier » au grain P600 ont permis de montrer que les pastilles avec une surface polie miroir présentaient des zones d'interdiffusion plus nombreuses et plus étendues. Pour la pastille WC-Co, la surface à l'état de livraison est poli miroir. De fait, aucune opération de polissage supplémentaire n'a été effectuée.

Le couple de serrage du couvercle de fixation a été optimisé afin de maximiser la qualité du contact entre les pastilles en alliage de titane et en WC-Co. Pour ce faire, plusieurs pressions de contact ont été testées : 5, 30 et 50 MPa. L'observation des interfaces des couples de diffusion a montré qu'une pression de contact de 50 MPa maximise le contact. La taille et le nombre des zones d'interdiffusion entre les deux matériaux observés sur la section transverse sont alors plus importants. A titre d'exemple, la Figure II-12 montre l'interface de deux couples de diffusion à 5 MPa (a) et 50 MPa (b) de pression de contact et traités à 1100 °C pendant 2 h. Les deux couples présentent une séparation de l'alliage de titane et de l'outil WC-Co, cependant le couple avec 5 MPa de pression de contact ne présente pas de zone d'interdiffusion notable et des produits de polissage sont incrusté dans l'interstice. A l'inverse, le couple serré à 50 MPa présente une zone d'interdiffusion significative avec une nouvelle phase formée en surface de l'alliage Ti-5553 et une zone affectée côté outil sur plusieurs dizaines de micromètres.

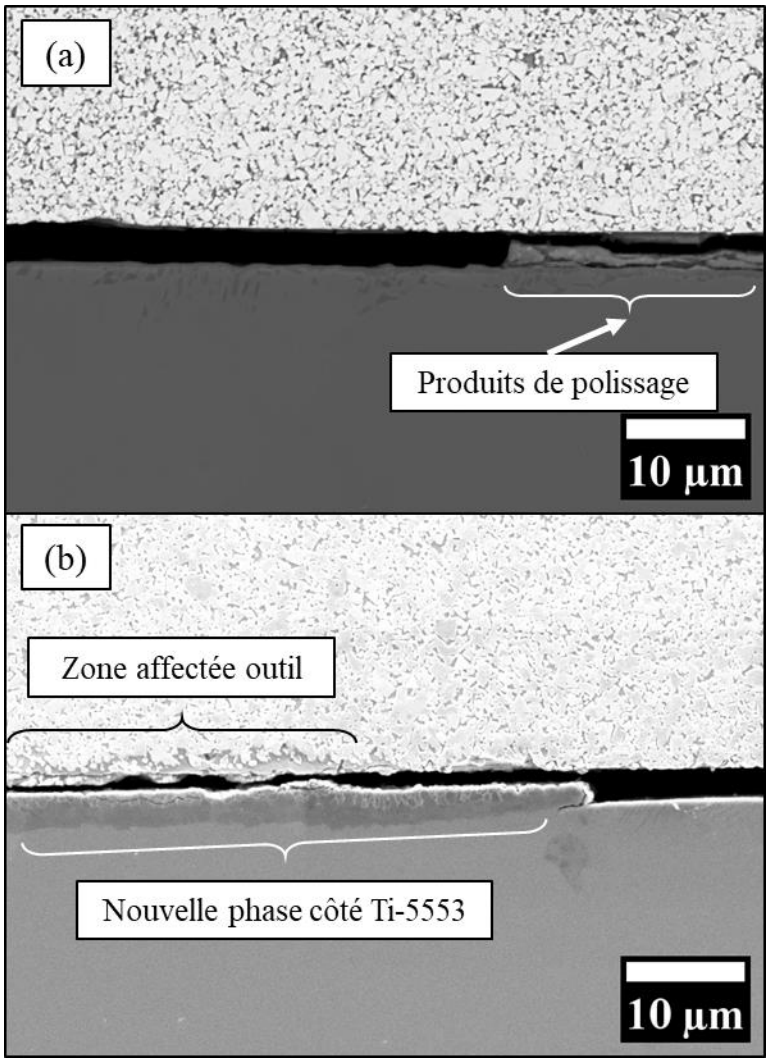


Figure II-12 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface entre deux couples de diffusion Ti-5553/WC-Co avec des pressions de contact de (a) 5 MPa et (b) 50 MPa et traités à 1100 °C pendant 2 h.

II.7. Calculs thermodynamiques et simulation numérique de la dissolution de la phase α

Des simulations numériques ont été réalisées pour, d'une part, calculer les équilibres thermodynamiques et, d'autre part, étudier la cinétique de dissolution de la phase α au chauffage. Ces calculs s'appuient sur le logiciel ThermoCalc® v.2021a pour les calculs d'équilibre thermodynamique et sur son module de diffusion DICTRA[138] pour les simulations de dissolution de la phase α par un mécanisme diffusionnel. Les bases de données utilisées sont la base thermodynamique TCTI3 et la base de mobilités MOBTI4.

II.7.1. Simulation de systèmes multiphasés à interface mobile

Afin de simuler l'évolution d'un système multiphasé à interface mobile, le module DICTRA se base sur plusieurs équations et hypothèses de calcul. En chaque point du système et à chaque pas de temps, les flux élémentaires sont calculés selon la relation :

$$J_i = -c_i M_i \frac{d\mu_i}{dx} \qquad \text{II-3}$$

Où J_i est le flux atomique de l'élément i, c_i est la concentration de l'élément i, M_i est la valeur de mobilité de i issue de la base de mobilité, et $\frac{d\mu_i}{dx}$ est le gradient de potentiel chimique de l'élément i par rapport à l'abscisse x dans le cas d'un système réduit à une dimension. Ce potentiel est déterminé à l'aide de la base de données thermodynamiques. Un changement de variable permet d'écrire l'équation précédente sous la forme suivante[150] :

$$J_i = -\left[c_i M_i \frac{\partial \mu_i}{\partial c_i}\right] \frac{dc_i}{dx} = -D_i \frac{dc_i}{dx} \qquad \text{II-4}$$

Où D_i est le coefficient de diffusion de l'élément i. Dans le cas d'un alliage multiconstitué de n éléments (i = [1 ; n]) l'équation des flux atomiques s'écrit de manière vectorielle :

$$\begin{bmatrix} J_1 \\ \vdots \\ J_n \end{bmatrix} = -\begin{bmatrix} c_1 M_1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & \cdots & c_n M_n \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{d\mu_1}{dx} \\ \vdots \\ \frac{d\mu_n}{dx} \end{bmatrix} \qquad \text{II-5}$$

A l'aide des flux calculés, il est alors possible de déterminer la vitesse de migration (v^α) de l'interface entre deux phases α et β à partir de la relation suivante[151] :

$$v^\alpha = \frac{J_i^\alpha - J_i^\beta}{\left[c_i^\alpha - c_i^\beta\right]} \cdot V_m^\alpha \qquad \text{II-6}$$

Avec V_m^α le volume molaire de la phase α recalculé à chaque pas de temps et $[c_i^\alpha - c_i^\beta]$ la différence de concentration de l'élément i à l'interface α/β. Par définition, ces valeurs suivent nécessairement un équilibre local. Dans le cas d'un alliage binaire, les valeurs d'équilibre local à l'interface sont celles à l'équilibre thermodynamique.

Dans un système ternaire, une conode opérative différente de la conode d'équilibre thermodynamique peuvent être suivies à l'interface en fonction de la diffusivité des différents

éléments[152]. La Figure II-13 illustre la conode d'équilibre dans le cas d'un système ternaire Ti-5Mo-5V ainsi qu'un exemple de conode opérative que peut suivre l'interface.

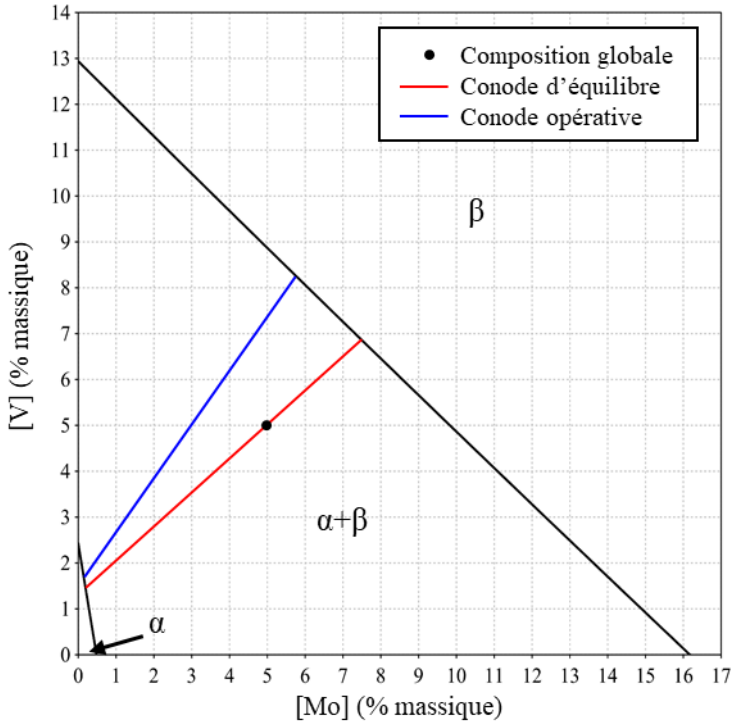


Figure II-13 Diagramme ternaire Ti-Mo-V calculé à 700 °C avec la composition à l'équilibre des deux phases dans le cas d'une composition globale de 5 % de molybdène et 5% de vanadium. La conode bleue représente un exemple de conode opérative différente de la conode d'équilibre thermodynamique que l'interface peut suivre dans le cas d'un tel système ternaire.

II.7.2. Validation d'un modèle simplifié Ti-5Mo

Afin de vérifier la faisabilité des simulations de systèmes multiconstitués, la dissolution de la phase α dans une matrice β séparée par une interface plane a été simulée lors d'une montée en température pour le cas d'un système binaire Ti-5Mo en masse dont la température de transus β à l'équilibre thermodynamique est de 821 °C. Le traitement thermique simulé est un chauffage de 650 °C jusqu'à 1000 °C à 0,001 °C·s^{-1} et 1 °C·s^{-1}.

Nous avons considéré une approche 1D avec un maillage adaptatif à 100 nœuds pour chaque phase (région) avec une répartition géométrique permettant d'obtenir un plus grand nombre de nœuds autour de l'interface. Aucune condition de flux ou de composition n'a été imposée aux frontières du système considéré comme isolé. Le maillage est schématisé sur la Figure II-14. La composition des phases à l'état initial et la taille des régions sont celles prédites à l'équilibre thermodynamique à 650°C. Les valeurs prédites sont :

$$[Mo]_{\alpha} = 0{,}519\ \%$$

$$[Mo]_{\beta} = 21{,}186\ \%$$

II-8

$L_{\alpha} = 0{,}4\ \mu m$ (dimension de la zone initialement α)

$L_{\beta} = 0{,}1\ \mu m$ (dimension de la zone initialement β)

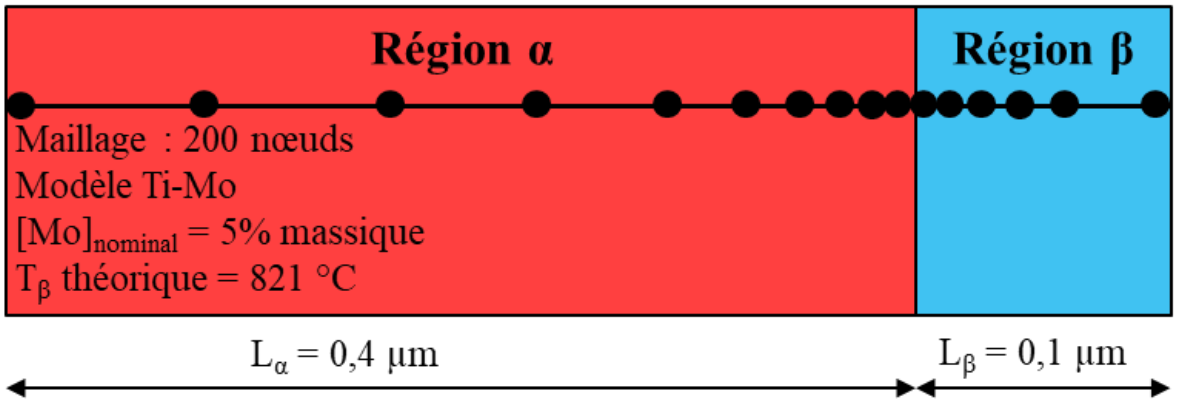


Figure II-14 Schématisation du système binaire Ti-5Mo simulé en 200 nœuds, 100 pour chaque phase.

La Figure II-15 montre l'évolution simulée de la fraction de phase α pour les deux vitesses de chauffage ainsi que celle à l'équilibre thermodynamique. Dans le cas de la vitesse de chauffage de 0,001 °C·s^{-1}, cette fraction de phase α est très proche de celle de l'équilibre thermodynamique, conduisant à une température de transus β de 823 °C proche de la valeur d'équilibre thermodynamique de 821 °C.

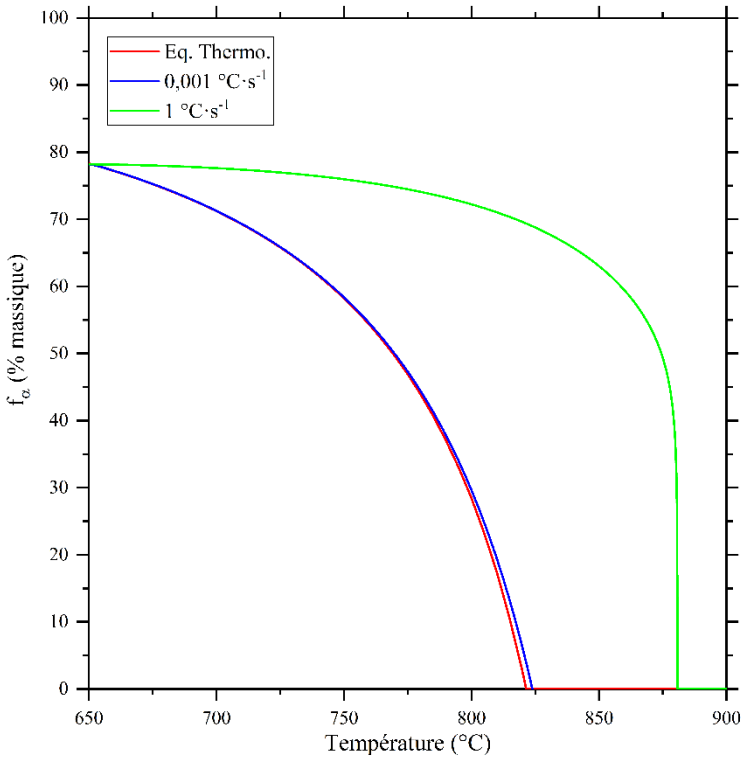


Figure II-15 Evolution des fractions massiques de phase α au chauffage à 0,001 °C·s^{-1} et 1 °C·s^{-1} (calculs DICTRA) et à l'équilibre thermodynamique (calcul ThermoCalc®).

Dans le cas de la vitesse de chauffage de 1 °C·s^{-1} la fraction de phase α est toujours nettement plus élevée que la valeur de l'équilibre thermodynamique tout au long du chauffage. La cinétique de dissolution de la phase α est très fortement accélérée à haute température, au-delà de 825°C jusqu'à 882 °C où la phase α est entièrement dissoute. Cette accélération s'explique par l'équation II-6. Dans le cas d'un système binaire Ti-Mo, la vitesse de l'interface s'écrit :

$$v^{\alpha} = \frac{J_{Mo}^{\alpha} - J_{Mo}^{\beta}}{\left[c_{Mo}^{\alpha} - c_{Mo}^{\beta}\right]} \cdot V_m^{\alpha} \qquad \text{II-9}$$

Lorsque la température tend vers la température de transus β à l'équilibre thermodynamique du titane pur (882 °C), la différence de concentration en Mo entre les deux phases à l'interface tend vers zéro entrainant une accélération de la dissolution. De fait, il n'est pas possible de conserver de la phase α au-delà de 882 °C où $c_{Mo}^{\alpha} = c_{Mo}^{\beta}$. Ce phénomène est illustré sur la Figure II-16 où les conodes d'équilibre, respectées à l'interface lors de la simulation, montrent que la différence $c_{Mo}^{\alpha} - c_{Mo}^{\beta}$ tend vers 0 en s'approchant de 882 °C.

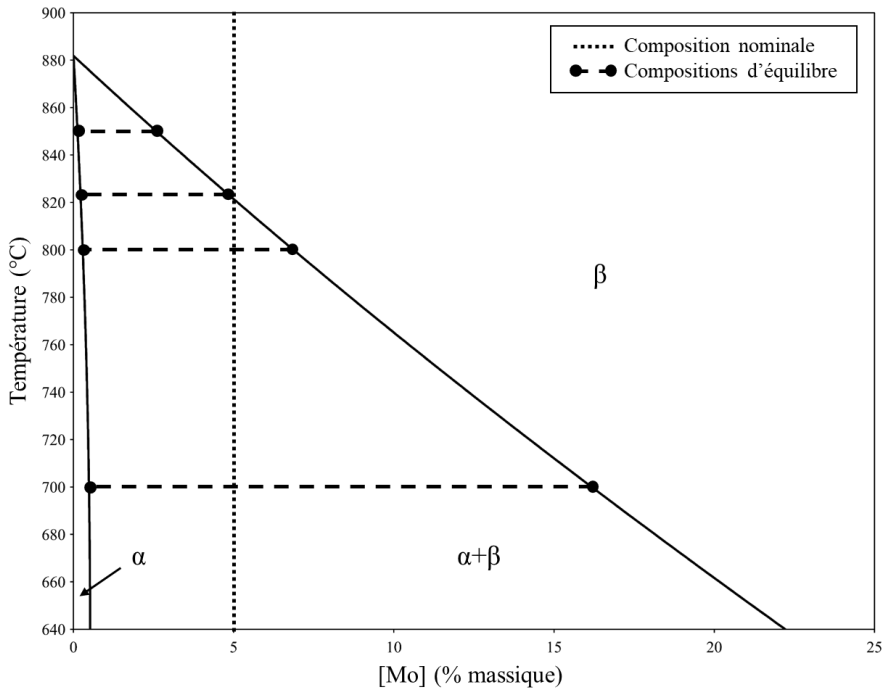


Figure II-16 Diagramme de phase Ti-Mo et conodes d'équilibre entre les phases α et β pour différentes températures.

La Figure II-17 montre quelques profils de concentration en Mo au cours du chauffage pour les deux conditions simulées. Dans le cas du chauffage à 0,001 °C·s^{-1}, le gradient de concentration n'est pas significatif dans les phases α et β. Au contraire, dans le cas du chauffage à 1 °C·s^{-1}, un important gradient de concentration existe dans la phase β. Les gradients de concentration dans la phase α sont plus importants que pour la vitesse de chauffage la plus faible mais ils restent toujours faibles.

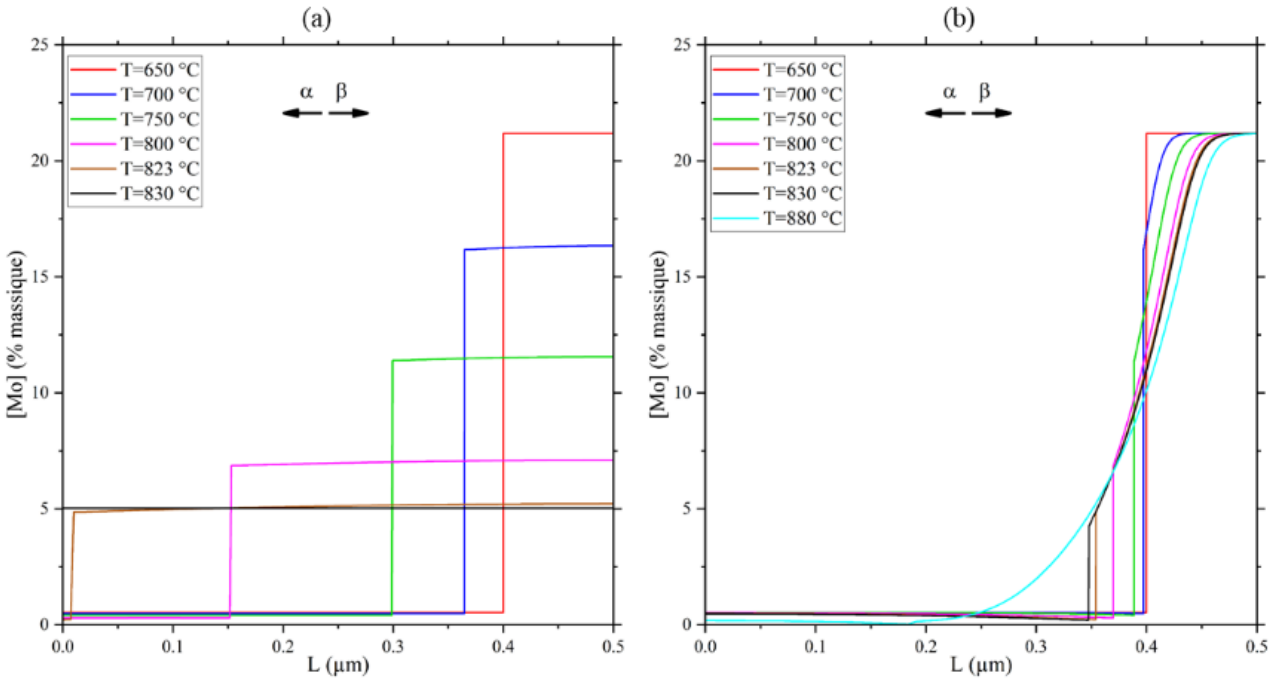


Figure II-17 Profils de concentration en Mo durant le chauffage pour différentes températures pour des vitesses de chauffage de (a) 0,001 °C·s^{-1} et (b) 1 °C·s^{-1}.

Il est possible de comparer la longueur de diffusion du molybdène dans la phase β au cours du chauffage simulé à des valeurs calculées à partir de données de diffusivité de la littérature afin de vérifier la fiabilité de la simulation. La Figure II-18 compare des valeurs expérimentales de coefficient d'interdiffusion dans la phase β pour différents alliages Ti-Mo[153,154] et les valeurs calculées avec DICTRA à l'aide de la base de mobilité MOBTI4. Les coefficients d'interdiffusion expérimentales varient au maximum d'une décade pour une température et une concentration en molybdène donnée. Les valeurs calculées, elles, sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, ce qui semble indiquer que la base de mobilités MOBTI4 comporte des données satisfaisantes pour modéliser la diffusion du molybdène dans la phase β.

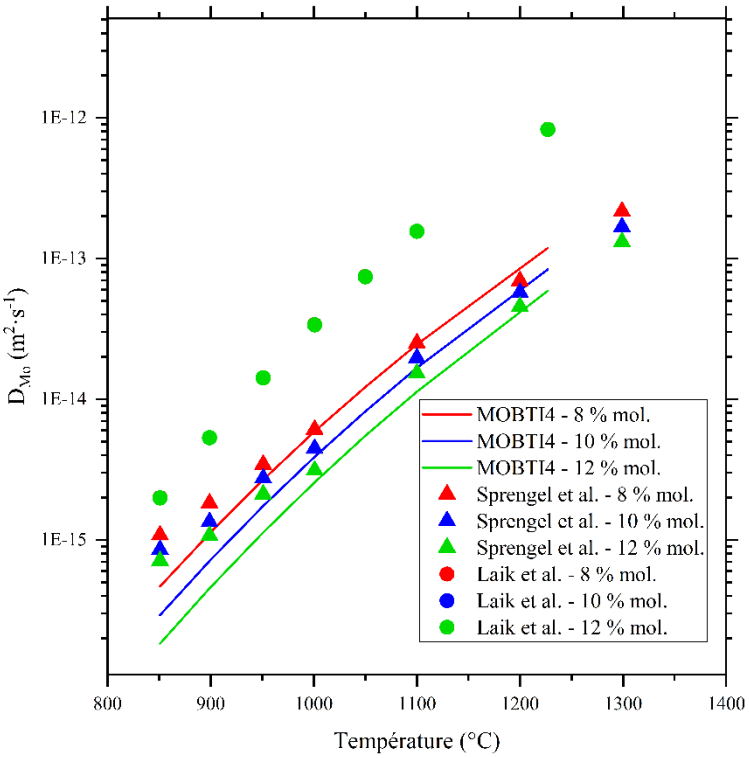


Figure II-18 Comparaison à la littérature[153,154] des coefficients d'interdiffusion Ti-Mo pour différentes valeurs de température et de concentration en molybdène. Les données de Laik *et al.* étant très peu dépendantes de la composition chimique, les symboles apparaissent confondus pour les 3 teneurs en molybdène.

Il est également possible de comparer les longueurs de diffusion du molybdène dans la phase β simulées à des valeurs calculées. Pour un processus anisotherme, la longueur de diffusion est liée à la diffusivité D dépendante de la température selon :

$$L(t) = \int_{t_0}^{t} 2\sqrt{\frac{D(T)}{t}}\,dt \qquad \text{II-10}$$

Avec D(T) qui suit une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 e^{-Q/RT} \qquad \text{II-11}$$

D_0 est le facteur de fréquence et Q l'énergie d'activation. Ces paramètres de la loi d'Arrhenius ont été déterminés par régression linéaire à partir des résultats de Sprengel *et al.*[153] pour une teneur en molybdène de 8 % molaire. Les valeurs de D_0 et de l'énergie d'activation Q sont respectivement de $2{,}26 \cdot 10^{-6}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ et 211 306 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Les paramètres ont été extrapolés entre 650 °C et 851 °C étant donné que l'étude de Sprengel *et al.* a été réalisée entre 851 °C et 1300 °C.

La Figure II-19 présente la longueur de diffusion du molybdène en fonction de la température pour une vitesse de chauffage de 1 °C·s^{-1} calculée par l'intégration, via un algorithme Runge-Kutta d'ordre 4, de l'équation II-10. On constate que les longueurs caractéristiques de diffusion simulées par DICTRA et calculées à partir de l'équation II-11 sont proches, ce qui confirme la pertinence des simulations de diffusion DICTRA dans le cas d'un système binaire Ti-Mo et permet de généraliser à des systèmes multiconstitués.

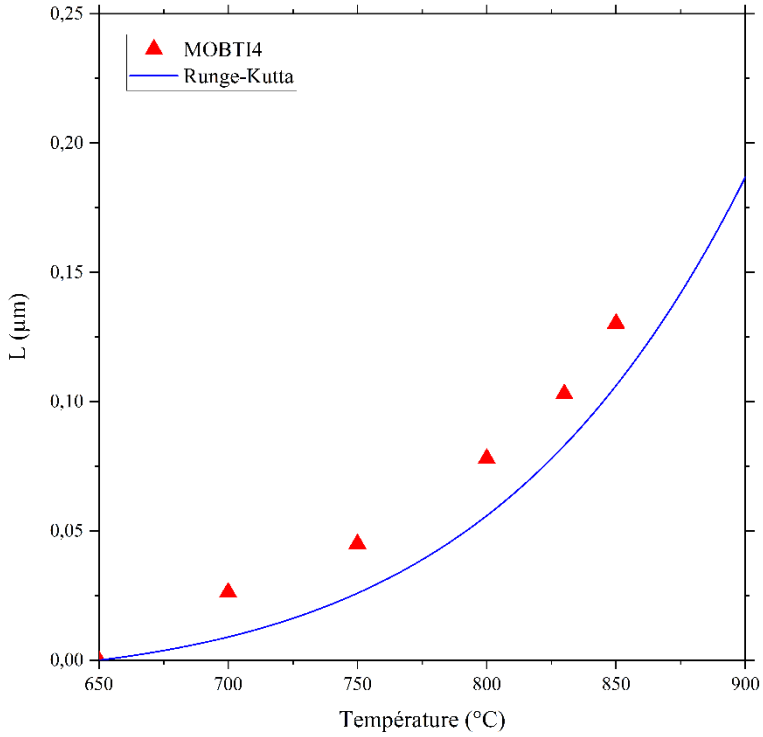


Figure II-19 Evolution de la longueur de diffusion du molybdène dans la phase β au cours d'un traitement de chauffage à 1 °C·s^{-1} calculée par DICTRA et avec un algorithme de Runge-Kutta à partir de données de la littérature[153].

II.7.3. Détermination d'un modèle Ti-Mo-Al équivalent à l'alliage Ti-5553

Plusieurs tentatives de simulation ont été faites pour simuler la dissolution de la phase α en considérant l'ensemble des éléments solutés substitutionnels de l'alliage. Mais malheureusement, aucun calcul n'a donné de résultats cohérents. De plus, de nombreux calculs ont duré plusieurs jours avant de diverger, entrainant la perte des valeurs calculées. C'est pour cette raison que nous avons décidé de travailler avec un système simplifié Ti-Al-Mo. L'aluminium et le molybdène sont considérés comme les éléments α-gènes et β-gènes principaux des alliages de titane et il est possible de trouver dans la littérature des formules permettant de calculer la teneur en aluminium et molybdène « équivalent ». Lütjering dans son ouvrage propose les formules suivantes[2] (seuls les éléments solutés de l'alliage Ti-5553 sont précisés) :

$$[Mo]_{eq} = [Mo] + 1{,}25[Cr] + 2{,}5[Fe] + 0{,}7[V] \quad \text{II-12}$$

$$[Al]_{eq} = [Al] + 10[O] + 0{,}33[Sn] + 0{,}17[Zr] \quad \text{II-13}$$

Dans le cas de l'alliage Ti-5553, nous obtenons une composition chimique équivalente Ti-6,8Al-13Mo en pourcentage massique. Comparativement aux fractions massiques de l'alliage Ti-5553 prédite à l'équilibre thermodynamique, nous pouvons constater, comme montré sur la Figure II-20, un écart notable dans tout le domaine de transformation de phases. Par conséquent, nous avons ajusté la composition chimique du système ternaire Ti-Al-Mo de manière de s'approcher au mieux dans le domaine en température pour lequel la fraction massique évolue fortement. Après ajustement par essai-erreur, nous avons retenu le système Ti-7Al-12Mo. Cette composition sera donc celle utilisée pour les résultats présentés au chapitre IV.

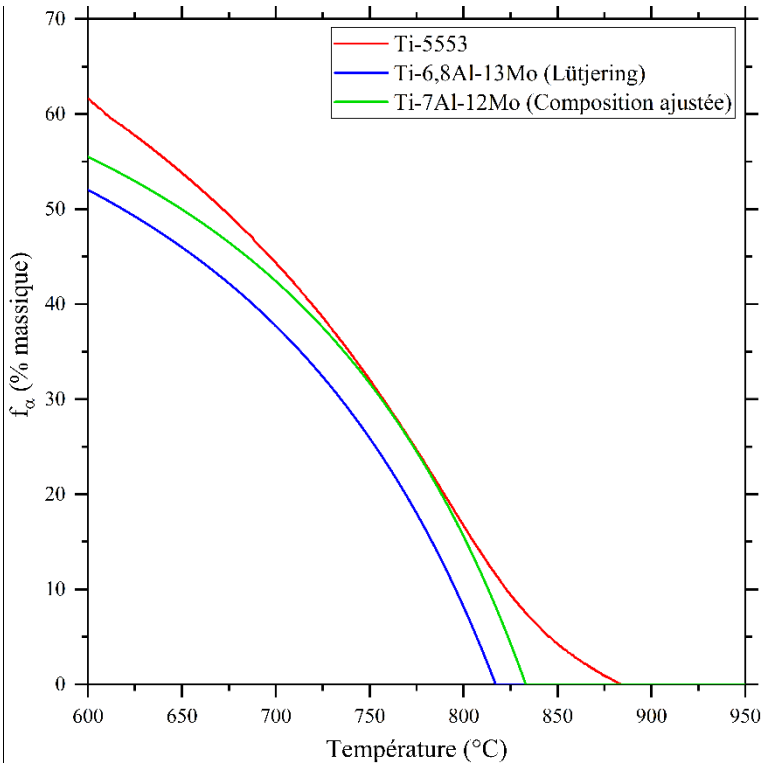


Figure II-20 Fraction de phase α à l'équilibre thermodynamique calculée grâce à ThermoCalc pour 3 alliages : l'alliage Ti-5553, le système ternaire équivalent selon les relations de Lütjering[2] et le système ternaire équivalent ajusté utilisé pour les simulations de chauffage.

Chapitre III.

Fabrication des microstructures modèles et leur influence sur les efforts de coupe en usinage

Ce chapitre porte sur la fabrication des microstructures dites « modèles » de l'alliage Ti-5553 dans le but d'étudier leur usinabilité par le spectre des efforts engendrés par l'usinage. Les microstructures modèles définies ont été choisies de manière à faire varier trois caractéristiques microstructurales : la fraction de phase α, la taille des précipités de phase α et la morphologie des précipités de phase α. Les résultats d'efforts de coupe ont été obtenus par A. Pouliquen au sein du laboratoire LAMPA à Angers et sont tirés de ses travaux de thèse[155] portant sur le volet « usinabilité des alliages de titane » du projet ANR DEMUTI.

III.1. Alliage étudié : Le Ti-5553

L'alliage Ti-5553 fait partie de la classe des β-métastable. Il a été élaboré par TIMET et livré sous forme de tranches découpées dans une billette forgée. La température de transus mesurée par l'élaborateur est de 861 °C. La composition chimique nominale de la billette est précisée dans le Tableau III-1.

	Al	Mo	V	Cr	Fe	O	Si	Zr	N	C
% massique (balance Ti)	5,6	4,8	5,2	3,0	0,3	0,15	<0,03	<0,005	0,005	0,021

Tableau III-1 Composition chimique nominale de l'alliage Ti-5553.

III.1.1. Microstructure à l'état brut de réception

La Figure III-1 illustre la microstructure de l'alliage Ti-5553 à l'état brut de réception. Elle est biphasée, composée d'une matrice β, de nodules α primaires (α_{NOD}) et de fines lamelles α intragranulaires. Nous pouvons également noter la présence de phase α sous la forme de liserés aux joints et sous-joints de grains (α_{GB}) autour desquelles existent des colonies de lamelles α_{WGB}.

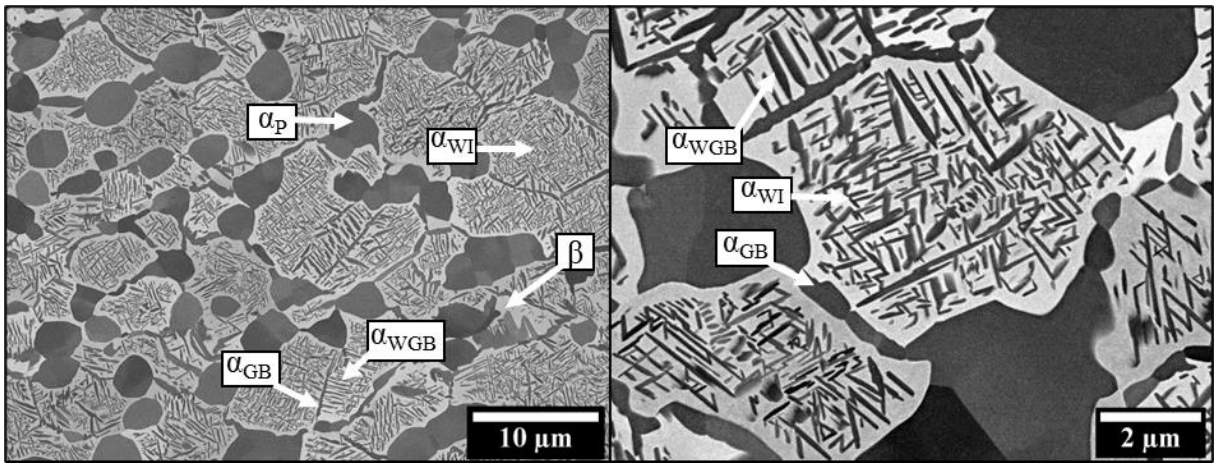


Figure III-1 Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la microstructure de réception de l'alliage Ti-5553.

Les nodules α ont un diamètre équivalent moyen de 2,8 µm et un facteur de forme (Feret mini/Feret max) de l'ordre de 0,7. Les lamelles α_{WI} ont une épaisseur moyenne de 0,1 µm pour une longueur moyenne de 0,7 µm. Les liserés α_{GB} et les lamelles α_{WGB} ont une épaisseur moyenne de 0,5 µm. La fraction volumique de phase α a été déterminée par diffraction des rayons X de haute énergie ainsi que par analyse d'images. Dans le cas de la diffraction des rayons X, nous obtenons une fraction volumique de phase α de 55 % contre 52 % par analyse d'images.

III.2. Obtention des microstructures modèles

III.2.1. Définition des microstructures cibles

Afin d'étudier l'influence de différentes grandeurs microstructurales sur l'usinabilité de l'alliage Ti-5553 et sur les cinétiques de changement de phases au chauffage, 8 microstructures modèles (en incluant la microstructure brute de réception) ont été visées. Chacune des microstructures se différencie par la quantité de phase α ainsi que par la taille, la morphologie et la distribution spatiale des précipités α.

Quatre morphologies/tailles/distributions spatiales de phase α correspondantes à celles les plus couramment rencontrées dans les alliages de titane ont été retenues :

- La phase α sous la forme de liserés (α_{GB}) aux joints de grains et de colonies (α_{WGB}) de lamelles de même orientation cristallographique.
- La morphologie nodulaire (α_{NOD}). Cette morphologie est obtenus par fragmentation des lamelles α suite à une déformation plastique dans le domaine α+β[2,93]. Elle est déjà présente à l'état initial.
- La morphologie lamellaire intragranulaire (α_{WI}) à l'intérieur des grains β.
- La morphologie en aiguilles (α_S) très fine formée lors d'un revenu.

Dans cette étude, la fraction de phase α est un autre paramètre étudié avec 3 valeurs 55%, 30% et 0%. Les 8 microstructures modèles ciblées sont recensées dans le Tableau III-2.

Microstructure	Type	f_α (vol. %)	Morphologies de phase α majoritaires
100% β	Monomodale	0	n/a
30% α_{GB+WGB}	Monomodale	30	α_{GB} & α_{WGB}
30% α_{NOD}	Monomodale	30	α_{NOD}
30% α_{WI}	Monomodale	30	α_{WI}
55% α_{WI}	Monomodale	55	α_{WI}
55% α_S	Monomodale	55	α_S
α_{NOD}+α_S	Bimodale	55	α_{NOD} & α_S
Brut de réception	Bimodale	55	α_{NOD}, α_{GB}, α_{WGB}, α_{WI} & α_S

Tableau III-2 Récapitulatif des grandeurs microstructurales visées.

III.2.2. Chemins thermiques et caractérisation des microstructures résultantes

III.2.2.1. Microstructure 100 % β-métastable

Afin d'obtenir une microstructure entièrement β-métastable à température ambiante, un traitement de mise en solution au-delà de la température de transus T_β (861 °C) suivi d'un refroidissement rapide doit être appliqué. La température et le temps de mise en solution ont été conditionnés par l'obtention d'une taille de grains β offrant un compromis entre simulation de l'usinage des microstructures modèles et corrélation d'images pour suivre le champ de déformation lors de l'opération d'usinage en coupe orthogonale (la simulation et la corrélation d'images sont menées au LAMPA). La mise en solution dans le domaine β est suivie d'une trempe air. Le choix de la trempe air a résulté du fait que TIMET doit pouvoir ensuite réaliser des traitements thermiques sur des pièces plus massives pour l'usinage réalisé au LAMPA.

La Figure III-2 présente l'évolution de la taille de grains β mesurée pour différentes températures de mise en solution après 30 min et 60 min de maintien isotherme suivi d'une trempe air. Comme attendu, la taille des grains β croit continument avec l'augmentation de la température et du temps de maintien. La température et le temps de maintien retenus sont respectivement de 1050 °C et 60 min. La microstructure résultante de ce traitement de mise en solution a été observée au MO et MEB. La Figure III-3 présente celle observée au MO. La taille moyenne des grains β est de 670 µm et la dureté est de 290 HV1. La trempe air est suffisante pour figer la microstructure haute température car nous n'avons pas noté la présence de phase α. Si l'on se réfère à la littérature, de nombreux auteurs ont identifié la présence de fins précipités ω_{ath}[156,157] à l'échelle du MET.

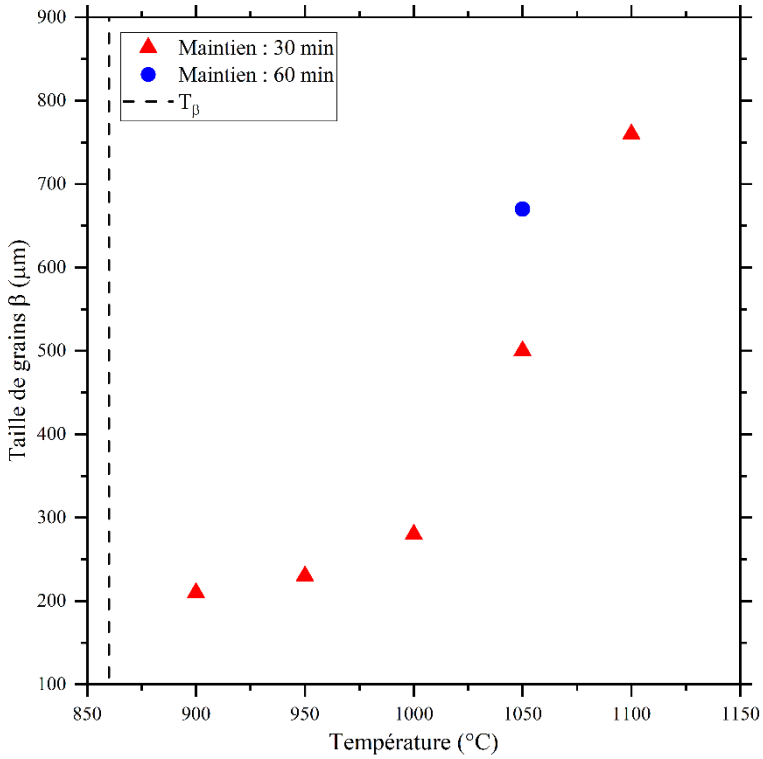


Figure III-2 Evolution de la taille de grains β en fonction de la température et du temps de maintien isotherme dans le domaine β suivi d'une trempe à l'air pour l'alliage Ti-5553.

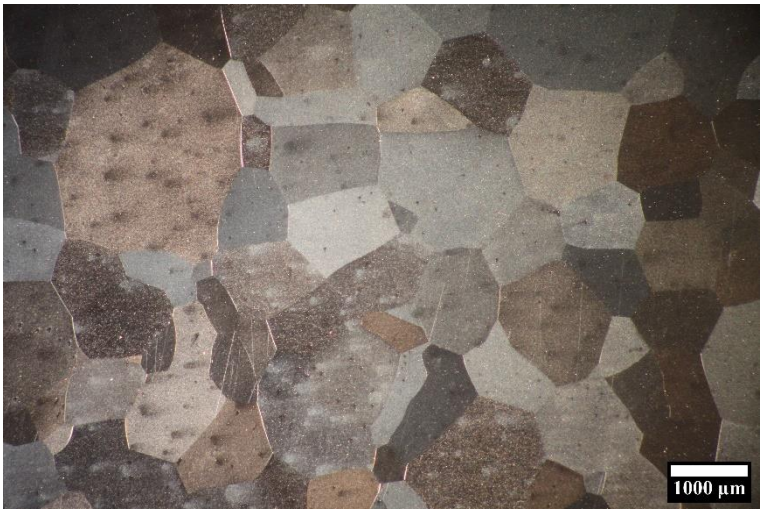


Figure III-3 Micrographie optique de la microstructure 100 % β après attaque chimique.

III.2.2.2. Microstructure 30% α_{GB+WGB}

Le chemin thermique pour l'obtention d'une microstructure constituée à 30 % de phase α sous la forme α_{GB} et α_{WGB} est schématisé sur la Figure III-4. Dans un premier temps, l'alliage est mis en solution en considérant les mêmes conditions que précédemment afin de conserver une taille moyenne de grains β comparable. Ensuite, une trempe à une température de 755 °C suivie d'un maintien isotherme de 20 h à cette température est appliquée, le refroidissement de 1050 °C à 755 °C se fait en passant rapidement les échantillons dans un deuxième four préchauffé. Le choix de cette température

s'appuie sur les fractions de phase α prédites à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température avec le logiciel ThermoCalc® et la base de données TCTI3 (Figure III-5). Ainsi, une fraction massique de 30 % de phase α est attendue à 755 °C. Au cours de ce maintien isotherme à 755 °C, après un temps d'incubation donné, nous nous attendons à former la phase α majoritairement aux joints de grains et sous la forme de colonies car le sous-refroidissement est faible, conduisant ainsi à un flux de germination faible. A l'issue du maintien isotherme de 20 h, nous supposons que l'équilibre thermodynamique est atteint. Nous avons volontairement imposé un long temps de maintien isotherme car le flux de germination est faible, ce qui nécessite des longueurs de diffusion importantes pour espérer atteindre une fraction de phase α proche de l'équilibre thermodynamique. Après le maintien isotherme de 20 h, l'alliage subit une trempe air pour éviter des transformations de phases au refroidissement et ainsi figer la microstructure haute température.

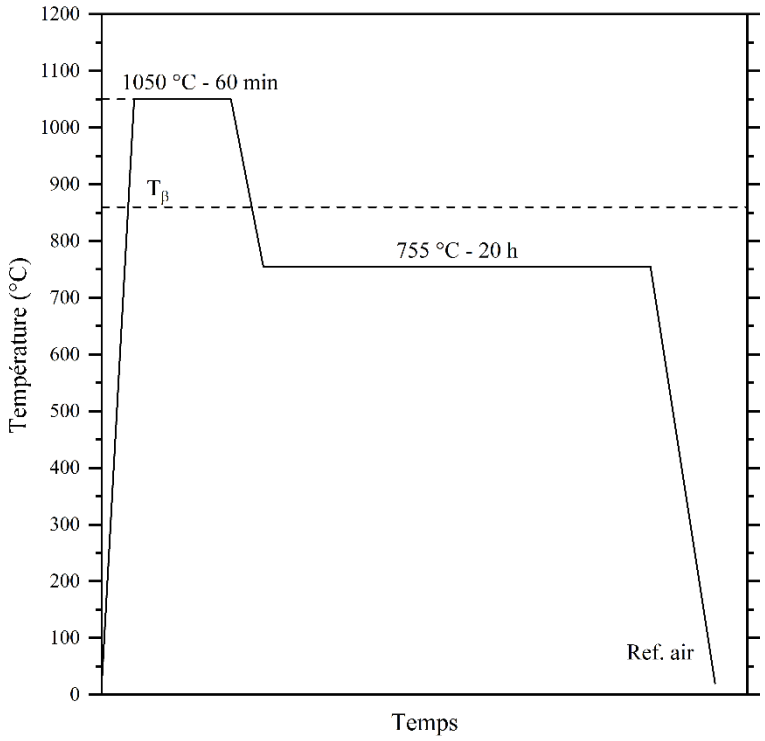


Figure III-4 Traitement thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure 30% α_{GB+WGB}.

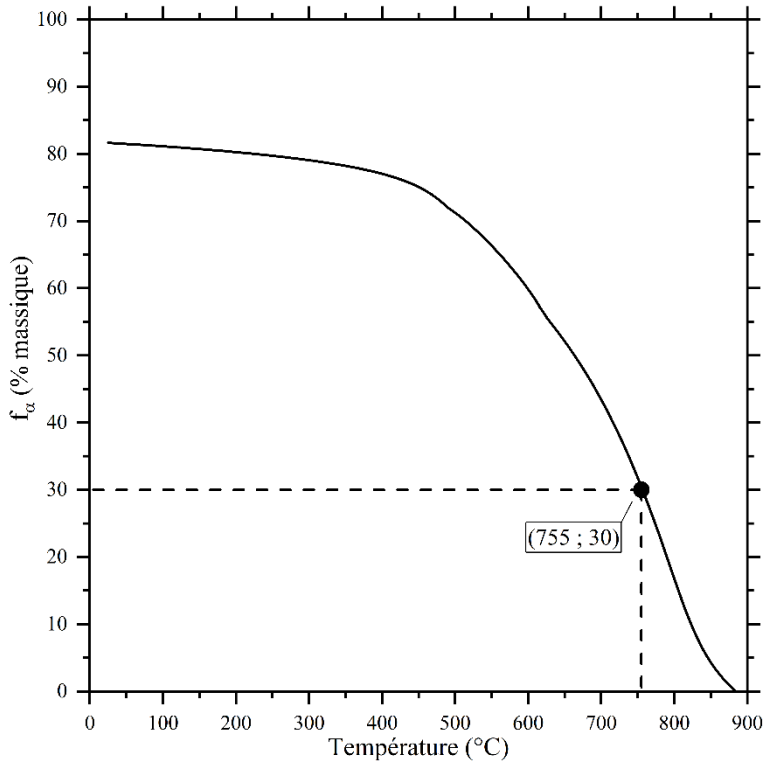


Figure III-5 Fraction massique de phase α prédite à l'équilibre thermodynamique en considérant la composition chimique de l'alliage Ti-5553 (Tableau III-1). Prédiction calculée avec le logiciel ThermoCalc® et la base de données TCTI3.

La Figure III-6 présente la microstructure résultante à l'issue du traitement thermique. Comme attendu, la microstructure est constituée essentiellement de liserés α_{GB} et de colonies α_{WGB} aux joints et sous-joints de grains β. Au centre des grains β, une faible quantité de lamelles de phase α intragranulaires grossières est également présente, malgré le choix d'un traitement thermique limitant leur germination. La fraction volumique totale de phase α a été mesurée par analyse d'images et vaut 33 %, ce qui est proche de la valeur prédite par les calculs thermodynamiques. L'épaisseur moyenne des lamelles α_{WGB} majoritaires est de 1,7 µm et leur longueur moyenne de 12,3 µm. La distance apparente entre deux interfaces dans la phase β vaut 3,8 µm en moyenne. La dureté de la microstructure 30% α_{GB+WGB} est de 325 HV1.

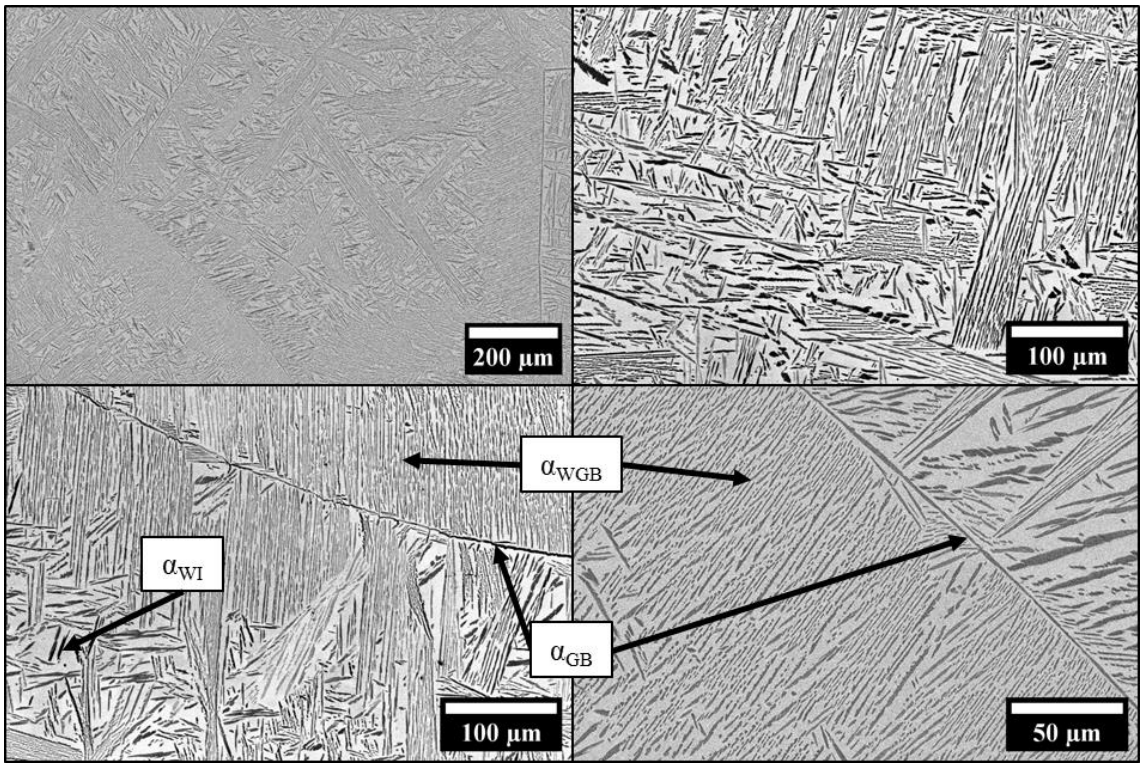


Figure III-6 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 30% α_{GB+WGB}.

III.2.2.3. Microstructure 30% α_{WI}

Afin d'obtenir une microstructure composée majoritairement de lamelles α intragranulaires à hauteur de 30 %, nous avons appliqué un traitement thermique permettant d'abaisser la barrière de germination. Sur la Figure III-7 est schématisé le chemin thermique imposé. A l'instar de la microstructure 30% α_{GB+WGB}, une mise en solution dans le domaine β est appliquée. En revanche, cette mise en solution est suivie d'une trempe air jusqu'à l'ambiante contrairement à la microstructure 30% α_{GB+WGB}. A l'issue de ce refroidissement, la microstructure est entièrement β-métastable. Ensuite, est appliqué un chauffage à une vitesse de 10 °C·min^{-1} jusqu'à 755 °C. Cette vitesse de chauffage est suffisamment lente pour précipiter de la phase α à des températures intermédiaires, ce qui a pour conséquence d'augmenter le flux de germination et d'induire une germination intragranulaire sur des sites comme les dislocations. Comme précédemment, la température de mise en solution de 755 °C a été choisie afin d'obtenir une fraction de phase α de 30 %, sur la base des calculs thermodynamiques présentés en Figure III-5. Le temps de maintien isotherme a été fixé à 5 h après avoir confirmé que la microstructure n'évolue plus au-delà de cette durée. Ce temps est cohérent avec le flux de germination attendu important, limitant ainsi les longueurs de diffusion nécessaires pour atteindre l'équilibre thermodynamique. A l'issue du maintien isotherme, une trempe air est de nouveau appliquée afin de figer la microstructure haute température. La Figure III-8 présente quelques micrographies de la microstructure à l'issue de ce traitement thermique, qui confirment les choix faits et assoient les

hypothèses sous-jacentes car nous obtenons une microstructure constituée majoritairement de phase α_{WI} enchevêtrée. Nous notons également la présence en faible proportion de fins liserés α_{GB} et de colonies α_{WGB}. La fraction de phase mesurée à l'issue du traitement thermique est de 34 % en volume, ce qui est en bon accord avec les prédictions des calculs thermodynamiques. L'épaisseur moyenne des précipités α_{WI} est de 0,3 µm et leur longueur moyenne de 1 µm. La distance apparente entre deux interfaces dans la phase β a, été mesurée à 1,1 µm. La dureté de cette microstructure 30% α_{WI} est de à 336 HV1.

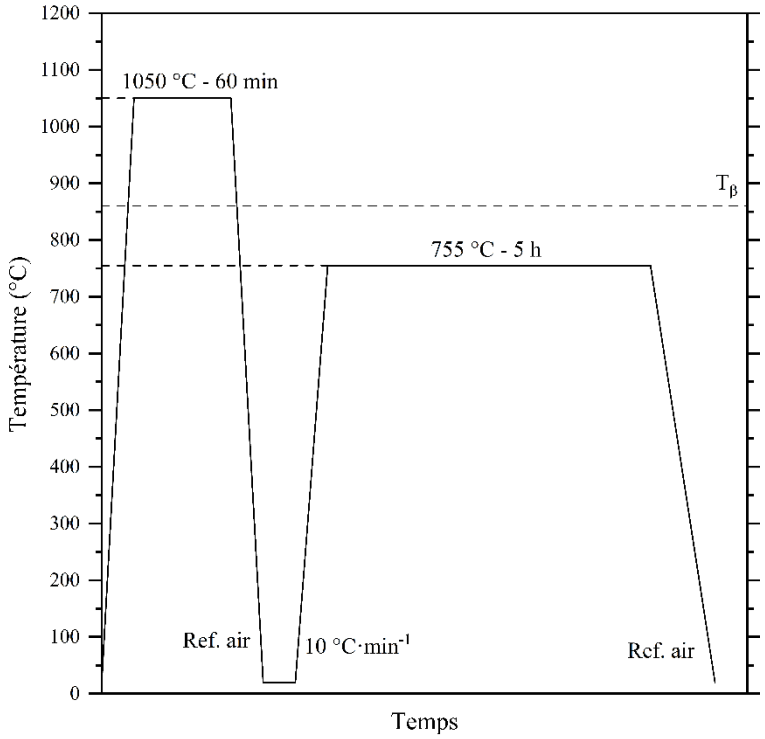


Figure III-7 Traitement thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure 30% α_{WI}.

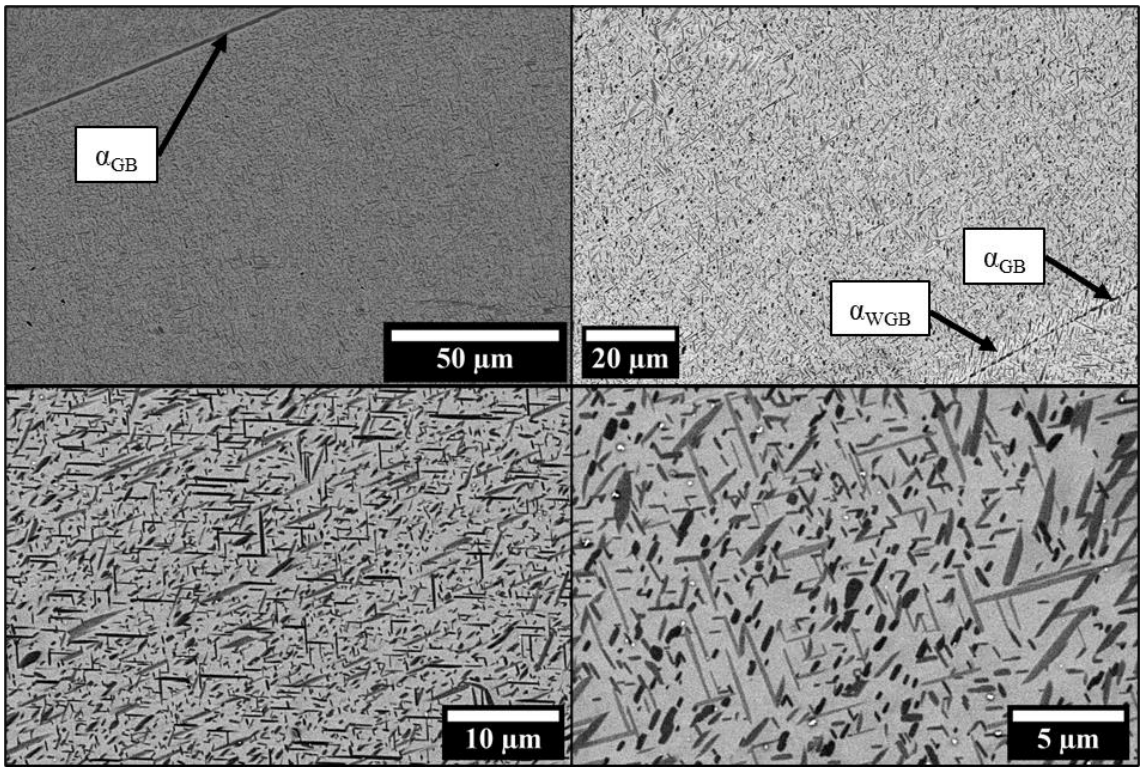


Figure III-8 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 30% α_{WI}.

III.2.2.4. Microstructure 55% α_{WI}

Le chemin thermique appliqué pour l'obtention d'une microstructure composée majoritairement de phase α_{WI} à hauteur de 55 % en volume s'appuie sur celui appliqué pour la microstructure 30 % $\alpha_{WI.}$ Il est présenté sur la Figure III-9. Ainsi, seule la vitesse de refroidissement finale diffère puisque nous avons appliqué un refroidissement four fermé contre une trempe air dans le cas de l'obtention de la microstructure 30% α_{WI}. En appliquant ce refroidissement lent, l'objectif visé est de faire croitre les lamelles α_{WI} existantes tout en limitant la germination de phase α_{WI} au refroidissement.

La microstructure obtenue est illustrée sur la Figure III-10. L'objectif visé est atteint car la microstructure 55% α_{WI} est comparable à celle 30% α_{WI}. Ainsi, elle est composée d'une matrice β et de phase α sous forme lamellaire à hauteur de 55 % en volume. La longueur moyenne des lamelles α est de 1,6 µm et leur épaisseur de 0,4 µm. Ces valeurs sont légèrement plus importantes que celles obtenues pour la microstructure 30% α_{WI}. La distance apparente entre deux interfaces dans la phase β est de 0,9 µm et la dureté à 375 HV1.

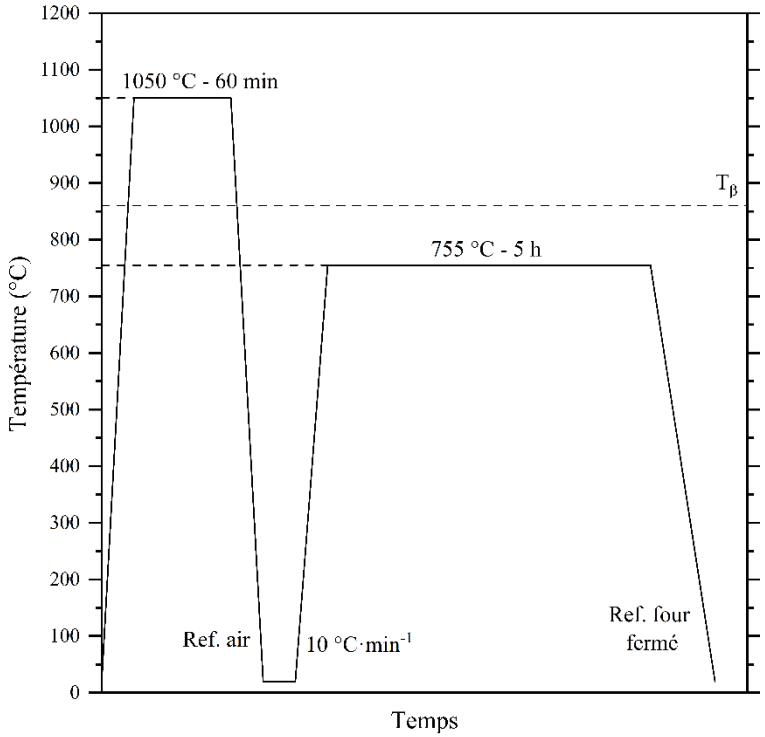


Figure III-9 Chemin thermique appliqué pour l'obtention d'une microstructure 55% α_{WI}.

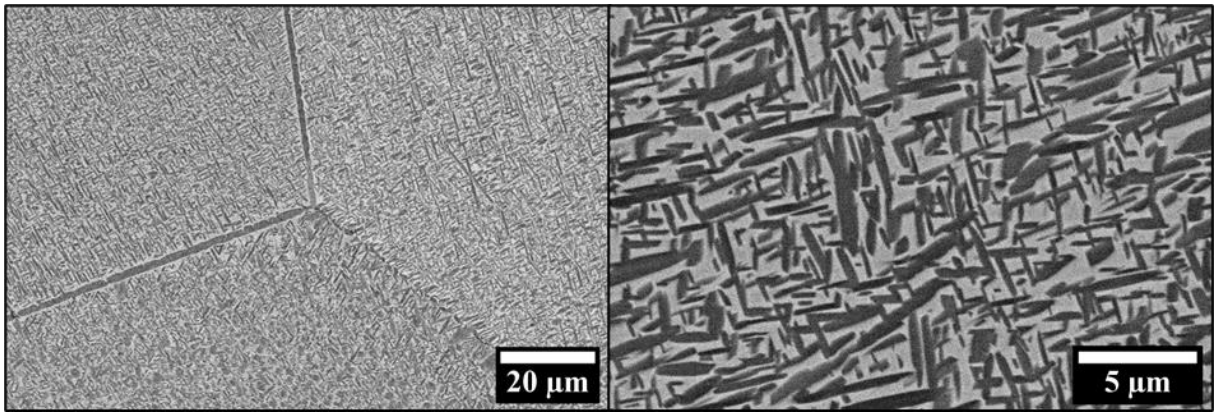


Figure III-10 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 55% α_{WI}.

III.2.2.5. Microstructure 30% α_{NOD}

Pour rappel, la phase α sous la forme nodulaire est obtenue par fragmentation des lamelles α sous l'effet d'une déformation plastique dans le domaine de transformation α+β suivie d'une mise en solution dans le même domaine de transformation[93,158]. De fait, pour obtenir une microstructure avec de la phase α nodulaire, nous nous sommes appuyés sur les nodules existants à l'état initial. Le chemin thermique appliqué est présenté sur la Figure III-11. Il est composé d'une mise en solution à 795 °C. Cette température de mise en solution permet de conserver partiellement les nodules α et de dissoudre entièrement les aiguilles α[101]. A cette température, la fraction volumique de phase α a été déterminé

par DRX haute énergie à 20 % ainsi que par un calcul d'équilibre thermodynamique via ThermoCalc®. Pour obtenir une fraction volumique de 30 % de phase α nodulaire, nous avons imposé un refroidissement très lent de 3,3 °C·h^{-1} entre 795 °C et 755 °C afin de faire croitre les nodules existants à 795 °C et limiter la germination de phase α qui conduirait à une morphologie lamellaire. La fraction attendue de phase α à 755 °C et à l'équilibre thermodynamique est de 30 %, ce qui explique le choix de cette température. En deçà de cette température, nous avons appliqué une trempe air pour figer la microstructure attendue à 755°C.

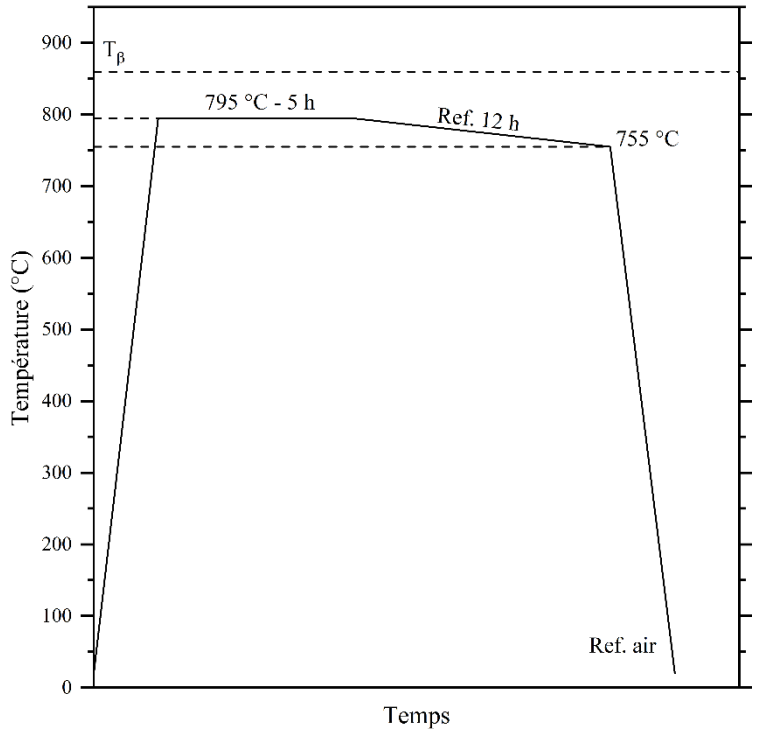


Figure III-11 Traitement thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure 30% α_{NOD}.

La microstructure résultante est constituée d'une matrice β et de 30 % de phase α sous forme nodulaire (Figure III-12). Le diamètre équivalent moyen des nodules est de 2,8 µm avec un facteur de forme de 0,7. Leur répartition spatiale est homogène et aucune présence de phase α sous forme significativement lamellaire n'a été détectée. La distance apparente entre deux interfaces dans la phase β est de 5 µm. Par ailleurs, du fait d'une mise en solution dans le domaine α + β contre une mise en solution dans le domaine β pour les autres microstructures, la taille des grains β est attendue plus petite et de forme allongée en raison d'une température trop basse pour activer le phénomène de recristallisation. La mesure de la dureté de cette microstructure conduit à la valeur de 299 HV1.

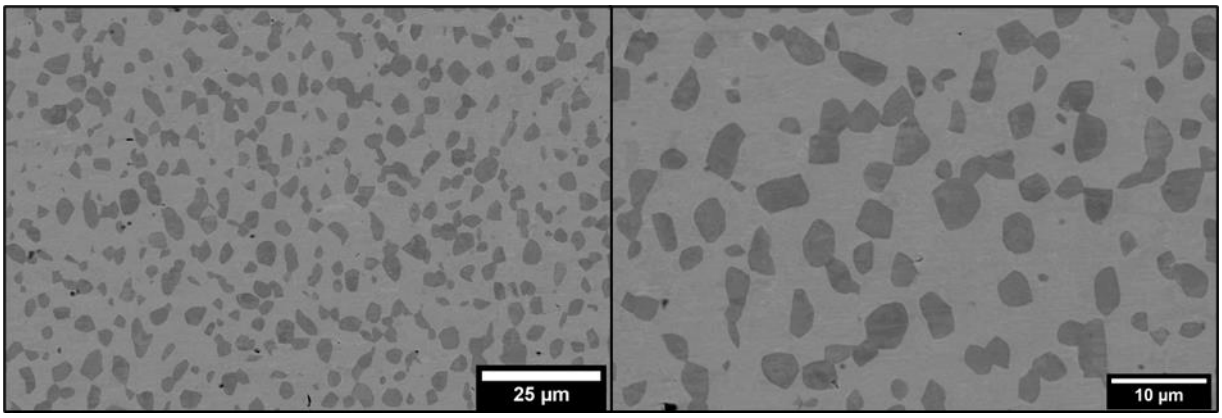


Figure III-12 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 30% α_{NOD}.

III.2.2.6. Microstructure 55% α_S

La microstructure visée 55% α_S (α secondaire) consiste en une matrice β et de fines lamelles α secondaires. Le traitement thermique, schématisé sur la Figure III-13 consiste en une mise en solution dans le domaine β suivie d'une trempe air afin d'obtenir une microstructure 100 % β métastable. Un revenu à 620 °C pendant 8 h avec enfournement dans le four chaud est ensuite effectué avec pour objectif de faire précipiter la phase α en intragranulaire sous la forme de fines aiguilles dans la phase β. Le degré de métastabilité de la phase β combiné à une faible diffusivité des éléments solutés à 620°C devrait conduire à cet état de précipitation. En effet, si l'on se réfère à la littérature, il a été montré que la séquences de précipitation de la phase α est tributaire de la vitesse de chauffage lors du revenu et de l'état initial avant revenu[37,96,103,159]. A faible vitesse de chauffage, la précipitation de la phase α est généralement assistée par la présence de la phase nanométrique ω_{ath} alors que pour des vitesses de chauffage élevée, la phase α précipite sur des défauts cristallins dans la phase β entrainant des précipités α plus grossiers que dans le cas d'un chauffage lent. Dans le cas de l'alliage Ti-5553, Settefrati *et al.* ont montré que pour des vitesses de chauffage supérieures à 1 °C·s^{-1}, la germination de la phase α au revenu se produit sans précurseur de phase ω[58]. Dans notre cas, l'enfournement à chaud garantit un chauffage rapide, il est donc vraisemblable que la phase ω n'agisse pas comme précurseur dans la transformation β→α. Enfin, il est à noter que les conditions du revenu ont été dictées suite à des discussions avec M. Yvon Millet de TIMET Savoie dans l'objectif de se rapprocher des conditions usuellement pratiquées dans l'industrie.

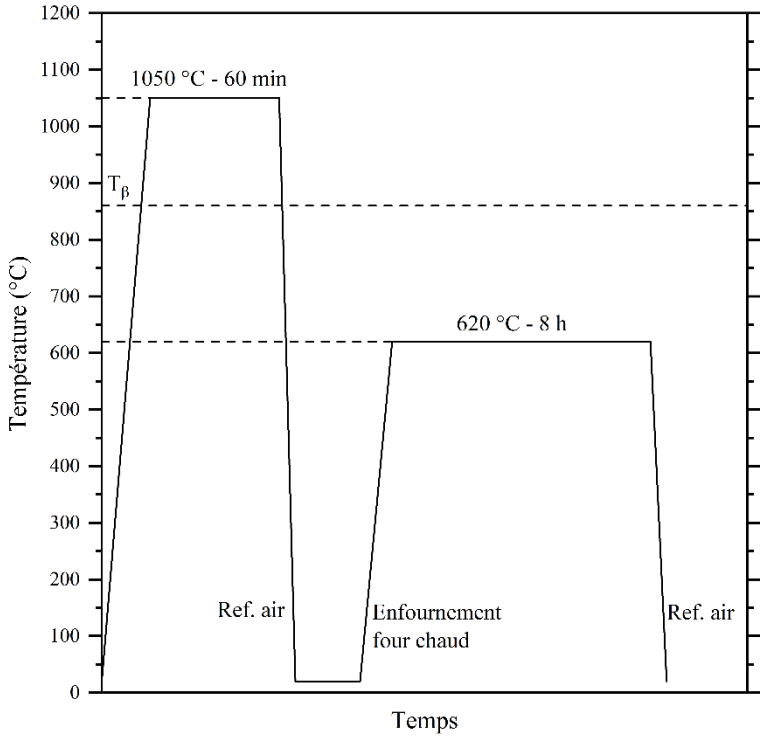


Figure III-13 Chemin thermique pour l'obtention de la microstructure 55 % α_S.

La Figure III-14 illustre la microstructure 55% α_S, constituée de fins précipités de phase α intragranulaires dans la matrice de phase β. Quelques liserés α_{GB} très fins sont également présents mais restent nettement minoritaires. De rares colonies de précipités α_{WI} de plus grandes tailles que les précipités α_S peuvent être également observée mais celles-ci sont également très minoritaires. La dureté de la microstructure 55% α_S est de 432 HV1, la longueur et l'épaisseur moyenne des aiguilles α ont été mesurées respectivement à 0,3 µm et 0,1 µm. Et enfin, La distance apparente entre deux interfaces dans la phase β vaut 0,1 µm.

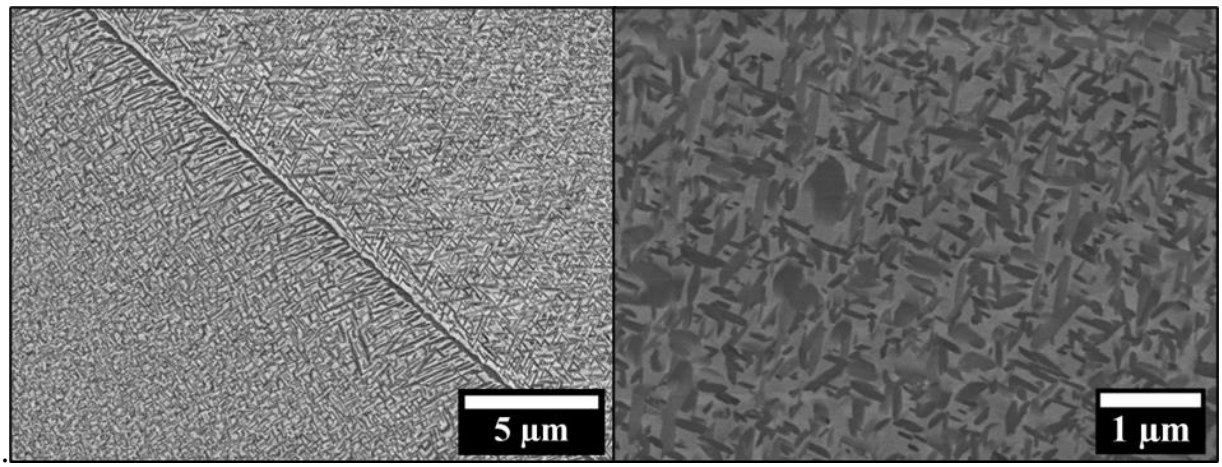


Figure III-14 Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la microstructure 55% α_S.

III.2.2.7. Microstructure α_S + α_{NOD}

La microstructure $\alpha_S+\alpha_{NOD}$ a été sélectionnée avec pour objectif d'obtenir une microstructure simplifiée proche de celle d'usages appliqués dans l'industrie. Le chemin thermique pour son obtention est indiqué sur la Figure III-15. Il s'agit d'une mise en solution à 830 °C pendant 2 h suivie d'une trempe à l'air. A l'issue de celle-ci, la morphologie de la phase α est nodulaire si l'on considère que les lamelles α se dissolvent plus rapidement au chauffage et à hauteur de 8 % massique en référence aux prédictions à l'équilibre thermodynamique. Ensuite, un revenu de 8 h à 620 °C est appliqué afin de précipiter les aguilles α_s en intragranulaire.

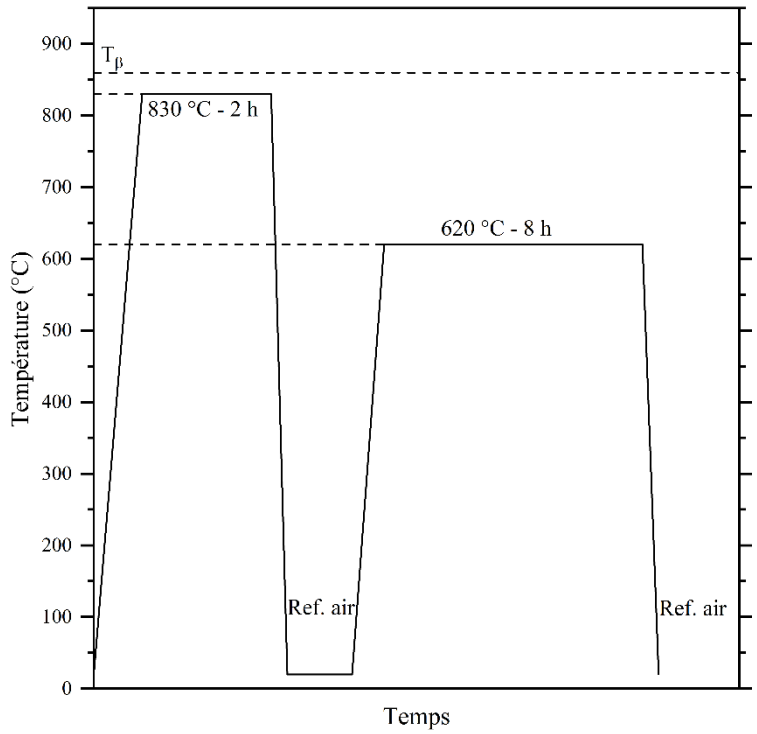


Figure III-15 Chemin thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure $\alpha_S+\alpha_{NOD}$.

La microstructure obtenu (Figure III-16) est bimodale avec une matrice β contenant à la fois des nodules et des aiguilles α. Les nodules α, représentant 12 % du volume, ont un diamètre équivalent moyen de 1,8 µm pour un facteur de forme de 0,7. Les aiguilles α_S représentent 44 % du volume, mesurent en moyenne 0,5 µm en longueur et 0,1 µm en épaisseur. La longueur des aiguilles α est supérieure à celle de la microstructure 55% α_s malgré un traitement de revenu identique. Ceci peut s'expliquer par la présence de nodules α avant le revenu qui réduit le degré de métastabilité de la phase β comparativement à une microstructure 100% β métastable. La plus faible sursaturation de la phase β réduit le flux de germination, conduisant ainsi à une plus faible densité de précipités de longueur plus importante. La dureté de la microstructure est de 402 HV1.

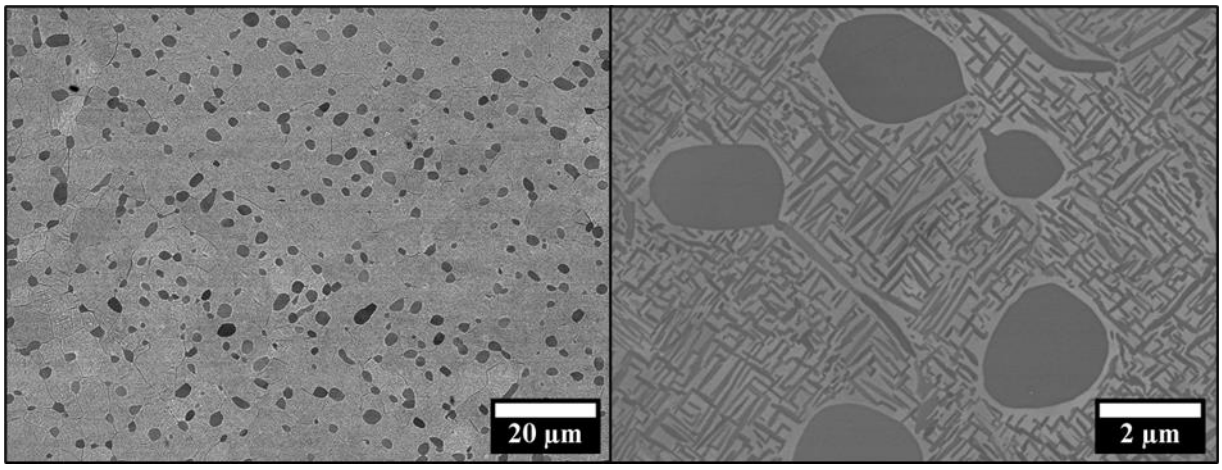


Figure III-16 Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la microstructure $\alpha_S+\alpha_{NOD}$.

III.2.3. Récapitulatif des caractéristiques des microstructures modèles

Le Tableau III-3 recense les tailles caractéristiques des précipités α, leur fraction volumique respective ainsi que la distance apparente entre deux interfaces dans la phase β pour chaque microstructure modèle. La dureté de chacune d'entre elles est reportée sur la Figure III-17.

Microstructures monomodales	**Morphologie α principale**	**Longueur moyenne α**	**Epaisseur moyenne α**	**f_α totale (%vol.)**	**Distance phase β**
100% β	n/a	n/a	n/a	0 %	670 µm
30% α_{GB+WGB}	α_{GB} & α_{WGB}	12,3 µm (α_{WGB})	1,7 µm (α_{WGB})	33 %	3,8 µm
30% α_{NOD}	α_{NOD}	d.e.m* = 2,8 µm		30 %	5 µm
30% α_{WI}	α_{WI}	1 µm	0,3 µm	34 %	1,1 µm
55% α_{WI}	α_{WI}	1,6 µm	0,4 µm	55 %	0,9 µm
55% α_S	α_S	0,3 µm	0,1 µm	55 %	0,1 µm
Microstructures bimodales	**Morphologies de phase α**	**Long./ep. lamelles α**	**d.e.m* nodules α**	**f_α totale (%vol.)**	**f_α nodules (%vol.)**
Brute de réception	α_{NOD}, α_{WI}, α_S	0,7 × 0,2 µm²	2,7 µm	55 %	21 %
$\alpha_S+\alpha_{NOD}$	α_S & α_{NOD}	0,5 × 0,1 µm²	1,8 µm	56 %	12 %

Tableau III-3 Récapitulatif des morphologies de phase α, de la taille moyenne des précipités, de la fraction volumique de phase α et la distance apparente entre deux interfaces dans la phase β mesurés pour les huit microstructures modèles. *diamètre équivalent moyen.

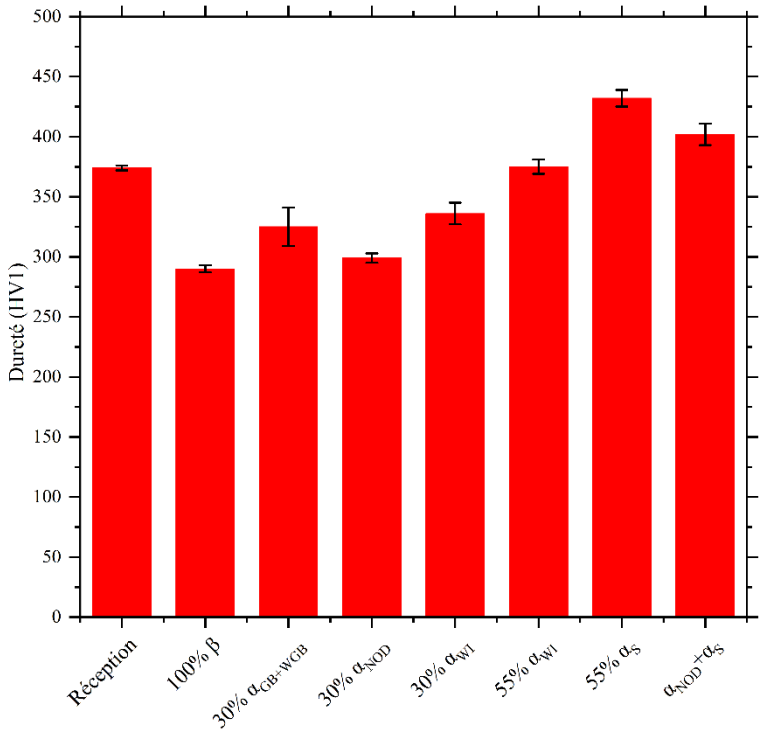


Figure III-17 Microdureté des microstructures modèles. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur les 25 indents mesurés.

III.3. Efforts d'usinage lors de la coupe des microstructures modèles

III.3.1. Dispositif expérimental de coupe orthogonale

Les expériences de coupe orthogonale des différentes microstructures modèles ont été réalisées par le laboratoire LAMPA à l'aide d'un banc de rabotage développé par leurs soins. Le banc d'usinage est constitué d'un porte échantillon mobile et d'un outil de coupe fixe. Le schéma en Figure III-18 présente la géométrie du système outil de coupe/échantillon, ainsi que les différentes grandeurs mesurées. Les échantillons de Ti-5553 ont une dimension de 66×40×3 mm^3 et l'outil utilisé est un outil WC-Co à 13 % massique de liant cobalt non revêtu fournis par Seco Tools AB dans le cadre du projet ANR. L'angle de dépouille a été fixé à 7° et l'angle de coupe à 0°. Afin de s'affranchir au mieux de l'usure de l'outil, un outil neuf a été utilisé après chaque expérience. La vitesse de coupe a été fixée à 100 $mm \cdot s^{-1}$. Un système de vis micrométrique permet de régler la profondeur de coupe fixée à 250 µm. Afin de mesurer les efforts en pointe d'outil (effort de coupe (F_C) et effort normal (F_N)), l'outil est monté sur un dynamomètre Kistler 9257B permettant une fréquence d'acquisition de 30 000 Hz. Par souci de comparaison entre les différentes expériences, les efforts ont été normalisés selon l'Equation III-1 :

$$F_{norm} = F_{mesurée} \cdot \frac{250}{f} \cdot \frac{3}{l_c} \qquad \text{III-1}$$

F_{norm} et $F_{mesurée}$ correspondent respectivement aux forces normalisées et mesurées expérimentalement, f est la profondeur de coupe (250 µm) et l_c est la largeur de coupe égale à l'épaisseur de l'échantillon (3 mm). Les efforts de coupe et normaux exprimés dans cette partie seront systématiquement normalisés et seront notés respectivement F_C et F_N. Enfin, les moyennes des efforts de coupe et normaux présentées par la suite excluent les 10 premiers et les 10 derniers millimètres de coupe pour minimiser l'influence des effets de bord. De fait, la longueur considérée pour le calcul de la moyenne est de 45 mm.

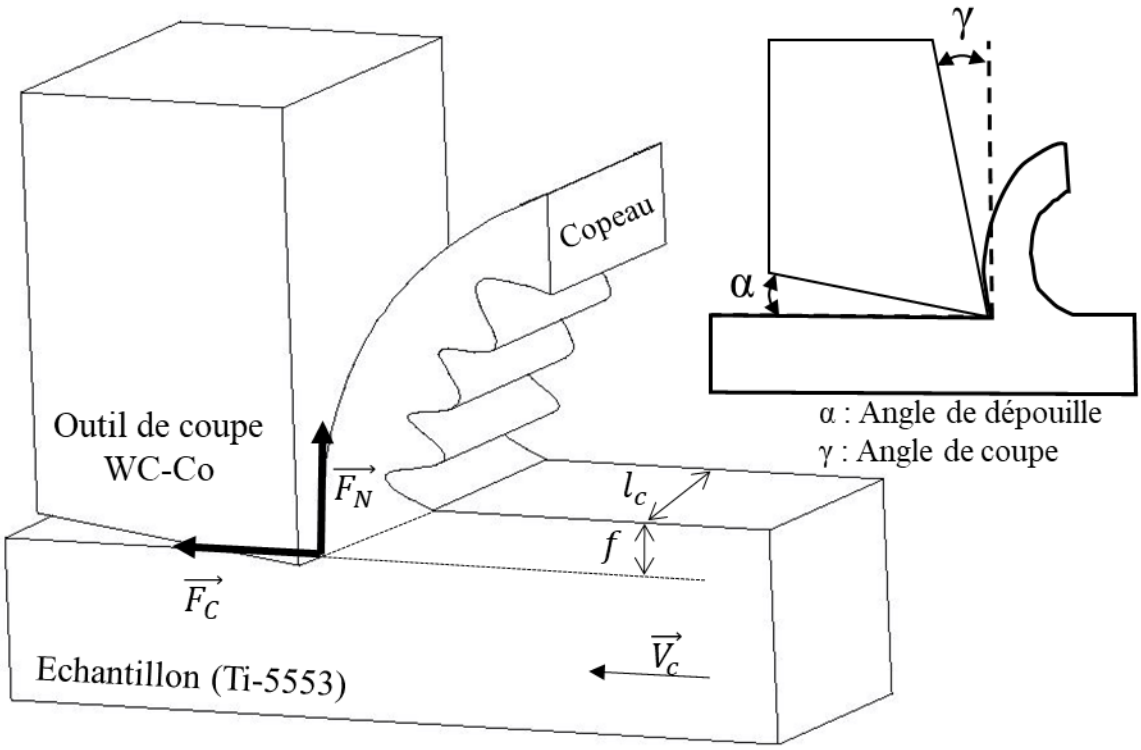


Figure III-18 Schéma du système outil de coupe/échantillon en coupe orthogonale utilisé par le laboratoire LAMPA pour mesurer les efforts en coupe orthogonale des microstructures modèles. F_C & F_N : efforts de coupe et efforts normaux ; l_c épaisseur de l'échantillon ; f : profondeur de coupe ; V_C : vitesse de coupe. Schéma adapté d'après A. Pouliquen[155].

III.3.2. Efforts engendrés lors de l'usinage

Avant de discuter en détail du lien entre les paramètres microstructuraux et les caractéristiques des efforts d'usinage mesurés par Antoine Pouliquen dans le cadre de sa thèse, nous commenceront par une synthèse des résultats qu'il a obtenus sur les essais pour introduire cette discussion.

La Figure III-19 présente les efforts de coupe (F_C) et normaux (F_N) moyens mesurés au LAMPA pour chaque microstructure modèle. Nous pouvons constater que l'effort de coupe est systématiquement plus important que l'effort normal quelle que soit la microstructure considérée. Nous notons toutefois, dans le cas de la microstructure 100% β, que les efforts normaux sont significativement supérieurs à ceux de toutes les autres microstructures modèles et que l'écart entre les deux efforts est réduit.

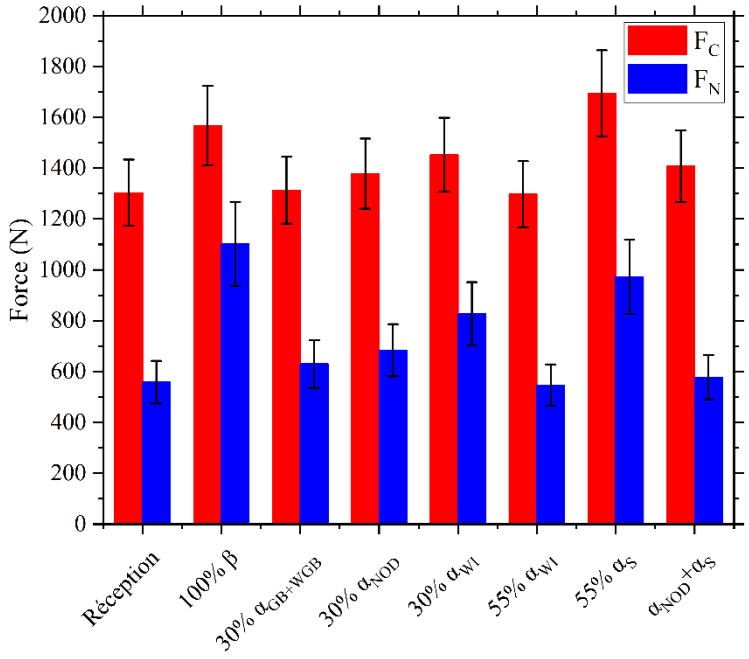


Figure III-19 Efforts de coupe (F_C) et efforts normaux (F_N) moyens générés pour l'état brut de réception et chaque microstructure modèle. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type des mesures. Données obtenues par A. Pouliquen[155].

Les fluctuations temporelles des efforts de coupe enregistrées lors de l'usinage ont été analysés dans le domaine fréquentiel en considérant une transformation de Fourier rapide. Cette transformation permet d'accéder à la densité d'énergie du signal pour une fréquence propre donnée. En utilisant une fonction de distribution cumulée des données de la transformation de Fourier, la fréquence propre correspondant à une densité d'énergie spectrale cumulée de 90 % (f_{90}) a été extraite. Une valeur élevée de la fréquence caractéristique f_{90} est représentative d'une fréquence de variation des efforts de coupe élevée et inversement dans le cas d'une valeur de f_{90} faible. La Figure III-20 présente les valeurs des fréquences caractéristiques f_{90} mesurées pour chaque microstructure modèle.

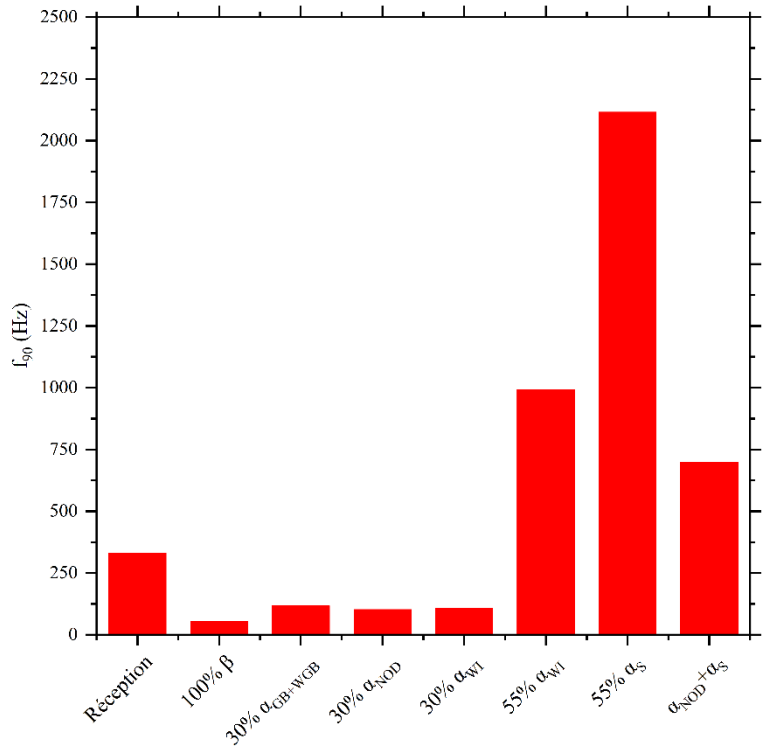


Figure III-20 Valeurs de la fréquence caractéristique f_{90} des efforts de coupe F_C lors de l'usinage en coupe orthogonale pour chaque microstructure modèle. Données obtenues par A. Pouliquen[155].

La fréquence caractéristique f_{90} des microstructures 100% β, 30% α_{GB+WGB}, 30% α_{NOD} & 30% α_{WI} sont les plus faibles de toutes celles mesurées sur les microstructures modèles avec une valeur inférieure à 100 Hz. A l'inverse, la microstructure 55% α_S a une fréquence caractéristique très élevée de 2115 Hz, laquelle est deux fois plus élevée que la fréquence caractéristique des microstructures 55% α_{WI} et α_S+α_{NOD} dont les valeurs respectives sont de 991 Hz et 697 Hz.

III.4. Discussion : Relations entre microdureté, caractéristiques microstructurales et efforts d'usinage

La microdureté des microstructures modèles varie grandement, avec des valeurs plus importantes pour les microstructures ayant une fraction de phase α élevée et des précipités α de petite taille et en grand nombre. En comparant les microstructures 100% β, 30% α_{WI} et 55% α_{WI}, on constate que la microdureté augmente avec la fraction de phase α dans le cas d'une morphologie de précipités α identique. L'effet de la taille des lamelles α peut être vu en comparant les microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S, cette dernière ayant les plus fines lamelles α et également la microdureté la plus élevée. De plus, pour déterminer l'impact de la morphologie de la phase α sur la microdureté, nous pouvons également comparer les trois microstructures que sont 30% α_{GB+WGB}, 30% α_{WI} et 30% α_{NOD}. Ainsi, la microstructure α_{WI} possède la dureté la plus élevée suivie de la microstructure 30% α_{GB+WGB} et 30% α_{NOD}. Ces résultats ne sont pas surprenants et des résultats similaires ont déjà été relevés par d'autres

auteurs[160,161]. Au travers de ces comparaisons, nous avons mis l'accent sur le rôle de la fraction de chacune des deux phases sans pour autant déconvoluer ni l'effet de leur composition chimique et ni le rôle de la densité de précipités α, et donc des distances moyennes entre interfaces α/β. Bien évidemment, il serait réducteur de négliger la contribution de l'anisotropie élastique, de la sélection de variants, de la présence de PFZ (Precipitate Free Zone) autour des précipités α ou encore de la taille des domaines β. Pour autant, dans ce travail, nous montrons clairement que l'augmentation de la densité de précipités α à composition chimique équivalente dans les phases α et β conduit à une augmentation de la microdureté. Par ailleurs, le lien entre fraction de phase α et microdureté existe mais sa contribution ne peut être établie sans considérer le changement de composition chimique de la phase β et la densité d'interfaces α/β. D'ailleurs, dans le cas de la comparaison 30% α_{WI} et 55% α_{WI} où le nombre d'interfaces α/β reste relativement similaire, l'augmentation de la microdureté est limitée, ce qui suggère que le rôle dans la valeur de la dureté des fractions de phase est moindre que celui du nombre d'interfaces α/β. C'est bien la taille des grains qui semble le paramètre d'ordre un pour la mobilité des dislocations donc la dureté.

En s'intéressant à la valeur des efforts de coupe (F_C) et de la dureté en fonction de la fraction volumique de phase α comme illustré sur la Figure III-21, on constate que la microdureté et la fraction de phase α évoluent dans le même sens. A l'inverse, une augmentation de la fraction de phase α dans le cas de nos microstructures modèles semble entrainer des efforts de coupe décroissants à l'exception de la microstructure 55 % α_S.

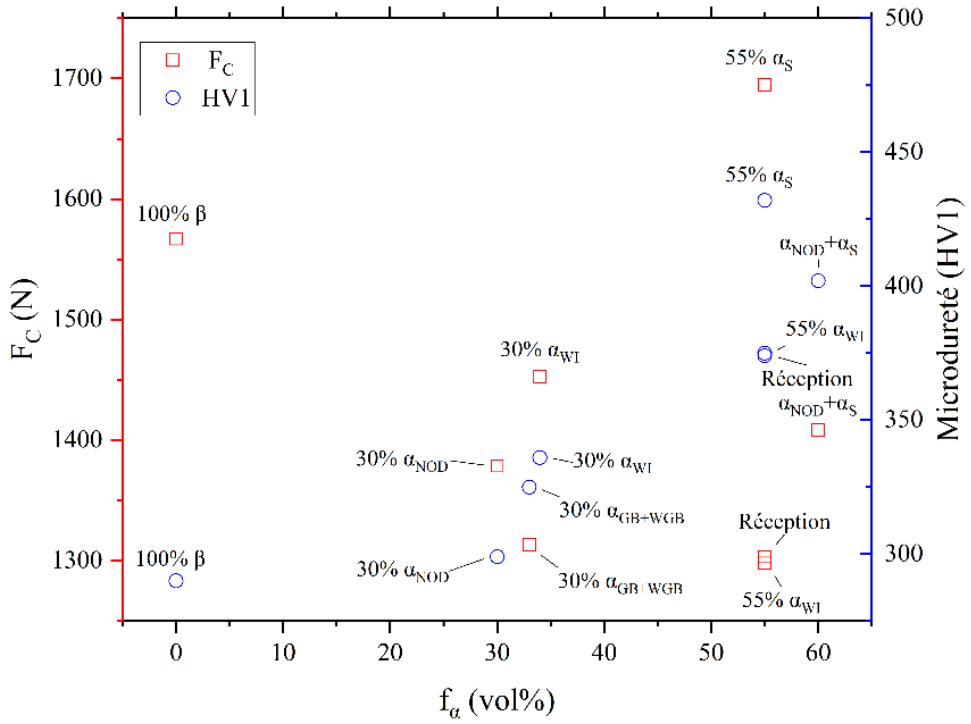


Figure III-21 Efforts de coupe (F_C) et microdureté en fonction de la fraction volumique de phase α des microstructures modèles.

Ces résultats sont contre-intuitifs car on pourrait attendre une augmentation des efforts de coupe avec la microdureté et donc avec la densité d'interfaces α/β.

En complément des caractéristiques mécaniques du matériau usiné, représentées ici par la microdureté, le coefficient de frottement a un impact important sur les efforts en pointe d'outil. Le rapport de l'effort normal sur l'effort de coupe F_N/F_C est représentatif des frottements entre l'outil et le matériau usiné. La Figure III-22 montre le rapport F_N/F_C en fonction de la fraction de phase α. A l'exception de la microstructure 55 % α_s, ce rapport suit une tendance décroissante avec la fraction de phase α et, par conséquent, avec l'augmentation de la microdureté. Ainsi, une faible microdureté tend à conduire à des frottements importants entre l'outil et le matériau usiné. Il existe donc une compétition entre la microdureté du matériau usiné et le niveau de frottements engendré lors de l'usinage, les deux paramètres entrainant une mauvaise usinabilité représentée ici par de fortes valeurs d'efforts en pointe d'outil.

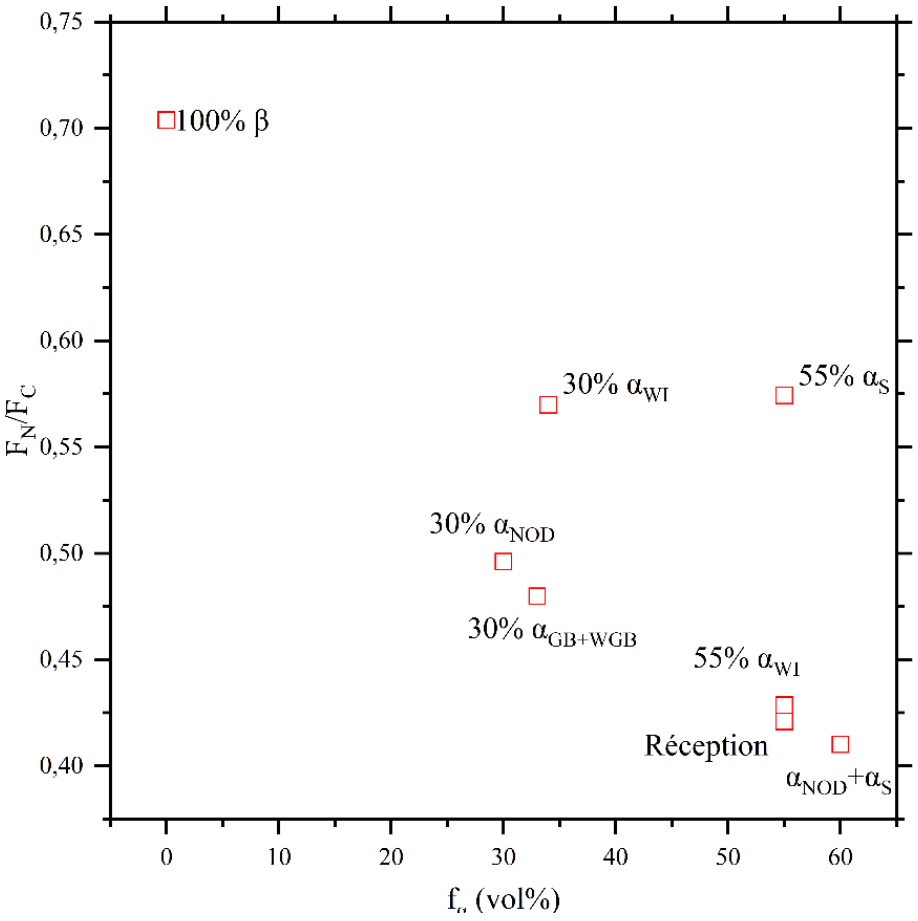


Figure III-22 Rapport des efforts normaux et des efforts de coupe F_N/F_C en fonction de la fraction de phase α des microstructures modèles et de l'état brut de réception.

L'analyse de la morphologie des copeaux formés lors de la coupe orthogonale du matériau peut apporter des éléments de compréhension. Ainsi, la Figure III-23 présente une micrographie optique en coupe de deux copeaux issus de la coupe orthogonale des microstructures 100% β et 55% α_S. Les deux copeaux représentatifs des 8 microstructures sont festonnés. Le copeau 100% β est le plus épais et le 55% α_S le plus fin. De plus le copeau de la microstructure 55% α_S a un nombre de festons par unité de longueur nettement supérieur à celui de la microstructure 100% β. En outre, ce dernier a une hauteur moyenne des festons plus importante attestant d'une meilleure ductilité de la microstructure 100% β. Le volume moyen déformé entre 2 festons du copeau 100% β est donc plus important que sur tous les autres copeaux. Ce phénomène a été décrit par Joshi *et al.*[162]. Dans leur étude, les auteurs montrent que l'intensité et la longueur des bandes de glissement persistantes, responsables de la morphologie en festons, est plus importante pour des microstructures dont la fraction de phase β est plus importante. La limite d'élasticité plus basse de la phase β[163] induit une plasticité plus facile. Quand la fraction de phase α augmente, la déformation du matériau serait moins facile, la ductilité moindre, la rupture plus rapide, ce qui entrainerait une formation de copeaux de faible épaisseur

moyenne avec un grand nombre de festons de faible hauteur. D'autre part, le mouvement des dislocations est limité par la taille limitée des domaines entre les interfaces.

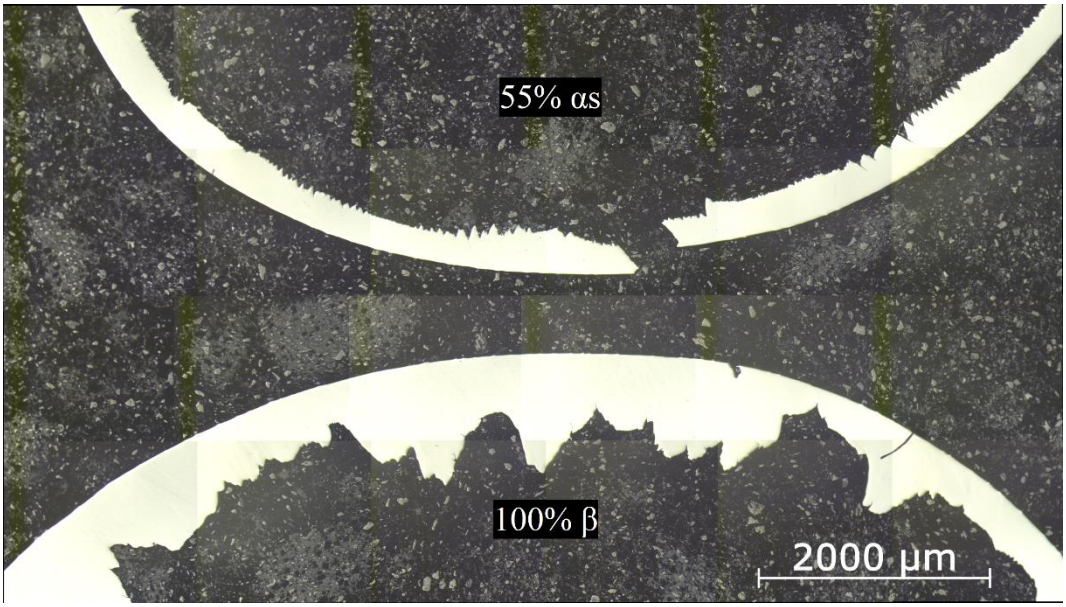


Figure III-23 Micrographie optique de copeaux issus de l'usinage en coupe orthogonale des microstructures 55% α_S et 100% β.

Un lien peut être établi entre l'amplitude de variation des efforts d'usinage au cours de la coupe et la morphologie du copeau formé. Un copeau présentant des festons de hauteur importante comme celui de la microstructure 100% β peut être corrélé avec une variation importante des efforts d'usinage et, à l'inverse, un copeau présentant de nombreux festons de faible hauteur peut être corrélé avec des variations d'efforts d'usinage plus modérées mais plus rapide. La grandeur permettant de rendre compte des amplitudes de variation est l'écart-type des efforts de coupe (σ_F) que nous avons normalisé par la valeur moyenne des efforts de coupe. La Figure III-24 présente la valeur du rapport σ_F/F_C en fonction de la microdureté de chaque microstructure modèle et de l'état brut de réception.

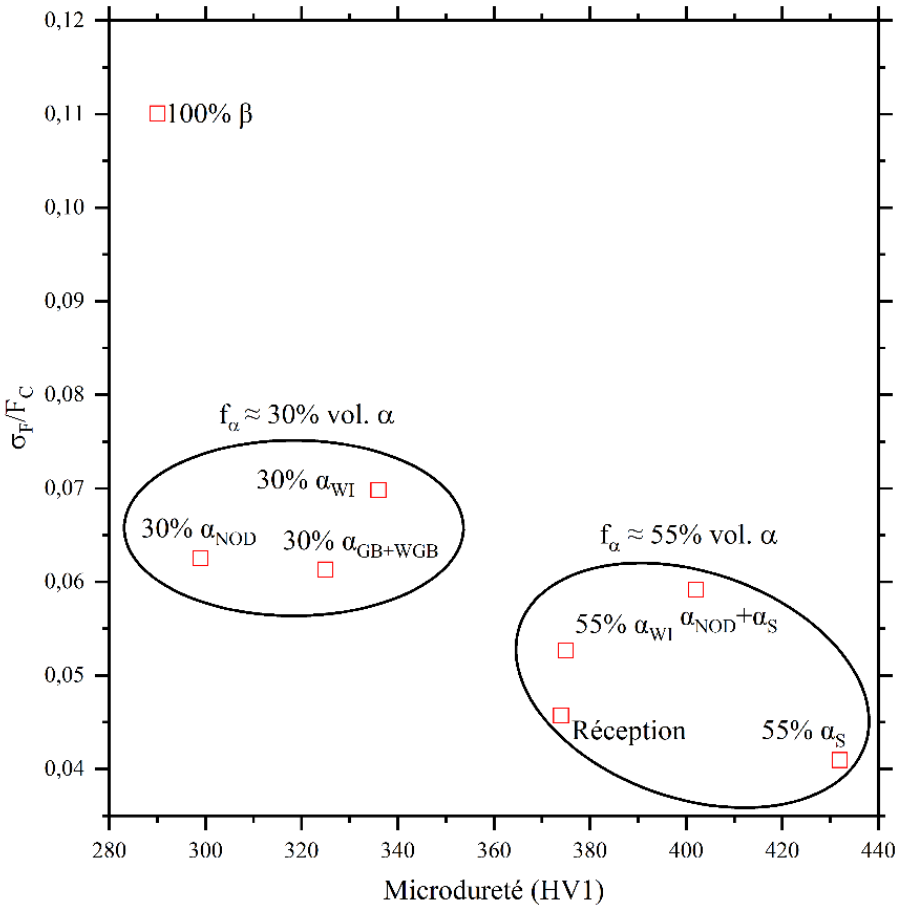


Figure III-24 Variation relative de l'effort de coupe σ_F/F_C en fonction de la microdureté de chaque microstructure modèle et de l'état brut de réception.

Le rapport σ_F/F_C est le plus élevé pour la microstructure 100% β et est le plus faible pour la microstructure 55% α_S. Il est possible de regrouper les microstructures modèles en fonction de leur fraction de phase α. Ainsi, les microstructures ayant la fraction de phase α la plus élevée sont celles dont la variation relative de l'effort de coupe est la plus faible. Ce constat conforte l'hypothèse d'un lien entre la morphologie du copeau et l'amplitude de variation des efforts de coupe.

Pour les microstructures biphasées α+β, une analyse peut être faite en fonction de la taille des domaines dans lesquels se développe la plasticité. Nous avons retenu la distance apparente entre deux interfaces dans le domaine β (cf. Chapitre II.3.3.4) comme représentative de la distance que peut parcourir une dislocation dans β. Nous pouvons alors la comparer dans les cinq microstructures sur la Figure III-25. La microstructure 100% β dont la distance entre deux interfaces est celle des grains β présente la variation relative de l'effort de coupe la plus élevée de toutes les microstructures modèles. Dans le cas des microstructures contenant 55 % de phase α, une diminution de la taille des domaines β apparents conduit à une réduction de la variation des efforts de coupe. A l'inverse, cette tendance n'est pas respectée pour les microstructures avec 30 % de phase α. Ainsi, les valeurs de

σ_F/F_C tendent à diminuer légèrement avec l'augmentation importante de la taille des domaines β apparents entre les microstructures 30% α_{WI}, 30% α_{GB+WGB} et 30% α_{NOD}. Cependant, contrairement aux microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S, les morphologies et les tailles des précipités α varient très significativement entre les microstructures avec 30 % de phase α. Ces deux grandeurs microstructurales ont vraisemblablement aussi un impact important sur la variation des efforts de coupe également sans qu'il soit possible d'identifier leur contribution respective dans ce travail.

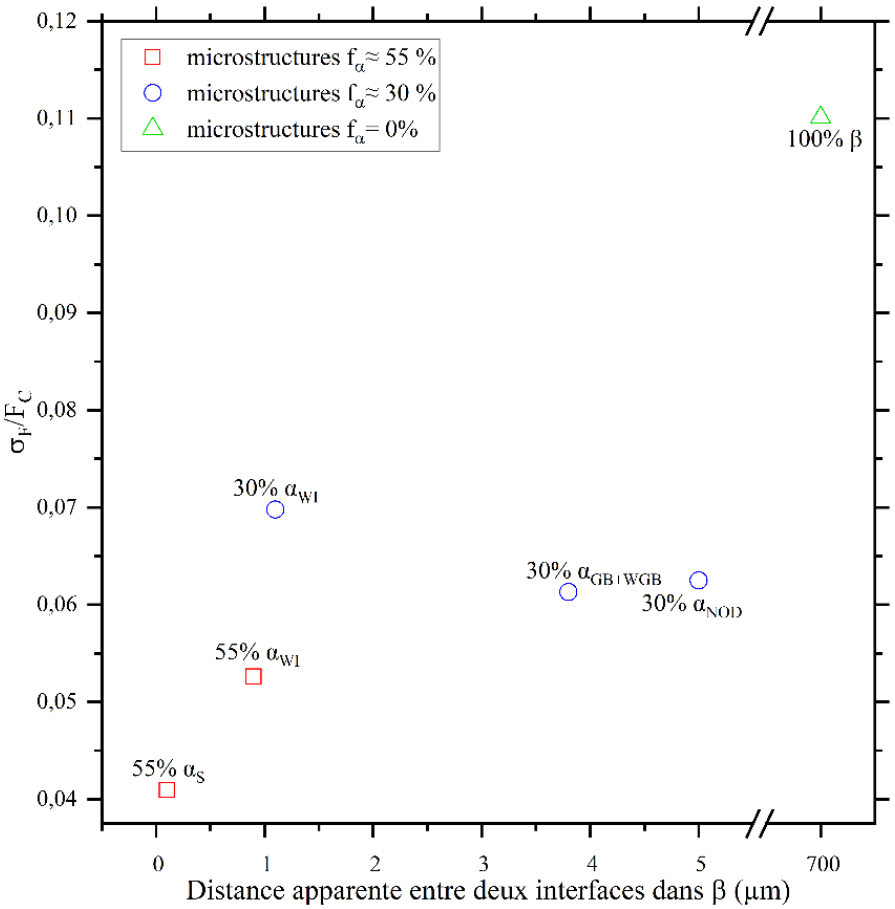


Figure III-25 Variation relative σ_F/F_C des efforts de coupe en fonction de la taille des domaines β apparents de chaque microstructure modèle (100% β laissé pour mémoire).

L'exercice a été répété en confrontant la taille des domaines β apparents et la fréquence caractéristique f_{90} qui est représentative de la fréquence de variation de l'effort de coupe liée au nombre de festons formés sur le copeau. La Figure III-26 présente donc la fréquence caractéristique f_{90} de chaque microstructure modèle en fonction de la taille des domaines β apparents. Dans les cas des microstructures avec 55 % de phase α, la fréquence caractéristique des microstructures est significativement plus élevée que celle des microstructures avec une plus faible fraction de phase α. Ce résultat est cohérent avec la plus grande homogénéité de la microstructure rencontrée par l'arête de coupe de l'outil en raison de la faible taille et du grand nombre de précipités de phase α répartis

de manière homogène dans la matrice β. A l'inverse, les microstructures 30% α_{NOD} et 30% α_{GB+WGB} entrainent des fréquences caractéristiques plus faibles, en accord avec leur microstructure plus hétérogène en taille et en morphologie et présentant des distances entre interfaces dans la phase β plus importantes. La microstructure 100% β entraine la fréquence caractéristique la plus faible ce qui est en cohérent vis-à-vis de la morphologie du copeau dont les festons sont peu nombreux mais de forte hauteur. Dans le cas de la microstructure 30% α_{WI}, la tendance ne se confirme pas. Malgré une morphologie et une taille de précipités α et une taille des domaines β apparents comparables à celles de la microstructure 55% α_{WI}, la fréquence caractéristique f_{90} résultante est significativement inférieure. Cela montre donc que la fraction de phase α a un effet de premier ordre sur les fréquences caractéristiques et les variations relatives d'efforts de coupe engendrés par l'usinage alors que la morphologie, la distribution spatiale et la taille des précipités dans le cas des microstructures à 30 % de phase α ne semblent pas avoir d'impact significatif.

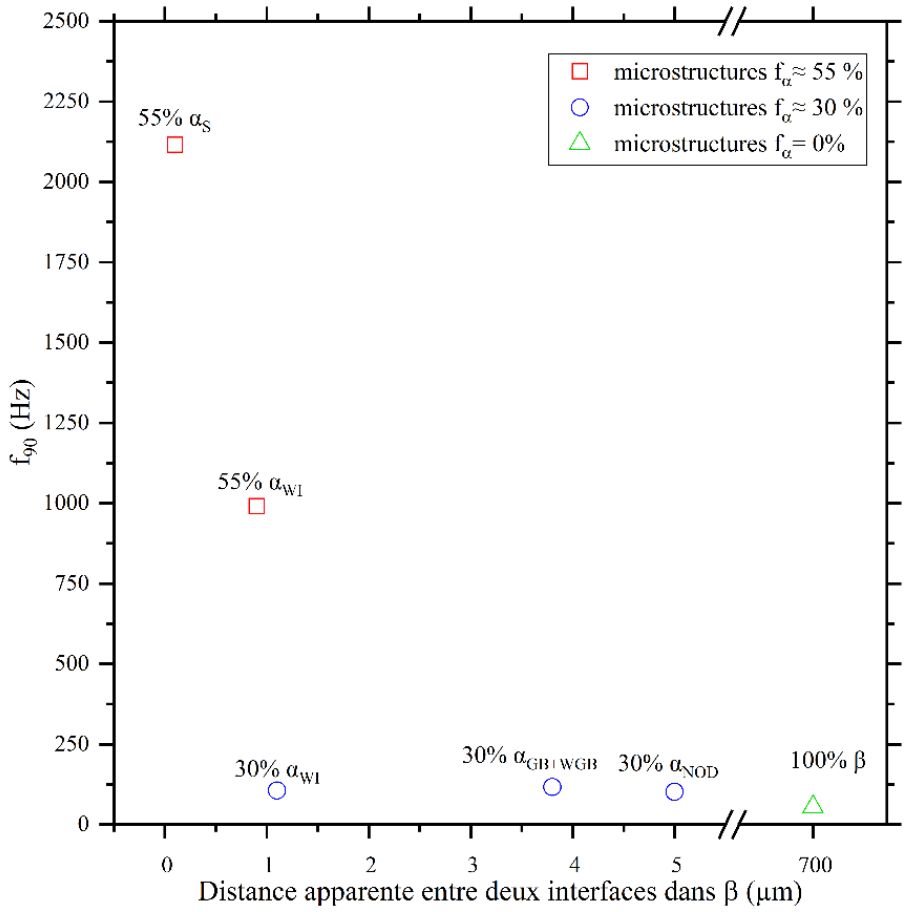


Figure III-26 Fréquence caractéristique f_{90} en fonction des distances moyennes entre interfaces dans la phase β.

Enfin, pour les différentes microstructures modèles monomodales, la distance moyenne entre deux interfaces dans le domaine β a été confrontée à l'effort de coupe moyen et à la microdureté. Les

résultats sont représentés sur la Figure III-27. On constate une nette diminution de la dureté avec l'augmentation de cette distance entre interfaces. Ceci conforte l'hypothèse d'une mobilité facilitée des dislocations dans le cas de fortes distances entre interface. Les interfaces étant des lieux d'accumulation des dislocations, écarter les interfaces limite l'accumulation des dislocations dans leur voisinage donc limite l'écrouissage. Ceci facilite la plasticité et contribue à la diminution de la dureté. Toutefois, les efforts de coupe ne semblent, eux, pas présenter de corrélation avec cette distance entre interfaces dans la phase β. Deux effets doivent être considérés conjointement à cette échelle plus macroscopique qui est celle du copeau : si localement la microdureté est plus faible car les distances entre interfaces sont plus importantes, les contraintes locales pendant la déformation plastique liée à l'usinage sont plus faibles mais le volume de matière déformée entre chaque feston est plus important ce qui tend à engendrer des efforts de coupe macroscopiques plus importants.

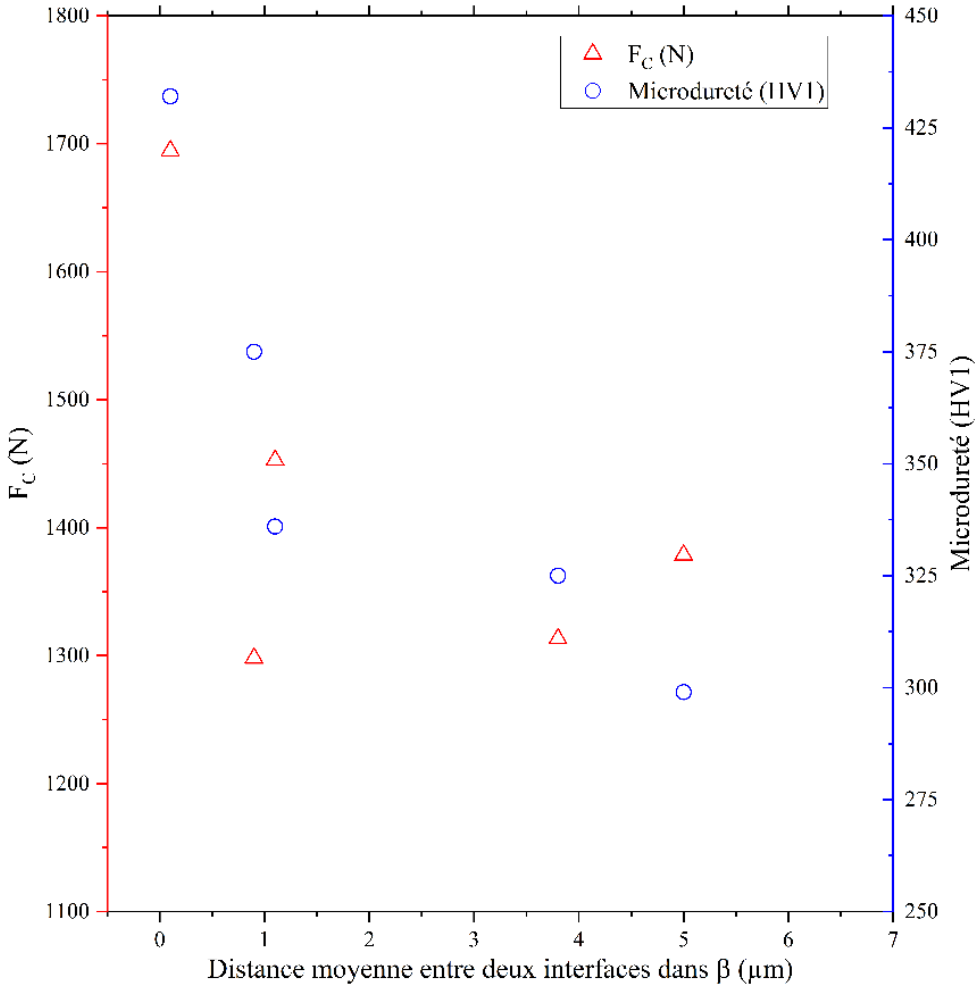


Figure III-27 Représentation de la microdureté de chaque microstructure monomodale en fonction de l'effort de coupe moyen et de la distance entre interfaces dans le domaine β. Les projections de chaque point sur les 3 plans sont représentées en noir.

III.5. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons détaillé les chemins thermiques déterminés pour obtenir un ensemble de sept microstructures modèles permettant d'étudier ensuite les effets de la fraction de phase α, de la morphologie, de la taille et de la distribution spatiale de cette phase α sur les cinétiques de changement de phases au chauffage. Pour chaque microstructure modèle, plusieurs de ces grandeurs microstructurales ont été mesurées ainsi que la microdureté. Les résultats d'usinage en coupe orthogonale obtenus par Antoine Pouliquen dans sa thèse au laboratoire LAMPA d'Angers ont été confrontés à ces grandeurs microstructurales. Les conclusions suivantes ont pu être tirées de ces analyses :

La microdureté est fortement corrélée avec la densité d'interfaces α/β. Une plus grande fraction de phase α et des précipités de phase α de plus petite taille entrainent une dureté plus importante. Toutefois nous n'avons pas pu déterminer la contribution d'autres paramètres potentiellement influents tels que l'anisotropie élastique, la présence de PFZ autour des précipités de phase α, la sélection de variants ou encore les différences de composition chimique de la phase β lorsque les fractions de phase α sont différentes.

La fraction de phase α n'est pas directement corrélée aux efforts en pointe d'outil (efforts de coupe et efforts normaux). Les microstructures 100% β et 55% α_S sont celles conduisant à des valeurs d'efforts d'usinage les plus élevés.

L'étude des variations des efforts de coupe en amplitude et en fréquence, ainsi que de la morphologie des copeaux montrent qu'une fraction importante de phase α induit des variations des efforts de coupe de faible amplitude mais de haute fréquence donnant lieu à des copeaux avec un grand nombre de festons de faible hauteur. A l'inverse, dans le cas des microstructures à faible fraction de phase α, les variations des efforts de coupe tendent à être de plus grande amplitude mais à plus faible fréquence, donnant lieu à des copeaux dont les festons sont plus hauts mais peu nombreux. La morphologie des festons peut être reliée aux efforts d'usinage moyens : un copeau avec un grand nombre de festons de faible hauteur est caractéristique d'un faible volume de matière déformée au cours de l'usinage. A l'inverse, un copeau avec peu de festons mais de hauteurs importantes est caractéristique d'un volume de matière déformée plus important durant le passage de l'outil.

La confrontation des distances apparentes entre interfaces dans le domaine β avec la morphologie des copeaux, les variations des efforts de coupe et la valeur moyenne des efforts de coupe et de dureté

a permis de montrer que l'usinabilité des microstructures est liée au volume de phase β dans lequel les dislocations peuvent être mobiles (libre parcours moyen).

La dureté ne suffit pas à caractériser les efforts de coupe et donc l'usinabilité, l'épaisseur du copeau et la taille des festons sont aussi des indicateurs de l'énergie nécessaire pour usiner. La ductilité importante des microstructures les moins 'dures' tend à entrainer des volumes déformés plus importants lors de l'usinage et donc des efforts de coupe accrus. De fait, les microstructures dont les usinabilités sont les meilleures sont celles offrant un compromis entre distance entre interfaces α/β et fraction de phase α. Dans les cas étudiés, la microstructure 55% α_{WI} est celle entrainant les efforts d'usinage les plus faibles de toutes les microstructures modèles car elle combine à la fois une quantité élevée de phase α dont les précipités sont répartis de manière homogène dans la matrice β mais dont la taille n'est pas suffisamment faible pour entrainer des caractéristiques mécaniques trop élevées qui seraient néfastes à l'usinabilité.

Afin de comprendre plus avant les liens entre usinabilité et microstructure de l'alliage Ti-5553, nous invitons le lecteur à lire le manuscrit de thèse d'A. Pouliquen[155] qui traite de l'étude in situ via différentes techniques de l'usinage de l'alliage Ti-5553 pour ses microstructures modèles définies dans ce chapitre.

Chapitre IV.

Influence des paramètres microstructuraux et de la vitesse de chauffage sur la cinétique de dissolution de la phase α

Ce chapitre porte sur l'étude des mécanismes de transformations de phases de l'alliage Ti-5553 soumis à différentes vitesses de chauffage et pour différentes microstructures initiales. La première partie du chapitre traite de l'influence de la vitesse de chauffage sur les cinétiques de dissolution de la phase α depuis la température ambiante à l'état brut de réception jusqu'à des températures supérieures à la température de transus β. Dans une deuxième partie l'influence de la microstructure initiale (morphologie et taille de la phase alpha) sur la cinétique de dissolution de la phase α lors d'un chauffage rapide est étudiée. Pour ce travail, nous nous sommes appuyés principalement sur le suivi in situ des cinétiques de transformation par diffraction synchrotron haute énergie. En complément, un modèle numérique de simulation de la dissolution de la phase α au chauffage est proposé et ses résultats sont discutés au regard des résultats expérimentaux présentés en amont.

IV.1. Influence de la vitesse de chauffage

Nous avons principalement étudié l'effet de la vitesse de chauffage en considérant comme microstructure initiale celle à l'état brut de réception. La Figure IV-1 rappelle la microstructure de réception de l'alliage Ti-5553 composée d'une matrice β à hauteur de 48 % volumique et de phase α sous forme de nodules (21 % volumique) et de lamelles principalement intragranulaires. La phase α est également présente minoritairement sous forme de précipités α_{GB} et α_{WGB}. Les échantillons ont été chauffés depuis la température ambiante jusqu'à 1050 °C à différentes vitesses de chauffage : 0,1, 10, 50 & 100 °C·s^{-1}. Dans le cas du chauffage le plus lent, la température maximale a été fixée à 900 °C par soucis de gain de temps et du fait de la faible probabilité de l'existence de la phase α à cette température.

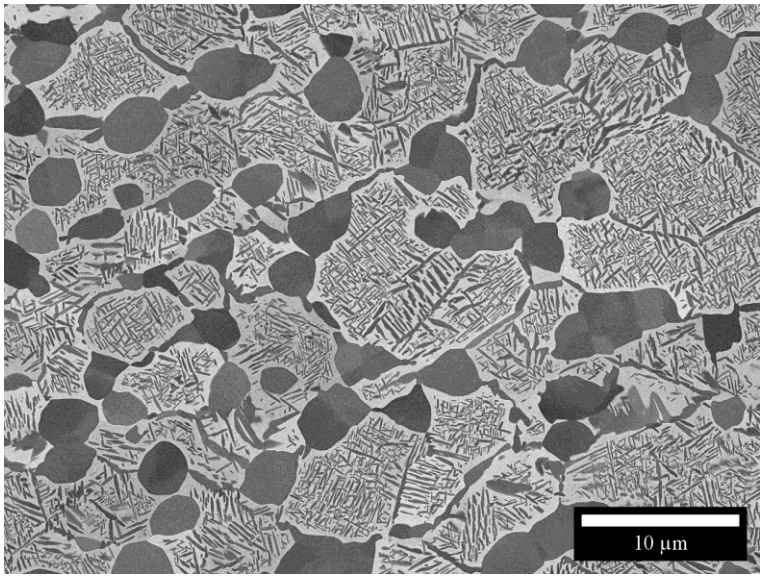


Figure IV-1 Micrographie MEB-FEG de la microstructure de réception de l'alliage de titane Ti-5553.

IV.1.1. Evolution de la fraction de phase α

IV.1.1.1. Evolution des diffractogrammes

La Figure IV-2 montre l'évolution des diffractogrammes expérimentaux au cours du chauffage pour les échantillons chauffés à 0,1 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1}. Pendant le chauffage, seules les phases α et β ont été détectées. C'est pourquoi, seules les évolutions de fraction de phase α seront traitées par la suite car elles sont le complément de la fraction de phase β. Au chauffage, la position des pics de diffraction des phases sont décalées vers des valeurs de |G| plus faibles. La diminution de la norme du vecteur de diffraction G indique qu'au cours du chauffage les distances inter-réticulaires et donc les paramètres de maille moyens des deux phases augmentent. Cette augmentation peut s'expliquer au moins en partie par l'expansion thermique des mailles cristallines. Au-delà de 600 °C et 650 °C pour respectivement les vitesses de 0,1 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1}, on constate une augmentation de l'intensité des pics de diffraction de la phase β et une diminution de l'intensité de ceux de la phase α. A la température de 860 °C qui correspond au transus β à l'équilibre thermodynamique, l'intensité des pics de la phase α est très faible lors d'un chauffage à 0,1 °C·s^{-1} alors qu'elle est significativement plus importante lors d'un chauffage à 100 °C·s^{-1}, ce qui suggère que la phase α n'est pas intégralement dissoute. Les pics de phase α ne sont pas détectés à partir de 895 °C pour la vitesse de 0,1 °C·s^{-1} alors que nous pouvons encore distinguer des pics de phase α avec une faible intensité à 1060 °C pour la vitesse de 100 °C·s^{-1}.

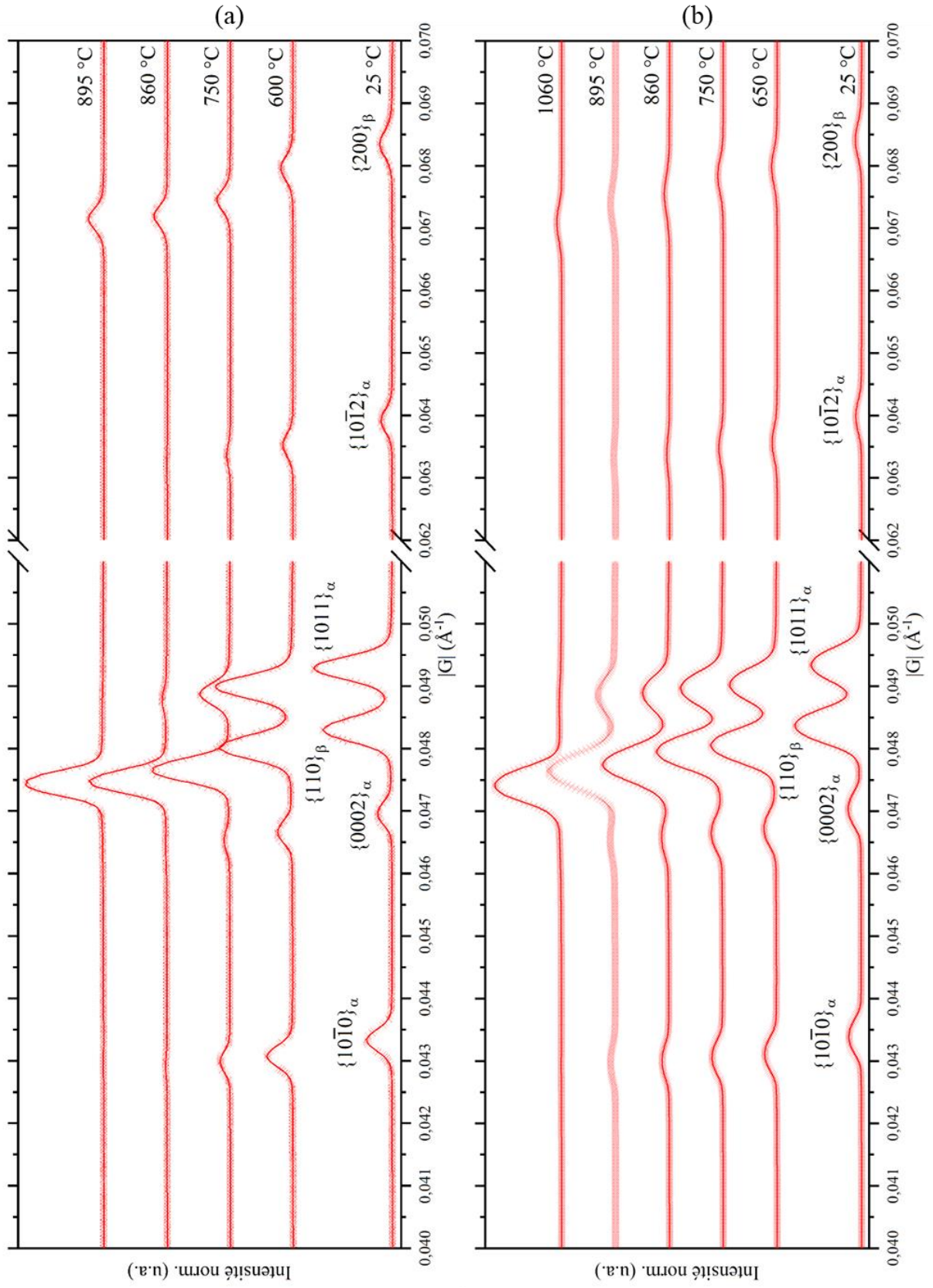


Figure IV-2 Diffractogrammes expérimentaux au cours du chauffage pour les échantillons chauffés à (a) 0,1 °C·s^{-1} et (b) 100 °C·s^{-1}.

IV.1.1.2. Evolution de la fraction de phase α

L'évolution de la fraction massique de phase α calculée par la méthode de Rietveld pour l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1} est présentée sur la Figure IV-3. A titre de comparaison, la fraction de phase α prédite à l'équilibre thermodynamique avec ThermoCalc® et la base de données TCTI3 est également reportée sur la figure. La fraction de phase α à l'état initial est de 69 % et reste quasiment constante jusqu'à 613 °C, température à laquelle l'avancement de la transformation atteint 1,5 %. La valeur de 1,5 % d'avancement est choisie arbitrairement comme valeur marquant le début de la dissolution de la phase α. Elle fait toutefois écho à ce qui traditionnellement appliqué dans les aciers. Entre 613 °C et 896 °C, la fraction de phase α diminue continument jusqu'à sa dissolution complète à 895 °C. Jusqu'à 520 °C, la fraction de phase α mesurée est inférieure aux valeurs prédites à l'équilibre thermodynamique Au-delà de cette température, la fraction de phase α mesurée est systématiquement supérieure à celle prédite à l'équilibre thermodynamique.

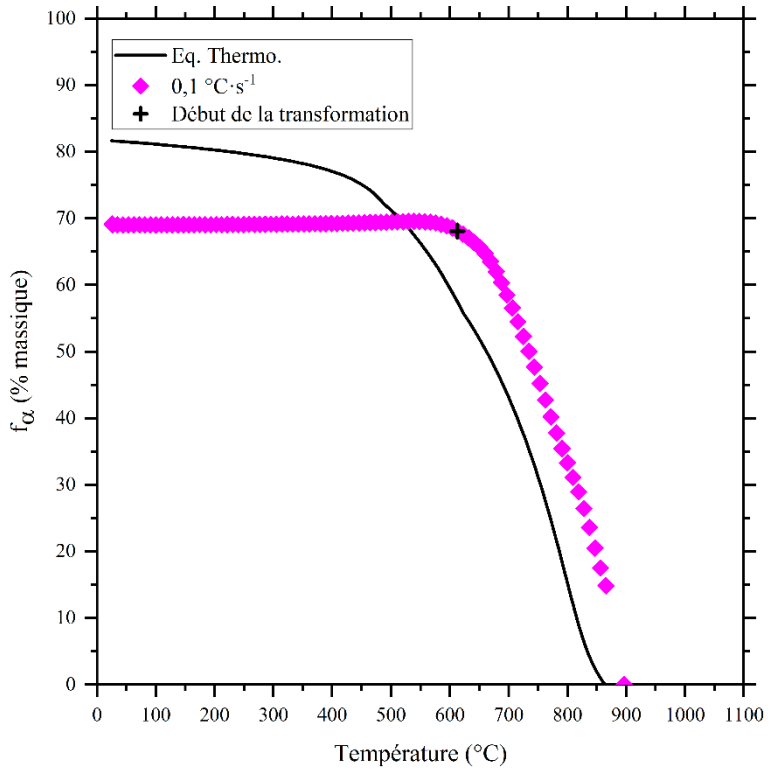


Figure IV-3 Evolution de la fraction massique de phase α au chauffage pour une vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1} et à l'équilibre thermodynamique calculé via ThermoCalc®. L'incertitude de calcul n'est pas présentée car elle est plus faible que la taille des symboles utilisés.

En s'intéressant à l'évolution de la fraction de phase α entre l'ambiante et 537°C nous pouvons constater, comme le montre la Figure IV-4, que la fraction de phase α augmente graduellement de 0,5 %. Toutefois, cette augmentation est à mettre en regard avec l'incertitude de calcul, laquelle est supérieure aux variations calculées.

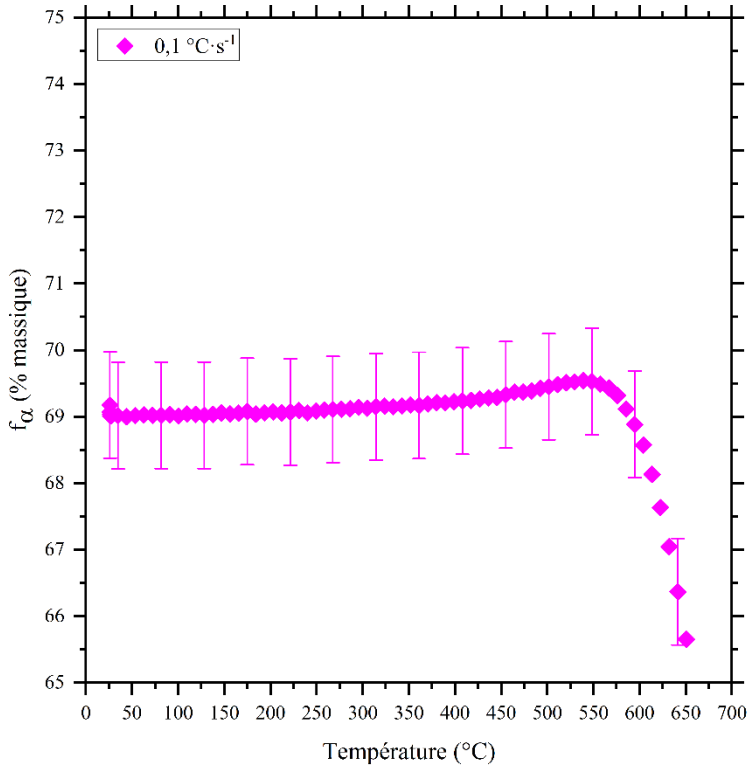


Figure IV-4 Vue de détail de l'évolution de la fraction de phase α au chauffage pour une vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1}.

L'évolution de la fraction massique de la phase α pour les hautes vitesses de chauffage (10 °C·s^{-1}, 50 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1}) est présentée sur la Figure IV-5. Comme attendu, le domaine de dissolution de la phase α au chauffage est décalé vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage. En revanche, contrairement à la vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1} la cinétique de dissolution de la phase α présente une cassure. Initialement, la cinétique de dissolution est « rapide » jusqu'à atteindre un taux de phase α restant d'environ 25 % pour les trois vitesses de chauffage où on constate un ralentissement de la cinétique de dissolution. On constate également une différence significative de la fraction de phase α initiale. Ainsi, elle est de 69 % pour l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1} contre 55 à 60 % pour les échantillons chauffés à 10 °C·s^{-1} et plus.

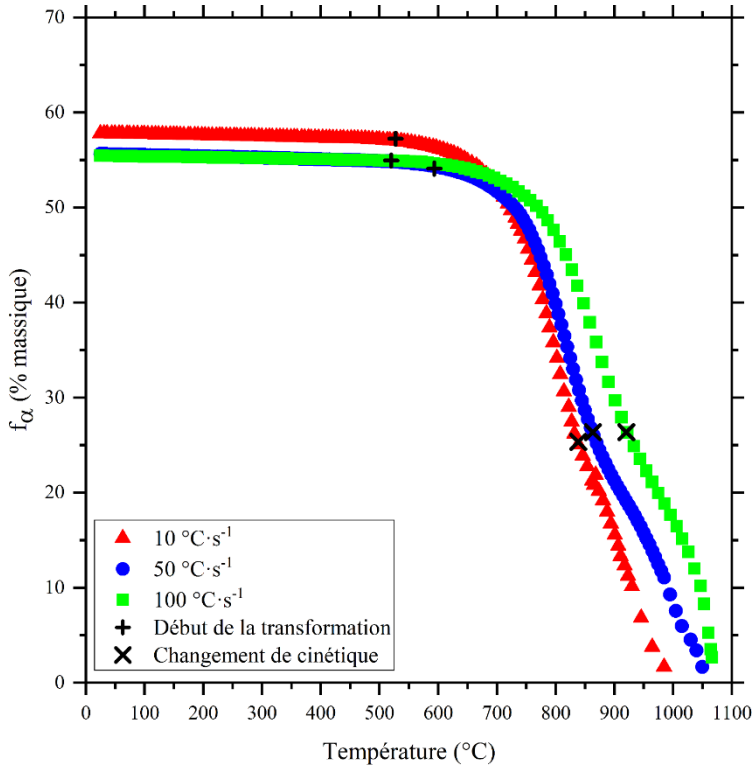


Figure IV-5 Evolution de la fraction de phase α au chauffage depuis l'état brut de réception pour des vitesses de 10, 50 et 100 °C·s^{-1}.

Les températures de début ($T_{début}$) et de fin (T_{fin}) de transformation, ainsi que les températures de ralentissement de cinétique (T_i), sont recensées dans le Tableau IV-1 pour toutes les vitesses de chauffage étudiées.

Vitesse de chauffage (°C·s^{-1})	0,1 °C·s^{-1}	10 °C·s^{-1}	50 °C·s^{-1}	100 °C·s^{-1}
$T_{début}$	613 °C	542 °C	535 °C	602 °C
T_{fin}	896 °C	985 °C	1050 °C	>1060 °C
T_i	n/a	838 °C	863 °C	920 °C

Tableau IV-1 Températures de début de dissolution de la phase α en fonction de la vitesse de chauffage.

IV.1.2. Evolution des paramètres de maille moyens

La Figure IV-6, montre l'évolution de la variation relative des paramètres de maille α et β moyens pour l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1}. A température ambiante, les paramètres de maille moyens a_α, c_α et a_β ont pour valeur respectivement : 3,2092±0,0002 Å, 2,9211±0,0002 Å et 4,6686±0,0003 Å.

Dans le cas de la phase α, l'évolution des paramètres a_α et c_α moyens est linéaire jusqu'à environ 500 °C. Pour ce domaine de température, le coefficient d'expansion thermique dans les directions a_α et c_α est égal à $10 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}. Au-delà de 500 °C, l'expansion de la maille α devient anisotrope avec un

écart à la linéarité plus marqué pour le paramètre c_α. Le paramètre de maille moyen de la phase β évolue également de façon linéaire jusqu'à 500 °C avec un coefficient d'expansion thermique de $10 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}. Entre 500 °C et 600 °C, le coefficient d'expansion de la phase β est plus faible ($8 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}) puis augmente rapidement de 600 °C à 750 °C ($58 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}). De 750 °C jusqu'à la fin de la transformation la pente diminue légèrement à une valeur de $32 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1}.

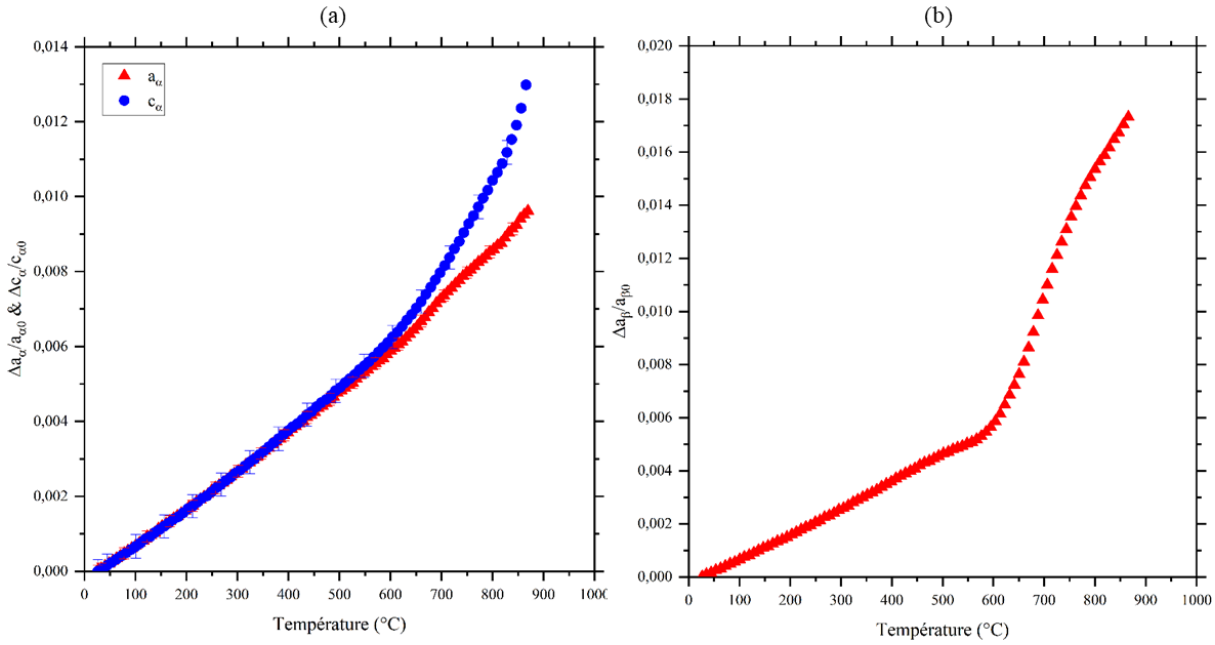


Figure IV-6 Evolution des paramètres de maille moyens au cours d'un chauffage à 0,1 °C·s^{-1} depuis l'état brut de réception. (a) phase α, (b) phase β.

La Figure IV-7 montre l'évolution de la variation relative des paramètres des mailles moyens des deux phases pour les vitesses de chauffage de 10 °C·s^{-1} à 100 °C·s^{-1}. Dans le cas de la phase α, les tendances des deux paramètres moyens a_α et c_α sont similaires à celles de l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1}.

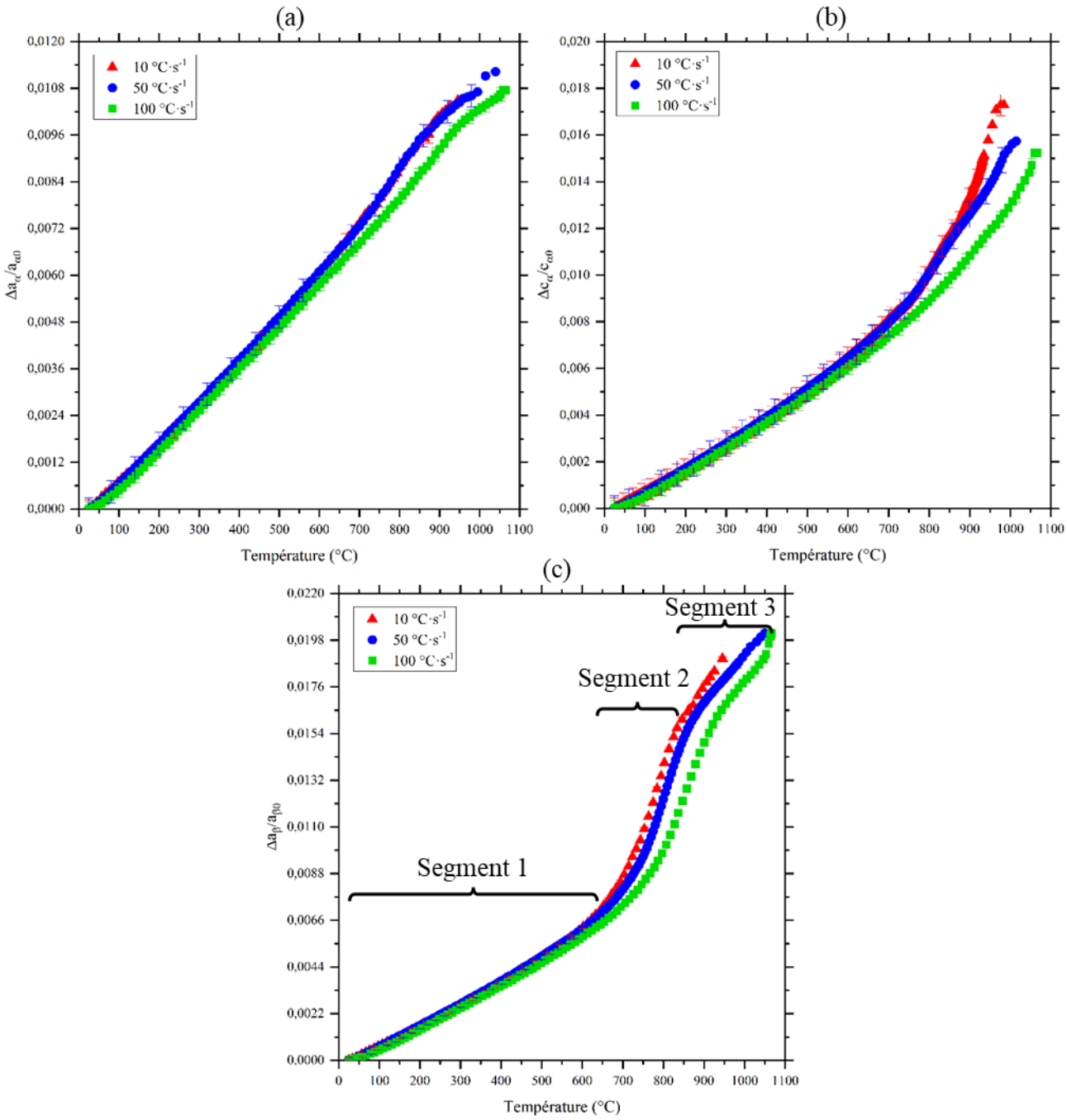


Figure IV-7 Evolution des paramètres de maille moyens au chauffage depuis l'état brut de réception pour les échantillons chauffés à 10, 50 et 100 °C·s^{-1}. (a) paramètre a_α, (b) paramètre c_α, (c) paramètre a_β.

Ainsi, les deux paramètres de maille évoluent linéairement jusqu'à environ 550 °C avant de s'écarter de la linéarité avec une expansion plus marquée dans le cas du paramètre c_α. Pour le chauffage à 100 °C·s^{-1}, il est à noter que l'écart à la linéarité dans le domaine de dissolution est moins marqué. Dans le cas de la phase β, l'expansion thermique de la maille est linéaire à basse température (segment 1). Cependant, contrairement à l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1}, le changement du coefficient d'expansion constaté entre 500 °C et 600 °C n'est pas observé quelle que soit la vitesse de chauffage. En revanche, dans le domaine de dissolution, nous observons de nouveau une cassure,

à mettre en regard de celle des évolutions des fractions de phase. Ainsi, nous constatons une forte expansion de la maille au début de la dissolution (segment 2) puis cette expansion devient moins marquée à haute température lorsque la fraction de phase α est moindre (segment 3). Les valeurs de coefficient de dilatation des phase α et β pour chaque domaine de température identifié (reportés sur la Figure IV-7) et pour chaque vitesse de chauffage dans le cas de l'état brut de réception sont recensés dans le Tableau IV-2 et le Tableau IV-3.

Coefficient de dilatation α ($\times 10^{6} \cdot °C^{-1}$)	**0,1 °C·s^{-1}**	**10 °C·s^{-1}**	**50 °C·s^{-1}**	**100 °C·s^{-1}**
a_α	10	10	11	10
c_α (25 – 550 °C)	10	11	11	11

Tableau IV-2 Coefficients de dilatation des paramètres moyens de la maille α pour toutes les vitesses de chauffage.

Coefficient de dilatation β ($\times 10^{6} \cdot °C^{-1}$)	**0,1 °C·s^{-1}**	**10 °C·s^{-1}**	**50 °C·s^{-1}**	**100 °C·s^{-1}**
a_β (Segment 1)	10	10	11	11
a_β (Segment 2)	58	57	58	51
a_β (Segment 3)	32	30	22	22

Tableau IV-3 Coefficients de dilatation de la phase β pour toutes les vitesses de chauffage en fonction du segment considéré.

IV.1.3. Evolution des largeurs à mi-hauteur

La largeur à mi-hauteur des pics de diffraction (FWHM : Full Width at Half Maximum) renseigne sur les microdéformations d'origine chimique et mécanique des phases ainsi que sur la taille des domaines diffractants[164,165]. Dans le cas de chauffage rapide, des gradients de température peuvent apparaitre et conduire à des microdéformations dans le volume sondé. Des calculs ont montré que dans nos conditions expérimentales de chauffage rapide, les gradients de température dans la section de l'éprouvette ne conduisent pas à une modification notable de la FWHM. Ces calculs de thermique en fonction de la vitesse de chauffage sont présentés en Annexe A.

Les FWHM des pics $\{100\}_\alpha$ et $\{200\}_\beta$ pour les différentes vitesses de chauffage sont illustrées respectivement sur la Figure IV-8 et la Figure IV-9. Dans le cas de la phase α, la valeur initiale de la

largeur à mi-hauteur est significativement inférieure pour l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1}. Cet écart peut s'expliquer par les différences de condition expérimentale lors des deux campagnes de mesures, notamment la taille du faisceau. En effet, lors de la première campagne, la taille était de 1×1 mm^2 contre 0,8×0,8 mm^2 lors de la seconde campagne, ce qui conduit à une contribution instrumentale plus faible dans le cas de la seconde campagne. La largeur à mi-hauteur des pics de la phase α évolue peu au cours du chauffage quelle que soit la vitesse de chauffage considérée. Toutefois, une augmentation de la largeur à mi-hauteur peut être constatés à haute température pour les essais à 10 °C·s^{-1} et 50 °C·s^{-1}. Au contraire, dans le cas du chauffage à 0,1 °C·s^{-1} la largeur à mi-hauteur diminue légèrement vers la fin du chauffage. Cette diminution est toutefois de faible amplitude au regard de l'incertitude de calcul.

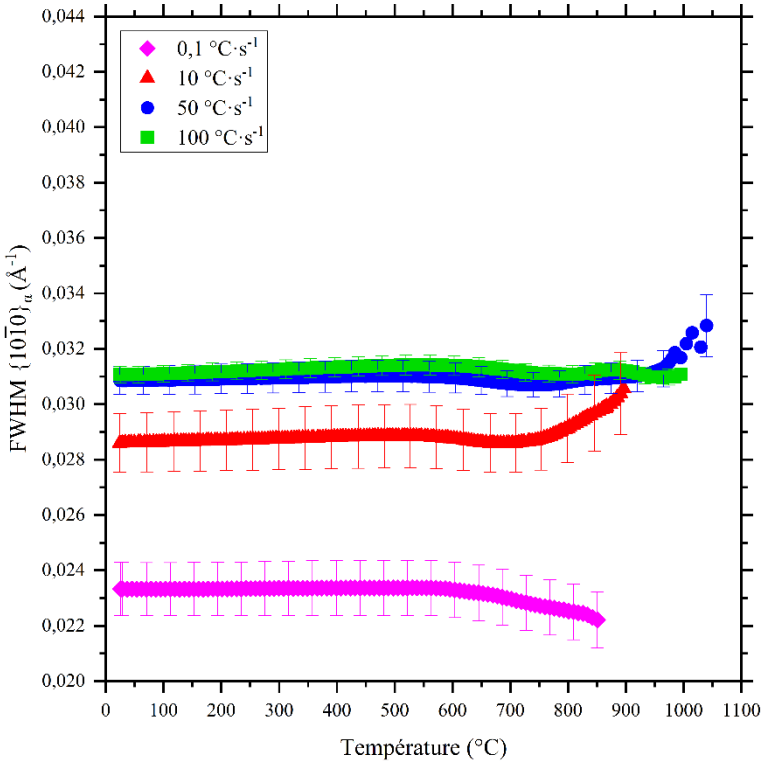


Figure IV-8 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics $\{10\bar{1}0\}_\alpha$ au cours du chauffage.

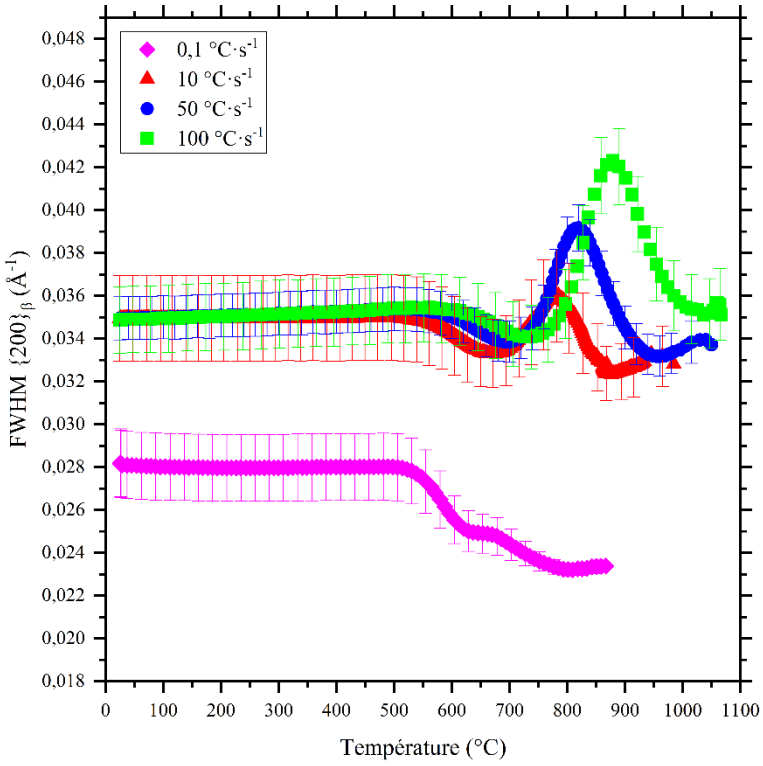


Figure IV-9 Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics $\{200\}_\beta$ au cours du chauffage.

Dans le cas de la phase β, le même décalage initial de la largeur à mi-hauteur pour le chauffage à 0,1 °C·s^{-1} est constaté en raison d'une contribution instrumentale différente. Contrairement à la phase α, la largeur à mi-hauteur des pics de la phase β varie fortement au cours du chauffage. Pour toutes les vitesses de chauffage, la largeur à mi-hauteur est relativement constante à basse température. Ensuite, nous constatons des différences marquées d'amplitude entre la vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1} et les autres vitesses. En revanche, les allures restent similaires. Une première diminution est observée à une température comprise entre 500 °C et 600 °C en fonction de la vitesse de chauffage. Une augmentation de la vitesse de chauffage conduit à une augmentation de cette température. Cette diminution est suivie d'une augmentation graduelle à partir d'une température comprise entre 620 °C et 740 °C en fonction de la vitesse de chauffage. L'amplitude de variation est également tributaire de la vitesse de chauffage avec une amplitude qui augmente avec la vitesse de chauffage. Dans le cas des chauffages rapides, le second changement de pente entraine une augmentation importante de la largeur à mi-hauteur du pic β alors que pour l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1}, un plateau est observé. Un troisième changement de pente est observé entre 680 °C et 880 °C entrainant une diminution importante de la largeur à mi-hauteur pour toutes les vitesses de chauffage. Enfin, un dernier changement de pente est constaté entre 780 °C et 1025 °C entrainant une légère augmentation de la FWHM dans les derniers instants de la dissolution. L'ensemble de ces variations entraine donc l'apparition de deux minimas locaux et d'un maximum de FWHM, excepté pour l'échantillon chauffé

à 0,1 °C·s^{-1} qui présente un plateau lorsque les autres vitesses de chauffage conduisent à une augmentation de la FWHM.

IV.1.4. Discussion

A l'exception de la vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1}, on assiste à un changement notable de la cinétique de dissolution de la phase α au chauffage. Il est intéressant de remarquer que ce changement de cinétique se produit lorsque la fraction de phase avoisine 25 %. Cette valeur est à comparer à la fraction initiale de phase α nodulaire, mesurée à environ 21 %, suggérant que le changement de cinétique peut être attribué à la différence de morphologie de la phase α à l'état initial. L'impact de la morphologie de la phase α a déjà été supposé par plusieurs auteurs. Ainsi, Idhil Ismail *et al.* ont supposé que dans le cas de l'alliage Ti-64, les lamelles de phase α se dissolvent plus rapidement que les nodules α en chauffage continu pour une microstructure initiale bimodale[101]. Leur hypothèse repose sur des expériences in situ au synchrotron car des transformations de phases au refroidissement se produisent, rendant ainsi impossible d'imager la microstructure à différents instants du chauffage. Barriobero-Vila *et al.* ont également supposé que dans le cas de l'alliage Ti-6Al-6V-2Sn avec une microstructure initiale bimodale, la transformation α+β→β se fait dans un premier temps par la dissolution simultanée des nodules et des lamelles de phase α et dans un deuxième temps par la seule dissolution des nodules α restants après disparition des lamelles α[98]. Là encore, les auteurs s'appuient sur des expériences in situ au synchrotron car il s'agit d'un alliage α +β.

Contrairement aux alliages Ti-64 et Ti-6Al-6V-2Sn, l'alliage Ti-5553 présente l'avantage de pouvoir figer la microstructure à l'issue d'un chauffage interrompu si le refroidissement qui suit est suffisamment rapide. De fait, des échantillons ont été chauffés à différentes températures pour une vitesse de chauffage de 100 °C·s^{-1} suivi d'une trempe au gaz pour figer la microstructure. Les températures sélectionnées sont 870 °C, 920 °C et 970 °C. Ces températures ont été préférées car elles sont situées au changement de cinétique de dissolution à 920 °C et 50 °C de part et d'autre de cette température. La Figure IV-10 situe les températures sélectionnées au cours du chauffage et les microstructures résultantes observées au MEB après la trempe au gaz.

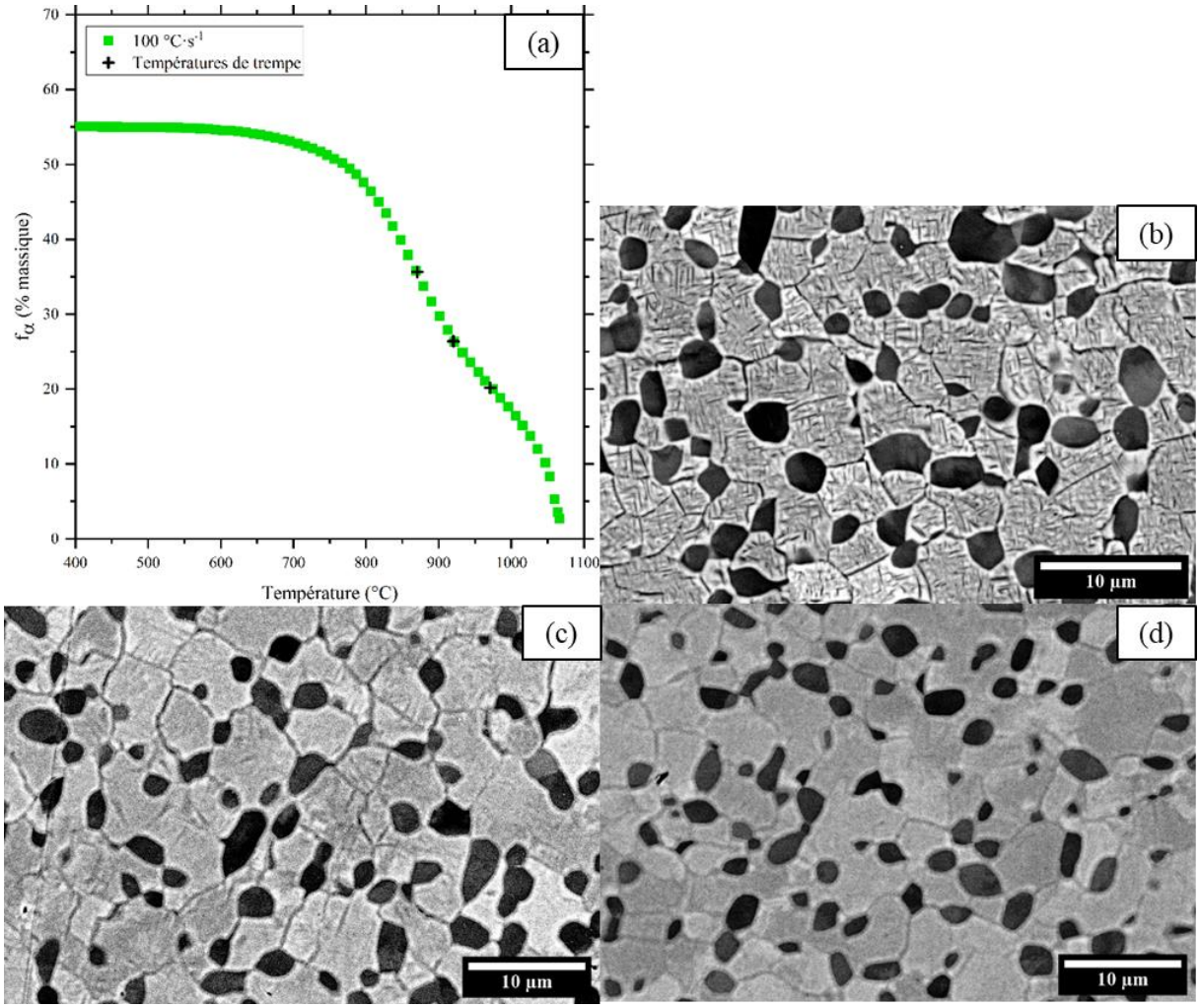


Figure IV-10 (a) Evolution de la fraction de phase α lors d'un chauffage à 100 °C·s^{-1} avec les trois températures de trempe sélectionnées & micrographies MEB en électrons rétrodiffusés chauffés à 100 °C·s^{-1} depuis la température ambiante et trempés à trois températures cibles : (b) 870 °C, (c) 920 °C, (d) 970 °C.

Pour la vitesse de chauffage à 100 °C·s^{-1}, ces observations microstructurales appuient l'hypothèse d'une cinétique de dissolution plus rapide des lamelles α comparativement à celle des nodules α. A 870 °C, la microstructure est visuellement très semblable à la microstructure initiale du matériau, bien que la fraction de phase ait déjà diminué, ce qui suggère que seules les lamelles de phase α les plus fines se sont dissoutes et que les nodules eux ont été conservés en très grande majorité. A 920 °C la microstructure de l'échantillon est toujours composée de nodules de phase α, mais, seules les lamelles les plus grossières (lamelles α_{GB} et α_{WGB}) sont encore légèrement visibles. Les lamelles intragranulaires fines, elles, sont totalement dissoutes. A 970 °C, un grand nombre de nodules de phase α sont encore présents alors que toutes les lamelles α sont entièrement dissoutes.

Deux hypothèses peuvent expliquer une cinétique de dissolution plus lente des nodules α. Nous savons que les nodules et les lamelles α ne se forment pas dans les mêmes conditions thermomécaniques lors de l'élaboration de l'alliage. Classiquement, les nodules de phase α sont

formés suite à une succession de traitement thermomécanique et de recuits dans le domaine α+β alors que les lamelles fines précipitent à plus basse température à partir d'une phase β plus riche en éléments β-gènes lors du refroidissement ou au cours d'un traitement de revenu à basse température. Il est donc possible que la composition chimique des deux morphologies de la phase α soit différente. Cependant, si l'on se réfère à des calculs d'équilibre thermodynamique (Figure IV-11) et à des données expérimentales tirées de la littérature[166], la composition chimique de la phase α à l'équilibre thermodynamique varie peu avec la température. Par conséquent, il est peu probable que ces faibles variations conduisent à des cinétiques de dissolution significativement différentes.

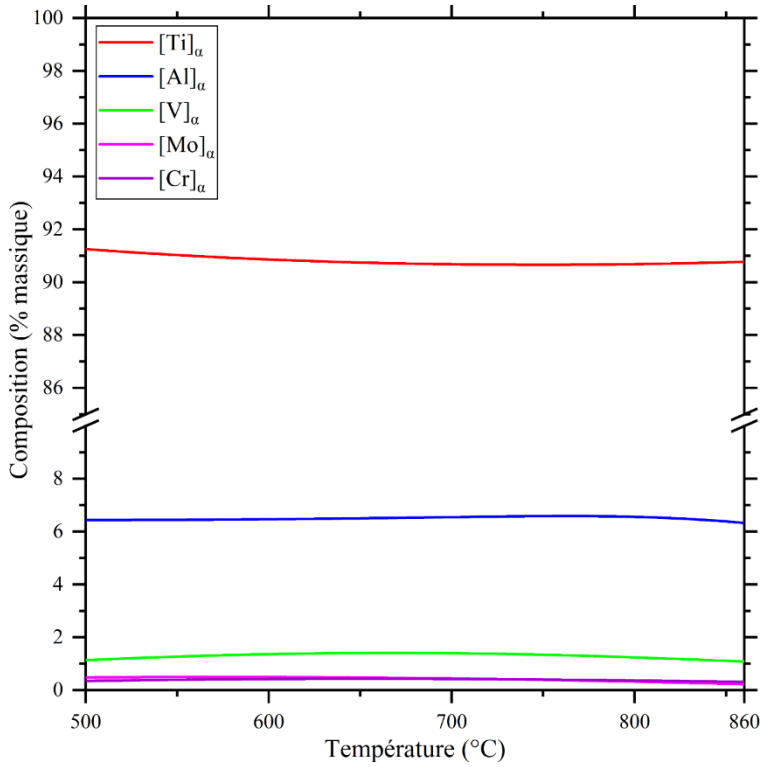


Figure IV-11 Composition chimique de la phase α en fonction de la température prédite à l'équilibre thermodynamique avec ThermoCalc®.

La deuxième hypothèse pouvant expliquer la différence de cinétique de dissolution entre la phase α lamellaire et la phase α nodulaire est liée à une énergie élastique plus élevée dans le cas des lamelles en raison de la courbure des interfaces en pointe. La courbure de l'interface peut ainsi conduire à une augmentation de l'enthalpie libre de Gibbs de la phase α et par conséquent à une modification des équilibres locaux aux interfaces α/β.

Nous avons également montré que le domaine de dissolution de la phase α est décalé vers les hautes températures lorsque la vitesse de chauffage augmente. Bien que ce décalage soit attendu, nous avons comparé les évolutions des fractions de phase α au chauffage, obtenues expérimentalement

pour les différentes vitesses de chauffage imposées à celles prédites à l'équilibre thermodynamique via ThermoCalc® (Figure IV-12). Nous constatons encore l'écart de fraction de phase α initial entre l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1} et les autres. Bien que les échantillons aient été prélevés dans la même billette il est possible que des échantillons extraits au cœur et en surface de celle-ci présentent des fractions de phase α différentes en raison de vitesses de refroidissement différentes lors de l'élaboration du matériau par TIMET.

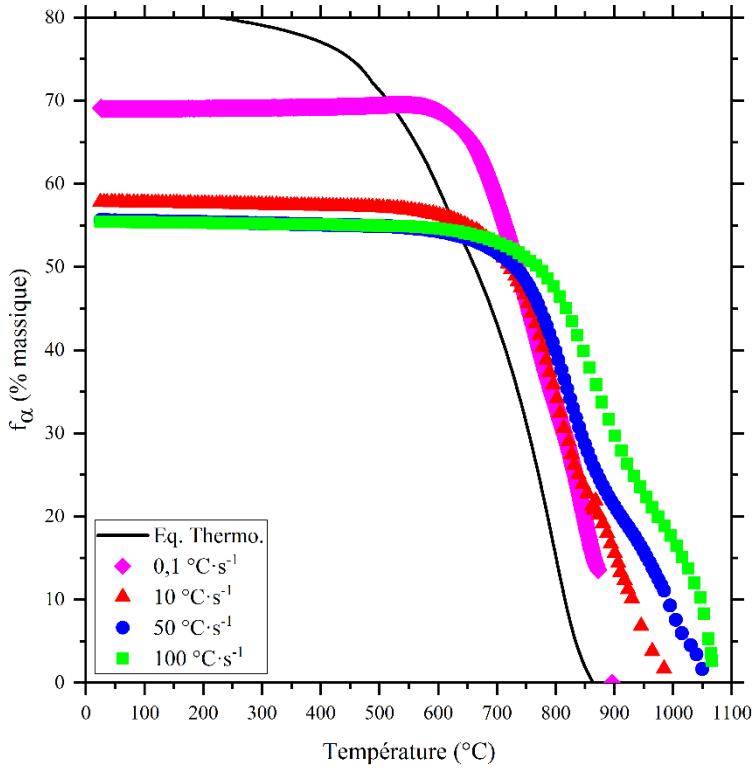


Figure IV-12 Evolution de la fraction massique de phase α à l'équilibre thermodynamique calculé via ThermoCalc® et pour les quatre vitesses de chauffage considérées.

Avant toute comparaison, il est important de préciser que des travaux antérieurs ont permis de montrer que la fraction massique de phase α prédite à l'équilibre thermodynamique est proche de celle obtenue expérimentalement, ce qui suppose que la base de données utilisée est adaptée à notre alliage. Cette comparaison montre que malgré une vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1}, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Ce constat diffère de celui connu pour l'alliage α+β Ti-64, où il a été montré que la fraction de phase α au chauffage reste proche de l'équilibre thermodynamique pour des vitesses allant jusqu'à 30 °C·s^{-1}[97,101]. Le décalage du domaine de dissolution de la phase α a également été mis en évidence par Ivasishin *et al.* dans un alliage α+β Ti-5,3Al-2,3Mo-4V-1Fe (VT23)[107]. Les auteurs montrent que pour une vitesse de chauffage de 100 °C·s^{-1} la phase α est conservée à des températures supérieures de 160 °C à la température de transus β[167]. Ils supposent aussi que la transformation est pilotée par un mécanisme diffusionnel et est dépendant de l'équilibre

local à l'interface α/β. Comparativement à l'alliage VT23, l'alliage Ti-5553 est plus chargé en éléments solutés et plus particulièrement en molybdène qui possède une faible diffusivité dans la phase β[168]. On peut donc attribuer la lente cinétique de transformation α+β→β de l'alliage Ti-5553 à sa forte teneur en molybdène qui est l'élément présentant la plus faible diffusivité.

L'étude de l'évolution des paramètres moyens des mailles α et β donne des informations supplémentaires sur les mécanismes de la transformation α+β→β. Nous avons constaté que les paramètres de maille moyens de la phase α évoluent avec des coefficients d'expansion différents à haute température pour toutes les vitesses de chauffage. Selon Pawar *et al.*, le coefficient de dilatation thermique dans la direction c de la phase α est plus faible que celui dans la direction a[169]. Toutefois, les mesures effectuées dans leurs travaux ont été faites à des températures inférieures à 200 °C et d'autres auteurs ont montré une tendance inverse à plus haute température[170,171]. Il est connu que le ratio c/a de la phase α est dépendant de sa teneur en oxygène[172,173]. Ainsi, une augmentation de la teneur en oxygène de la phase α conduit à une augmentation de ce ratio. Au cours du chauffage, la fraction de phase α diminue et sa teneur en oxygène augmente. Il est possible de calculer la contribution thermique et la contribution chimique (liée à l'oxygène) sur la dilatation des deux paramètres de la maille α. En faisant l'hypothèse d'une dépendance linéaire de la thermique sur la dilatation, on peut écrire que les paramètres de maille évoluent avec la température selon les équations suivantes :

$$a_\alpha(T) = a_\alpha(25°C) \cdot (1 + \alpha_{a_\alpha} \cdot (T - 25)) \quad \text{IV-1}$$

$$c_\alpha(T) = c_\alpha(25°C) \cdot (1 + \alpha_{c_\alpha} \cdot (T - 25)) \quad \text{IV-2}$$

Avec α_{a_α} et α_{c_α} respectivement les coefficients de dilatation thermique des paramètres a et c de la phase α en °C^{-1} et T la température en °C. La dépendance de la teneur en oxygène dans la phase α sur les paramètres de maille moyens peut être décrite en considérant une loi de Vegard dont les coefficients directeurs sont tirés de la littérature et les teneurs en oxygène dans la phase α en fonction de la température prédite à l'équilibre thermodynamique pour l'alliage Ti-5553. Les paramètres de la maille α moyens à température fixe et à l'équilibre thermodynamique peuvent alors s'écrire :

$$a_\alpha([O]_\alpha) = a_\alpha(25°C) \cdot (1 + k_{a_\alpha} \cdot ([O]_T - [O]_{25°C})) \quad \text{IV-3}$$

$$c_\alpha([O]_\alpha) = c_\alpha(25°C) \cdot (1 + k_{c_\alpha} \cdot ([O]_T - [O]_{25°C})) \quad \text{IV-4}$$

Avec k_{a_α} et k_{c_α} les coefficients directeurs de la loi de Vegard pour l'oxygène et $[O]_\alpha$ la concentration en oxygène dans la phase α. Comme la teneur en oxygène de la phase α évolue avec la température, il est possible d'écrire les équations suivantes afin de calculer la valeur théorique des paramètres moyens de la maille α à partir des équations IV-1 à IV-4 :

$$a_\alpha(T,[O]) = a_\alpha(25°C) \cdot \left(1 + \lambda_{a_\alpha} \cdot (T - 25) + k_{a_\alpha} \cdot ([O]_T - [O]_{25°C})\right) \quad \text{IV-5}$$

$$c_\alpha(T,[O]) = c_\alpha(25°C) \cdot \left(1 + \lambda_{c_\alpha} \cdot (T - 25) + k_{c_\alpha} \cdot ([O]_T - [O]_{25°C})\right) \quad \text{IV-6}$$

Avec $[O]_{25°C}$ et $[O]_T$ les teneurs respectives en oxygène dans la phase α à température ambiante et à la température T. La Figure IV-13 compare l'évolution des paramètres de maille moyens a_α et c_α obtenue expérimentalement pour l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1} et calculés selon les équations IV-5 et IV-6. Nous avons volontairement pris la vitesse de chauffage la plus lente car les expressions établies correspondent à l'évolution des paramètres de maille moyens à l'équilibre thermodynamique. Les coefficients d'expansion thermique α_{a_α} et α_{c_α} ont été pris entre 25 °C et 500 °C à partir des données expérimentales (Figure IV-6) en faisant l'hypothèse que la contribution thermique influe au premier ordre sur les paramètres de maille α sur cette plage de température. La teneur en oxygène dans la phase α en fonction de la température est celle prédite à l'équilibre thermodynamique avec ThermoCalc® pour la composition chimique de l'alliage Ti-5553 et présentée sur la Figure IV-14. Enfin, les paramètres k_{a_α} et k_{c_α} ont été déterminés par une régression linéaire calculée sur les résultats expérimentaux des travaux de Wiedemann *et al.* dans le cas d'un alliage binaire Ti-O[174]. Nous obtenons les valeurs suivantes : k_{a_α} = 6,3·10^{-4} et k_{c_α}3,2·10^{-3}.

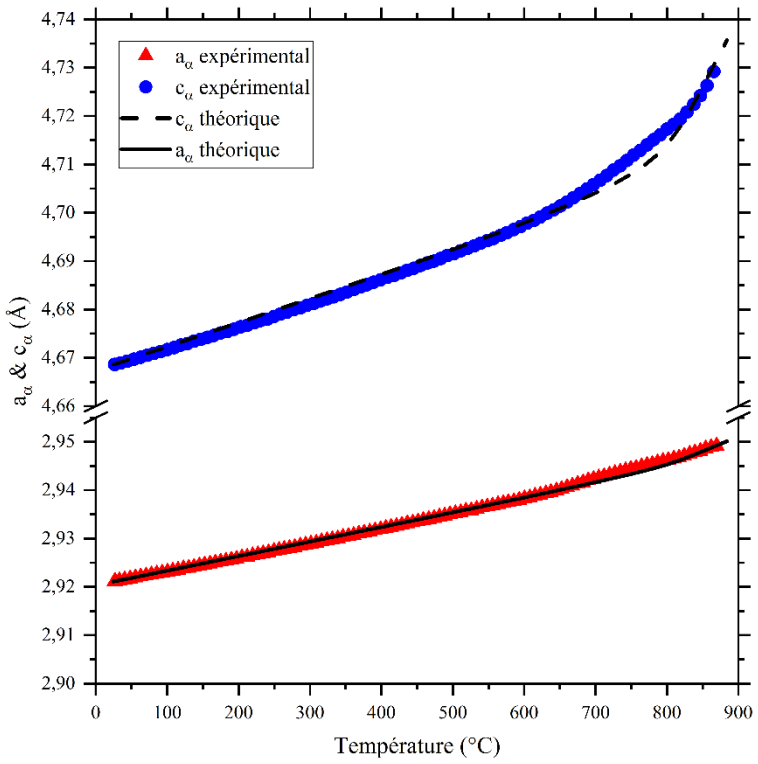


Figure IV-13 Evolution des paramètres de mailles a_α et c_α moyens pour une vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1} et calculés en tenant compte de la contribution thermique et de la contribution de la teneur en oxygène de la phase α.

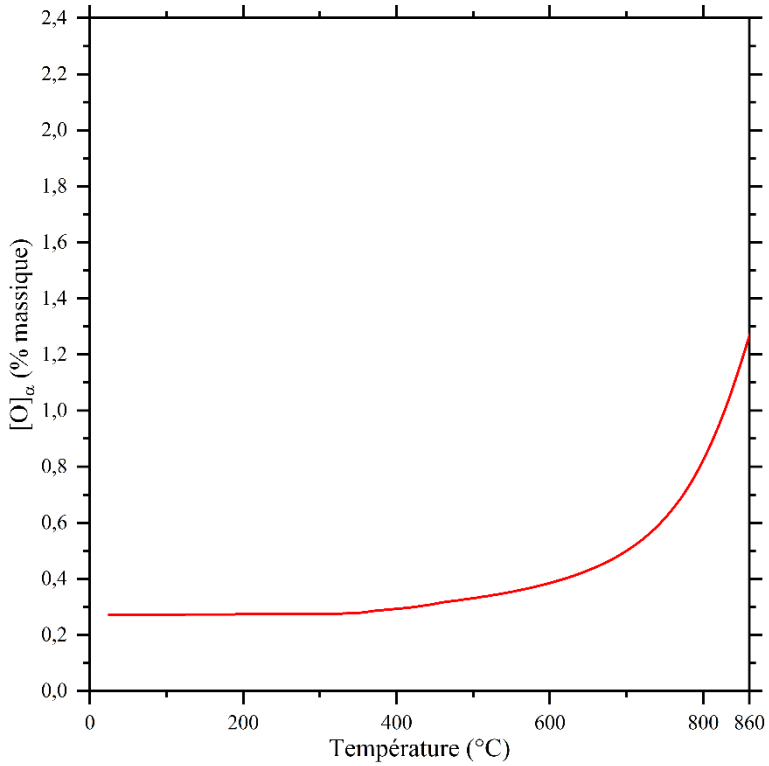


Figure IV-14 Evolution de la teneur en oxygène de la phase α à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température calculé par ThermoCalc® pour l'alliage Ti-5553.

On constate une corrélation satisfaisante compte tenu des hypothèses et des approximations faites, ce qui permet d'accréditer l'hypothèse d'un enrichissement en oxygène de la phase α lors du changement de phases pour expliquer l'augmentation du ratio c/a. Une contamination en oxygène et en azote en surface au cours du chauffage aurait également pu exacerber cette anisotropie de dilatation de la maille α. Cependant, cette contribution est négligeable car les traitements thermiques ont été réalisés sous vide secondaire et le volume sondé par DRXHE était important.

Dans le cas de la phase β, nous avons observé deux changements de pente qui coïncident respectivement avec la dissolution simultanée des nodules et des lamelles de phase α et avec la seule dissolution des nodules α restants après disparition des lamelles α. De fait, les évolutions du paramètre de maille moyen de la phase β sont la signature du changement de phases dont la cinétique est principalement pilotée par un mécanisme diffusionnel. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons considéré de nouveau une évolution linéaire du paramètre de maille de la phase β avec la teneur en éléments solutés. Ainsi, nous pouvons lier la variation relative du paramètre de maille a_β à la variation relative de la teneur en titane dans la phase β comme suit :

$$\left(\frac{\Delta a_\beta}{a_0}\right)_{ath} = k \cdot \frac{\Delta[Ti]_\beta}{[Ti]_{\beta;0}} \qquad \text{IV-7}$$

Où $\left(\frac{\Delta a_\beta}{a_0}\right)_{ath}$ est la variation relative du paramètre de maille a_β ne tenant pas compte de la contribution liée à la thermique, k est la pente de la droite, $\Delta[Ti]_\beta$ est la variation de la teneur massique en titane dans la phase β par rapport à la teneur initiale $[Ti]_{\beta;0}$. A partir d'un bilan de masse (équation IV-8), il est possible d'écrire l'équation IV-9 exprimant la variation relative de la teneur en titane de la phase β en tenant compte de la fraction de phase α et de la composition chimique des deux phases.

$$[Ti]_0 = [Ti]_\alpha \cdot f_\alpha + [Ti]_\beta \cdot (1 - f_\alpha) \qquad \text{IV-8}$$

$$\frac{\Delta[Ti]_\beta}{[Ti]_{\beta;0}} = \frac{[Ti]_0 - ([Ti]_\alpha \cdot f_\alpha) - [Ti]_{\beta;0} \cdot (1 - f_\alpha)}{(1 - f_\alpha) \cdot [Ti]_{\beta;0}} \qquad \text{IV-9}$$

Où f_α est la fraction massique de phase α, $[Ti]_0$ est la teneur en titane dans l'alliage et $[Ti]_\alpha$ est la teneur en titane dans la phase α. En injectant l'équation IV-9 dans l'équation IV-7, on obtient alors :

$$\left(\frac{\Delta a_\beta}{a_0}\right)_{ath} = k \cdot \left[\frac{f_\alpha}{1-f_\alpha} \cdot \left(\frac{[Ti]_{\beta;0} - [Ti]_\alpha}{[Ti]_{\beta;0}}\right) + \frac{1}{1-f_\alpha} \cdot \left(\frac{[Ti]_0 - [Ti]_{\beta;0}}{[Ti]_{\beta;0}}\right)\right] \qquad \text{IV-10}$$

En remarquant que $\frac{f_\alpha}{1-f_\alpha} = \frac{1}{1-f_\alpha} - 1$ il est alors possible d'écrire l'équation IV-10 sous la forme suivante :

$$\left(\frac{\Delta a_\beta}{a_0}\right)_{ath} = k \cdot \left[\frac{f_\alpha}{1-f_\alpha} \cdot \left(\frac{[Ti]_0 - [Ti]_\alpha}{[Ti]_{\beta;0}}\right) + \left(\frac{[Ti]_0 - [Ti]_{\beta;0}}{[Ti]_{\beta;0}}\right)\right] \qquad \text{IV-11}$$

En faisant l'hypothèse que la composition chimique de la phase α est constante avec la température, comme montré précédemment par les prédictions à l'équilibre thermodynamique présentés sur la Figure IV-11 et en référence aux travaux de la littérature[166], l'équation IV-11 devient alors linéaire et est fonction de $\frac{f_\alpha}{1-f_\alpha}$. La Figure IV-15 présente l'évolution de la variation relative du paramètre de maille a_β moyen, après avoir retranché la contribution thermique, en fonction de $\frac{f_\alpha}{1-f_\alpha}$ pour toutes les vitesses de chauffage. Une relation linéaire entre la variation relative du paramètre de maille a_β moyen et $\frac{f_\alpha}{1-f_\alpha}$ peut être observée, validant ainsi l'hypothèse d'une transformation pilotée par la diffusion des éléments solutés. On constate une différence de pente entre l'essai à 0,1 °C·s^{-1} et aux vitesses de chauffage plus élevées. Or la fraction massique initiale de phase α de l'essai réalisé à 0,1 °C·s^{-1} est sensiblement plus élevée que pour les autres essais, ainsi la composition chimique de la phase β initiale est vraisemblablement différente pour cette vitesse expliquant pourquoi la pente de la droite égale à $([Ti]_0-[Ti]_\alpha)/[Ti]_{\beta;0}$ est différente également.

Dans le cas du chauffage à 0,1 °C·s^{-1}, la stabilisation du paramètre de maille moyen a_β entre 500 °C et 600 °C peut être attribué à la légère augmentation de la fraction de phase dans la même gamme de température diminuant légèrement la teneur en élément β-gènes de la phase β.

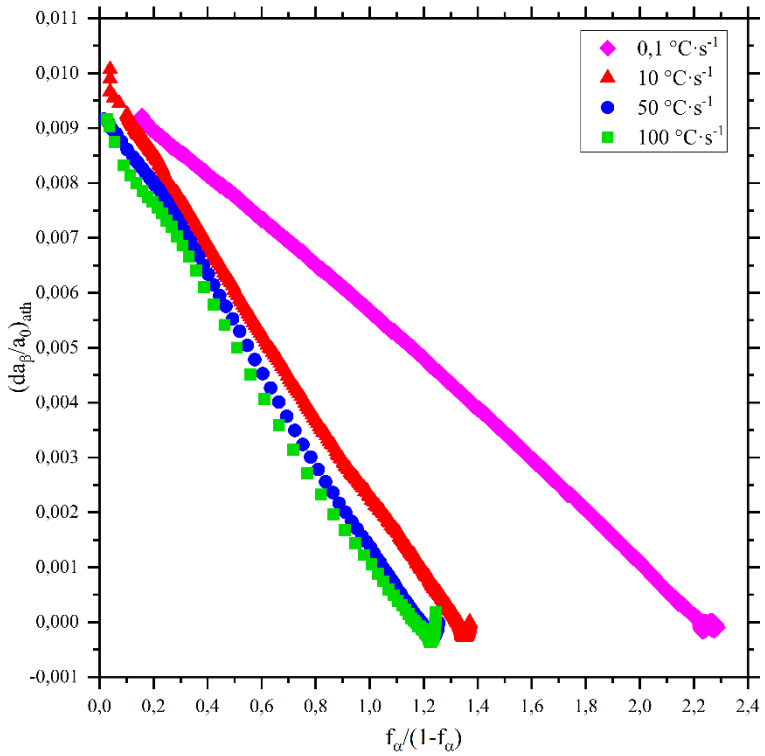


Figure IV-15 Evolution de la variation relative du paramètre de maille a_β moyen sans la contribution thermique en fonction de $f_\alpha/(1-f_\alpha)$ pour toutes les vitesses de chauffage.

La dernière grandeur extraite de l'affinement Rietveld est la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction. Pour rappel, la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction est sensible à plusieurs facteurs : la taille des domaines diffractants[164,165] et les microdéformations du réseau. Les microdéformations peuvent être générées par des défauts cristallographiques comme des dislocations, par des fluctuations locales de composition chimique ou par des gradients de température. Dans nos conditions expérimentales, nous montrons que la contribution des gradients de température dans la section des éprouvettes sur les variations de la FWHM est négligeable malgré une vitesse de chauffage de 100°C/s. Les résultats des calculs thermiques par éléments finis sont présentés en Annexe A. Afin de déconvoluer l'impact des microdéformations et de la taille de domaines diffractants, nous nous sommes appuyés sur la méthode de Williamson-Hall[175,176]. La méthode de Williamson-Hall repose sur l'hypothèse que la largeur à mi-hauteur totale d'un pic (H_{hkl}) donné est égale à la somme de la contribution de la taille de domaine diffractant (H_T) et de la contribution des microdéformations du réseau (H_S) avec :

$$H_T = \frac{k \cdot \lambda}{D \cdot \cos(\theta)} \qquad \text{IV-12}$$

$$H_S = 4\varepsilon \cdot \tan(\theta) \qquad \text{IV-13}$$

Avec k le facteur de forme du cristallite de valeur constante[177], λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident, D la taille moyenne de domaine diffractant et ε la microdéformation de la maille supposée isotrope. La largeur à mi-hauteur totale peut alors s'écrire :

$$H_{hkl} \cdot \cos(\theta) = \frac{k \cdot \lambda}{D} + 4\varepsilon \cdot \sin(\theta) \qquad \text{IV-14}$$

L'équation IV-14 est une équation linéaire fonction de sin(θ), de coefficient directeur 4ε et d'ordonnée à l'origine $\frac{k \cdot \lambda}{D}$. Il est alors possible d'ajuster ces deux grandeurs par la méthode des moindres carrés pour chaque diffractogramme en température. La Figure IV-16 présente séparément l'évolution du rapport $\frac{k \cdot \lambda}{D}$ et de la microdéformation ε au cours du chauffage pour chaque vitesse de chauffage.

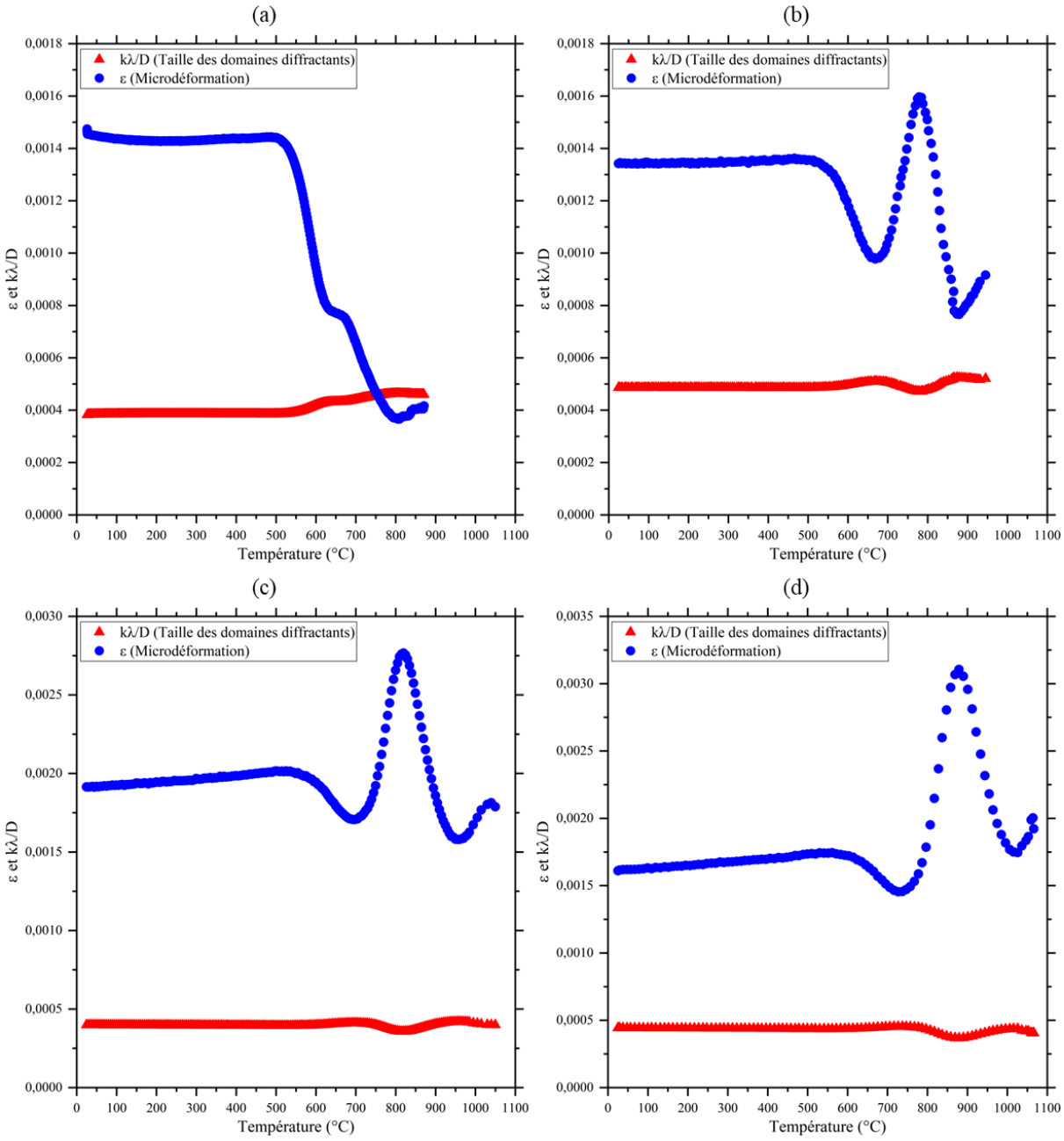


Figure IV-16 Evolution du rapport $\frac{k \cdot \lambda}{D}$, représentant la taille de domaine diffractant, et ε la microdéformation de la maille β en fonction de la température. (a) 0,1 °C·s^{-1}, (b) 10 °C·s^{-1}, (c) 50 °C·s^{-1}, (d) 100 °C·s^{-1}

Les résultats des calculs permettent de révéler que la contribution liée aux variations de la taille des domaines diffractants de la phase β est négligeable en comparaison à celle liée aux variations des microdéformations tout au long du chauffage. En traçant l'évolution de la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ en fonction de la fraction de phase α (Figure IV-17), on constate que la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ décroit alors que seulement 6 % de la phase α initiale pour les vitesses de chauffage rapides et 3% pour la vitesse lente, a été dissoute. De fait, l'augmentation de la taille des domaines de phase β et les variations de composition chimique de la phase β sont très limitées. Il est donc vraisemblable que la

première diminution de largeur à mi-hauteur soit principalement due à une réduction des hétérogénéités de contraintes mécaniques initialement présentes dans les grains β. Le deuxième changement de pente de la FWHM, marqué par une augmentation de celle-ci pour les vitesses de chauffage les plus élevées et par une stabilisation pour la vitesse de 0,1 °C·s^{-1} peut être expliquée par la création de gradients chimiques dans la phase β aux interfaces α/β avec le déplacement des interfaces α/β. Dans le domaine de température où se produit ce changement de pente, la dissolution de la phase α concerne essentiellement les plus fins précipités. La phase β nouvellement formée hérite alors d'une composition chimique qui est celle de la conode d'équilibre pour les vitesses les plus lentes et de la conode opérative pour les vitesses les plus rapides entrainant ainsi un gradient de concentration dans la phase β. Avec l'augmentation de la température, la quantité de phase α dissoute et la diffusivité des éléments solutés augmentent, entrainant une compétition entre une augmentation de la taille des domaines β et une augmentation des longueurs de diffusion.

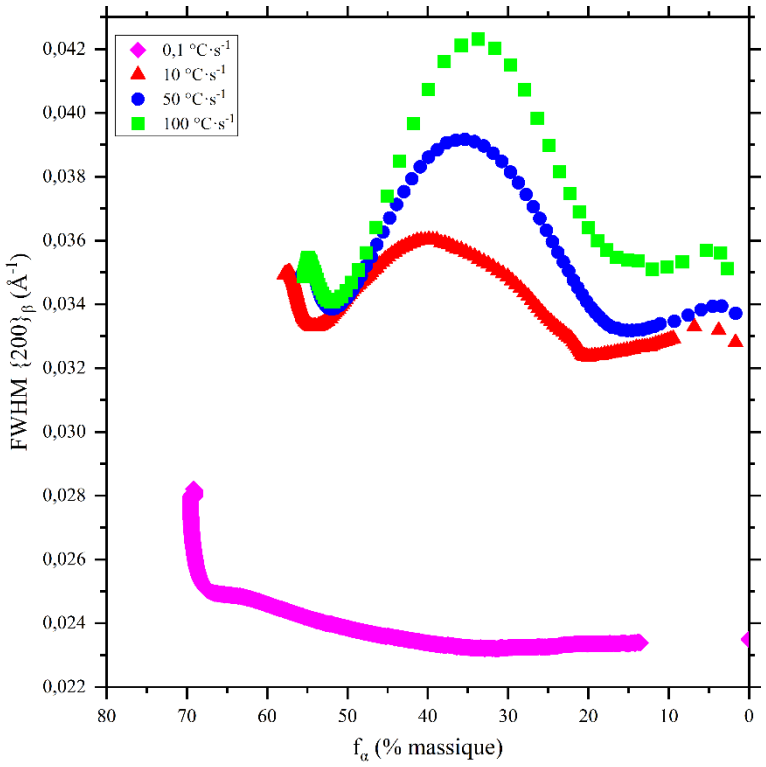


Figure IV-17 Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic $\{200\}_\beta$ en fonction de la fraction de phase α.

Afin d'appuyer l'hypothèse de variations d'hétérogénéités chimiques dans la phase β, la longueur caractéristique de diffusion du molybdène dans la phase β au cours du chauffage a été calculée. Le molybdène a été choisi car c'est l'élément soluté qui a la plus faible diffusivité dans la phase β parmi les éléments d'alliage de l'alliage Ti-5553[168].

Dans le cas d'un traitement anisotherme, la longueur de diffusion L est liée au coefficient de diffusion D dépendant de la température T, elle-même liée au temps t selon l'équation :

$$L(t) = \int_{t_0}^{t} \sqrt{\frac{D(T)}{t}}\, dt \qquad \text{IV-15}$$

Afin de déterminer la valeur du coefficient de diffusion en fonction de la température, nous avons utilisé une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 e^{-Q/RT} \qquad \text{IV-16}$$

Avec $D_0 = 2{,}26 \cdot 10^{-6}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ le facteur pré-exponentiel et $Q = 211\,306$ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ l'énergie d'activation pour une teneur massique en molybdène de 5 %. Ces deux paramètres ont été déterminés en considérant la loi d'Arrhenius dépendant de la teneur en Mo établie par Laik *et al.*[154]. L'équation IV-15 a été résolue à l'aide d'un schéma Runge-Kutta explicite d'ordre 4 pour toutes les vitesses de chauffage. L'évolution de la longueur de diffusion du Mo dans la phase β pour différentes vitesses de chauffage est portée sur la Figure IV-18.

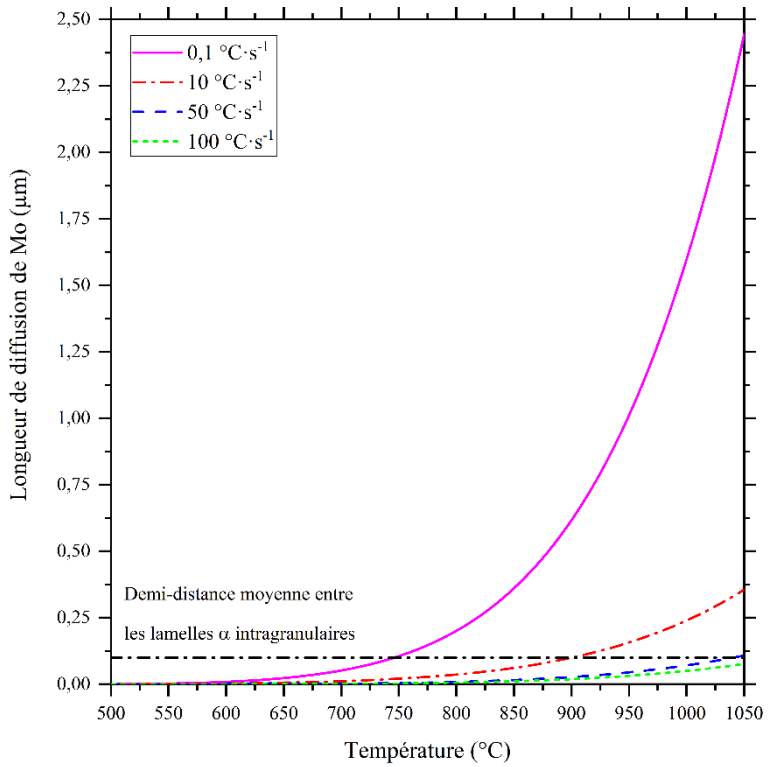


Figure IV-18 Longueur de diffusion du molybdène dans la phase β calculée au cours du chauffage pour différentes vitesses de chauffage.

Dans l'intervalle de température où se produit la dissolution des lamelles de phase α les plus fines, les longueurs de diffusion sont nettement inférieures à 100 nm, excepté pour la vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1}. Dans le cas de la microstructure à l'état brut de réception, les lamelles intragranulaires fines ont une épaisseur moyenne de 100 nm et sont espacées en moyenne de 100 nm. La longueur sur laquelle les éléments solutés doivent donc diffuser afin d'obtenir une phase β homogène chimiquement est de 100 nm en moyenne (la demi-épaisseur d'une lamelle plus la demi-distance entre deux lamelles). Du fait de la courte longueur de diffusion du Mo dans les premiers instants de la transformation pour les vitesses de chauffage élevées, il est fort probable que la phase β parente hérite d'une composition chimique proche de celle de la phase α en raison d'une mobilité de l'interface α/β plus importante que celle des solutés. Lorsque la température augmente, la longueur de diffusion du Mo augmente, entrainant ainsi une diminution des hétérogénéités chimiques dans la phase β qui se matérialise par une diminution de la FWHM. On peut expliquer l'absence d'augmentation de FWHM dans le cas de l'échantillon chauffé à 0,1 °C·s^{-1} par le fait que l'augmentation des hétérogénéités chimiques de la phase β est nettement moins importante que pour les vitesses rapides en raison des longueurs de diffusion plus grandes engendrées par la lenteur du chauffage.

La nouvelle augmentation de la FWHM à haute température pour les vitesses de chauffage élevées peut être expliquée par des hétérogénéités chimiques occasionnées par la dissolution des nodules α. Dans cet intervalle de température, les lamelles α sont majoritairement dissoutes, ce qui se traduit par une augmentation importante de la taille des domaines β. Par conséquent, la longueur de diffusion en Mo qui est nécessaire pour obtenir une phase β homogène chimiquement est plus courte que la taille des domaines β. En revanche, l'amplitude d'augmentation de la FWHM est plus faible comparativement aux températures intermédiaires car la quantité d'interfaces est moindre en raison de l'absence de lamelles α.

En résumé, l'analyse de la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ appuie l'hypothèse d'une transformation pilotée par la diffusion des éléments solutés avec probablement des chimies aux interfaces dépendant de la vitesse de chauffage. Cette hypothèse est portée par des amplitudes de variation de la FWHM dépendant de la vitesse de chauffage traduisant ainsi un effet cinétique.

IV.2. Influence de la microstructure initiale

Dans cette partie, nous avons cherché à étudier l'influence des grandeurs microstructurales que sont la taille, la morphologie et la fraction massique de phase α sur la cinétique de changement de phases au chauffage. Pour y parvenir, quatre des microstructures modèles décrites dans le Chapitre

III ont été soumises à un chauffage continu depuis la température ambiante jusqu'à 1100 °C de manière similaire aux essais présenté en IV.1. Les quatre microstructures considérées sont les microstructures monomodales 30% α_{WI}, 30% α_{NOD}, 55% α_S, et 55% α_{WI}. Les échantillons ont été chauffés à deux vitesses de chauffage : 10 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1}.

Les microstructures 55 % α_S, et 55 % α_{WI} permettent d'étudier l'effet de la taille des précipités α car elles sont constituées de phase α intragranulaire sous forme d'aiguilles avec deux tailles caractéristiques de précipités différents et une fraction massique de phase α équivalente. L'influence combinée de la taille, de la morphologie et de la répartition spatiale des précipités peut être étudiée en comparant les microstructures 30% α_{WI} et 30% α_{NOD}, car elles sont composées respectivement d'aiguilles et de nodules de phase α à hauteur de 30 % massique dans les deux cas. Enfin, la comparaison des microstructures 30% α_{WI} et 55% α_{WI}, donne des informations sur l'influence de la fraction de phase initiale de phase α car la morphologie et la taille des précipités est semblable pour les deux microstructures.

IV.2.1. Influence de la taille de la phase α

IV.2.1.1. Evolution de la fraction de phase α

La Figure IV-19 montre l'évolution des fractions de phase α au chauffage et à l'équilibre thermodynamique calculé par ThermoCalc® pour les microstructures 55% α_S, et 55% α_{WI} chauffées à 10 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1}. A titre de comparaison, l'évolution de la fraction de phase α depuis l'état brut de réception est reportée sur la même figure. Des micrographies MEB rappelant les microstructures initiales sont également portées sur la même figure. Au même titre que pour la microstructure initiale à l'état brut de réception, les températures de début et la fin de transformation sont décalées vers les hautes températures comparativement à l'équilibre thermodynamique. Ce décalage est d'autant plus prononcé que la vitesse de chauffage est élevée. Les températures de début et de fin de transformation sont recensées dans le Tableau IV-4.

Contrairement à l'état brut de réception présentant une microstructure bimodale, nous n'observons pas de changement de cinétique de dissolution de la phase α dans le cas des microstructures monomodales. Ce résultat est attendu en regard des discussions précédentes. En effet, il a été montré dans la partie précédente que le ralentissement de la cinétique de dissolution est dû au caractère bimodal de la microstructure. Ici, les microstructures monomodales sont constituées d'une seule population en taille et en morphologie de précipités α et ont donc un comportement monocinétique.

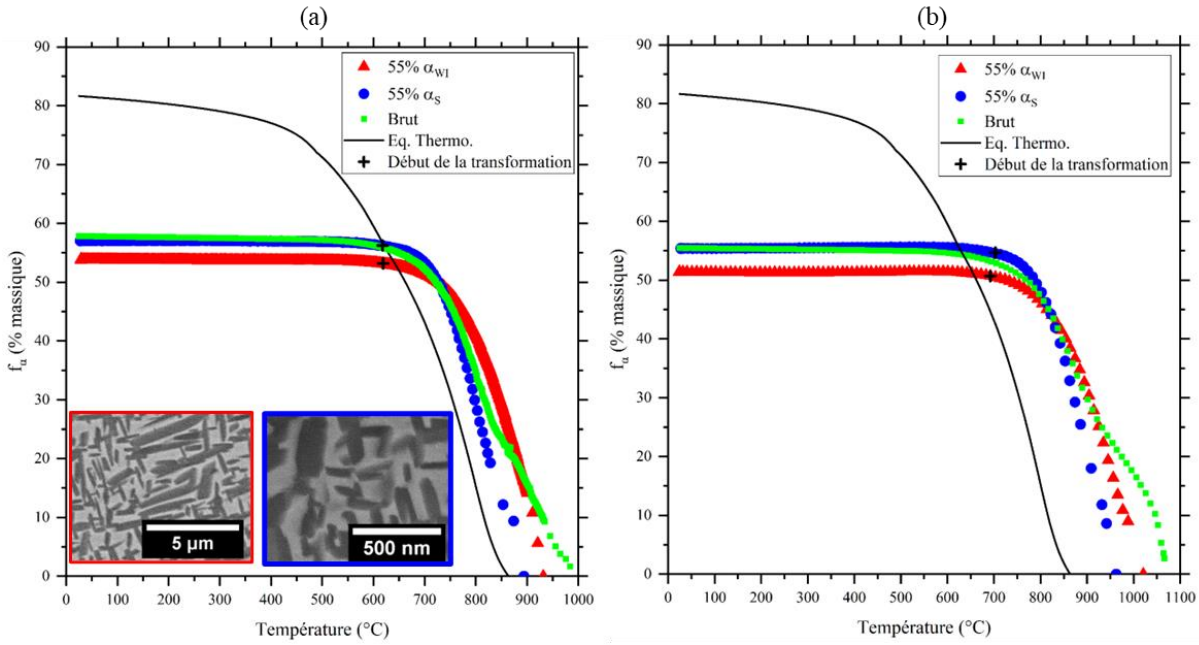


Figure IV-19 Evolution de la fraction massique de phase α au chauffage, obtenue par affinement Rietveld et à l'équilibre thermodynamique pour les microstructures 55% α_S, 55% α_{WI} et à l'état brut de réception : (a) 10 °C·s^{-1}, (b) 100 °C·s^{-1}.

Il est intéressant également de constater que la cinétique de dissolution de la phase α diffère lorsque l'on compare les microstructures 55% α_S et 55% α_{WI}. En effet, les températures de début de dissolution sont comparables à l'inverse de la température de fin de dissolution qui est plus haute dans le cas de la microstructure 55% α_S. Dans cet exercice de comparaison, nous mettons en exergue le rôle de la taille des aiguilles de phase α sur leur cinétique de dissolution au chauffage, laquelle conduit à une variation de la surface d'échange chimique avec la matrice β. Dans le cas de la microstructure 55% α_{WI}, les aiguilles α ont une longueur et une épaisseur moyenne de 0,4 µm contre 0,1 µm pour la microstructure 55% α_S. Nous n'excluons pas des différences d'énergie élastique en pointe d'aiguilles au niveau des interfaces α/β modifiant les compositions d'équilibre aux interfaces, et modifiant par conséquent la cinétique de dissolution des précipités α.

Vitesse de chauffage	**10 °C·s^{-1}**		**100 °C·s^{-1}**	
Microstructure	**55% α_S**	**55% α_{WI}**	**55% α_S**	**55% α_{WI}**
$T_{début}$	618 °C	619 °C	703 °C	692 °C
T_{fin}	894 °C	932 °C	963 °C	1021 °C

Tableau IV-4 Températures de début et de fin de dissolution de la phase α au chauffage pour les microstructures 55% α_S et 55% α_{WI}. Les températures de début de dissolution sont celles repérées par une croix sur la Figure IV-19.

IV.2.1.2. Evolution du paramètre de maille β moyen

La Figure IV-20 présente les variations relatives du paramètre de maille moyen de la phase β au chauffage pour les deux microstructures et pour les deux vitesses de chauffage considérées. En complément, nous avons reporté celle de l'état brut de réception. Nous ne montrons pas ici celles de la phase α car les évolutions sont similaires à celles de l'état brut de réception (Figure IV-7). Nous pouvons constater un écart à la linéarité décalé vers les hautes températures pour la microstructure la plus grossière et lorsque la vitesse de chauffage augmente. Les températures auxquelles se produisent ces écarts à la linéarité coïncident avec celle de début de transformation de phases, accréditant de nouveau un mécanisme diffusif. Contrairement à l'état brut de réception présentant une microstructure bimodale, nous n'observons pas de changement de pente dans le domaine de transformation de phases. Là encore, ce comportement monocinétique s'explique aisément si l'on considère comme précédemment un caractère diffusif de la transformation. En effet, le changement de phases s'accompagne d'une diminution de la teneur en éléments β-gène dans la phase β et de fait d'une augmentation de son paramètre de maille moyen.

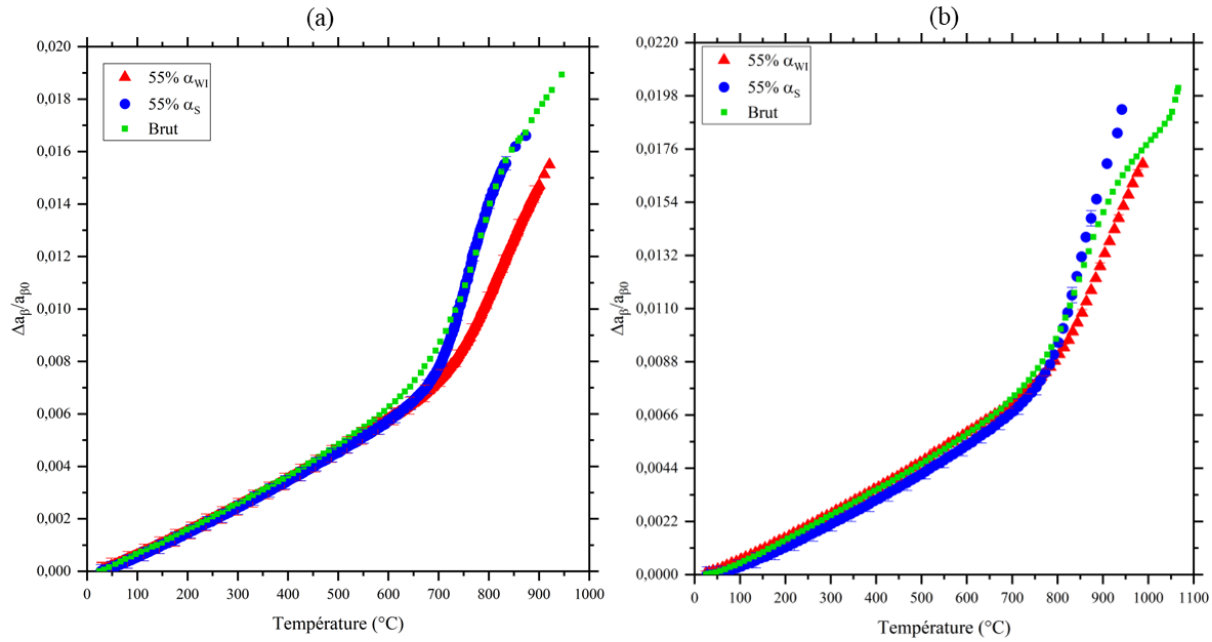


Figure IV-20 Evolution de la variation relative du paramètre de maille moyen β pour les microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S et à l'état brut de réception. (a) 10 °C·s^{-1}, (b) 100 °C·s^{-1}.

IV.2.1.3. Evolution de la FWHM

La Figure IV-21 montre l'évolution de la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ pour les microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S et pour les deux vitesses de chauffage considérées. Comme précédemment, nous ne montrons pas celle de la phase α car leur évolution n'apporte pas d'éléments de compréhension supplémentaires.

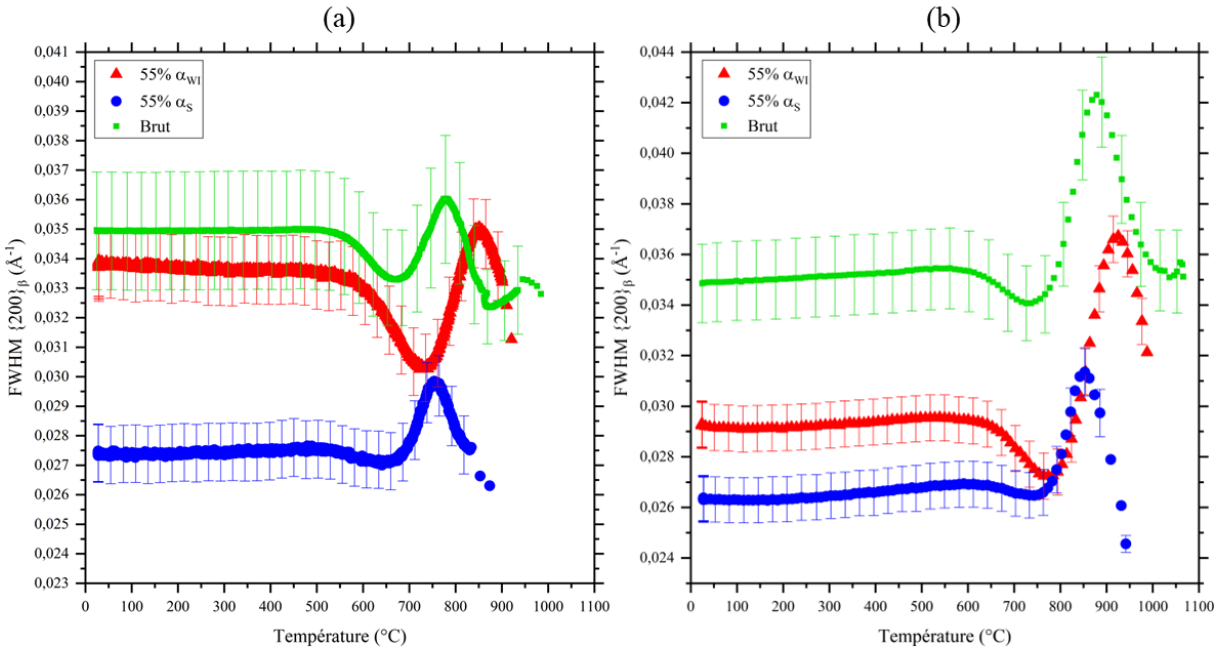


Figure IV-21 Evolution de la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ pour les microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S et à l'état brut de réception chauffées à (a) 10 °C·s^{-1} et (b) 100 °C·s^{-1}.

Pour les deux vitesses de chauffage considérées, les valeurs initiales de FWHM du pic $\{200\}_\beta$ pour la microstructure 55% α_{WI} sont supérieures aux valeurs de la microstructure 55% α_S et présentent une plus grande variabilité. La FWHM de la microstructure 55% α_S est proche de celle de la microstructure initiale si l'on considère une correction de l'instrumentation. Plusieurs facteurs peuvent expliquer des différences de FWHM du pic $\{200\}_\beta$ entre les deux microstructures 55% α_S et 55% α_{WI} : i) des écarts dans la contribution instrumentale à la largeur à mi-hauteur peuvent expliquer un décalage des courbes sans lien avec les caractéristiques intrinsèques du matériau étudié. Toutefois, cette hypothèse est peu probable car, en dehors des échantillons à l'état brut de réceptions présentés pour rappel, les conditions expérimentales ont été identiques pour tous les échantillons présentés dans cette partie, ii) des différences de taille des domaines diffractants de la phase β entre les deux microstructures ne peuvent pas non plus expliquer ces écarts car la taille des domaines β de la microstructure 55% α_{WI} est supérieure à celle de la microstructure 55% α_S. Ainsi, l'inverse est attendu, iii) des différences de niveau de microdéformation du réseau de la phase β pourraient également expliquer ces écarts. Pour rappel, les microdéformations du réseau peuvent être d'origine mécanique ou chimique. Il est difficile d'exclure une de ces deux origines possibles. Cependant, nous pensons que les hétérogénéités chimiques dans la phase β sont plus importantes dans le cas de la microstructure 55% α_{WI}. En effet, de par le traitement thermique appliqué conduisant à un flux de germination moins important pour la microstructure 55% α_{WI}, la distance entre les précipités α est plus importante, limitant ainsi les champs de recouvrement. Par ailleurs, nous constatons une plus grande disparité dans la valeur de FWHM pour la microstructure 55% α_{WI} de par des tailles de domaine diffractant β plus importants.

Même s'il est difficile de comprendre l'origine des valeurs absolues de FWHM du pic $\{200\}_\beta$, les variations rendent compte des évolutions microstructurales et apportent des éléments de compréhension dans les mécanismes de changement de phases. Quelle que soit la microstructure ou la vitesse de chauffage considérée la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ suit la même séquence. A basse température, la FWHM reste constante. A température intermédiaire, fonction de la microstructure initiale et de la vitesse de chauffage, une première chute de la FWHM se produit. Avec l'augmentation de la température, la FWHM augmente rapidement pour atteindre un maximum. Enfin, à haute température, la FWHM diminue continument jusqu'à la température de dissolution complète de la phase α. L'allure de l'évolution des largeurs à mi-hauteur du pic $\{200\}_\beta$ pour les microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S est similaire à celle de la microstructure brute de réception. Ainsi, la première baisse de FWHM correspond principalement à une homogénéisation des contraintes internes dans la phase β pour la microstructure 55% α_S entrainant une diminution des microdéformations du réseau. En

revanche, pour la microstructure 55% $\alpha_{WI,}$ l'amplitude suggère que la contribution principale est celle d'une réduction des hétérogénéités chimiques au regard des hypothèses faites précédemment sur l'état initial. Avec l'augmentation de la température et l'avancement de la transformation $\alpha+\beta\rightarrow\beta$, le déplacement des interfaces α/β conduit à des hétérogénéités chimiques dans la phase β qui augmentent avec la vitesse de chauffage (comme discuté dans le paragraphe IV.1.4) et qui se matérialisent par une FWHM du pic $\{200\}_\beta$ plus large. L'amplitude est plus importante dans le cas de la microstructure 55% α_{WI} car là encore les champs de recouvrement sont limités. Enfin, à haute température, lorsque les longueurs de diffusion deviennent suffisamment grandes, la composition chimique de la phase β tend à s'homogénéiser et la FWHM diminue. Contrairement à la microstructure bimodale de réception, dans le cas de ces microstructures monomodale la légère augmentation de la FWHM à la fin de la transformation n'a pas lieu. Ce résultat est attendu car nous avons attribué cette augmentation à la dissolution des nodules α.

IV.2.2. Influence de la morphologie/taille de la phase α

IV.2.2.1. Evolution de la fraction de phase α

La Figure IV-22 montre l'évolution des fractions de phase α en fonction de la température pour les microstructures 30% α_{WI}, et 30% α_{NOD} pour une vitesse de chauffage de 10 °C·s^{-1} et à l'équilibre thermodynamique calculé par ThermoCalc®. L'évolution de la fraction de phase α pour la microstructure à l'état brut de réception présentée en IV.1.1.2 est également reportée.

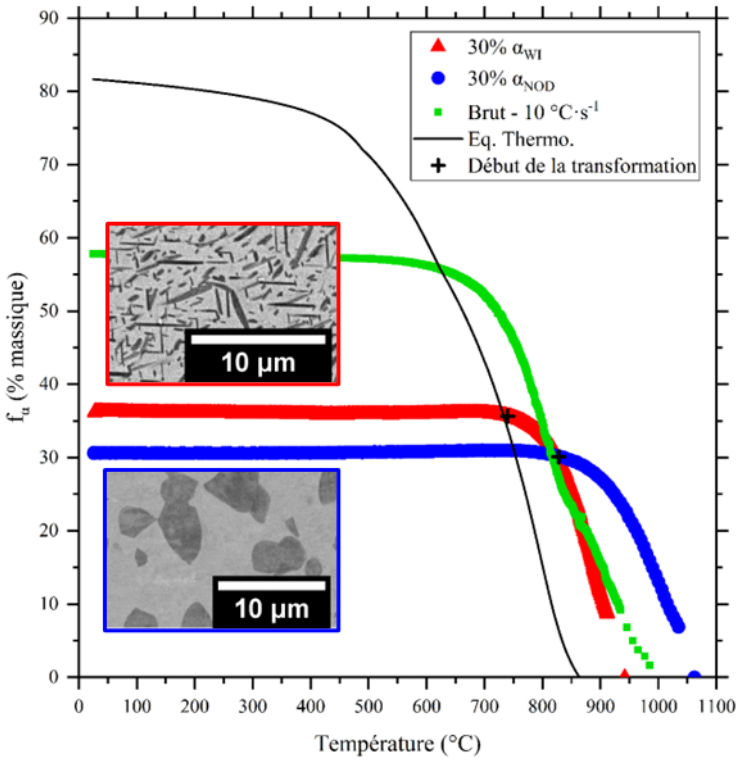


Figure IV-22 Evolution des fractions massiques de phase α au chauffage à 10 °C·s^{-1} et à l'équilibre thermodynamique, pour les microstructures 30% α_{WI} et 30% α_{NOD} ainsi que pour la microstructure à l'état brut de réception.

Cette comparaison permet de constater très clairement un impact notable de la morphologie et de la taille sur les températures de début et de fin de dissolution de la phase α. Ainsi, nous ne notons pas d'augmentation de la fraction de phase α aux températures intermédiaires malgré le caractère métastable de la phase β. Ce constat appuie l'hypothèse d'une cinétique de changement de phases lente en raison de la présence de molybdène dans l'alliage. La dissolution de la phase α commence à 740 °C pour la microstructure 30% α_{WI} et à 830 °C pour la microstructure 30% α_{NOD}. La dissolution complète de la phase α se produit respectivement à 940 °C et 1060 °C pour les microstructures 30% α_{WI} et 30% α_{NOD}. Les températures de début et de fin de transformation sont recensées dans le Tableau IV-5. De par ces températures caractéristiques, la cinétique de dissolution de la microstructure 30% α_{WI} est plus rapide que celle de la microstructure 30% α_{NOD}. Comme pour les microstructures monomodales présentées précédemment et contrairement à la microstructure brute de réception, la transformation est monocinétique. La différence de cinétique de dissolution constatée entre la morphologie lamellaire et nodulaire de la phase α confirme l'hypothèse d'une origine morphologique sur la transformation à deux cinétiques pour la microstructure à l'état brut de réception. En effet, la surface d'échange chimique avec la matrice β lorsque la morphologie est nodulaire est moindre comparativement à celle d'une morphologie lamellaire. Bien évidemment, une contribution élastique en pointe d'aiguilles et une composition chimique différente des nodules et des lamelles α en raison

de chemin thermique différent ne sont pas à exclure pour expliquer les différences dans les températures caractéristiques et la cinétique de dissolution de la phase α.

Vitesse de chauffage	**10 °C·s^{-1}**	
Microstructure	**30% α_{WI}**	**30% α_{NOD}**
$T_{début}$	740 °C	830 °C
T_{fin}	940 °C	1060 °C

Tableau IV-5 Températures de début et de fin de dissolution de la phase α au chauffage pour les microstructures 30% α_{WI} et 30% α_{NOD}.

IV.2.2.2. Evolution du paramètre de maille β moyen

La Figure IV-23 montre l'évolution du paramètre de maille β moyen au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI}, 30% α_{NOD} et à l'état brut de réception. Le paramètre de maille moyen de la phase β croit de manière linéaire jusqu'aux températures de début de dissolution respectives de chaque microstructure. Les coefficients d'expansion sont comparables à celui de l'état brut de réception, ce qui montre qu'une variation notable des fractions de phase n'affecte pas cette valeur. Par ailleurs, cette linéarité conforte l'absence d'une augmentation de la fraction de phase α malgré le degré de métastabilité. Comme précédemment, lorsque la dissolution opère, le coefficient de dilatation augmente continument sans changement brutal de la valeur comme pour l'état brut de réception. Là encore, nous confirmons le caractère monocinétique d'une transformation principalement pilotée par la diffusion des éléments solutés.

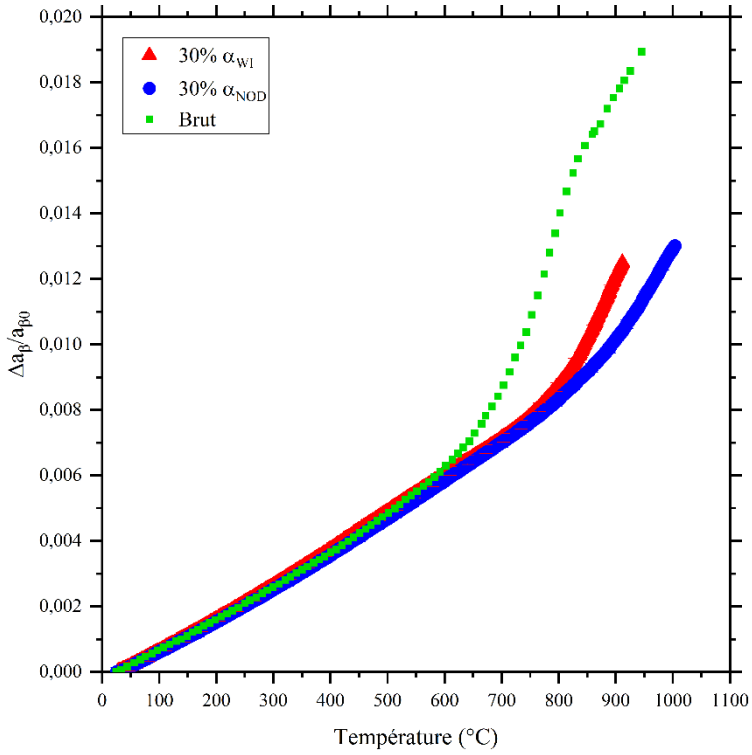


Figure IV-23 Evolution du paramètre de maille a_β moyen au cours d'un chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI}, et 30% α_{NOD}.

IV.2.2.3. Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics

La Figure IV-24 montre l'évolution de la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI}, 30% α_{NOD} et à l'état brut de réception. La largeur à mi-hauteur pour la microstructure 30% α_{NOD} évolue de manière similaire à celle des microstructures monomodales présentées précédemment avec 3 changements de pente donnant lieu à un minimum et un maximum local.

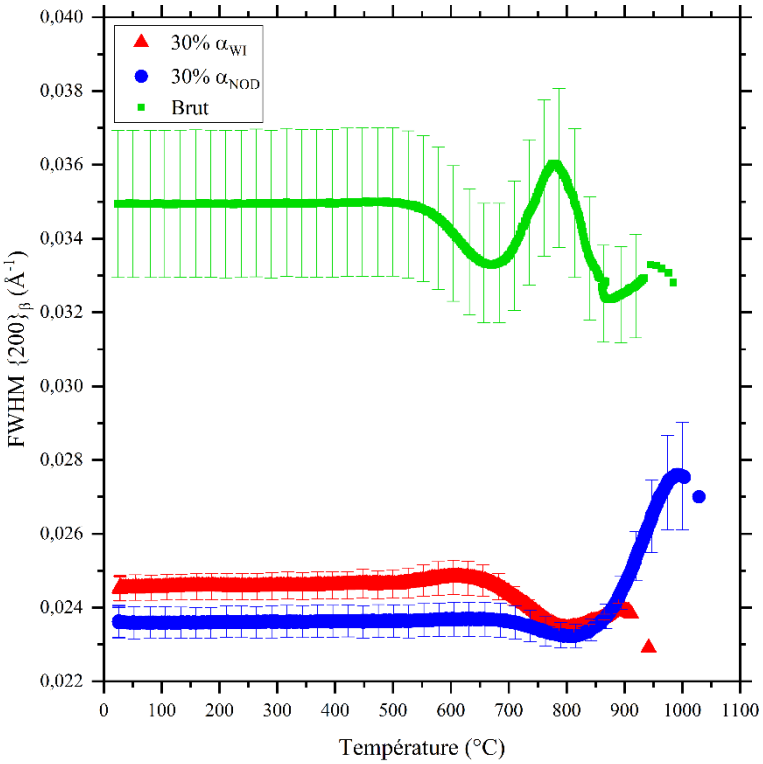


Figure IV-24 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics $\{200\}_\beta$ au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI}, 30% α_{NOD} et à l'état brut de réception.

Dans le cas de la microstructure 30% α_{WI}, l'évolution de la FWHM diffère par la présence d'une augmentation à basse température avant la diminution attribuée à l'homogénéisation des contraintes mécaniques. En traçant l'évolution de la FWHM en fonction de l'avancement de la transformation (Figure IV-25), on se rend compte que l'apparition du pic de largeur à mi-hauteur a lieu avant le début de la dissolution de la phase α. Trois facteurs peuvent expliquer ce pic de largeur à mi-hauteur : La diminution de la taille des domaines β, l'augmentation des hétérogénéités de contraintes mécaniques et l'augmentation des hétérogénéités chimiques dans la phase β. Nous penchons sur l'hypothèse d'une diminution de la taille des domaines β en raison de la fine précipitation d'une nouvelle phase dans la phase β. Le cas échéant, la phase susceptible de précipiter est la phase ω en raison du caractère métastable de la phase β. Toutefois, en considérant cette hypothèse, le même comportement aurait dû être observé dans le cas de la microstructure 30% α_{NOD}, ce qui suggère que les contraintes internes (plus fortes pour la microstructure 30% α_{WI}) doivent probablement contribuer à augmenter le flux de germination de la phase ω.

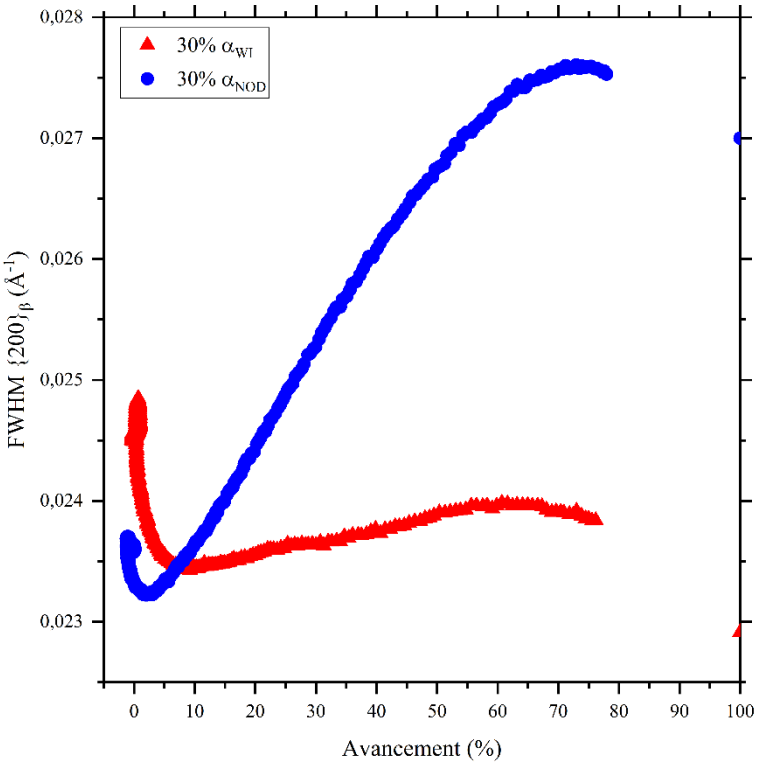


Figure IV-25 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics $\{200\}_\beta$ pour les microstructures 30% α_{WI}, et 30% α_{NOD} en fonction de l'avancement de la transformation dans le cas d'une vitesse de chauffage de 10 °C·s^{-1}.

IV.2.3. Influence de la fraction de phase α initiale

Les microstructures 30% α_{WI} et 55% α_{WI} possèdent des caractéristiques microstructurales similaires avec une morphologie de la phase α identique et une densité de précipité équivalentes. Les tailles caractéristiques des précipités sont plus importantes pour la microstructure 55% α_{WI} mais restent toutefois du même ordre de grandeur. Ainsi, seule la fraction de phase α initiale varie notablement entre les deux microstructures. La Figure IV-26 montre l'évolution de la fraction massique de phase α au cours d'un chauffage à 10 °C·s^{-1} et à l'équilibre thermodynamique pour les microstructures 30% α_{WI} et 55% α_{WI}.

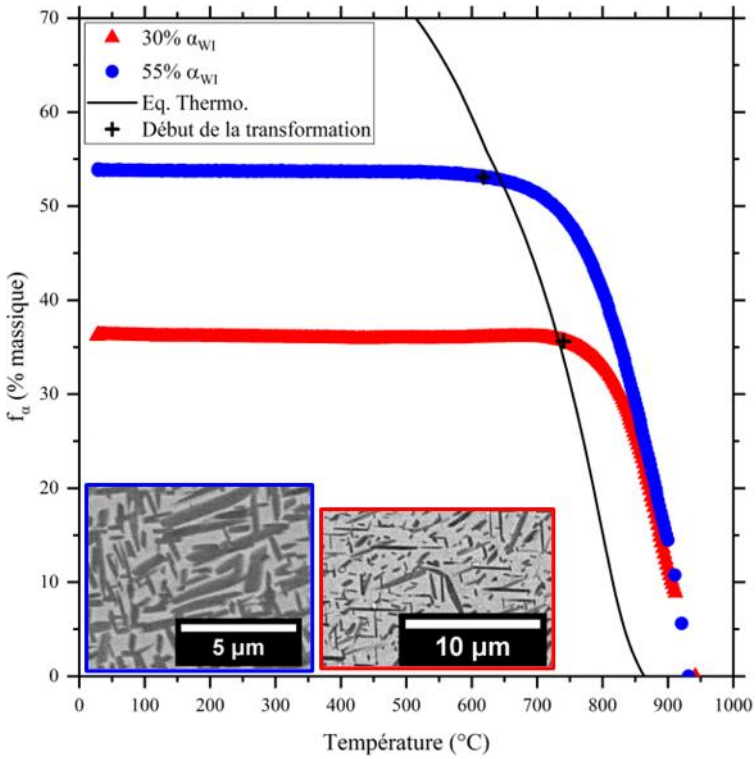


Figure IV-26 Evolution de la fraction massique de phase α au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI} et 55% α_{WI}.

Il est intéressant de constater la différence de température de début de dissolution entre la microstructure 30% α_{WI} (740 °C) et la microstructure 55% α_{WI} (619 °C). Nous constatons également que la cinétique de dissolution pour les deux microstructures est très proche à haute température et que leur fraction respective de phase α est semblable à haute température. La dissolution complète (transus β dynamique) est effective à 930 °C pour la microstructure 55% α_{WI} et 940 °C pour la microstructure 30% α_{WI}. Quelle que soit la quantité de phase α initiale considérée, la cinétique de dissolution reste éloignée de l'équilibre thermodynamique. L'écart de température de début de transformation est lié à la différence de composition chimique de la phase β à l'état initial. En effet, en raison d'une fraction de phase α plus élevée dans le cas de la microstructure 55% α_{WI}, la teneur en éléments β-gènes dans la phase β est plus élevée comparativement à celle de la microstructure 30% α_{WI}. Ainsi, les écarts de concentration en éléments β-gènes au voisinage des interfaces α/β sont plus important pour la microstructure 55% α_{WI} sous réserve d'une composition chimique de la phase α comparable pour les deux microstructures. Par conséquent, la force motrice de dissolution (déplacement de l'interface) étant lié au partitionnement chimique aux interfaces α/β, la cinétique de dissolution de la phase α sera initialement plus rapide pour la microstructure 55% α_{WI}. Progressivement avec la montée en température, les écarts de fraction de phase α se réduisent en raison des différences de cinétique pour tendre vers des cinétiques comparables à haute température menant ainsi à une fin de transformation à une température équivalente.

IV.3. Simulation DICTRA® de la dissolution de la phase α

Nous avons utilisé le logiciel DICTRA® pour simuler la dissolution de la phase α dans le cas d'un système simplifié Ti-7Al-12Mo pour des raisons de temps de calculs et de convergence. Nous avons considéré une interface α/β plane pour la microstructure 55% α_S et une interface α/β sphérique pour la microstructure 30% α_{NOD} avec des tailles de domaines qui correspondent à celles déterminées expérimentalement par analyse d'images. Le choix de ces deux microstructures a été dicté par le fait qu'elles sont fortement dissemblables en termes de tailles de précipités de phase α et de tailles de domaines β. Les traitements thermiques simulés consistent en un chauffage continu de 600 °C à 1000 °C pour des vitesses de chauffage de 10 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1}.

IV.3.1. Cas de la microstructure 55% αs

La microstructure 55% α_S a été simulée en considérant une interface plane et une taille totale de 100 nm qui correspond à l'épaisseur moyenne d'une lamelle α et la demi-longueur moyenne des domaines β dans cette microstructure, le schéma du système 1D simulé est présenté dans la Figure IV-27.

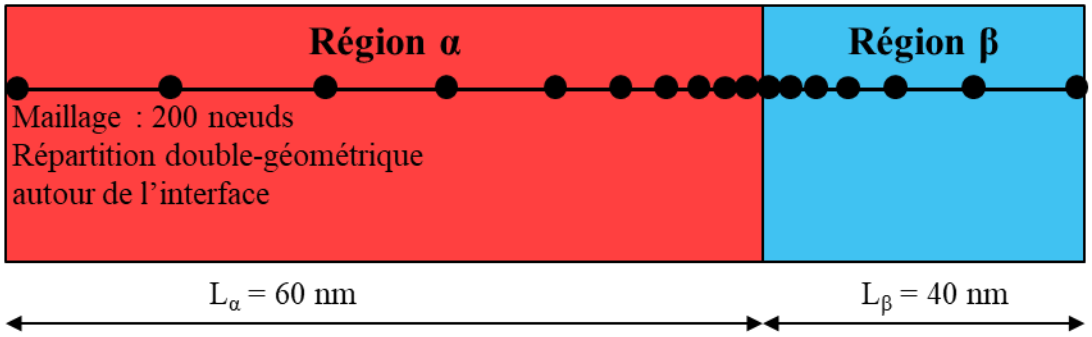


Figure IV-27 Schéma du système 1D Ti-7Al-12Mo simulé représentatif de la microstructure 55% α_S.

La Figure IV-28 compare l'évolution calculée et obtenue expérimentalement de la fraction de phase α au cours d'un chauffage à 10 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1} pour la microstructure 55% α_S. Nous pouvons constater que les cinétiques de dissolution simulée sont clairement plus lentes que celles obtenues expérimentalement par affinement Rietveld. Ce résultat parait surprenant car le coefficient de diffusion du molybdène dans du titane de la base de mobilités est comparable à celui tiré de la littérature.

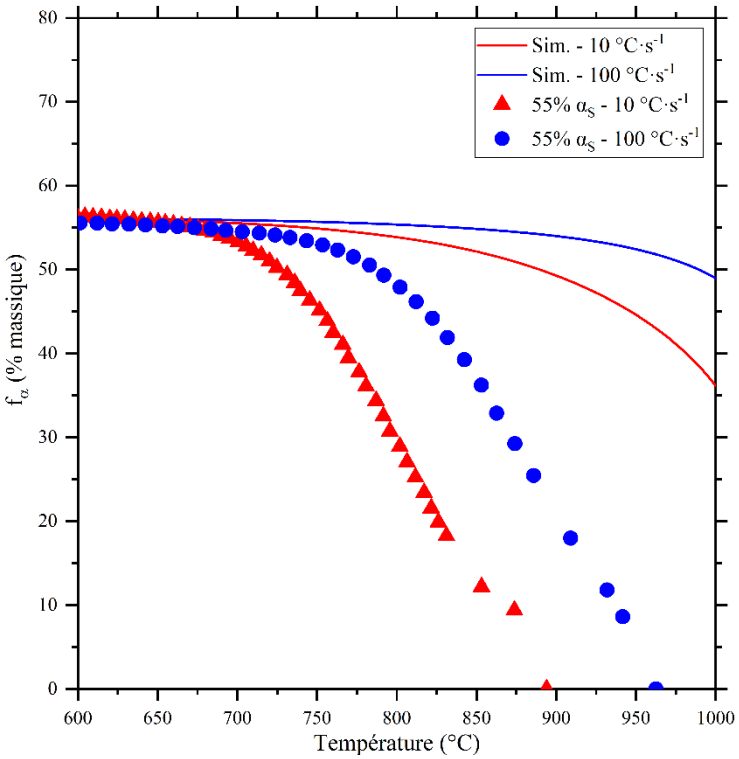


Figure IV-28 Evolution de la fraction de phase α simulée et expérimentale au cours du chauffage pour la microstructure 55% α_S.

Pour comprendre plus avant les raisons d'une cinétique lente par le calcul, nous avons analysé les profils de concentration des éléments solutés. La Figure IV-29 montre les profils de concentration en aluminium et en molybdène au cours du chauffage simulé. A 10 °C·s^{-1}, l'aluminium dans la phase α présente un gradient de concentration depuis l'interface α/β de longueur croissante et d'amplitude légèrement décroissante avec la température au chauffage. A l'opposé, la concentration en molybdène dans la phase α est quasiment homogène et constante avec la température au chauffage. Dans la phase β, une déplétion en aluminium apparait proche de l'interface α/β en raison probablement de la contribution non négligeable des termes croisés. L'amplitude de la déplétion augmente avec la température et sa position est décalée dans la direction du domaine β. Le profil du molybdène est modifié sur une longueur croissante depuis l'interface α/β et avec une amplitude croissante.

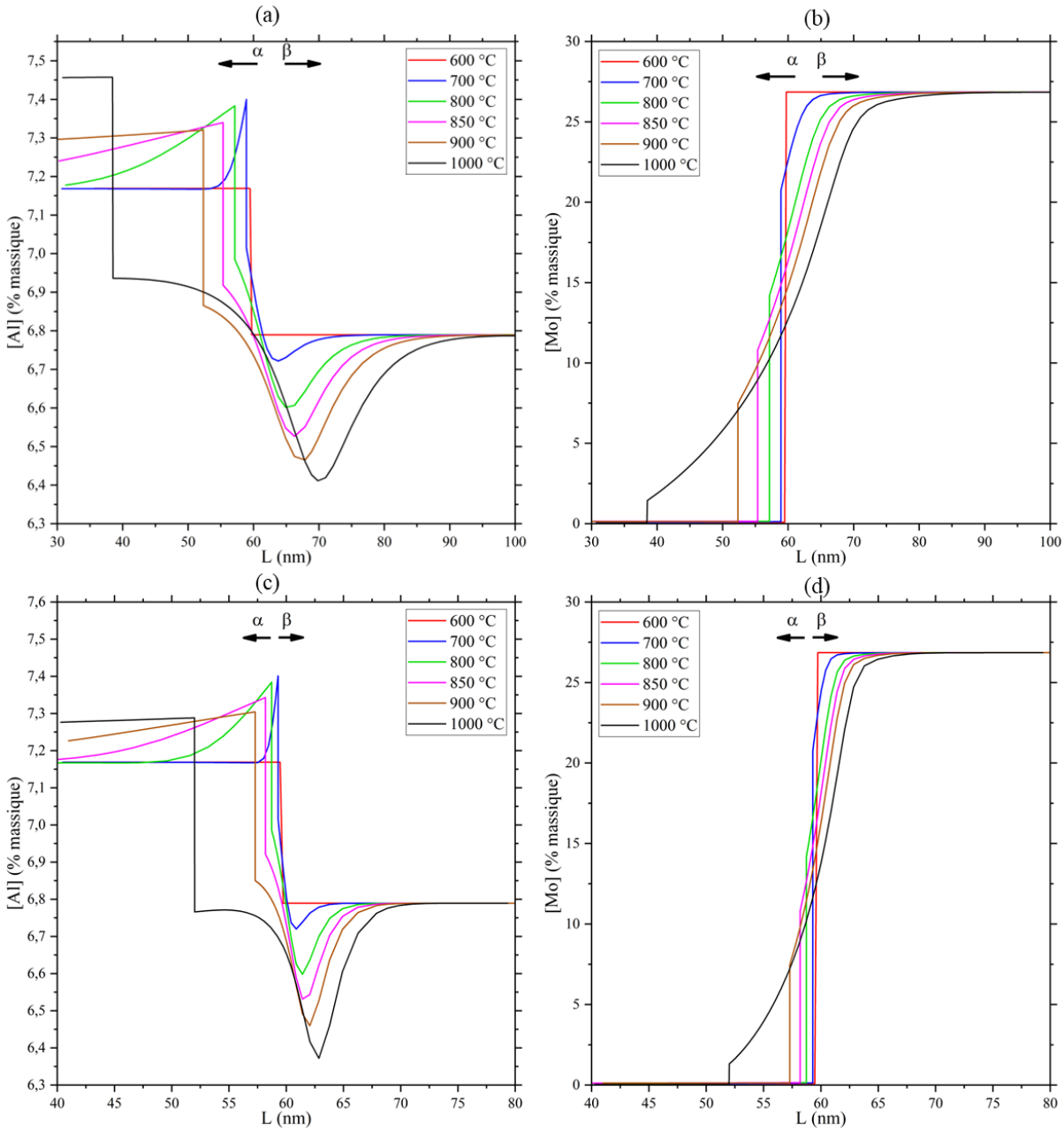


Figure IV-29 Evolution des profils de concentration en aluminium et molybdène dans les deux phases α et β au cours des chauffages à 10 °C·s^{-1}(a & b) et à 100 °C·s^{-1} (c & d).

Ces évolutions d'amplitude sont la conséquence du partitionnement entres les phases α et β. Sur la Figure IV-30 sont reportées les teneurs en aluminium et en molybdène dans les phases α et β dans le cas d'une vitesse de chauffage de 10 °C·s^{-1}. La teneur en aluminium dans la phase α à l'interface augmente entre 600 °C et 700 °C puis diminue de 700 °C à 900 °C avant d'augmenter de nouveau entre 900 °C et 1000 °C. La teneur en molybdène dans la phase α à l'interface croit légèrement jusqu'à 900 °C puis décroit légèrement jusqu'à 1000 °C. Dans la phase β à l'interface, la teneur en aluminium suit la même tendance que dans la phase α. En revanche, la teneur en molybdène décroit sensiblement et continument avec la température au chauffage. En raison de ces évolutions, la

différence de concentration en molybdène à l'interface α/β est importante puis tend à diminuer avec la température au chauffage. Cette différence est le principal facteur limitant le déplacement de l'interface α/β. En effet, il est fort probable que la teneur en molybdène dans la phase β à l'interface soit inférieure en réalité à celle considérée dans le calcul, ce qui expliquerait les forts écarts de cinétique de dissolution. Une autre contribution potentielle pour expliquer partiellement les écarts de cinétique est celle de l'énergie élastique. Cependant, cette contribution est difficile à quantifier.

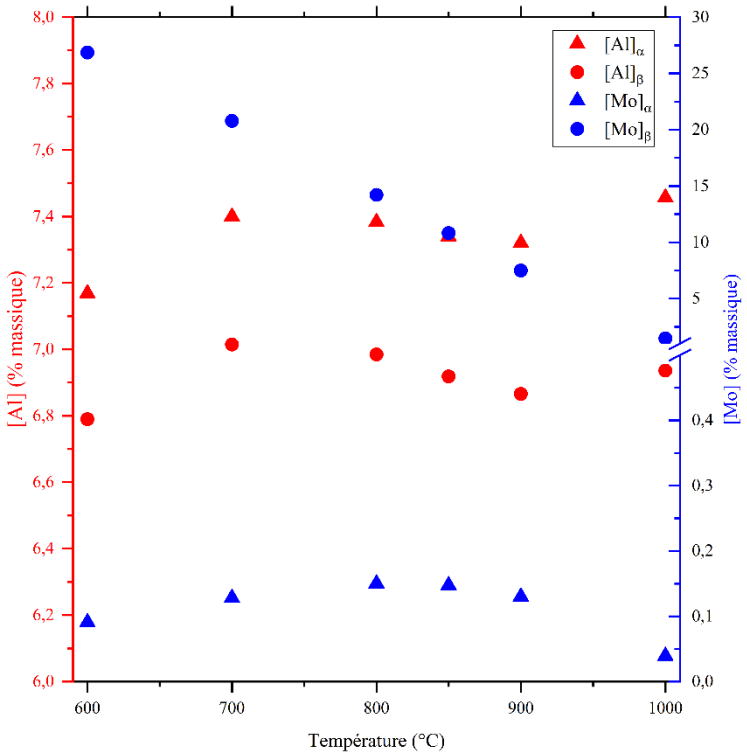


Figure IV-30 Evolution des teneurs en aluminium et en molybdène calculées dans les phases α et β à l'interface α/β au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1}.

Dans le cas du chauffage à 100 °C·s^{-1} les profils de concentration sont semblables à ceux avec un chauffage à 10 °C·s^{-1}. Les longueurs de diffusion de l'aluminium et du molybdène dans les deux phases sont significativement plus courtes cependant, en raison du traitement plus court.

IV.3.2. Cas de la microstructure 30% α_{NOD}

Le système permettant de simuler la transformation de la microstructure 30% α_{NOD} consiste en un domaine sphérique de phase α de rayon 2680 nm dans un domaine sphérique de phase β de 4000 nm de rayon, ce qui correspond à une fraction volumique initiale de phase α de 30%. Ce système est schématisé sur la Figure IV-31.

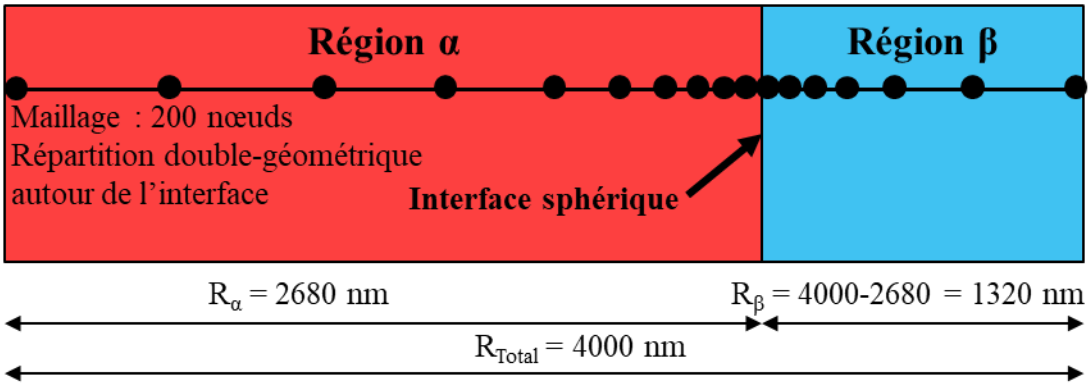


Figure IV-31 Schéma du système sphérique Ti-7Al-12Mo simulé représentatif de la microstructure 30% α_{NOD}.

La Figure IV-32 montre l'évolution de la fraction de phase α simulée pour le système équivalent à la microstructure 30% α_{NOD} avec un chauffage à 10 °C·s^{-1}. Les valeurs expérimentales présentées en IV.2.2.1 pour cette microstructure sont également reportées sur la même figure. L'écart de cinétique entre les résultats expérimentaux et la simulation est encore plus important que dans le cas du modèle 55% α_S. La fraction massique de phase α simulée évolue de moins de 2 % entre 600 °C et 1000 °C contre 20 % pour les résultats expérimentaux.

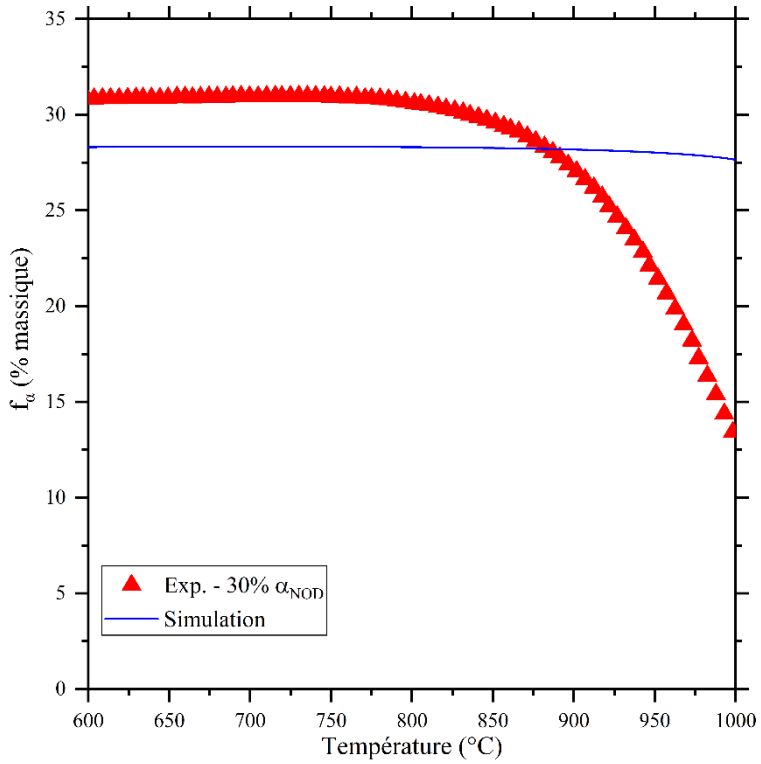


Figure IV-32 Evolution de la fraction de phase α expérimentale et simulée pour un système reproduisant la microstructure 30% α_{NOD}.

La Figure IV-33 montre l'évolution des profils de concentration chimique dans le système pour les deux valeurs de coefficient de diffusion du molybdène. Les profils de concentration diffèrent du système 55% α_S. Dans le cas de l'aluminium, à 700 °C et 1000 °C, deux pics de concentration apparaissent respectivement à droite et à gauche de la zone appauvrie en aluminium dans le domaine β. Dans le cas du molybdène, un enrichissement local proche de l'interface dans le domaine β apparait au début de la transformation et s'estompe au fur et à mesure du chauffage.

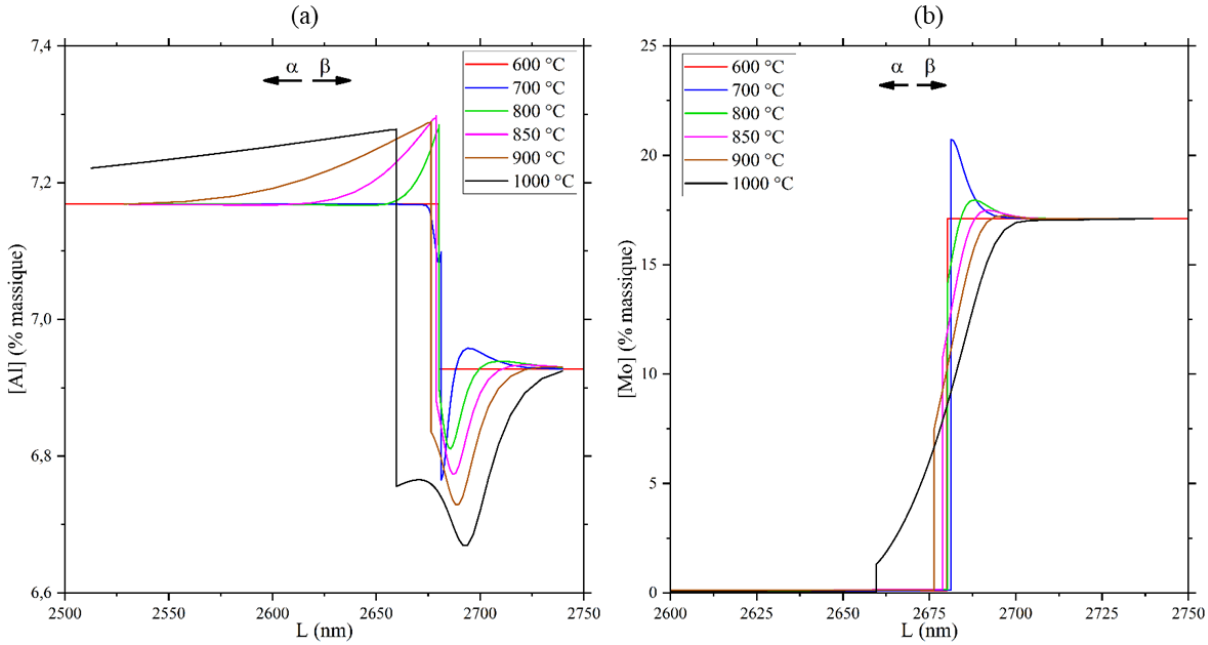


Figure IV-33 Evolution des profils de concentration en aluminium et molybdène dans le système simulé 30% α_{NOD}. Il faut noter que l'échelle de longueur est très réduite afin de pouvoir distinguer les différents profils compte tenu de la faible mobilité de l'interface.

De la même manière que pour le système 55% α_S, nous présentons l'évolution des concentrations locales en aluminium et en molybdène à l'interface des phases α et β sur la Figure IV-34. On constate, qu'à l'exception de la valeur calculée à 600 °C, l'évolution des teneurs en aluminium et molybdène sont similaires en valeur et en amplitude à celles du modèle 55% α_S. Ce résultat n'est pas surprenant car le modèle ne tient pas compte de l'élasticité et que la composition chimique de la phase α varie peu avec la température. En complément, les longueurs de diffusion nécessaires à la dissolution complète de la phase α sont plus importantes en raison de l'espace entre chaque nodule α. Pour rappel, nous avons considéré une distance entre chaque nodule α de 8 µm contre 200 nm entre chaque lamelle α_S de la microstructure 55% α_S.

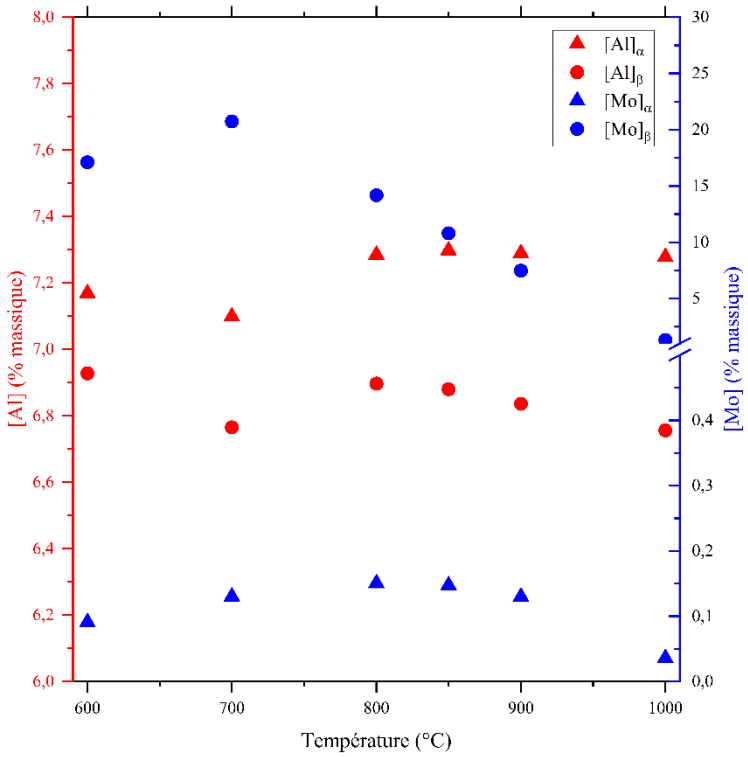


Figure IV-34 Evolution des teneurs en aluminium et molybdène calculées dans les phases α et β à l'interface α/β au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1}.

IV.4. Conclusions

La transformation α+β→β de l'alliage Ti-5553 au chauffage pour des vitesses de 0,1 °C·s^{-1} à 100 °C·s^{-1} et pour différentes microstructures initiales a été étudiée principalement in situ par diffraction de rayonnement synchrotron. Cette technique nous a permis de suivre en temps réel les évolutions de la fraction de phase α, des paramètres des mailles α et β moyens et des largeurs à mi-hauteur des pics caractéristiques des deux phases. Dans un deuxième temps, des simulations numériques de la dissolution de la phase α en fonction de la vitesse de chauffage avec le logiciel DICTRA® ont été proposées pour discuter des résultats expérimentaux obtenus. Les conclusions suivantes ont pu être tirées de ces travaux :

Malgré une vitesse de chauffage lente de 0,1 °C·s^{-1}, la cinétique de dissolution de la phase α n'est pas suffisamment rapide pour suivre l'équilibre thermodynamique si l'on se réfère à celle prédite par ThermoCalc®. Un décalage significatif du domaine de transformation vers les hautes températures avec l'augmentation de la vitesse de chauffage jusqu'à 100 °C·s^{-1} a été mis en évidence, entrainant la présence de phase α à des températures nettement supérieures à la température de transus β thermodynamique. Ces résultats montrent que la cinétique de dissolution de la phase α est plus lente que dans l'alliage Ti-64 pour lequel des données existent dans la littérature[97,101]. Nous attribuons cette faible cinétique de transformation à la faible diffusivité du molybdène présent en quantité

significative dans l'alliage Ti-5553. Du point de vue des évolutions microstructurales dans l'alliage Ti-5553 lors de l'usinage, il est raisonnable de penser que la fraction de phase α dans la zone de coupe n'évolue que très peu durant le passage de l'outil compte tenu des vitesses de chauffage extrêmes rencontrées dans ces conditions. Toutefois, dans ce travail, nous n'avons pas tenu compte des pressions exercées par l'outil de coupe, lesquelles peuvent modifier notablement les cinétiques ainsi que les domaines de transformation de phases.

Dans le cas de la microstructure bimodale à l'état brut de réception, nous avons mis en évidence un changement de cinétique de dissolution pour des vitesses de chauffage comprises entre 10 °C·s^{-1} et 100 °C·s^{-1}. Ce changement de cinétique a été attribué à une dissolution plus rapide des lamelles α comparativement aux nodules α. Nous expliquons ces différences de cinétique de dissolution des différentes morphologies de phase α par des différences d'énergie élastique aux interfaces α/β et aux possibles différences de composition chimique de la phase α entre les différentes microstructures, sans que nous ayons pu identifier formellement ces causes.

L'analyse combinée des paramètres de mailles moyens, des fractions de phase α et des FWHM a permis d'apporter des éléments de compréhension dans les mécanismes de transformations de phases. Ainsi, l'évolution du paramètre de maille β moyen a permis de montrer que la transformation opère avec un mécanisme diffusionnel et est pilotée par la mobilité des interfaces α/β quelle que soit la vitesse de chauffage imposée et la microstructure initiale, ce qui a pour effet d'avoir une composition chimique de la phase β parente proche de la phase α.

L'étude des largeurs à mi-hauteur des pics β a mis en évidence les variations locales de composition chimique de la phase β. Le niveau d'hétérogénéité de la composition chimique de la phase β est issu d'une compétition entre les longueurs de diffusion des éléments solutés croissantes avec la température et l'augmentation de la taille des domaine β hétérogènes chimiquement. Ainsi, nous montrons qu'une augmentation de la vitesse de chauffage tend à augmenter les niveaux d'hétérogénéité de la phase β en raison des longueurs de diffusion plus courtes. En outre, nous établissons un lien entre la répartition spatiale des précipités, le niveau d'hétérogénéité chimique de la phase β et la cinétique de dissolution de la phase α. Les précipités les plus fins tendent à être densément répartis, favorisant la présence de champs de recouvrement et donc des cinétiques de dissolution rapides. A contrario, dans les microstructures avec une répartition moins dense des précipités α, les longueurs de diffusion sont plus importantes, limitant la cinétique de transformation. Une analyse de Williamson-Hall nous a, en outre, permis de montrer que les variations de FWHM des pics β sont très majoritairement dues à des variations de microdéformation de la maille plutôt

qu'à des variations de tailles des domaines diffractants. En complément de ces interprétations, nous avons noté une diminution de FWHM des pics β précédant le début de transformation que nous attribuons à des diminutions d'hétérogénéité des contraintes mécaniques. L'hypothèse d'une précipitation de phase ω favorisée par une phase β fortement métastable et contrainte dans le cas de la microstructure 30% α_{WI} est également envisagée.

La fraction de phase α initiale n'a pas d'impact significatif sur la cinétique de transformation mais seulement sur la température de début de transformation. Les différences significatives de compositions chimiques de la phase β entre deux microstructures de taux de phase α différentes entrainent un début de transformation plus tardif pour celle la moins chargée en phase α en raison d'une force motrice disponible moins importante. A plus haute température, les forces motrices de transformation disponibles deviennent similaires pour les deux microstructures et la fin de transformation survient simultanément.

Un écart à la linéarité important du paramètre de maille c_α moyen à haute température a été mis en évidence. Ce phénomène est attribué à la concentration de l'oxygène natif de l'alliage dans une quantité de phase α décroissante au cours du chauffage et à la particularité de celle-ci de présenter une expansion anisotrope de sa maille avec l'augmentation de sa teneur en oxygène.

Deux modèles numériques DICTRA de simulation de la dissolution de la phase α ont été établis afin de comparer les cinétiques de transformations expérimentales et simulées et d'exploiter les profils de compositions chimique dans le système. Ces modèles souffrent de limitations importantes, ils décrivent l'évolution d'un système ternaire Ti-Al-Mo équivalent et non pas l'alliage Ti-5553 de l'étude. De plus, la cinétique de transformation décrite par le modèle est plusieurs ordres de grandeur plus lente que la cinétique expérimentale et l'augmentation de la taille du système exacerbe cet écart. Bien que nous n'ayons pas identifié formellement les causes de ces écarts par rapport à nos résultats expérimentaux nous pensons que l'estimation des compositions des phases α et β à l'interface surestime significativement l'écart de composition pour chaque élément, entrainant ainsi une cinétique simulée très lente.

Chapitre V.

Réactivité chimique entre un outil de coupe WC-Co et les alliages de titane

Ce chapitre porte sur l'étude des phénomènes de diffusion chimique à haute température entre un outil de coupe WC-Co non revêtu et deux alliages de titane. Dans ce chapitre est étudié successivement le couple de diffusion Ti-64/WC-Co puis le couple de diffusion Ti-5553/WC-Co. L'alliage Ti-64 a été étudié pour plusieurs raisons : c'est un alliage de la famille α+β dont la composition chimique diffère notablement de l'alliage Ti-5553 tant d'un point de vue de la nature que de la quantité d'éléments solutés ; des données sont disponibles dans la littérature pour comparaison dans le cas du couple de diffusion Ti-54M/WC-Co avec le même protocole expérimental[135]. Par la suite, un travail de comparaison est dressé afin de discuter de l'impact de la composition chimique de l'alliage de titane sur les mécanismes de transformations de phases et leur cinétique. Les techniques utilisées pour cette étude sont la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie EDX et à la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).

V.1. Microstructures initiales

La microstructure initiale de l'alliage Ti-64 est présentée sur la Figure V-1. Elle est composée de phase α sous forme nodulaire (en sombre) à hauteur de 90 % en volume dans une matrice de phase β (en clair).

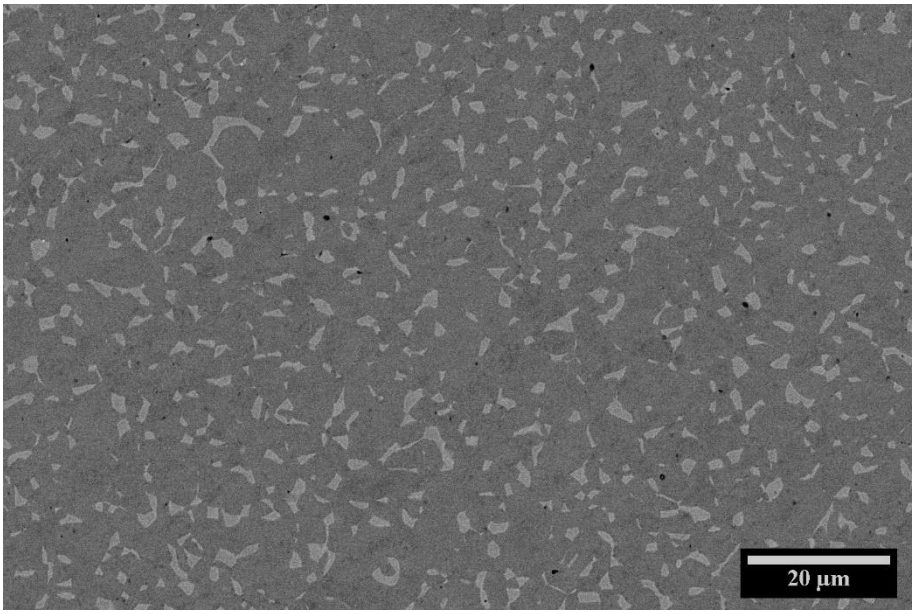


Figure V-1 Micrographie MEB-BSE de l'alliage Ti-64 à l'état brut de réception. La phase α apparait en sombre et la phase β en clair.

La microstructure initiale de l'alliage Ti-5553 est la microstructure à l'état brut de réception présentée sur la Figure III-1 du Chapitre III. Pour rappel, elle est composée d'une matrice de phase β et de phase α sous forme nodulaire et lamellaire à hauteur de 55 % volumique.

La microstructure initiale de l'outil WC-Co est celle présentée sur la Figure II-10 du Chapitre II. Elle est composée de carbures WC avec un diamètre équivalent moyen de 0,7 µm dans une matrice cobalt à hauteur de 13 % en masse.

V.2. Couple de diffusion Ti-64 / WC-Co

Le couple de diffusion Ti-64/WC-Co a été réalisé dans le domaine β à 1100 °C avec un maintien isotherme de 2 h sous vide secondaire et un refroidissement par une trempe à l'air. Pour rappel, le couple de diffusion est un assemblage de pastilles d'alliage Ti-64 et WC-Co serti dans un creuset en alliage Ti-5553. Les dimensions du dispositif sont précisées dans le Chapitre II en section II.6.2.

V.2.1. Microstructure aux interfaces

La Figure V-2 présente une vue globale, en section transverse, de l'interface entre l'alliage Ti-64 et l'outil WC-Co après 2 h de maintien isotherme à 1100°C. L'outil WC-Co est placé sur la partie supérieure de la micrographie et l'alliage de titane sur la partie inférieure, cette disposition sera la même pour toutes les micrographies de couples de diffusion sauf indication contraire. On constate une fissuration de l'interface sur l'intégralité de sa longueur. Il est difficile d'expliquer pourquoi et à quel moment la fissure apparait lors du traitement thermique. A cette échelle d'observation, la microstructure de l'outil de coupe est majoritairement peu affectée à l'issue du traitement thermique. La morphologie de la phase α initialement nodulaire dans l'alliage Ti-64 est désormais entièrement lamellaire après le refroidissement. Ce changement de morphologie de la phase α suppose que la microstructure reste entièrement monophasée β lors du maintien isotherme à 1100°C malgré les échanges chimiques avec l'outil de coupe.

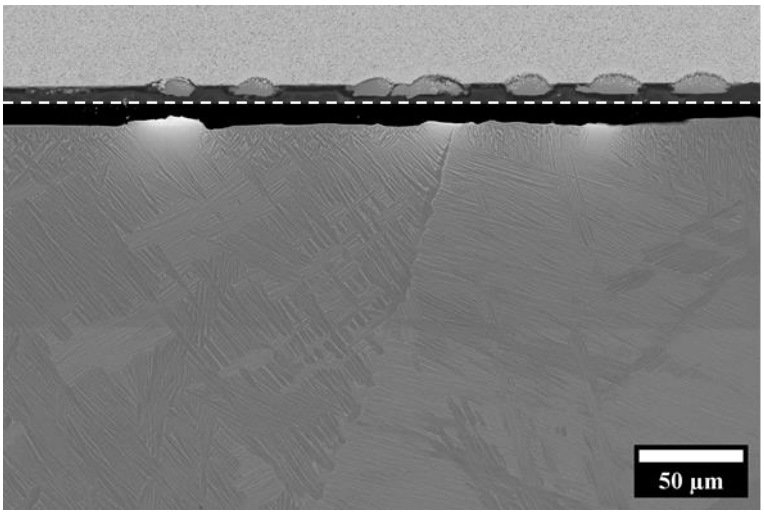


Figure V-2 Micrographie MEB-BSE de la zone d'interdiffusion entre l'outil WC-Co et la pastille Ti-64 après 2 h de maintien isotherme à 1100°C. L'image est reconstituée au niveau de la ligne pointillée à partir de deux micrographies car les contrastes sont significativement différents.

A une échelle plus fine, comme illustrée sur la Figure V-3, nous pouvons observer plusieurs zones affectées par les échanges chimiques, ce qui suppose que le contact entre l'alliage et l'outil de coupe n'a pas été uniforme sur toute la surface. Du côté de l'alliage Ti-64, nous observons de fines particules apparaissant en blanc proche de l'interface. De plus, depuis l'interface sur une épaisseur d'environ 20 µm, nous n'observons pas la phase α par contraste chimique (zone 1). A priori, le scénario d'une microstructure entièrement β métastable à l'issue du refroidissement est peu probable car la température Ms de l'alliage Ti-64 est comprise entre 810 °C et 870 °C[178,179]. En revanche, une diminution de la température Ms en raison des échanges chimiques devrait conduire à une microstructure plus fine difficile à distinguer à cette échelle d'observation. Lorsque l'alliage de titane Ti-64 reste en contact avec l'outil (zone 2), nous pouvons observer de nouveau un contraste homogène de la microstructure dans l'alliage de titane avec de fines particules blanches, confirmant une modification de la microstructure par les échanges chimiques. En complément, nous observons un liseré continu sombre d'une épaisseur moyenne de 2 µm à l'interface avec l'outil de coupe.

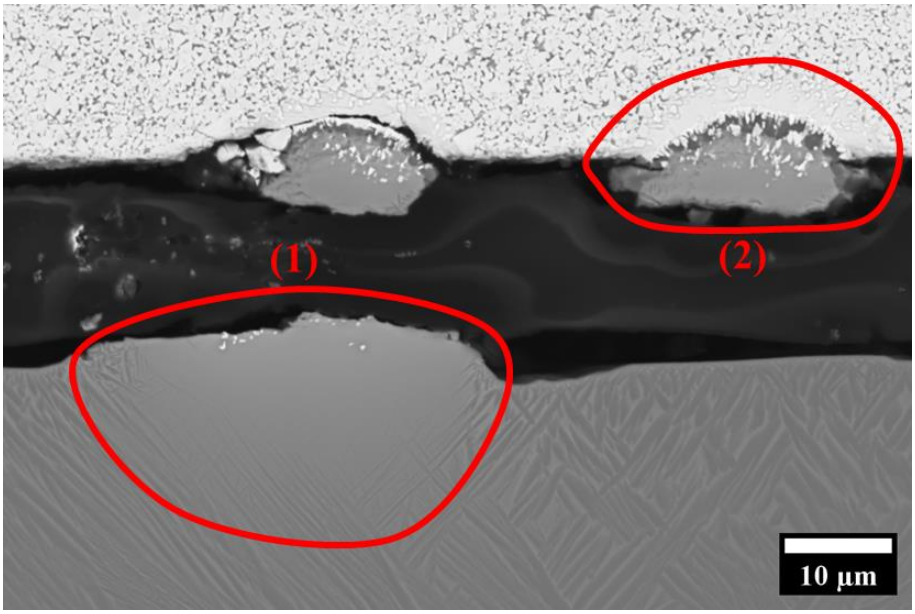


Figure V-3 Micrographie MEB-BSE à une échelle plus fine de la zone d'interdiffusion entre l'outil WC-Co et la pastille Ti-64 après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C.

Du côté de l'outil WC-Co, la jonction avec l'alliage de titane, montrée sur la Figure V-4, est concave lorsque le contact est maintenu à l'issue du traitement thermique. Dans ces zones 'en creux', la microstructure de l'outil de coupe est affectée sur une profondeur d'environ 3 µm avec une quantité moindre de carbures de tungstène. Les carbures WC dissous laissent place à une phase apparaissant en contraste plus clair que le liant cobalt de l'outil. L'absence de couche continue de contraste sombre côté Ti-64, au niveau des zones affectées (zone 1 sur la Figure V-3), contrairement aux zones où le

contact a pu être maintenu (zone 2), suggère qu'une partie de l'interface a pu être perdue lors du polissage de l'échantillon.

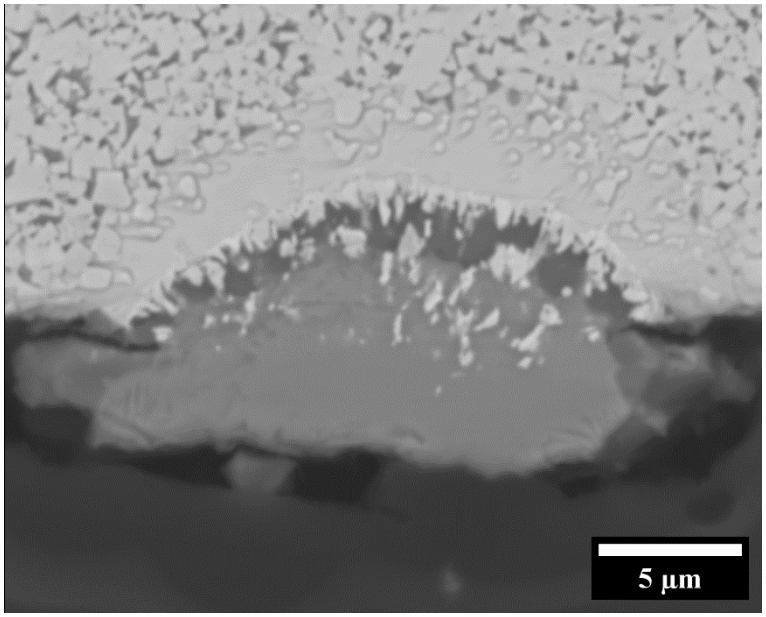


Figure V-4 Vue de détail en microscopie MEB-BSE d'une zone de contact conservée entre l'alliage Ti-64 et l'outil WC-Co après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C

V.2.2. Analyse chimique des zones d'interdiffusion

V.2.2.1. Analyse chimique des phases formées

La Figure V-5 présente des pointés EDX réalisés sur des zones particulières dans la zone d'interdiffusion. Ceux-ci ont été réalisés en balayant la zone choisie manuellement afin d'obtenir un résultat représentatif avec une influence minimale des carbures WC partiellement dissous sur la mesure. Le Tableau V-1 donne la composition chimique mesurée pour chacune de ces zones. Les teneurs mesurées sont non normalisées et ne prennent pas en compte le carbone qui ne peut être quantifié avec précision par EDX. Les incertitudes correspondent aux incertitudes numériques calculées par le logiciel Esprit®. Il est également important de noter que les pics $K_{\alpha 1}$ et $K_{\beta 1}$ du vanadium apparaissent aux mêmes énergies que, respectivement, les pics $K_{\beta 1}$ du titane et $K_{\alpha 1}$ du chrome, rendant la déconvolution des contributions moins précise. Côté outil, la couche exempte de WC (zone 1) est plus riche en cobalt et plus pauvre en tungstène que la composition nominale de l'outil. Il faut toutefois noter qu'à température ambiante, le tungstène n'est pas soluble dans le cobalt ε[180], il est donc possible que, malgré le soin apporté au choix des zones d'analyses, la poire d'interaction du faisceau électronique capte des carbures WC sous la surface de l'échantillon et/ou en bordure de la zone d'analyse. Une faible quantité de chrome est également détectée, celui-ci est initialement présent en faible quantité dans le liant cobalt de l'outil. Dans la couche continue entre

l'alliage Ti-64 et l'outil WC-Co (zone 2), on constate une intensité importante du pic de carbone. L'analyse chimique semi-quantitative de cette zone montre qu'elle est composée quasi exclusivement de titane avec des quantités inférieures à 1 % pour les autres éléments. La somme des différentes teneurs est de 85%, ce qui correspond à une stœchiométrie TiC si l'on considère le complément comme étant du carbone. La zone 3 correspondant à l'alliage Ti-64 contient du tungstène avec une teneur massique de l'ordre de 15% et le bilan matière portant sur les éléments solutés de l'alliage est respecté.

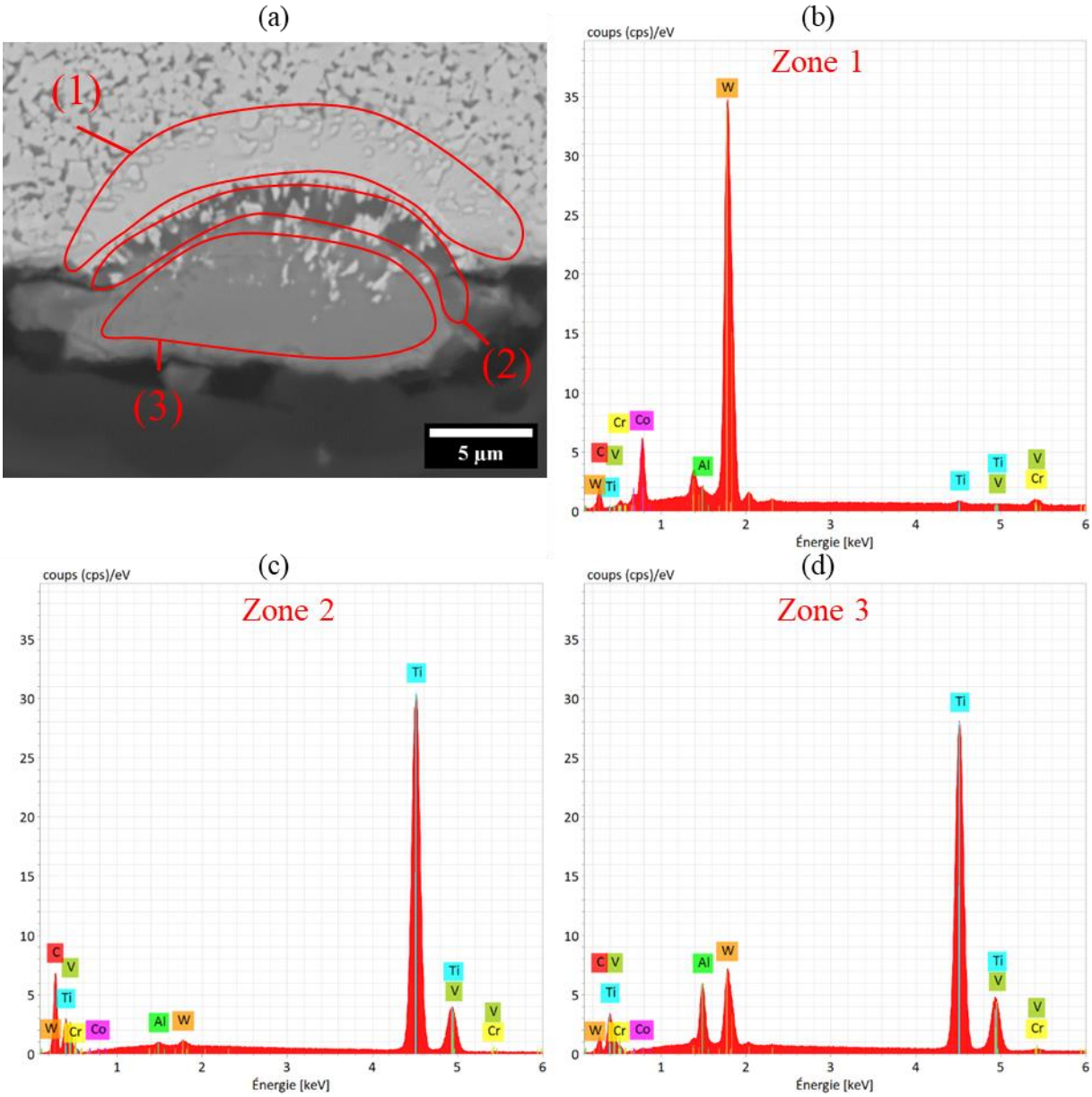


Figure V-5 (a) Micrographie MEB-BSE de la zone analysée montrant une zone d'interdiffusion côté outil avec un fragment d'alliage Ti-64 attaché, (b) à (d) spectres EDX des zones repérées sur la micrographie MEB-BSE.

Composition non normalisée (% massique)	Ti	Al	V	Co	W	Cr	**Somme**
Zone 1	<1 %	<1 %	<1 %	18 % ±0,2	77 % ±0,4	1,4 % ±0,1	**96,2 %**
Zone 2	84 % ±0,4	<1 %	<1 %	<1 %	<1 %	<1 %	**85,0 %**
Zone 3	78 % ±0,4	3,8 % ±0,1	3,5 % ±0,1	<1 %	15 % ±0,1	<1 %	**99,9 %**

Tableau V-1 Composition chimique des différentes zones d'interdiffusion à l'interface Ti-64/WC-Co.

V.2.2.2. Profil de diffusion

La Figure V-6 présente la microstructure de l'alliage Ti-64 depuis la jonction avec l'outil de coupe ainsi que les cartographies EDX des principaux éléments contenus dans l'alliage Ti-64 et l'outil de coupe. Ces cartographies EDX révèlent le partitionnement attendu des éléments solutés de l'alliage Ti-64 lorsque la microstructure des zones sondées est suffisamment grossière. A l'inverse, lorsque la microstructure est plus fine, la résolution latérale ne permet pas de le mettre en évidence. Ces zones, pour lesquelles la microstructure est plus fine, coïncident avec celles pour lesquelles des échanges chimiques ont été effectifs. En effet, nous pouvons constater que dans celles-ci, la teneur en tungstène augmente au détriment de la teneur en titane et dans une moindre mesure au détriment de l'aluminium. Il est à noter que le tungstène est un élément β-gène contrairement au titane et à l'aluminium. Etonnamment, le cobalt semble diffuser sur une longueur importante puisqu'il est présent toute la profondeur analysée. Par ailleurs, sa répartition semble homogène dans la profondeur de la zone analysée avec toutefois un caractère β-gène qui conduit à des teneurs différentes dans les phases α et β (partitionnement).

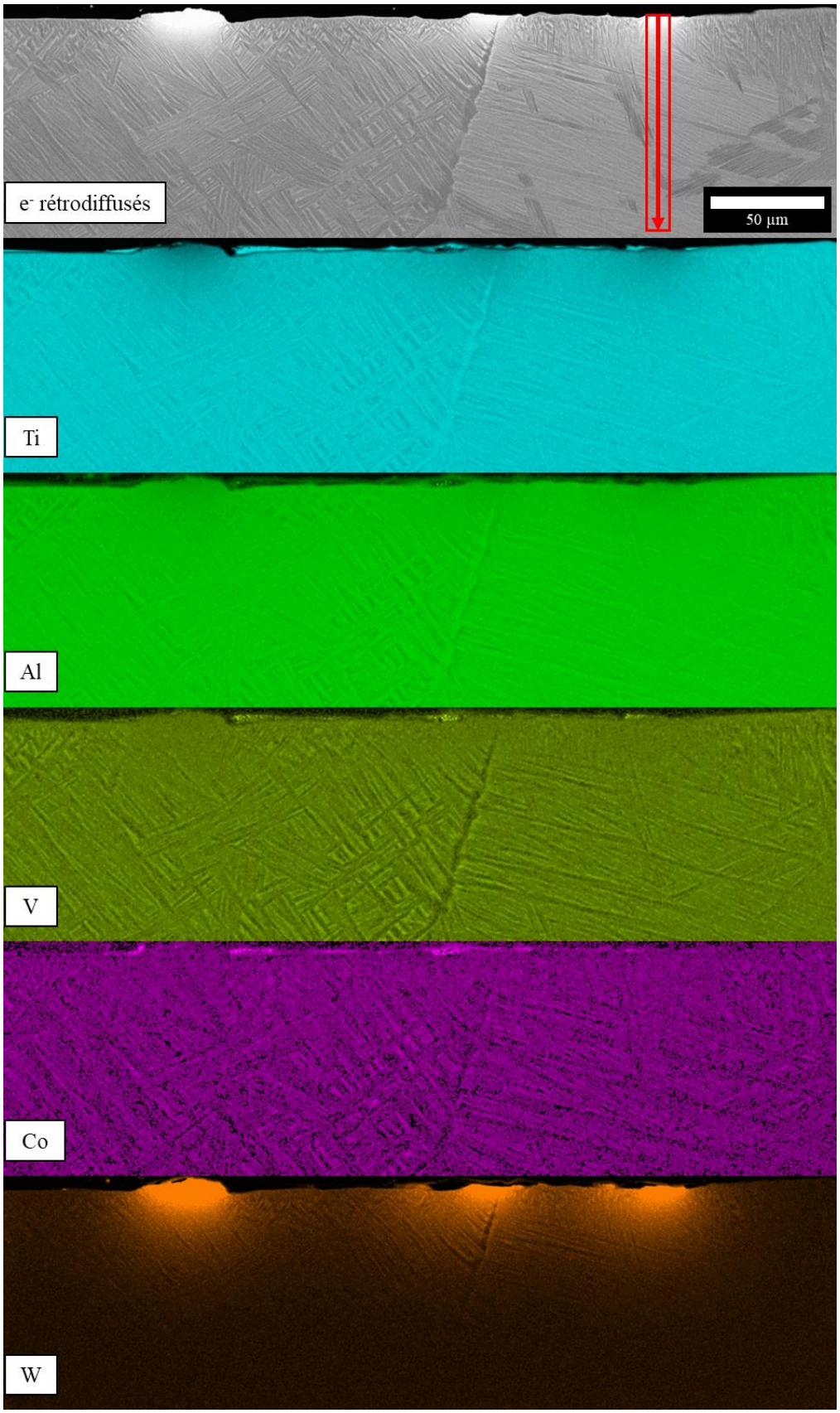


Figure V-6 Cartographie EDX dans l'alliage Ti-64 depuis l'interface Ti-64/WC-Co situé en haut des clichés. Le niveau de contraste de chaque élément a été adapté afin d'améliorer la lisibilité des cartographies.

La Figure V-7 présente un exemple de profil de concentration réalisé depuis l'interface (0 µm) vers l'intérieur de l'alliage de titane dans une zone chargée en tungstène. Pour augmenter la représentativité des résultats, le profil est intégré sur une largeur de 10 µm. La zone intégrée est repérée par un rectangle en rouge sur la micrographie de la Figure V-6.

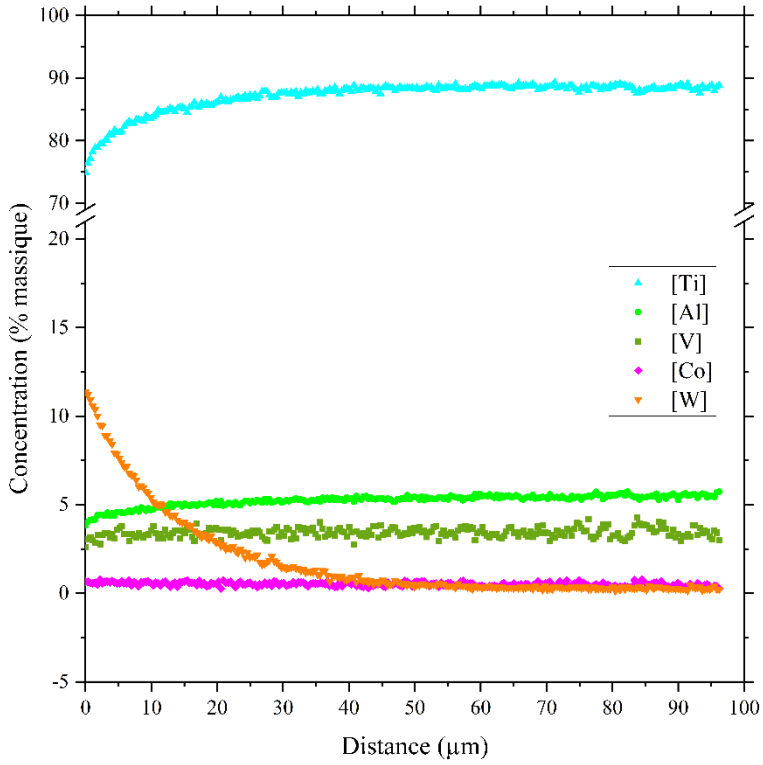


Figure V-7 Profils de concentration chimiques dans l'alliage Ti-64 depuis l'interface Ti-64/WC-Co.

La teneur en tungstène dans l'alliage Ti-64 est voisine de 12 % massique près de l'interface Ti-64/WC-Co et décroit graduellement pour atteindre une valeur nulle à environ 60 µm. Sur cette même longueur, nous pouvons constater une déplétion en titane près de l'interface et dans une moindre mesure en aluminium, tous deux éléments α-gène. Le vanadium, élément β-gène semble rester relativement constant. Le cobalt, bien que détecté sur toute la longueur du profil, est présent à hauteur de 0,3 % environ, ce qui est proche du seuil de détection de l'EDX.

En raison de la faible quantité en cobalt, il est difficile d'estimer sa longueur de diffusion dans l'alliage de titane. Toutefois, des pointés EDX dans les phases α et β à différentes distances depuis l'interface Ti-64/WC-Co ont été réalisés. A titre d'illustration, des spectres EDX dans les phases α et β à 350 µm et dans la phase β à 500 µm depuis l'interface Ti-64/WC-Co sont présentés sur la Figure V-8. Comme précédemment présenté avec la cartographie EDX de la Figure V-6, nous confirmons le caractère β-gène du cobalt car nous n'avons pas décelé la raie caractéristique $K_{\alpha 1,2}$ du cobalt dans la phase α à l'inverse de la phase β. A 450 µm depuis l'interface Ti-64/WC-Co, la raie caractéristique

$K_{\alpha 1,2}$ du cobalt dans la phase β est toujours décelable mais avec une intensité plus faible. A 550 µm depuis l'interface Ti-64/WC-Co, la présence de cobalt dans la phase β n'est plus décelée.

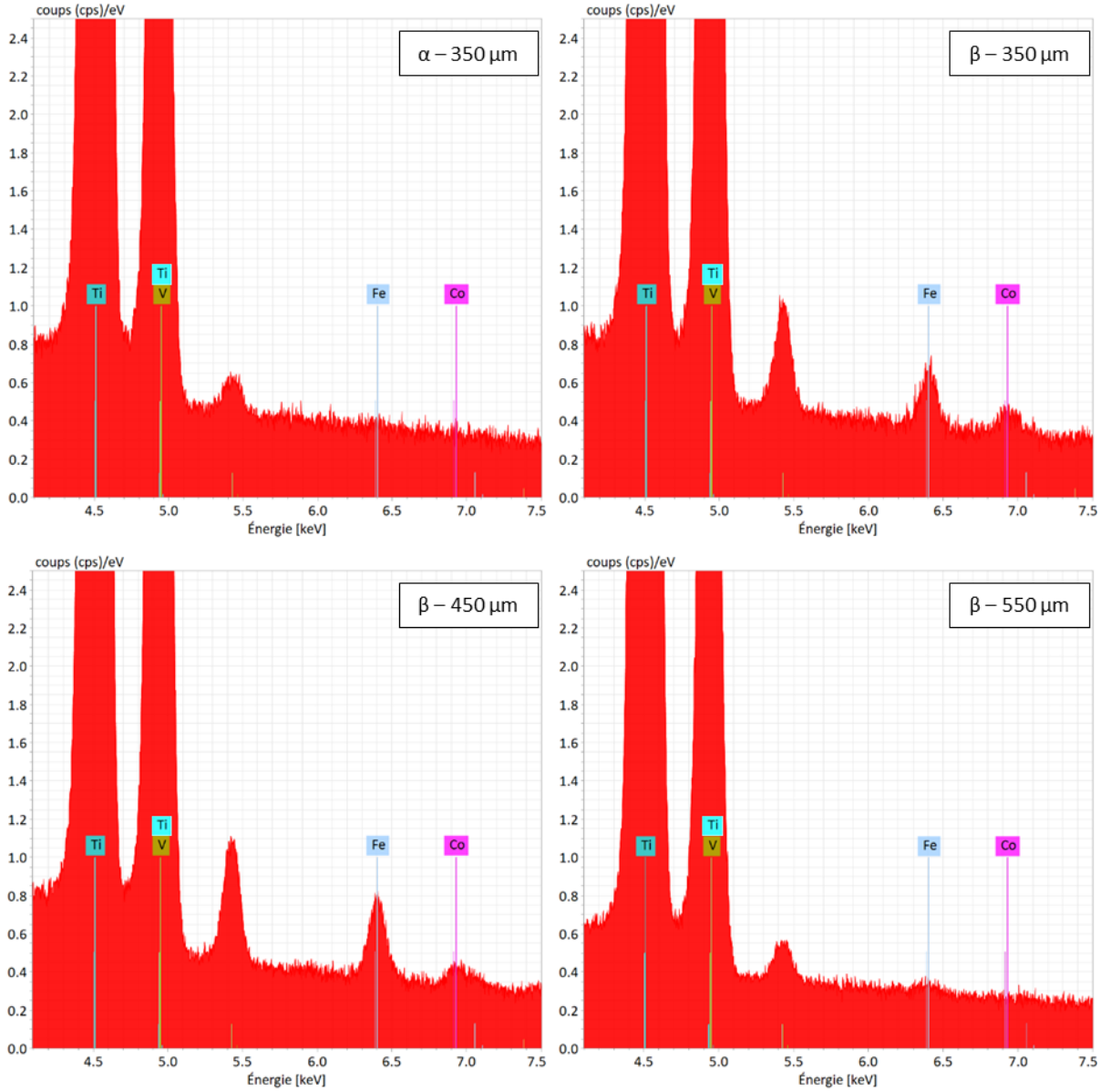


Figure V-8 Spectres EDX dans les phases α et β de l'alliage Ti-64 à différentes distances depuis l'interface Ti-64/WC-Co.

V.3. Couple de diffusion Ti-5553 / WC-Co

V.3.1. Microstructure aux interfaces

La Figure V-9 présente une micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co. Comme pour le couple de diffusion Ti-64/WC-Co, les deux matériaux sont séparés par une fissure proche de l'interface originale. Toutefois, dans certaines zones, le contact entre l'outil WC-Co et l'alliage de titane a été conservé par arrachement d'îlots de WC-Co.

Une couche discontinue de contraste sombre d'une épaisseur moyenne de 3,5 µm apparait à l'interface Ti-5553/WC-Co. Nous attribuons les discontinuités à la préparation de la section transverse qui peut induire de l'arrachement de matière dors de la découpe de l'échantillon et/ou du polissage mécanique ou à des défauts de contact initiaux. La microstructure de l'alliage Ti-5553 après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C suivi d'un refroidissement air (pour une vitesse moyenne de 2 °C·s^{-1} entre 1100 °C et 200 °C) est composée de phase β métastable. De fines aiguilles d'épaisseur inférieure à 1 µm pour les plus fines et jusqu'à 2 µm pour les plus épaisses et de longueurs variant entre 1 µm jusqu'à quelques dizaines de micromètres sont présentes sur une profondeur comprise entre 20 µm et 300 µm environ depuis l'interface Ti-5553/WC-Co.

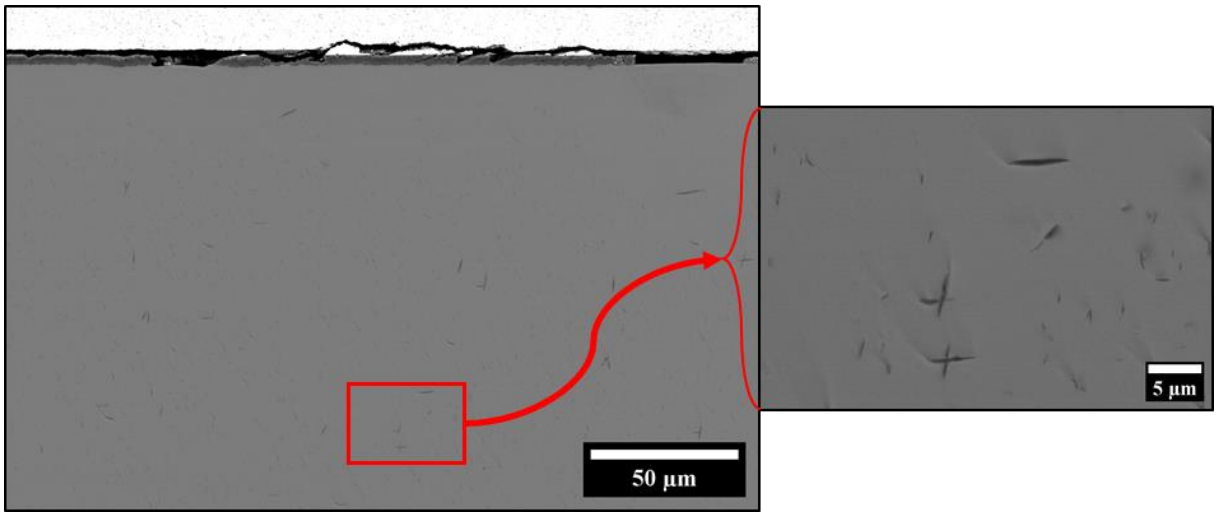


Figure V-9 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés montrant la zone d'interdiffusion entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co après un maintien isotherme de 2 h à 1100°C suivi d'une trempe air.

La Figure V-10 présente la zone d'interdiffusion à une échelle plus fine. On y distingue de fines aiguilles au niveau de la zone centrale de la micrographie, là où la couche d'interdiffusion n'apparait pas. La couche discontinue est polycristalline avec des grains de morphologie équiaxe. Les joints de grains de cette couche apparaissent en clair depuis l'interface avec l'outil de coupe sur une épaisseur de 1,5 µm. Ce constat suggère que la composition chimique aux joints de grains diffère avec un numéro atomique moyen plus élevée que celle dans le volume des grains car la micrographie est prise en électrons rétrodiffusés. La présence de cette couche, malgré celle de la fissure, suggère que cette dernière est apparue lors du refroidissement ou lors de la découpe de l'échantillon et qu'il y a bien eu contact et interdiffusion pendant le maintien à 1100 °C. Pour ne pas induire le lecteur en erreur, il est à noter que la fissure est remplie de résidus de polissage.

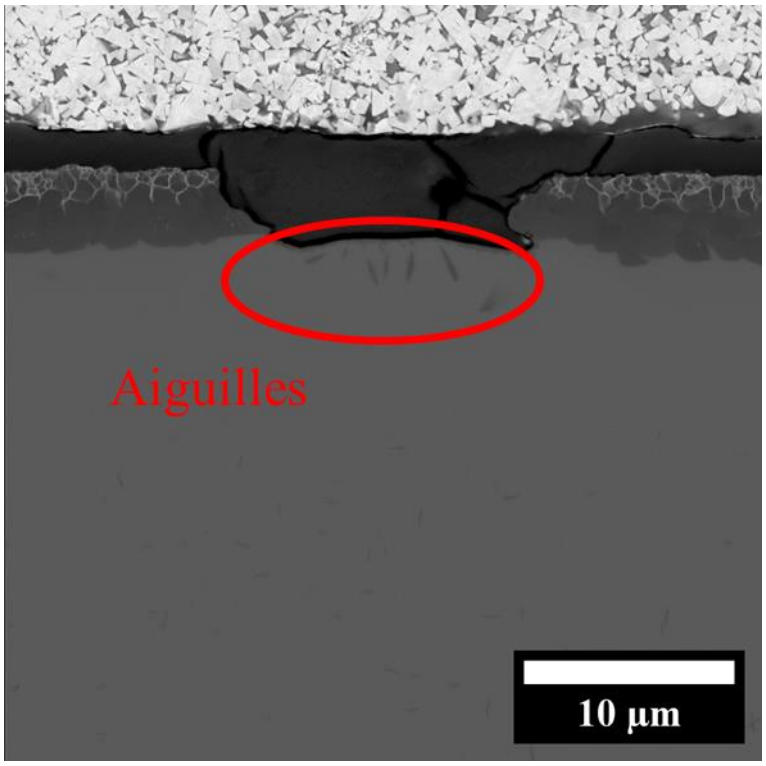


Figure V-10 Micrographie MEB-FEG en électrons rétrodiffusés montrant la zone d'interdiffusion entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co à une échelle plus fine après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C suivi d'une trempe air.

Une autre zone avec le contact bien conservé entre l'outil WC-Co et la pastille d'alliage Ti-5553 est montrée sur la Figure V-11. De manière similaire à ce qui a été observé pour le couple de diffusion Ti-64/WC-Co, les carbures WC sont partiellement dissous près de l'interface et la couche d'interdiffusion polycristalline sépare l'outil de la pastille d'alliage Ti-5553. Il existe donc des différences notables entre les deux couples de diffusion. Pour le couple Ti-5553/WC-Co, aucune particule de contraste clair n'est détectée dans l'alliage (zone 3 de la Figure V-3). A l'inverse, des précipités de forme aiguillée sont présents à partir d'une certaine profondeur et les joints de grains de la couche d'interdiffusion à l'interface Ti-5553/WC-Co sont partiellement décorés.

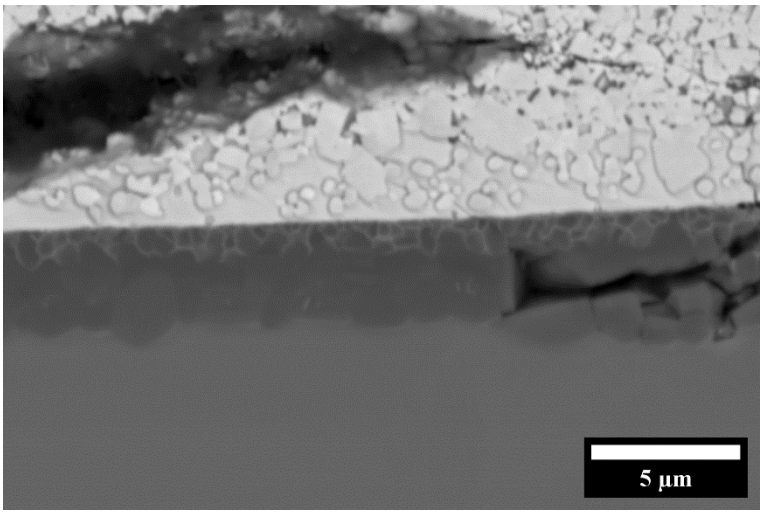


Figure V-11 Micrographie MEB-BSE d'une zone de contact entre l'outil WC-Co et l'alliage Ti-5553 après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C suivi d'une trempe air.

V.3.2. Analyse chimique des zones d'interdiffusion

V.3.2.1. Analyse chimique des phases formées

Dans un premier temps, des analyses EDS ponctuelles ont été faites aux différents endroits distincts de la zone d'interdiffusion. Les quatre régions différentes analysées sont reportées sur la micrographie MEB de la Figure V-12 et le Tableau V-2 indique les compositions chimiques mesurées. Pour rappel, le carbone ne peut pas être dosé, ce qui explique pourquoi le total n'atteint pas une valeur de 100 %.

Comme pour le couple de diffusion Ti-64/WC-Co, la zone de dissolution des carbures WC (zone 1 sur la Figure V-12) est composée d'une phase riche en tungstène et en cobalt. Ici encore, bien qu'une attention particulière ait été portée à sélectionner des zones d'analyses ne contenant pas de carbures WC, il est possible qu'une contribution non négligeable de ceux-ci explique les fortes teneurs en tungstène mesurées. Du côté de l'alliage Ti-5553, deux zones peuvent être distinguées : une zone (zone 2) où les joints de grains sont 'décorés', qui est composée principalement de titane à hauteur de 58 % et de tungstène à hauteur de 17 %. Une zone où les joints de grains ne sont pas 'décorés' (zone 3), qui a une composition chimique essentiellement composée de titane. Dans ces deux zones, la raie caractéristique K_α du carbone est très intense, laissant suggérer qu'il s'agit d'une couche TiC. La composition chimique de l'alliage Ti-5553 sous la couche TiC (Zone 4) est proche de la composition chimique nominale. En d'autres termes, aucune trace d'éléments substitutionnels (W ou Co) provenant de l'outil n'a pu être détectée, contrairement au cas du couple de diffusion Ti-64/WC-Co.

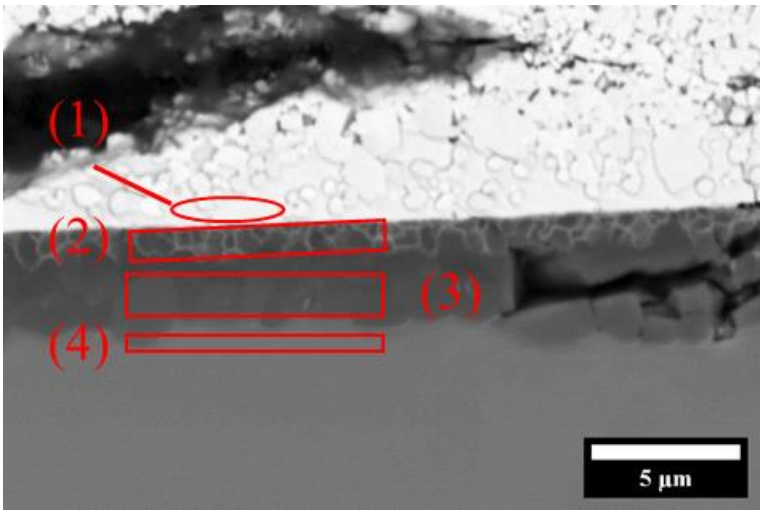


Figure V-12 Micrographie MEB-BSE de l'interface entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C.

Composition non normalisée (% massique)	Ti	Al	Mo	V	Co	W	Cr	**Somme**
Zone 1	<1 %	<1 %	<1 %	<1 %	19 % ±0,2	67 % ±0,4	2,4 % ±0,1	**89 %**
Zone 2	58 % ±0.3	<1 %	<1 %	<1 %	<1 %	17 % ±0,1	<1 %	**77 %**
Zone 3	75 % ±0,3	<1 %	<1 %	<1 %	<1 %	<1 %	<1 %	**77 %**
Zone 4	77 % ±0,3	4,4 % ±0,1	4,6 % ±0,1	4,6 % ±0,1	<1 %	<1 %	2,3 % ±0,1	**94 %**

Tableau V-2 Composition chimique, des différentes zones à l'interface Ti-5553 / WC-Co.

La Figure V-13 et le Tableau V-3 présentent respectivement les spectres EDX et les résultats des analyses semi-quantitatives de la composition chimique des aiguilles présentes à partir d'une distance d'environ 20 µm de l'interface Ti-5553/WC-Co et de la matrice β métastable. Sans surprise, la composition de la matrice de phase β est proche de la composition nominale de l'alliage Ti-5553. Dans le cas des aiguilles, l'analyse chimique est plus délicate car leur taille est inférieure à celle de la poire d'interaction du faisceau d'électrons. Malgré tout, nous pouvons clairement constater une augmentation de l'intensité de la raie du carbone, suggérant ainsi qu'il s'agit de carbure de titane.

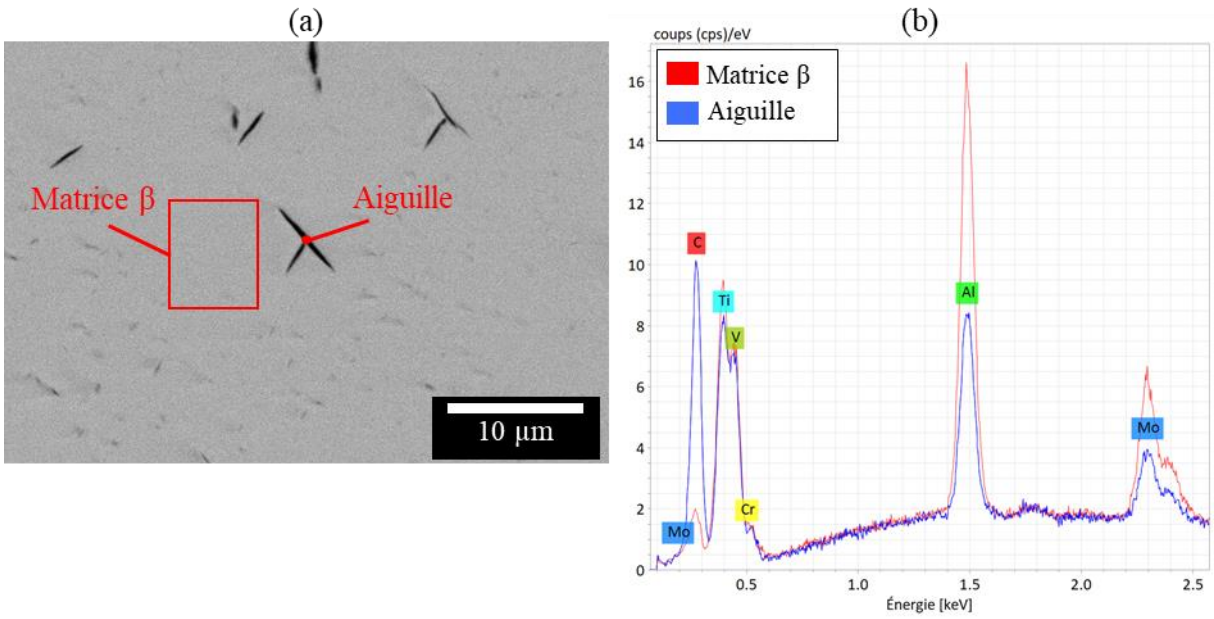


Figure V-13 (a) Micrographie MEB BSE et (b) spectres EDX de la matrice β et des précipités aiguillés dans la pastille d'alliage Ti-5553 après un maintien isotherme de 2 h à 1100°C suivi d'une trempe air.

Composition non normalisée (% massique)	Ti	Al	Mo	V	Co	W	Cr	**Somme**
Matrice β	82 % ±0,3	5,1 % ±0,1	4,6 % ±0,1	4,8 % ±0,1	<1 % ±0,1	<1 %	2,8 % ±0,1	**100 %**
Aiguilles	82 % ±0,3	2,4 % ±0,1	2,2 % ±0,1	1,8 % ±0,1	<1 %	<1 %	<1 %	**90 %**

Tableau V-3 Composition chimiques de la matrice β de l'alliage Ti-5553 et des aiguilles présentes sous la surface après un maintien isotherme de 2 h à 1100°C suivi d'une trempe air.

Pour appuyer nos analyses ponctuelles, nous avons réalisé des cartographies EDX de la zone d'interdiffusion du côté de l'alliage Ti-5553 (Figure V-14). Ainsi, nous confirmons ainsi que la couche formée entre l'outil de coupe et l'alliage Ti-5553 ainsi que les précipités formés à partir d'une profondeur d'environ 20 µm contiennent essentiellement du titane et du carbone. Au travers de ces cartographies, nous confirmons également que le tungstène diffuse dans la couche TiC, mais pas sur toute son épaisseur et sans doute aux joints de grains, à la vue des contrastes observés en microscopie. Et enfin, le tungstène et le cobalt ne diffusent pas dans la matrice β malgré 2 h de maintien isotherme à 1100 °C.

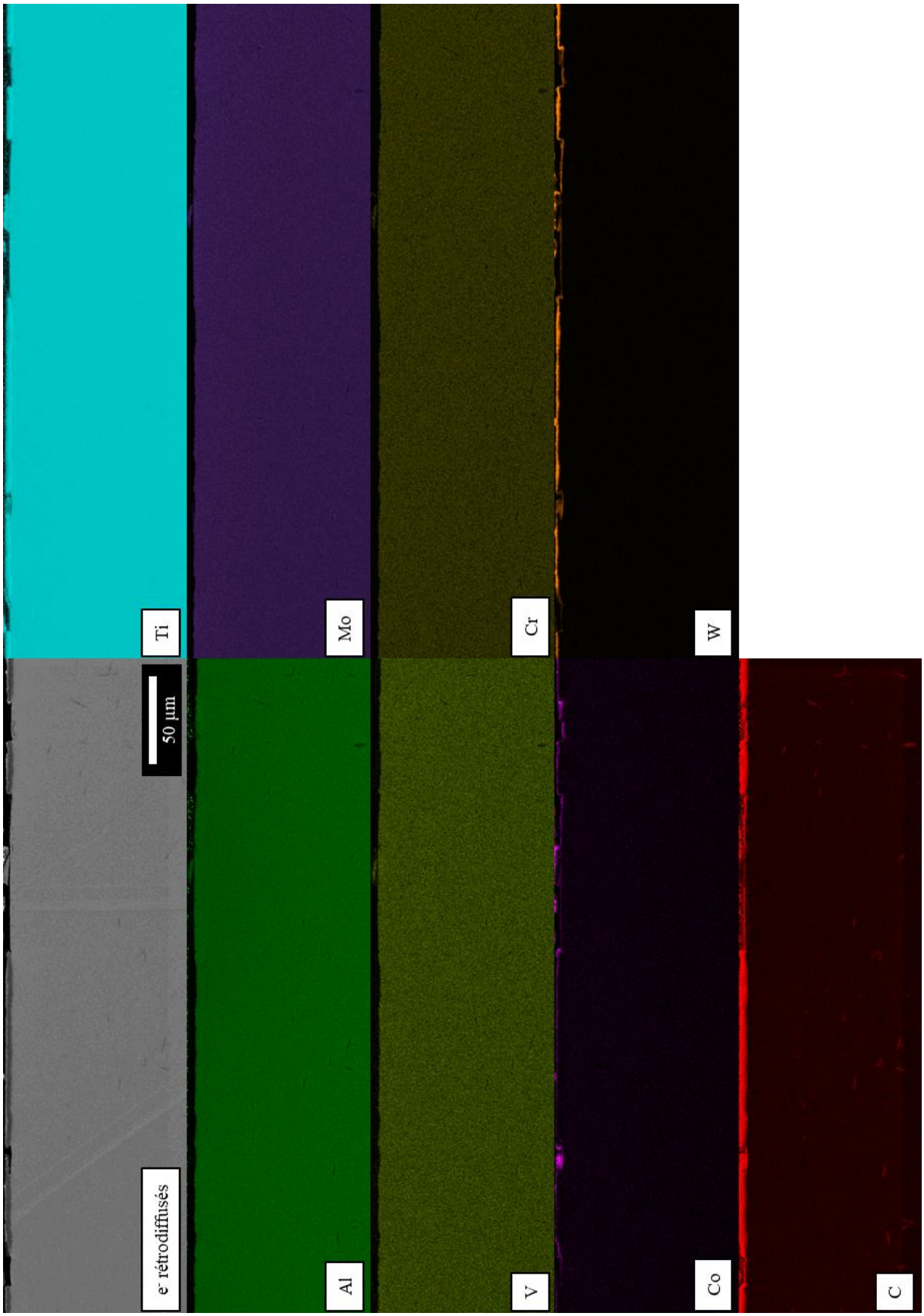


Figure V-14 Cartographie EDX de la pastille d'alliage Ti-5553 proche de l'interface. Le niveau de contrastes de chaque élément est adapté individuellement et le Fe n'est pas représenté en raison de sa très faible intensité.

Bien que la nature de la couche formée entre l'outil de coupe et l'alliage Ti-5553 et des précipités formés à partir de 20 µm laisse peu de doute en référence aux analyses chimiques effectuées et à la littérature disponible, nous avons tout de même effectué des cartographies EBSD à différents endroits pour en identifier la nature cristallographique. La Figure V-15 présente une cartographie EBSD d'une zone couvrant la couche et les microstructures de l'outil de coupe et de l'alliage Ti-5553. Sans surprise, les clichés de Kikuchi s'indexent comme étant de la phase β du côté de l'alliage Ti-5553 et comme étant des carbures WC du côté de l'outil de coupe. L'indexation de la couche à l'interface confirme la structure cubique à faces centrées de TiC. Les zones non indexées en noir correspondent à la fissure et au liant cobalt.

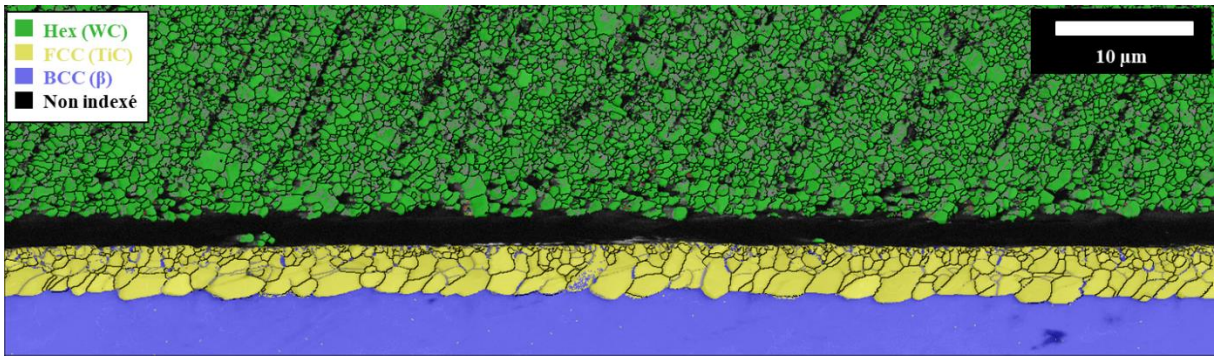


Figure V-15 Cartographie EBSD de l'interface entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C.

Les aiguilles formées dans la matrice β de l'alliage Ti-5553 sont également riches en carbone, ce qui laisse supposer que leur nature est identique à celle de la couche TiC. La cartographie EBSD présentée sur la Figure V-16 confirme cette hypothèse puisque les aiguilles s'indexent comme étant de structure cubique à faces centrées avec des paramètres de maille proche de ceux de TiC.

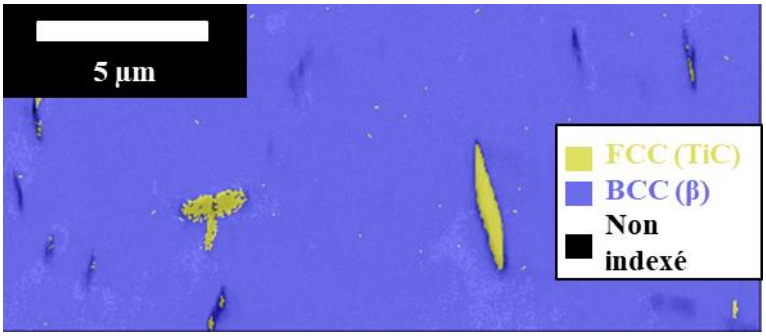


Figure V-16 Cartographie EBSD d'une aiguille formée dans la matrice β à une distance d'environ 100 µm depuis l'interface Ti-5553/WC-Co après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C.

V.4. Discussions

V.4.1. Nature des phases formées

La complémentarité des analyses faites dans la zone d'interdiffusion entre les alliages de titane considérés et les outils WC-Co a permis de mettre en évidence la formation d'une couche TiC après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C. Celle-ci a déjà été observée par différents auteurs à l'interface de couples de diffusion entre alliages de titane et outil de type WC-Co[122,135]. Le carbure TiC a également été identifié lors d'essais de tournage[115,128], de fraisage[111] et de perçage[135] d'alliages de titane avec des outils de type WC-Co. Si l'on se réfère au diagramme d'équilibre Ti-C établi par Okamoto[181] présenté en Figure V-17, la solubilité du carbone dans TiC varie avec la température dans le domaine d'existence des phases α et β. De fait, on peut s'attendre à une variabilité, laquelle peut différer en fonction des phases présentes dans l'alliage de titane lors de la formation de la couche TiC. En effet, la particularité de notre travail a été d'étudier, dans les mêmes conditions de traitement thermique, deux alliages de titane dont les cinétiques de changement de phases sont différentes, ce qui rend possible des séquences de transformation différentes. Ces séquences de changement de phases seront discutées dans la suite de ce paragraphe. Comme, d'une part, nous n'avons pas pu établir la composition exacte de cette couche et que, d'autre part, elle peut présenter une variation de composition chimique (cf. Figure V-17), cette zone sera notée TiC_x dans la suite du manuscrit.

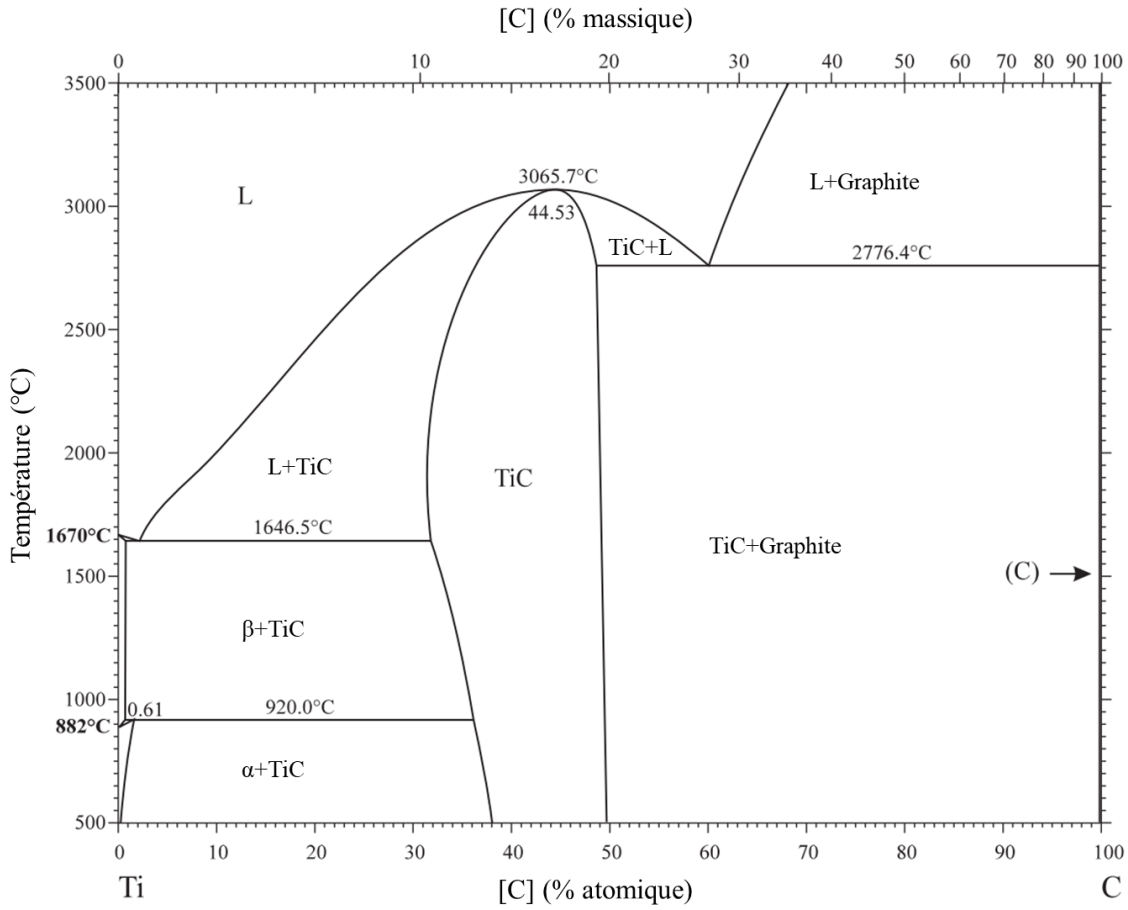


Figure V-17 Diagramme de phase Ti-C déterminé par Okamoto[181].

L'analyse EBSD des aiguilles présentes en surface de l'alliage de titane, juste sous les zones où la couche TiC_x ne semble pas s'être formée (Figure V-10) est présentée en Figure V-18. A ce stade de l'étude, nous confirmons au travers de cette analyse que la structure de ces précipités est CFC. En revanche, nous ne pouvons pas préciser la nature des éléments chimiques car pour rappel, les analyses EDX au MEB de ces aiguilles n'ont pas permis de déceler un enrichissement notable en oxygène, azote ou carbone. En faisant l'hypothèse que cette zone n'ait pas eu un bon contact avec l'outil WC-Co au cours du traitement thermique, plusieurs phases de structure CFC sont possibles. En effet, bien que le traitement thermique ait été effectué sous vide secondaire, et que le creuset dans lequel sont placées les pastilles d'alliage Ti-5553 et de WC-Co est quasiment hermétique, nous n'écartons pas l'hypothèse d'une présence en faible quantité d'oxygène et d'azote au cours du traitement thermique. En partant de ce postulat, la structure CFC peut correspondre à des phases telles que TiC, TiO ou TiN car leur paramètre de maille est relativement proche au regard de la sensibilité au paramètre de maille en EBSD[182–184]. Pour étudier plus avant la nature de ces précipités, des analyses à une échelle plus fine (MET) seraient nécessaires, ce qui n'a pas pu être fait dans ce travail.

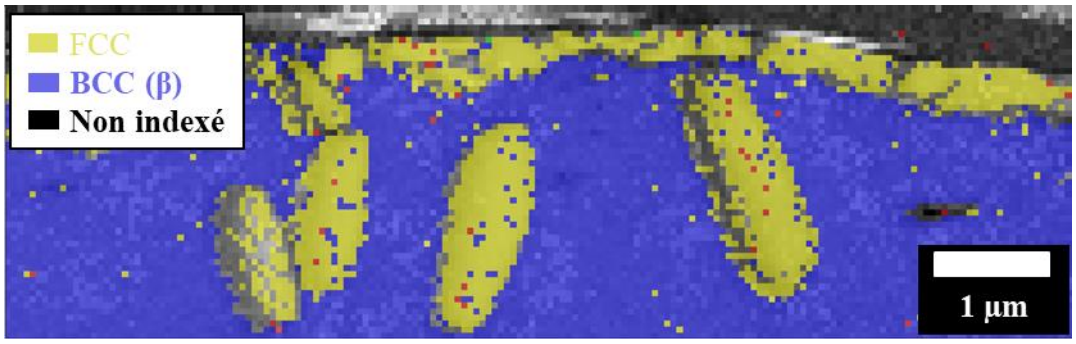


Figure V-18 Analyse EBSD d'une zone sans couche TiC_x sur la pastille d'alliage Ti-5553.

V.4.2. Séquences de transformation

V.4.2.1. Formation de la couche TiC_x

Dans le cas des deux couples Ti-64/WC-Co et Ti-5553/WC-Co, le carbone diffuse de l'outil vers l'alliage de titane, conduisant ainsi à la formation d'une couche TiC_x. Cette couche se forme probablement lors du chauffage avec un déplacement de l'interface (croissance) vers l'alliage de titane. Arvieu *et al.* ont montré, dans le cas d'un couplage Ti/C soumis à un maintien isotherme à 500 °C, que le carbone diffuse initialement au niveau des joints de grain du titane[137]. Le carbure TiC_x précipite alors au niveau de ces joints de grains et croit vers l'intérieur des grains de titane jusqu'à former une couche continue. Dans notre cas, la taille des grains équiaxe TiC_x est très largement inférieure à celle des grains β mais est du même ordre de grandeur que celle des lamelles α. Par conséquent, l'hypothèse d'une germination des carbures TiC_x aux interfaces α/β est retenue après diffusion du carbone aux interfaces α/β. Bien évidemment, cette germination ne peut se produire que dans le domaine d'existence de la phase α, c'est-à-dire au chauffage. Le flux de germination des carbures TiC_x est ainsi initialement pilotée par la diffusion du carbone aux interfaces α/β du titane Une fois l'interface Titane/WC-Co décorée entièrement par des grains TiC, la croissance des grains TiC_x se poursuit au détriment de la phase α en raison de sa plus grande solubilité en carbone si l'on se réfère aux prédictions thermodynamiques et sous réserve de diffusivité comparable dans les phases α et β. En effet, comme montré sur la Figure V-19, la solubilité du carbone varie avec la température et est plus grande dans la phase α pour les deux alliages de titane. Dans le domaine β, l'absence de phase α conduit à réduire les courts-circuits de diffusion et à ralentir le déplacement de l'interface TiC_x/β en raison d'un écart de concentration en carbone plus grand à l'interface comparativement à celui avec la phase α. A contrario, la diffusivité est plus importante du fait de la température plus élevée.

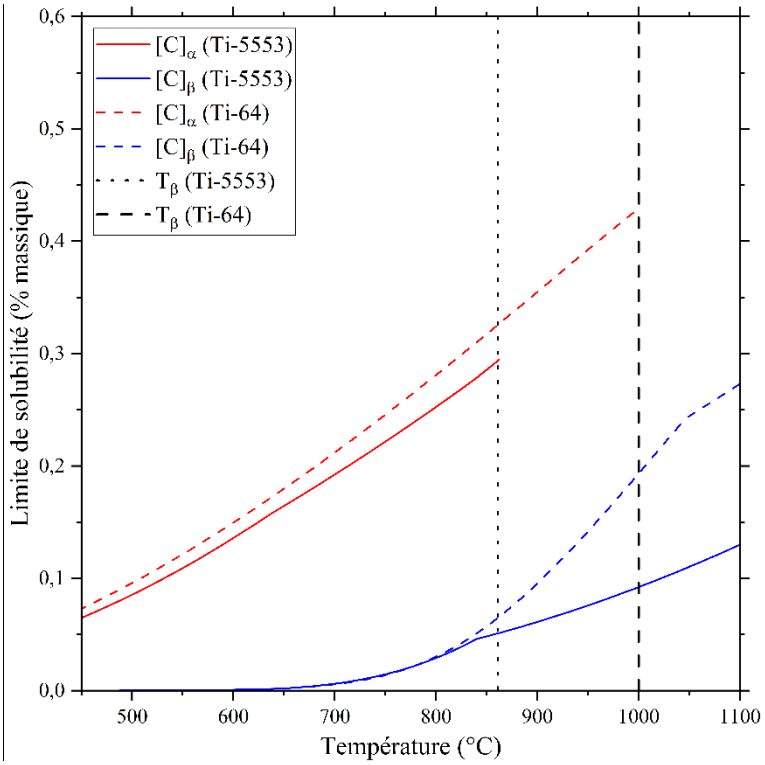


Figure V-19 Limites de solubilité du carbone dans les phases α et β des alliages Ti-5553 et Ti-64 calculées par le logiciel ThermoCalc et la base de données TCTI3.

Du côté de l'outil de coupe, l'appauvrissement en carbone occasionné par la formation de la couche TiC_x explique la dissolution apparente des carbures WC en surface de l'outil. Ce phénomène a également été observé par différents auteurs[122,135]. Il est donc vraisemblable que la dissolution des carbures WC soit un facteur de premier ordre dans l'usure en cratère des outils lors de l'usinage si le liant cobalt est majoritaire en surface.

V.4.2.2. Diffusion du tungstène et du cobalt dans les deux alliages de titane

La Figure V-20 montre un diagramme d'équilibre Co-W déterminé par Nagender Naidu *et al.*[180]. On constate qu'en dessous de 420 °C le tungstène n'est pas soluble dans le Co-ε et qu'il est peu soluble dans Co-α jusqu'à 600 °C. La solubilité du tungstène augmente très fortement au-delà et atteint 31 % à 1100 °C. Ainsi, si comme nous le pensons, le carbone diffuse vers l'alliage de titane à basse température durant le chauffage, le tungstène issu de la dissolution des carbures WC en contact avec l'alliage de titane diffuse vers l'alliage de titane en raison de sa faible solubilité dans le cobalt. Cette diffusion opère vraisemblablement par les mêmes chemins interfaciaux que pour le carbone. A plus haute température, durant le maintien isotherme, la forte solubilité du tungstène dans le cobalt n'entrave pas sa diffusion vers l'alliage de titane comme en attestent les longueurs importantes de diffusion dans le cas de l'alliage Ti-64. Cela renforce l'hypothèse que dans le cas de l'alliage Ti-5553, la couche TiC_x est une barrière à la diffusion du tungstène. Après refroidissement, nous n'observons

pas de précipités Co_3W dans l'outil quel que soit l'alliage de titane étudié, malgré la teneur importante en tungstène des zones de dissolution des carbures WC. Deux hypothèses peuvent être apportées : la taille de précipités Co_3W est trop petite pour être détectés par les moyens d'observation mis en œuvre dans ce travail ou l'obtention d'une solution solide sursaturée en tungstène par le refroidissement rapide.

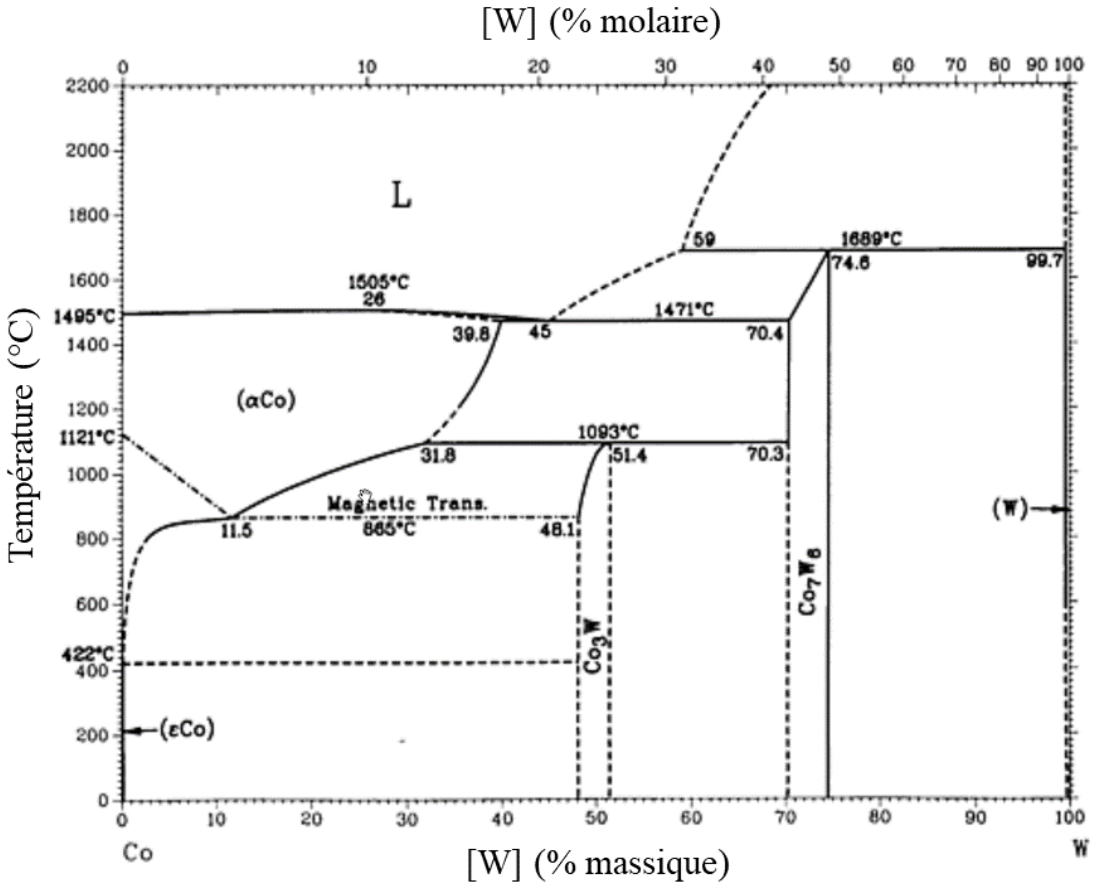


Figure V-20 Diagramme binaire Co-W adapté de Nagender Naidu *et al.* [180].

Dans le cas du couple de diffusion Ti-64/WC-Co, une importante quantité de tungstène a pu être détectée dans l'alliage de titane contrairement au couple Ti-5553/WC-Co. A partir des données expérimentales portées sur la Figure V-7, nous avons pu estimer le coefficient de diffusion du tungstène dans la phase β à 1100 °C en considérant une concentration à l'interface TiC_x/β constante et une diffusion dans un solide semi infini (équation V-1). Le coefficient de diffusion du tungstène dans la phase β de l'équation V-1 a été ajusté à partir du profil en tungstène de la Figure V-7 par la méthode des moindres carrés.

$$[W](x) = [W]_{coeur} + ([W]_0 - [W]_{coeur}) \cdot \left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right)\right) \qquad \text{V-1}$$

Avec [W](x) la teneur en tungstène à une distance x, $[W]_{cœur}$ la teneur en tungstène au cœur de l'alliage de titane, $[W]_0$ la teneur en tungstène à l'interface TiC_x/β, D le coefficient de diffusion du tungstène (en $m^2 \cdot s^{-1}$) dans la phase β à 1100 °C et t le temps de maintien à 1100 °C. La Figure V-21 compare le profil en tungstène mesuré et calculé dans l'alliage Ti-64 et montre un ajustement satisfaisant. Le coefficient de diffusion ainsi déterminé du tungstène dans la phase β de l'alliage Ti-64 est de $D_W = 2{,}2 \cdot 10^{-14}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ à 1100 °C. Cette valeur est cohérente avec des travaux antérieurs : Dans des conditions expérimentales similaires, Ramirez *et al.* ont déterminé un coefficient de diffusion du tungstène de $3 \cdot 10^{-14}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ dans l'alliage α+β Ti-54M[135]. Minamino *et al.* ont déterminé un coefficient de diffusion du tungstène dans la phase β du titane de haute pureté de 900 °C à 1400 °C[185] du même ordre de grandeur avec $5{,}5 \cdot 10^{-14}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ à 1100 °C.

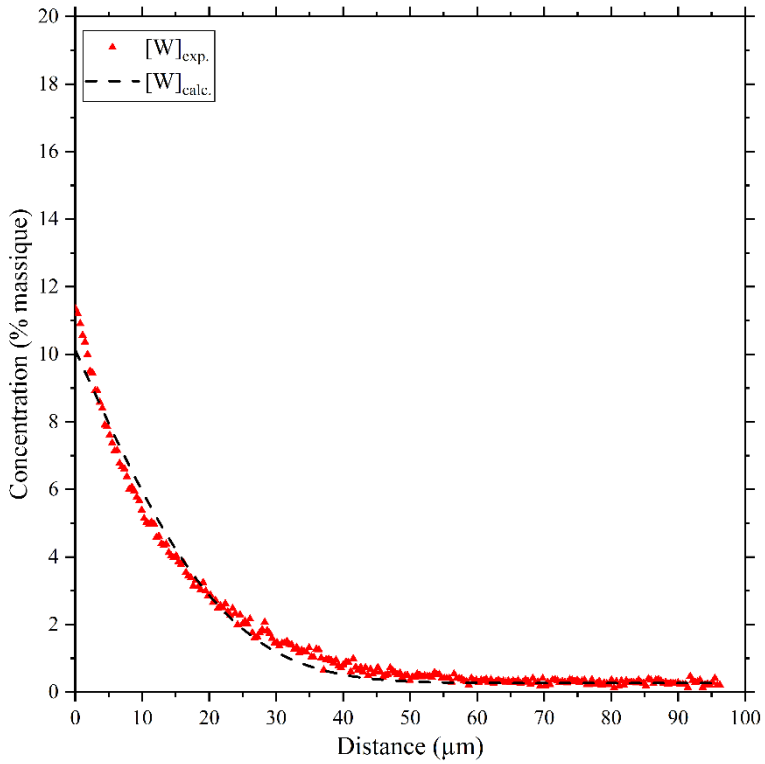


Figure V-21 Comparaison du profil de concentration en tungstène obtenu expérimentalement dans l'alliage Ti-64 depuis l'interface TiC_x/β avec celui calculé.

A ce stade des travaux, il est difficile de comprendre pourquoi le tungstène diffuse dans les alliages de titane α+β et non pas dans l'alliage Ti-5553 β-métastable. C. Ramirez *et al.* suggèrent que la couche TiC_x se forme rapidement au cours du chauffage et joue le rôle de barrière retardatrice à la diffusion

du tungstène issus de l'outil dans le cas de l'alliage α+β Ti-54M[135]. En effet, la longueur de diffusion du tungstène dans la phase β augmente avec le temps de maintien isotherme malgré la présence de la couche TiC_x dès les premiers instants du maintien isotherme. La difficulté est de comprendre pourquoi cette barrière est plus efficace dans le cas de l'alliage Ti-5553 puisque seuls les courts-circuits que sont les joints de grains semblent être empruntés après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C.

La diffusion du cobalt dans la phase β est également complexe. Dans le cas de l'alliage Ti-64, nous n'en détectons qu'une quantité très faible dans la phase β en raison de sa faible fraction volumique et du partitionnement important du Co dans celle-ci. Dans le cas de l'alliage Ti-5553, nous ne pouvons pas confirmer la présence de cobalt dans la phase β sans non plus pouvoir l'infirmer. Il n'est pas impossible que le cobalt ait diffusé de façon comparable dans les deux alliages de titane. En revanche, il est plus facilement décelable dans le cas de l'alliage Ti-64 car la microstructure est biphasée et que le cobalt partitionne, conduisant ainsi à une teneur décelable expérimentalement dans la phase β car sa fraction volumique est de l'ordre de 10%. A l'inverse, dans le cas de l'alliage Ti-5553, la microstructure à l'issue du refroidissement est monophasée β, ce qui signifie que la même quantité de cobalt est répartie sur un plus grand volume (100 % pour l'alliage Ti-5553 contre 10 % pour l'alliage Ti-64). Quel que soit l'alliage considéré, la teneur en cobalt reste très faible dans la phase β. Ce résultat est peu surprenant car les carbures WC ne contiennent pas de cobalt. De fait, la formation de la couche TiC_x ne nécessite pas la diffusion du cobalt vers l'alliage de titane. Malgré la faible quantité de cobalt dans la phase β et le fait que le cobalt soit un élément substitutionnel, la longueur de diffusion semble très importante. Nous n'avons cependant pas pu estimer le coefficient de diffusion du cobalt dans la phase β à 1100 °C car la faible quantité de cobalt a rendu difficile la détermination du profil de concentration. De fait, nous avons pris le coefficient de diffusion du cobalt dans la phase β déterminé par Gibbs *et al.* à une valeur de $1{,}7 \cdot 10^{-11}$ $m^2 \cdot s^{-1}$ à 1100 °C dans le cas du titane de haute pureté[186]. Nous obtenons une longueur de diffusion du cobalt dans la phase β de 700 µm. Cette longueur est cohérente avec celle estimée de 450 µm pour l'alliage Ti-64.

V.4.2.3. Précipitation d'aiguilles TiC_x

La formation des aiguilles TiC_x à partir d'une distance d'environ 20 µm depuis l'interface TiC_x/β dans le cas de l'alliage Ti-5553 nécessite la diffusion du carbone et une variation notable de la solubilité du carbone dans la phase β. La Figure V-22 illustre de manière schématique la séquence de précipitation des aiguilles TiC_x. L'interface Ti-5553/Outil est représentée par l'axe des ordonnées. Au cours du chauffage et du maintien à 1100 °C, le carbone diffuse depuis l'outil WC-Co vers les phases α et β puis depuis la couche de TiC_x formée à l'interface (Figure V-22.c). Avec l'augmentation

de la température, tant que la fraction de phase α reste élevée, la teneur moyenne en carbone dans le mélange α+β augmente en raison de la plus grande solubilité en carbone dans la phase α. Par ailleurs, la couche TiC_x continue de croitre en épaisseur (Figure V-22.d). A 1100°C, la présence seule de la phase β conduit à une teneur en carbone à l'interface TiC_x/β plus basse comparativement à la teneur moyenne du mélange α+β. Cette baisse conduit à la croissance de la couche TiC_x et à une déplétion en carbone dans la phase β depuis l'interface TiC_x/β. Ainsi, la phase β est sursaturée en carbone (Figure V-22.e), ce qui rend possible la germination de TiC_x. Au vu du nombre de précipités, il est fort probable que la germination ait eu lieu dans le domaine des hautes températures à la température de maintien isotherme et/ou aux premiers instants du refroidissement. Toutefois, la forme aiguillée des carbures TiC_x suggère que la croissance est dictée par l'élasticité à basse température au refroidissement. Par ailleurs, la solubilité du carbone dans la phase β diminue avec la température lors du refroidissement. De fait, la sursaturation en carbone dans la matrice β devient plus importante, augmentant ainsi la force motrice pour faire germer les carbures TiC_x (Figure V-22.f).

La zone dénudée de précipités (PFZ : Precipitate Free Zone) d'une épaisseur approximative de 20 µm près de l'interface peut s'expliquer en raison de la zone appauvrie en carbone causée par la variation de la teneur en carbone à l'interface TiC_x/α+β lors du changement de phases au chauffage et la croissance de la couche TiC_x. Par conséquent, dans cette zone appauvrie en carbone, la teneur reste inférieure à la solubilité du carbone dans la phase β.

Dans le cas de l'alliage Ti-64, plusieurs raisons peuvent expliquer l'absence d'aiguilles TiC_x à l'échelle du MEB. La solubilité du carbone dans les phases α et β peut varier car les compositions chimiques des deux alliages sont significativement différentes. Par ailleurs, la présence de tungstène dans l'alliage peut réduire le flux de germination ainsi que la cinétique de croissance des TiC_x car il diffuse lentement. Les différences de cinétique de changement de phases des deux alliages peuvent également contribuer à expliquer l'absence d'aiguilles TiC_x. En effet, la cinétique de dissolution de la phase α plus rapide au chauffage, combinée à la précipitation de la phase α au refroidissement pour l'alliage Ti-64 devrait conduire d'une part à une plus faible teneur en carbone à l'issue du chauffage et d'autre part à un partitionnement du carbone dans les phases α et β.

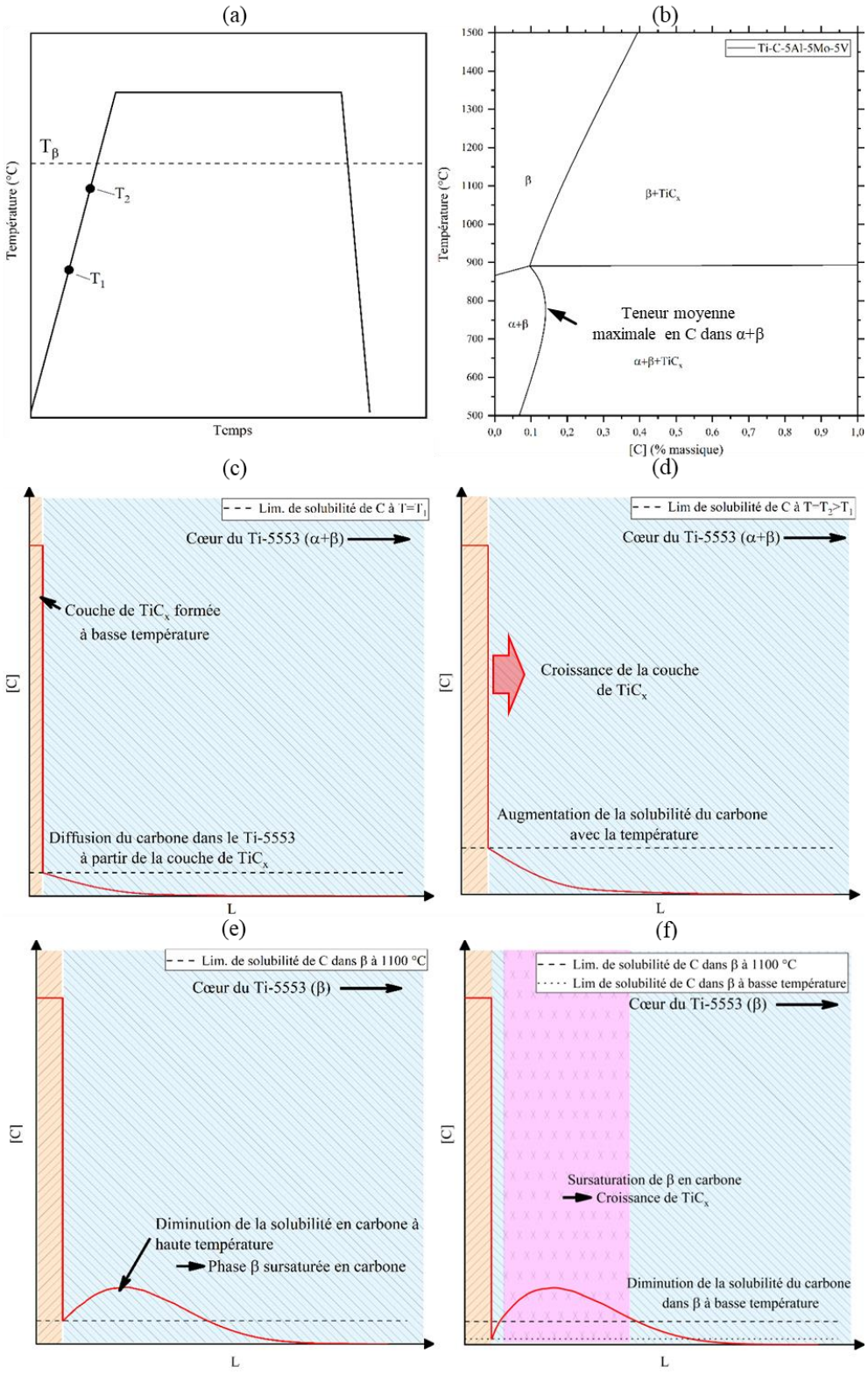


Figure V-22 Schématisation du mécanisme de formation des aiguilles TiC_x au cœur de l'alliage Ti-5553, l'axe des ordonnées correspond à l'interface Ti/Outil. (a) Schématisation du traitement thermique appliqué, (b) Diagramme isopleth Ti-C-5Al-5Mo-5V calculé via ThermoCalc, (c) état de la pastille au cours du chauffage (T1) dans les premiers instants de la formation de la couche de TiC_x, (d) au cours du chauffage à plus haute température (T2>T1) au maximum de teneur moyenne en carbone dans α+β, (e) durant le maintien à 1100 °C, (f) à basse température durant le refroidissement.

V.5. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les réactions chimiques entre un outil de coupe WC-Co non revêtu et deux alliages de titane, le Ti-64 et le Ti-5553 lors d'un traitement thermique à 1100 °C. Les résultats des expériences ont pu montrer une réactivité chimique significative entre les matériaux. Les transformations de phases observées dans chacun des couples de diffusion, leurs natures et leurs séquences, ont pu être discutées au regard des résultats obtenus mais également des résultats de la littérature sur des expériences proches.

Pour les deux alliages de titane, une couche de carbure TiC_x se forme du côté de l'alliage de titane à l'interface titane/outil de coupe. Au travers de nos résultats, nous avons proposé un mécanisme de germination à partir des interfaces α/β de l'alliage de titane à des températures intermédiaires. La croissance de la couche TiC_x vers l'alliage de titane est ensuite pilotée par la diffusion du carbone provenant de l'outil de coupe.

La dissolution des carbures WC au profit de la croissance de la couche TiC_x s'accompagne d'une mise en solution du tungstène qui diffuse au chauffage dans l'alliage de titane. La diffusion du W vers l'alliage de titane est assurée par le contact des carbures WC avec l'alliage de titane lors de la montée en température, et par une grande solubilité du W dans le cobalt au cours du maintien isotherme. Contrairement à certains travaux de la littérature[123,124], nous n'observons pas de carbures de type M_6C ou $M_{12}C$ dans ces zones de dissolution des carbures WC, ni la phase intermétallique Co_3W recensée le diagramme de phase Co-W. Nous avons émis l'hypothèse que, soit ces phases sont trop fines pour être observées avec les moyens expérimentaux mis en œuvre, soit la vitesse de refroidissement appliquée permet de conserver une solution solide sursaturée en tungstène.

Du côté de l'alliage Ti-64, le tungstène et le cobalt ont diffusé sur des longueurs significatives à partir de l'outil en affectant notablement la microstructure sous l'interface avec l'outil. Ces constatations viennent conforter des résultats disponibles dans la littérature. En revanche, du côté de l'alliage Ti-5553, aucune diffusion du tungstène ou du cobalt n'a pu être identifiée. Nous pensons que la couche TiC_x agit dans les deux cas comme une barrière à la diffusion du cobalt et du tungstène de l'outil et que celle-ci est bien plus efficace dans le cas de l'alliage Ti-5553 comme le suggère la présence de tungstène sur une épaisseur de seulement 1,5 µm dans la couche TiC_x et exclusivement localisé au niveau des joints de grains. A ce stade, nous ignorons pourquoi le tungstène et le cobalt diffusent plus rapidement à travers une couche TiC_x formée à partir de l'alliage Ti-64 qu'une autre formée à partir de l'alliage Ti-5553. Cela étant, la quantité d'éléments solutés plus importante et la

présence d'élément solutés à faible diffusivité dans le cas de l'alliage Ti-5553 doit probablement contribuer à limiter la diffusion du tungstène et du cobalt.

A notre connaissance, la présence d'aiguilles TiC_x au cœur de l'alliage Ti-5553 n'a jamais été recensée dans la littérature ouverte suite à un couple de diffusion. La présence de cette phase indique que le carbone de l'outil diffuse sur des longueurs importantes dans l'alliage de titane et implique des variations importantes de solubilité du carbone dans les deux phases simultanément à la dissolution de la phase α. Nous pensons que la germination de ces précipités est effective à haute température compte tenu de leur faible nombre et que leur croissance a lieu principalement à basse température en raison de leur taille et de leur morphologie aiguillée. L'absence d'aiguilles TiC_x dans le cas de l'alliage Ti-64 peut être due à une solubilité plus importante du carbone, ne permettant pas la précipitation de TiC_x au refroidissement.

Au regard de l'impact de l'usure assistée par la diffusion sur les outils de coupe en conditions d'usinage, la conclusion principale pouvant être tirée des résultats de ces travaux est que quels que soient les alliages de titane utilisés, une déplétion significative en carbone dans l'outil entraine une dissolution graduelle des carbures WC et vraisemblablement sa fragilisation et sa dégradation prématurée du fait des contraintes mécaniques extrêmes rencontrées lors de l'usinage.

Conclusions et perspectives générales

Ces travaux de thèse ont porté sur l'étude des évolutions microstructurales dans l'alliage de titane Ti-5553 lorsqu'il est chauffé rapidement et lorsqu'il est au contact d'un outil de coupe. Dans un premier temps, sept microstructures modèles ont été élaborées afin d'étudier l'influence de différents paramètres microstructuraux sur la dissolution de la phase α au chauffage et sur son usinabilité. L'étude de la dissolution de la phase α au chauffage pour des vitesses allant de 0,1 °C·s^{-1} à 100 °C·s^{-1} a principalement été menée en utilisant la diffraction synchrotron haute énergie in situ en température. En parallèle, des simulations numériques avec le logiciel ThermoCalc® et son module DICTRA ont été réalisées. L'étude paramétrique a constitué à faire varier la taille, la morphologie et la répartition spatiale des précipités α et d'étudier leur impact sur la cinétique de dissolution de la phase α. L'usinabilité a été étudiée dans le cadre de ce projet par les collègues du LAMPA dont une petite partie a été intégré dans ce manuscrit pour discuter des liens entre paramètres microstructuraux et effort de coupe. Enfin, dans le dernier chapitre du mémoire, nous avons étudié, à l'aide de couples de diffusion, la réactivité chimique entre l'outil de coupe WC-Co, couramment utilisée pour l'usinage des alliages de titane et les alliages Ti-64 et Ti-5553.

Les conclusions principales de ce travail de thèse sont les suivantes :

L'analyse des efforts d'usinage engendrés par les essais de rabotage faits au LAMPA sur les différentes microstructures modèles a montré que la fraction de phase α seule ne suffit pas pour prévoir les efforts d'usinage. Deux paramètres, en particulier, semblent avoir une influence de premier ordre sur les efforts d'usinage : la microdureté et la distance moyenne entre deux interfaces dans la phase β. Une microdureté importante, souvent associée à une fraction de phase α élevée et une petite taille de précipités α de morphologie lamellaire tendent à augmenter les efforts d'usinage. A contrario, une fraction de phase α faible et/ou des précipités α grossiers fortement espacés conduisant à une forte distance moyenne entre interfaces dans la phase β tendent à entrainer des volumes de matière déformée importante dans le copeau et donc des efforts d'usinage importants en valeur et en variation. Nous avons ainsi pu montrer qu'une microstructure avec une phase α en aiguilles de taille micrométrique à hauteur de 55 % volumique présente un bon compromis entre distances entre interfaces dans le domaine β et une phase α densément et finement précipitée, permettant d'engendrer des efforts d'usinage faibles tout en maintenant une microdureté élevée.

La cinétique de dissolution de la phase α au chauffage est lente dans le cas de l'alliage Ti-5553 si l'on réfère à celle de l'alliage Ti-64 pour des conditions de chauffage comparables. Cette cinétique lente a été associée à la faible diffusivité du molybdène. Comme attendu, le domaine de dissolution en température est décalé vers les hautes températures en raison d'un effet cinétique. En complément, nous avons mis en exergue l'importance de la microstructure initiale sur la cinétique de dissolution de la phase α. Ainsi, dans le cas d'une microstructure bimodale, on assiste un changement de cinétique avec une dissolution plus rapide des lamelles α comparativement aux nodules α. Nous avons expliqué cet effet par des différences d'énergie élastiques entre les différentes tailles et morphologies ainsi que par de potentielles différences de compositions chimiques de la phase α, pouvant entrainer des différences d'équilibres locaux aux interfaces. La distance moyenne entre précipités α est également un facteur influent sur la cinétique de transformation en raison des longueurs de diffusion nécessaires à l'homogénéisation de la composition chimique de la phase β. La fraction initiale de phase α influe principalement sur la température de début de dissolution en raison de différences de compositions chimiques de la phase β entrainant des différences de forces motrices de transformation différentes à basse température.

L'analyse du paramètre de maille moyen de la phase β au cours des chauffages a permis de montrer que la dissolution est pilotée par un mécanisme diffusionnel malgré une vitesse de chauffage de 100 °C·s^{-1}. L'analyse complémentaire des largeurs à mi-hauteur des pics des deux phases a également montré la présence d'hétérogénéités chimiques dans la phase β parente au cours de la dissolution de la phase α dont l'amplitude augmente avec la vitesse de chauffage et est fonction de la distribution spatiale de la phase α. Là encore, la faible diffusivité du molybdène est probablement la cause de ces hétérogénéités chimiques. Malgré des simulations numériques de la cinétique de dissolution éloignées de celle obtenue expérimentalement, la comparaison a permis de mettre l'accent sur l'importance des compositions chimiques des phases α et β aux interfaces ou encore de la prise en compte de l'énergie élastique aux interfaces α/β.

La réactivité chimique entre l'outil de coupe et le matériau à usiner a été étudiée pour deux alliages de titane que sont le Ti-5553 et le Ti-64. Dans les deux scénarios, une couche TiC_x a été identifiée à l'interface du côté de l'alliage de titane. Cette couche est polycristalline avec une germination-croissance régie par un mécanisme diffusionnel et pilotée par la diffusion du carbone suite à la dissolution des carbures de tungstène. A l'inverse de l'alliage Ti-5553, l'alliage Ti-64 présente un gradient de cobalt et de tungstène sur des distances significatives depuis l'interface TiC_x/Ti-64 bien

que ces deux éléments n'aient pas été détectés dans la couche TiC_x. Nous n'avons pas donné d'explications au vu des investigations entreprises. Pour autant, la quantité d'éléments solutés plus importante et la présence d'élément solutés à faible diffusivité dans le cas de l'alliage Ti-5553 doit probablement contribuer à limiter la diffusion du tungstène et du cobalt.

En complément, nous avons mis en évidence la précipitation de fines aiguilles TiC_x dans l'alliage Ti-5553 à des distances de l'interface avec l'outil comprises entre 20 et 300 µm. La précipitation de ces carbures est probablement liée aux variations de solubilité du carbone dans les phases α et β au cours du traitement thermique, combinée à sa diffusion à longue distance dans l'alliage de titane.

Si nous revenons à la problématique initiale du projet DEMUTI, il est très vraisemblable que l'appauvrissement des outils de coupe, en carbone d'une part, mais aussi en tungstène et en cobalt dans certains cas, joue un rôle de premier ordre sur l'usure en cratère de ceux-ci car ces phénomènes entrainent la dissolution des carbures WC et donc dégradent aussi la dureté du matériau en surface de l'outil.

Les travaux présentés dans ce mémoire ouvrent plusieurs perspectives :

Pour asseoir les hypothèses faites sur les mécanismes de dissolution de la phase α à partir de analyses combinées des fractions de phase, des paramètres de maille moyens et des FWHM, une étude du partitionnement des éléments solutés parait nécessaire. Ainsi, l'idée serait de figer la microstructure à différentes températures au cours du chauffage pour différentes vitesses pour en analyser le partitionnement entre les deux phases. Au vu des échelles d'analyse attendues, il serait indispensable d'utiliser l'analyse EDX et/ou EELS au MET.

La simulation numérique de la dissolution de la phase α mérite encore d'être approfondie. Ainsi, une étude paramétrique plus complète, intégrant un partitionnement initial tiré de l'expérience ou encore la prise en compte de l'effet soft impingement, permettrait de mettre en exergue les paramètres microstructuraux du premier ordre influant la cinétique de dissolution de la phase α. La méthode par champs de phase serait également un excellent outil numérique car elle permettrait d'accéder à l'évolution morphologique ainsi qu'aux champs de concentration pour chaque soluté.

La réalisation de couples de diffusion avec un montage expérimental modifié de manière à garantir un contact permanent entre les deux matériaux durant les traitements thermiques et pendant la préparation métallographique qui les suit permettrait de lever les incertitudes liées à la fissuration de l'interface. Par ailleurs, utiliser des outils d'analyse chimique quantitative à une échelle plus fine (SIMS, Microsonde de Castaing, EDX-MET) permettrait d'accéder à des informations locales

inaccessibles au MEB-EDX. Obtenir ces informations pourrait affiner notre compréhension des mécanismes de transformations de phases aux interfaces entre alliages de titane et outils de coupe.

L'étude de la réactivité chimique entre alliages de titane et outils pourrait être enrichie en exploitant l'effet de la température (domaine α+β et β) et du temps de maintien isotherme appliqué. Ce travail expérimental permettra *in fine* d'extraire des données cinétiques comme la loi de croissance de la couche TiC_x ou encore la loi d'Arrhenius du coefficient de diffusion.

Enfin, l'étude de couples de diffusion uniquement sollicités en température ne peut rendre compte des chargements en compression et en cisaillement que le matériau usiné et l'outil subissent lors de l'usinage. Il est en effet fort probable que ces deux contributions modifient notablement la diffusivité des éléments chimiques et par conséquent les cinétiques de réactivité chimique et de changement de phases. Ce travail a déjà fait l'objet de travaux au laboratoire du LEM3 à Metz dans le cadre et la suite du projet DEMUTI. Les observations faites après différentes conditions de chargements thermomécaniques (compression/cisaillement) sont surprenantes et mériteraient d'être poursuivies.

Références

[1] G. Welsch, R. Boyer, E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, **1993**.

[2] G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2007**.

[3] R. M. Wood, *Proc. Phys. Soc.* **1962**, *80*, 783.

[4] B. Champin, B. D. Gélas, *Traitements des métaux* **1983**, DOI 10.51257/a-v1-m1335.

[5] W. G. Burgers, *Physica* **1934**, *1*, 561.

[6] J. B. Newkirk, A. H. Geisler, *Acta Metallurgica* **1953**, *1*, 370.

[7] T. Furuhara, S. Takagi, H. Watanabe, T. Maki, *Metall Mater Trans A* **1996**, *27*, 1635.

[8] M. Motyka, K. Kubiak, J. Sieniawski, W. Ziaja, in *Comprehensive Materials Processing* (Eds.: S. Hashmi, G. F. Batalha, C. J. Van Tyne, B. Yilbas), Elsevier, Oxford, **2014**, pp. 7–36.

[9] Z. Guo, S. Malinov, W. Sha, *Computational Materials Science* **2005**, *32*, 1.

[10] P. S. Noori Banu, S. Devaki Rani, *Materials Discovery* **2015**, *2*, 16.

[11] M. Yan, W. Xu, M. S. Dargusch, H. P. Tang, M. Brandt, M. Qian, *Powder Metallurgy* **2014**, *57*, 251.

[12] B. D. Gélas, M. Armand, L. Séraphin, R. Tricot, *Étude et propriétés des métaux* **1976**, DOI 10.51257/a-v1-m557.

[13] H. W. Rosenberg, in *The Science, Technology and Application of Titanium* (Eds.: R. I. Jaffee, N. E. Promisel), Pergamon, **1970**, pp. 851–859.

[14] P. J. Bania, *JOM* **1994**, *46*, 16.

[15] S. K. Kar, A. Ghosh, N. Fulzele, A. Bhattacharjee, *Materials Characterization* **2013**, *81*, 37.

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

[17] A. Settefrati, Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β-métastable, Thèse, **2012**.

[18] T. W. Duerig, G. T. Terlinde, J. C. Williams, *MTA* **1980**, *11*, 1987.

[19] O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, Yu. V. Matviychuk, S. L. Semiatin, C. H. Ward, S. Fox, *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *457*, 296.

[20] S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan, J. Y. Hwang, M. Harper, H. L. Fraser, *Acta Materialia* **2009**, *57*, 2136.

[21] 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* **2016**, *103*, 850.

[22] T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter, P. Fischer, *Acta Metallurgica* **1982**, *30*, 2161.

[23] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, *Acta Materialia* **2006**, *54*, 2419.

[24] Z. Wu, C. Qiu, V. Venkatesh, H. L. Fraser, R. E. A. Williams, G. B. Viswanathan, M. Thomas, S. Nag, R. Banerjee, M. H. Loretto, *Metall Mater Trans A* **2013**, *44*, 1706.

[25] N. Escalé, Etude Par Microscopie Électronique En Transmission Des Microstructures et Des Micromécanismes de Déformation d'alliages de Titane Béta-Métastables, Thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, **2012**.

[26] T. L. Trenogina, R. M. Lerinman, in *Titanium and Titanium Alloys: Scientific and Technological Aspects Volume 3* (Eds.: J. C. Williams, A. F. Belov), Springer US, Boston, MA, **1982**, pp. 1623–1632.

[27] M. Motyka, *Metals* **2021**, *11*, 481.

[28] A. R. G. Brown, D. Clark, J. Eastabrook, K. S. Jepson, *Nature* **1964**, *201*, 914.

[29] J.-P. Morniroli, M. Gantois, in *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences - Série C*, Gauthier-Villars, **1972**, p. 869.

[30] H. M. Flower, R. Davis, D. R. F. West, in *Titanium and Titanium Alloys: Scientific and Technological Aspects Volume 3* (Eds.: J. C. Williams, A. F. Belov), Springer US, Boston, MA, **1982**, pp. 1703–1715.

[31] T. Grosdidier, M. J. Philippe, *Materials Science and Engineering: A* **2000**, *291*, 218.

[32] S. Bein, Transformations de Phases Dans Les Alliages de Titane α + β Quasi β: Approches Comparatives Des Évolutions Morphologiques et Des Mécanismes de Transformation Observés Dans l'alliage β-CEZ, Thèse, Paris, CNAM, **1996**.

[33] Y. Ohmori, T. Ogo, K. Nakai, S. Kobayashi, *Materials Science and Engineering: A* **2001**, *312*, 182.

[34] T. Grosdidier, Y. Combres, E. Gautier, M.-J. Philippe, *Metall Mater Trans A* **2000**, *31*, 1095.

[35] E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, F. Bruneseaux, B. Appolaire, B. Denand, M. Dehmas, G. Geandier, P. Boulet, *Journal of Alloys and Compounds* **2013**, *577*, S439.

[36] L. Wang, Y. Wang, X. Xu, C. Liu, *EPJ Web of Conferences* **2015**, *94*, 02026.

[37] O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, S. L. Semiatin, C. H. Ward, *Materials Science and Engineering: A* **2005**, *405*, 296.

[38] F. Bruneseaux, E. Aeby-Gautier, G. Geandier, J. Da Costa Teixeira, B. Appolaire, P. Weisbecker, A. Mauro, *Materials Science and Engineering: A* **2008**, *476*, 60.

[39] A. Settefrati, E. Aeby-Gautier, B. Appolaire, M. Dehmas, G. Geandier, G. Khelifati, *Materials Science Forum* **2013**, *738–739*, 97.

[40] T. W. Duerig, G. T. Terlinde, J. C. Williams, in *Titanium '80 : Science and Technology*, Ther Metallurgical Society Of AIME, **1980**, pp. 1299–1305.

[41] D. De Fontaine, N. E. Paton, J. C. Williams, *Acta Metallurgica* **1971**, *19*, 1153.

[42] D. de Fontaine, *Metall Mater Trans A* **1988**, *19*, 169.

[43] J. Ballor, T. Li, F. Prima, C. J. Boehlert, A. Devaraj, *International Materials Reviews* **2022**, *0*, 1.

[44] Y.-H. Hon, J.-Y. Wang, Y.-N. Pan, *Materials Transactions* **2003**, *44*, 2384.

[45] J. Nejezchlebová, M. Janovská, H. Seiner, P. Sedlák, M. Landa, J. Šmilauerová, J. Stráský, P. Harcuba, M. Janeček, *Acta Materialia* **2016**, *110*, 185.

[46] M. Li, X. Min, *Sci Rep* **2020**, *10*, 8664.

[47] R. Paiotti Marcondes Guimarães, B. Callegari, F. Warchomicka, K. Aristizabal, F. Soldera, F. Mücklich, H. Cavalcanti Pinto, *Quantum Beam Science* **2020**, *4*, 12.

[48] N. Clément, A. Lenain, P. J. Jacques, *JOM* **2007**, *59*, 50.

[49] N. G. Jones, R. J. Dashwood, M. Jackson, D. Dye, *Acta Materialia* **2009**, *57*, 3830.

[50] J. C. Williams, B. S. Hickman, D. H. Leslie, *Metall Mater Trans B* **1971**, *2*, 477.

[51] M. Ahmed, D. Wexler, G. Casillas, O. M. Ivasishin, E. V. Pereloma, *Acta Materialia* **2015**, *84*, 124.

[52] J. C. Williams, M. J. Blackburn, *Trans. Met. Soc. AIME, 245: 2352-5(Oct. 1969).* **1969**.

[53] J. M. Sanchez, D. de Fontaine, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 227.

[54] J. M. Sanchez, D. De Fontaine, *Acta Metallurgica* **1978**, *26*, 1083.

[55] S. L. Sass, *Journal of the Less Common Metals* **1972**, *28*, 157.

[56] T. S. Kuan, S. L. Sass, *Acta Metallurgica* **1976**, *24*, 1053.

[57] T. Li, D. Kent, G. Sha, L. T. Stephenson, A. V. Ceguerra, S. P. Ringer, M. S. Dargusch, J. M. Cairney, *Acta Materialia* **2016**, *106*, 353.

[58] A. Settefrati, E. Aeby-Gautier, M. Dehmas, G. Geandier, B. Appolaire, S. Audion, J. Delfosse, *Solid State Phenomena* **2011**, *172–174*, 760.

[59] Y. Zheng, Nucleation Mechanisms of Refined Alpha Microstructure in Beta Titanium Alloys, Thèse, The Ohio State University, **2013**.

[60] Y. Zheng, R. E. A. Williams, J. M. Sosa, Y. Wang, R. Banerjee, H. L. Fraser, *Scripta Materialia* **2016**, *111*, 81.

[61] S. Azimzadeh, H. J. Rack, *Metall and Mat Trans A* **1998**, *29*, 2455.

[62] T. Li, D. Kent, G. Sha, M. S. Dargusch, J. M. Cairney, *Scripta Materialia* **2015**, *104*, 75.

[63] M. Ahmed, T. Li, G. Casillas, J. M. Cairney, D. Wexler, E. V. Pereloma, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *629*, 260.

[64] Y. Zheng, D. Choudhuri, T. Alam, R. E. A. Williams, R. Banerjee, H. L. Fraser, *Scripta Materialia* **2016**, *123*, 81.

[65] F. Prima, P. Vermaut, G. Texier, D. Ansel, T. Gloriant, *Scripta Materialia* **2006**, *54*, 645.

[66] Y. Zheng, R. E. A. Williams, H. L. Fraser, *Scripta Materialia* **2016**, *113*, 202.

[67] S. Banerjee, R. Tewari, G. K. Dey, *International Journal of Materials Research* **2006**, *97*, 963.

[68] S. Hanada, M. Ozeki, O. Izumi, *Metall Mater Trans A* **1985**, *16*, 789.

[69] S. Hanada, O. Izumi, *Metall Mater Trans A* **1986**, *17*, 1409.

[70] F. Sun, J. Y. Zhang, M. Marteleur, T. Gloriant, P. Vermaut, D. Laillé, P. Castany, C. Curfs, P. J. Jacques, F. Prima, *Acta Materialia* **2013**, *61*, 6406.

[71] T. S. Kuan, R. R. Ahrens, S. L. Sass, *Metall Mater Trans A* **1975**, *6*, 1767.

[72] X. L. Wang, L. Li, W. Mei, W. L. Wang, J. Sun, *Materials Characterization* **2015**, *107*, 149.

[73] S. Nag, Influence of Beta Instabilities on the Early Stages of Nucleation and Growth of Alpha in Beta Titanium Alloys, Thèse, Ohio State University, **2008**.

[74] S. L. Nyakana, J. C. Fanning, R. R. Boyer, *J. of Materi Eng and Perform* **2005**, *14*, 799.

[75] J. C. Fanning, *J. of Materi Eng and Perform* **2005**, *14*, 788.

[76] J. Fanning, R. Boyer, in *Ti-2003 Science and Technology*, **2003**, pp. 2643–2650.

[77] J. Cotton, R. Boyer, R. Briggs, R. Baggerly, C. Meyer, M. Carter, W. Wood, G. Tewksbury, V. Li, X. Yao, **2007**.

[78] S. Nag, R. Banerjee, J. Y. Hwang, M. Harper, H. L. Fraser, *Philosophical Magazine* **2009**, *89*, 535.

[79] M. Kalienko, A. Volkov, M. Leder, A. Zhelnina, P. Panfilov, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2018**, *461*, 012033.

[80] F. Chen, G. Xu, X. Zhang, K. Zhou, *Metall Mater Trans A* **2016**, *47*, 5383.

[81] R. Sahoo, A. S. Kabir, in *TMS 2020 149th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings*, Springer International Publishing, Cham, **2020**, pp. 1799–1807.

[82] M. C. M. Rodrigues, T. Garcin, M. Militzer, *Journal of Alloys and Compounds* **2021**, *866*, 158954.

[83] M. Salib, Étude cinétique et cristallographique de la précipitation de la phase alpha aux joints de grains bêta/bêta dans un alliage de titane, Thèse, **2015**.

[84] C. Angelier, S. Bein, J. Béchet, *Metall Mater Trans A* **1997**, *28*, 2467.

[85] J. Da Costa Teixeira, Études Expérimentales et Modélisation Des Évolutions Microstructurales Au Cours Des Traitements Thermiques Post Forgeage Dans l'alliage de Titane Ti17, Thèse, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, **2005**.

[86] B. Appolaire, L. Héricher, E. Aeby-Gautier, *Acta Materialia* **2005**, *53*, 3001.

[87] M. Enomoto, M. Fujita, *Metall Trans A* **1990**, *21*, 1547.

[88] E. Laude, Étude expérimentale et calcul des cinétiques de transformation de phase d'alliages de titane -métastables en fonction des traitements thermomécaniques, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine, **1997**.

[89] M. Dehmas, J. Kovac, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, B. Denand, D. Teixeira, *Solid State Phenomena* **2011**, *172–174*, 396.

[90] D. Bhattacharyya, G. B. Viswanathan, R. Denkenberger, D. Furrer, H. L. Fraser, *Acta Materialia* **2003**, *51*, 4679.

[91] N. Stanford, P. S. Bate, *Acta Materialia* **2004**, *52*, 5215.

[92] F. Bruneseaux, Apport de La Diffraction Des Rayons X à Haute Énergie Sur Les Transformations de Phases, Application Aux Alliages de Titanes, Thèse, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, **2008**.

[93] I. Weiss, F. H. Froes, D. Eylon, G. E. Welsch, *Metall Mater Trans A* **1986**, *17*, 1935.

[94] A. Helstroffer, Anisotropie de Propriétés Mécaniques d'origine Morphologique et Cristallographique de l'alliage de Titane Beta-Métastable Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr : Influence Sur La Durabilité En Fatigue, Thèse, **2017**.

[95] Z. Du, S. Xiao, L. Xu, J. Tian, F. Kong, Y. Chen, *Materials & Design* **2014**, *55*, 183.

[96] N. Maury, B. Denand, M. Dehmas, C. Archambeau-Mirguet, J. Delfosse, E. Aeby-Gautier, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *763*, 446.

[97] J. W. Elmer, T. A. Palmer, S. S. Babu, E. D. Specht, *Materials Science and Engineering: A* **2005**, *391*, 104.

[98] P. Barriobero-Vila, G. Requena, T. Buslaps, M. Alfeld, U. Boesenberg, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *626*, 330.

[99] S. Malinov, W. Sha, C. S. Voon, *Journal of Microscopy* **2002**, *207*, 163.

[100] S. L. Semiatin, M. Obstalecki, E. J. Payton, A. L. Pilchak, P. A. Shade, N. C. Levkulich, J. M. Shank, D. C. Pagan, F. Zhang, J. S. Tiley, *Metall and Mat Trans A* **2019**, *50*, 2356.

[101] A. Idhil Ismail, M. Dehmas, E. Aeby-Gautier, B. Appolaire, *Journal of Materials Research and Technology* **2022**, *17*, 2518.

[102] M. Dehmas, R. Katemi, B. Appolaire, E. Aeby-Gautier, B. Denand, S. Audion, *Proceedings of the 12th World Conference on Titanium* **2011**, *1*, 719.

[103] P. Barriobero-Vila, G. Requena, F. Warchomicka, A. Stark, N. Schell, T. Buslaps, *J Mater Sci* **2015**, *50*, 1412.

[104] W. Sha, Z. Guo, *Journal of Alloys and Compounds* **1999**, *290*, L3.

[105] B. Tang, Y. Chu, M. Zhang, C. Meng, J. Fan, H. Kou, J. Li, *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *239*, 122125.

[106] Q. Contrepois, C. Marc, J. Lecomte-Beckers, *Open Journal of Metal* **2011**, *1*.

[107] V. N. Gridnev, O. M. Ivasishin, P. E. Markovskii, *Met Sci Heat Treat* **1985**, *27*, 43.

[108] O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, Yu. V. Matviychuk, S. L. Semiatin, *Metall Mater Trans A* **2003**, *34*, 147.

[109] F. Chen, G. Xu, K. Zhou, H. Chang, *Metals* **2019**, *9*, 790.

[110] P. A. Dearnley, A. N. Grearson, *Materials Science and Technology* **1986**, *2*, 47.

[111] S. Zhang, J. F. Li, J. X. Deng, Y. S. Li, *Int J Adv Manuf Technol* **2008**, *44*, 17.

[112] S. Odelros, *Tool Wear in Titanium Machining*, **2012**.

[113] J. Hua, R. Shivpuri, *J. Eng. Mater. Technol* **2005**, *127*, 136.

[114] O. Hatt, P. Crawforth, M. Jackson, *Wear* **2017**, *374–375*, 15.

[115] S. Odelros, B. Kaplan, M. Kritikos, M. Johansson, S. Norgren, *Wear* **2017**, *376–377*, 115.

[116] P. Müller-Hummel, M. Lahres, *Diamond and Related Materials* **1995**, *4*, 1216.

[117] T. B. Bouchnak, Etude du comportement en sollicitations extrêmes et de l'usinabilite d'un nouvel alliage de titane aeronautique : le ti555-3, Thèse, Arts et Métiers ParisTech, **2010**.

[118] M. Nouari, H. Makich, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2013**, *41*, 259.

[119] M. Nouari, H. Makich, *Metals* **2014**, *4*, 335.

[120] J. García, V. Collado Ciprés, A. Blomqvist, B. Kaplan, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2019**, *80*, 40.

[121] P. D. Hartung, B. M. Kramer, B. F. von Turkovich, *CIRP Annals* **1982**, *31*, 75.

[122] L. von Fieandt, R. M'Saoubi, M. Schwind, B. Kaplan, C. Århammar, B. Jansson, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2018**, *39*, 369.

[123] O. Hatt, H. Larsson, F. Giuliani, P. Crawforth, B. Wynne, M. Jackson, *Procedia CIRP* **2016**, *45*, 219.

[124] O. Hatt, On the Mechanism of Tool Crater Wear in Titanium Alloy Machining, Thèse, University of Sheffield, **2016**.

[125] M. Rancic, Etude Des Mécanismes de Déformation et de Transformations Métallurgiques En Sous-Couche et Sur La Surface Usinée Lors Du Tournage Du Ti-6Al-4V Avec Un Outil En Carbure Cémenté WC-Co Non Revêtu. Corrélation de l'intégrité Matière Par La Surveillance de l'opération et La Compréhension Des Mécanismes d'endommagement de l'outil., Thèse, Paris, ENSAM, **2012**.

[126] A. Ikuta, K. Shinozaki, H. Masuda, Y. Yamane, H. Kuroki, Y. Fukaya, *Journal of Materials Processing Technology* **2002**, *127*, 251.

[127] W. Min, W. Min, Z. Youzhen, *Materials Science and Technology* **1988**, *4*, 548.

[128] D. Bai, J. Sun, W. Chen, T. Wang, *Int J Adv Manuf Technol* **2017**, *90*, 2863.

[129] R. A. Rahman Rashid, S. Palanisamy, S. Sun, M. S. Dargusch, *Int J Adv Manuf Technol* **2016**, *83*, 1457.

[130] B. Kaplan, S. Odelros, M. Kritikos, R. Bejjani, S. Norgren, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* **2018**, *72*, 253.

[131] K. Kuo, *Acta Metallurgica* **1953**, *1*, 301.

[132] D. Jianxin, L. Yousheng, S. Wenlong, *Wear* **2008**, *265*, 1776.

[133] N. D. Tomashov, R. M. Altovsky, G. P. Chernova, *J. Electrochem. Soc.* **1961**, *108*, 113.

[134] R. S. Glass, Y. K. Hong, *Electrochimica Acta* **1984**, *29*, 1465.

[135] C. Ramirez, A. Idhil Ismail, C. Gendarme, M. Dehmas, E. Aeby-Gautier, G. Poulachon, F. Rossi, *Wear* **2017**, *390–391*, 61.

[136] C. Ramirez, Critères d'optimisation Des Alliages de TITane Pouraméliorer Leur USinabilité, Thèse, Paris, ENSAM, **2017**.

[137] C. Arvieu, J. P. Manaud, J. M. Quenisset, *Journal of Alloys and Compounds* **2004**, *368*, 116.

[138] J.-O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, *Calphad* **2002**, *26*, 273.

[139] C. A. Schneider, W. S. Rasband, K. W. Eliceiri, *Nat Methods* **2012**, *9*, 671.

[140] J. Jiruše, M. Havelka, F. Lopour, *Ultramicroscopy* **2014**, *146*, 27.

[141] G. F. V. Voort, *Metallography, Principles and Practice*, ASM International, **1999**.

[142] M. Gensamer, E. B. Pearsall, W. S. Pellini, J. R. Low, *Metallogr. Microstruct. Anal.* **2012**, *1*, 171.

[143] J. D. Brown, in *Electron Probe Quantitation* (Eds.: K. F. J. Heinrich, D. E. Newbury), Springer US, Boston, MA, **1991**, pp. 77–81.

[144] N. Schell, A. King, F. Beckmann, T. Fischer, M. Müller, A. Schreyer, *Materials Science Forum* **2014**, *772*, 57.

[145] A. P. Hammersley, *J Appl Crystallogr* **2016**, *49*, 646.

[146] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Hausermann, *High Pressure Research* **1996**, *14*, 235.

[147] H. M. Rietveld, *J Appl Cryst* **1969**, *2*, 65.

[148] J. Rodriguez-Carjaval, in *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*, Toulouse, France, **1990**.

[149] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nuclear Instruments* **1958**, *3*, 223.

[150] J. Ågren, *Metall Mater Trans A* **2012**, *43*, 3453.

[151] M. Hillert, J. Odqvist, J. Ågren, *Scripta Materialia* **2004**, *50*, 547.

[152] M. Gouné, F. Danoix, J. Ågren, Y. Bréchet, C. R. Hutchinson, M. Militzer, G. Purdy, S. van der Zwaag, H. Zurob, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2015**, *92*, 1.

[153] W. Sprengel, T. Yamada, H. Nakajima, *Defect and Diffusion Forum* **1997**, *143–147*, 431.

[154] A. Laik, G. B. Kale, K. Bhanumurthy, *Metall and Mat Trans A* **2006**, *37*, 2919.

[155] A. Pouliquen, Impact de La Microstructure Sur l'usinabilité Du Ti555-3 : Etude Expérimentale à l'échelle Locale, Thèse, ENSAM, Angers, **2022**.

[156] A. Settefrati, M. Dehmas, G. Geandier, B. Denand, E. Aeby-Gautier, B. Appolaire, G. Khelifati, J. Delfosse, in *Ti 2011 - Proceedings of the 12th World Conference on Titanium*, **2011**.

[157] Y. Zheng, D. Wang, R. Banerjee, D. Banerjee, Y. Wang, H. L. Fraser, *MATEC Web Conf.* **2020**, *321*, 12001.

[158] M. Peters, G. Lütjering, G. Ziegler, *International Journal of Materials Research* **1983**, *74*, 274.

[159] G. Geandier, E. Aeby-Gautier, A. Settefrati, M. Dehmas, B. Appolaire, *Comptes Rendus Physique* **2012**, *13*, 257.

[160] A. O. Abdalla, A. Amrin, S. Muhammad, M. A. A. Hanim, *AIP Conference Proceedings* **2017**, *1865*, 030001.

[161] Y. C. Lin, Y. Tang, X.-Y. Zhang, C. Chen, H. Yang, K.-C. Zhou, *Vacuum* **2019**, *159*, 191.

[162] S. Joshi, P. Pawar, A. Tewari, S. S. Joshi, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* **2014**, *7*, 191.

[163] H. Schwab, F. Palm, U. Kühn, J. Eckert, *Materials & Design* **2016**, *105*, 75.

[164] P. Scherrer, in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch* (Ed.: R. Zsigmondy), Springer, Berlin, Heidelberg, **1912**, pp. 387–409.

[165] A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 978.

[166] G. Charrier, M. Dehmas, M. Descoins, D. Mangelinck, E. Aeby-Gautier, B. Appolaire, S. Andrieu, F. Soniak, in *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*, **2016**, pp. 547–552.

[167] O. Ivasishin, H. M. Flower, *J Mater Sci* **1986**, *21*, 2519.

[168] A. Carman, L. C. Zhang, O. M. Ivasishin, D. G. Savvakin, M. V. Matviychuk, E. V. Pereloma, *Materials Science and Engineering: A* **2011**, *528*, 1686.

[169] R. R. Pawar, V. T. Deshpande, *Acta Cryst A* **1968**, *24*, 316.

[170] J. Spreadborough, J. W. Christian, *Proc. Phys. Soc.* **1959**, *74*, 609.

[171] A. M. Russell, B. A. Cook, *Scripta Materialia* **1997**, *37*, 1461.

[172] R. I. Jaffee, *Progress in Metal Physics* **1958**, *7*, 65.

[173] S. Weissmann, A. Shrier, in *The Science, Technology and Application of Titanium* (Eds.: R. I. Jaffee, N. E. Promisel), Pergamon, **1970**, pp. 441–451.

[174] K. E. Wiedemann, R. N. Shenoy, J. Unnam, *Metall Mater Trans A* **1987**, *18*, 1503.

[175] G. K. Williamson, W. H. Hall, *Acta Metallurgica* **1953**, *1*, 22.

[176] D. Nath, F. Singh, R. Das, *Materials Chemistry and Physics* **2020**, *239*, 122021.

[177] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, *J Appl Cryst* **1978**, *11*, 102.

[178] R. Dąbrowski, *Archives of Metallurgy and Materials* **2011**, DOI 10.2478/v10172-011-0077-x.

[179] A. Janda, S. Ebenbauer, A. Prestl, I. Siller, H. Clemens, *Materials Science and Technology* **2022**, *38*, 957.

[180] H. Okamoto, M. E. Schlesinger, E. M. Mueller, Eds., *Alloy Phase Diagrams*, ASM International, **2016**.

[181] H. Okamoto, *J Phs Eqil and Diff* **1998**, *19*, 89.

[182] W. Rostoker, *JOM* **1952**, *4*, 981.

[183] A. Dunand, H. D. Flack, K. Yvon, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 2299.

[184] W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne, G. Groboth, *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, *217*, 137.

[185] Y. Minamino, H. Araki, T. Yamane, S. Ogino, S. Saji, Y. Miyamoto, *Defect and Diffusion Forum* **1993**, *95–98*, 685.

[186] G. B. Gibbs, D. Graham, D. H. Tomlin, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* **1963**, *8*, 1269.

Table des illustrations

Figure I-1 Structure cristalline des phases α (a) et β (b) du titane pur. Des exemples de plans denses de chaque maille sont également représentés. Schéma tiré de Lütjering & Williams[2]. 11

Figure I-2 Modifications cristallographiques lors la transformation allotropique β→α. Schéma tiré de Motyka *et al.*[8]. 12

Figure I-3 (a) Schématisation de la maille cubique centrée β, (b) schématisation de la maille élémentaire hexagonale ω, (c) relation entre les mailles β et ω avec la maille ω en gras. Les schémas ont été adaptés de Ballor *et al.*[43] 18

Figure I-4 Micrographies MET en champ sombre de précipités ω_{iso} (a) de forme ellipsoïdale dans un alliage Ti-16Mo recuit pendant 48 h à 450 °C et (b) de forme cuboïdale dans un alliage Ti-8Fe recuit pendant 4 h à 400 °C. Micrographies tirées de Lütjering & Williams[2]. 19

Figure I-5 Compositions en molybdène et aluminium équivalent de plusieurs alliages de titane β-métastables. Valeurs calculées en considérant les équations de Lütjering & Williams[2]. 21

Figure I-6 Diagramme TTT de l'alliage Ti-5553 établi par A. Settefrati[17] 22

Figure I-7 Micrographie MEB de l'alliage β-CEZ après un maintien isotherme à 790 °C depuis le domaine β. Image tirée de Appolaire *et al.*[86]. 23

Figure I-8 Microstructures de l'alliage Ti-5553 à l'issue d'un maintien isotherme à différentes températures depuis le domaine β [17]. 24

Figure I-9 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés d'une microstructure monomodale constituée de phase β et α_p sous forme nodulaire pour l'alliage Ti-5553[94]. 26

Figure I-10 Fraction volumique de phase α et épaisseur des précipités de phase α secondaire de l'alliage Ti-3.5Al-5Mo-6V-3Cr-2Sn-0.5Fe en fonction de la température de revenu et pour deux microstructures initiales : 100% β (barres de droite) et biphasée β+α_{nod} (barres de gauche)[95]. 27

Figure I-11 Micrographies MEB de l'alliage Ti-5553 après un maintien isotherme à 325 °C pendant 14 h et 650 °C pendant 2 h depuis une microstructure 100 % β-métastable. Adapté de A. Settefrati[17]. 28

Figure I-12 Diagramme TCC de l'alliage Ti-5553 au revenu depuis un état initial 100 % β-métastable[17]. 29

Figure I-13 Micrographies MEB-BSE de l'alliage Ti-5553 après un traitement de revenu de 2 h à 650 °C pour différentes vitesses de chauffage. (a) 0,1 °C·s^{-1}, (b) 1 °C·s^{-1}, (c) 3 °C·s^{-1}[58]. 29

Figure I-14 (a) Evolution de la fraction de phase α de l'alliage Ti-64 à l'équilibre thermodynamique et pour des vitesses de chauffage de 0,03 à 200 °C·s^{-1}. (b) Diagramme de transformation en chauffage continu (TCC) de l'alliage Ti-64. D_s : début de la dissolution, D_{70} : 70 % de phase α restante, D_f : fin de la dissolution[101]. 32

Figure I-15 Micrographies MEB de l'alliage Ti-17 montrant le caractère bi-cinétique de la dissolution de la phase α : (a) état initial, (b) chauffage à 760 °C à 0,5 °C·s^{-1} suivi d'une trempe et (c) chauffage à 860 °C à 0,5 °C·s^{-1} suivi d'une trempe – la morphologie lamellaire est complètement dissoute contrairement à la morphologie nodulaire. Adapté de Bruneseaux[92]. 33

Figure I-16 Exemple de microstructures d'outils WC-Co pour différentes tailles de grains WC et différentes fractions de cobalt. Tiré et traduit de García *et al.*[120]. 35

Figure I-17 Micrographie MEB de l'usure en cratère de la face de coupe de l'outil WC-Co après (a) 6 min et (b) 12 min de fraisage d'un alliage Ti-64. Adapté de Zhang *et al.*[111]. 36

Figure I-18 Interface entre un outil WC-Co et un alliage α+β Ti-54M après un traitement de 2 h à 1100 °C[136]. 38

Figure II-1 (a) Four à moufle Carbolite CWF 1300, (b) Four de trempe tubulaire Carbolite Gero et son sas conçu au CIRIMAT. 43

Figure II-2 Illustration de la méthode des intercepts pour la mesure des tailles de grains. 45

Figure II-3 Etapes pour la quantification de phase α d'une micrographie MEB d'une microstructure composée de lamelles de phase α et d'une matrice de phase β. (a) micrographie brute en niveaux de gris, image en électrons rétrodiffusés, (b) image seuillée et bruitée, (c) image érodée, (d) image reconstruite permettant la quantification. 46

Figure II-4 Illustration de la méthode de mesure de la distance moyenne apparente entre 2 interfaces dans la phase β (en contraste clair) à partir d'une image MEB-FEG en électrons rétrodiffusés. 48

Figure II-5 Vue 3D détaillée de la ligne PETRA III – P07. Image tirée de [144]. 49

Figure II-6 (a) Photographie du détecteur 2D Perkin-Elmer XRD1621 fourni par le laboratoire Hereon. (b) Exemple de cliché de diffraction pour un échantillon de l'alliage Ti-5553 brut à température ambiante. 50

Figure II-7 Schéma du dispositif expérimental permettant l'acquisition de clichés de diffraction, l'enceinte du dilatomètre n'est pas représentée. Schéma adapté de Idhil Ismail *et al.*[101].....51

Figure II-8 Photographie d'un échantillon d'alliage Ti-5553 monté dans le dilatomètre DIL805 A/D. Le faisceau de rayons X incident et les cônes de diffraction sont représenté en pointillés. 52

Figure II-9 Diffractogrammes expérimental et calculé par la méthode de Rietveld d'un échantillon d'alliage Ti-5553 brut de réception à température ambiante.....54

Figure II-10 Micrographie MEB (électrons rétrodiffusés) de l'état de réception de l'outil WC-Co. Les carbures WC-Co apparaissent en contraste clair et le liant cobalt en contraste sombre.....55

Figure II-11 Schéma en coupe du couple de diffusion monté dans le creuset, représentatif du montage mais aussi de ce qui est obtenu après découpe en électroérosion.....56

Figure II-12 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de l'interface entre deux couples de diffusion Ti-5553/WC-Co avec des pressions de contact de (a) 5 MPa et (b) 50 MPa et traités à 1100 °C pendant 2 h. 57

Figure II-13 Diagramme ternaire Ti-Mo-V calculé à 700 °C avec la composition à l'équilibre des deux phases dans le cas d'une composition globale de 5 % de molybdène et 5% de vanadium. La conode bleue représente un exemple de conode opérative différente de la conode d'équilibre thermodynamique que l'interface peut suivre dans le cas d'un tel système ternaire. 59

Figure II-14 Schématisation du système binaire Ti-5Mo simulé en 200 nœuds, 100 pour chaque phase. 60

Figure II-15 Evolution des fractions massiques de phase α au chauffage à 0,001 °C·s^{-1} et 1 °C·s^{-1} (calculs DICTRA) et à l'équilibre thermodynamique (calcul ThermoCalc®).....61

Figure II-16 Diagramme de phase Ti-Mo et conodes d'équilibre entre les phases α et β pour différentes températures. 62

Figure II-17 Profils de concentration en Mo durant le chauffage pour différentes températures pour des vitesses de chauffage de (a) 0,001 °C·s^{-1} et (b) 1 °C·s^{-1}. 63

Figure II-18 Comparaison à la littérature[153,154] des coefficients d'interdiffusion Ti-Mo pour différentes valeurs de température et de concentration en molybdène. Les données de Laik *et al.* étant très peu dépendantes de la composition chimique, les symboles apparaissent confondus pour les 3 teneurs en molybdène.....64

Figure II-19 Evolution de la longueur de diffusion du molybdène dans la phase β au cours d'un traitement de chauffage à 1 °C·s^{-1} calculée par DICTRA et avec un algorithme de Runge-Kutta à partir de données de la littérature[153].....65

Figure II-20 Fraction de phase α à l'équilibre thermodynamique calculée grâce à ThermoCalc pour 3 alliages : l'alliage Ti-5553, le système ternaire équivalent selon les relations de Lütjering[2] et le système ternaire équivalent ajusté utilisé pour les simulations de chauffage.....66

Figure III-1 Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la microstructure de réception de l'alliage Ti-5553. 68

Figure III-2 Evolution de la taille de grains β en fonction de la température et du temps de maintien isotherme dans le domaine β suivi d'une trempe à l'air pour l'alliage Ti-5553. 71

Figure III-3 Micrographie optique de la microstructure 100 % β après attaque chimique. 71

Figure III-4 Traitement thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure 30% α_{GB+WGB}....72

Figure III-5 Fraction massique de phase α prédite à l'équilibre thermodynamique en considérant la composition chimique de l'alliage Ti-5553 (Tableau III-1). Prédiction calculée avec le logiciel ThermoCalc® et la base de données TCTI3. 73

Figure III-6 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 30% α_{GB+WGB}. 74

Figure III-7 Traitement thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure 30% α_{WI}.....75

Figure III-8 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 30% α_{WI}.....76

Figure III-9 Chemin thermique appliqué pour l'obtention d'une microstructure 55% α_{WI}. 77

Figure III-10 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 55% α_{WI}.....77

Figure III-11 Traitement thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure 30% α_{NOD}. 78

Figure III-12 Micrographies MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure 30% α_{NOD}. 79

Figure III-13 Chemin thermique pour l'obtention de la microstructure 55 % α_S. 80

Figure III-14 Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la microstructure 55% α_S.....80

Figure III-15 Chemin thermique appliqué pour l'obtention de la microstructure $\alpha_S+\alpha_{NOD}$.....81

Figure III-16 Micrographies MEB-FEG en électrons rétrodiffusés de la microstructure $\alpha_S+\alpha_{NOD}$...82

Figure III-17 Microdureté des microstructures modèles. Les barres d'erreur représentent l'écart-type sur les 25 indents mesurés. 83

Figure III-18 Schéma du système outil de coupe/échantillon en coupe orthogonale utilisé par le laboratoire LAMPA pour mesurer les efforts en coupe orthogonale des microstructures modèles. F_C & F_N : efforts de coupe et efforts normaux ; l_c épaisseur de l'échantillon ; f : profondeur de coupe ; V_C : vitesse de coupe. Schéma adapté d'après A. Pouliquen[155]. 84

Figure III-19 Efforts de coupe (F_C) et efforts normaux (F_N) moyens générés pour l'état brut de réception et chaque microstructure modèle. Les barres d'erreurs représentent l'écart-type des mesures. Données obtenues par A. Pouliquen[155]. 85

Figure III-20 Valeurs de la fréquence caractéristique f_{90} des efforts de coupe F_C lors de l'usinage en coupe orthogonale pour chaque microstructure modèle. Données obtenues par A. Pouliquen[155]. 86

Figure III-21 Efforts de coupe (F_C) et microdureté en fonction de la fraction volumique de phase α des microstructures modèles. 88

Figure III-22 Rapport des efforts normaux et des efforts de coupe F_N/F_C en fonction de la fraction de phase α des microstructures modèles et de l'état brut de réception. 89

Figure III-23 Micrographie optique de copeaux issus de l'usinage en coupe orthogonale des microstructures 55% α_S et 100% β. 90

Figure III-24 Variation relative de l'effort de coupe σ_F/F_C en fonction de la microdureté de chaque microstructure modèle et de l'état brut de réception. 91

Figure III-25 Variation relative σ_F/F_C des efforts de coupe en fonction de la taille des domaines β apparents de chaque microstructure modèle (100% β laissé pour mémoire). 92

Figure III-26 Fréquence caractéristique f_{90} en fonction des distances moyennes entre interfaces dans la phase β. 93

Figure III-27 Représentation de la microdureté de chaque microstructure monomodale en fonction de l'effort de coupe moyen et de la distance entre interfaces dans le domaine β. Les projections de chaque point sur les 3 plans sont représentées en noir. 94

Figure IV-1 Micrographie MEB-FEG de la microstructure de réception de l'alliage de titane Ti-5553. 98

Figure IV-2 Diffractogrammes expérimentaux au cours du chauffage pour les échantillons chauffés à (a) 0,1 °C·s^{-1} et (b) 100 °C·s^{-1} 100

Figure IV-3 Evolution de la fraction massique de phase α au chauffage pour une vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1} et à l'équilibre thermodynamique calculé via ThermoCalc®. L'incertitude de calcul n'est pas présentée car elle est plus faible que la taille des symboles utilisés. 101

Figure IV-4 Vue de détail de l'évolution de la fraction de phase α au chauffage pour une vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1}. 102

Figure IV-5 Evolution de la fraction de phase α au chauffage depuis l'état brut de réception pour des vitesses de 10, 50 et 100 °C·s^{-1}. 103

Figure IV-6 Evolution des paramètres de maille moyens au cours d'un chauffage à 0,1 °C·s^{-1} depuis l'état brut de réception. (a) phase α, (b) phase β. 104

Figure IV-7 Evolution des paramètres de maille moyens au chauffage depuis l'état brut de réception pour les échantillons chauffés à 10, 50 et 100 °C·s^{-1}. (a) paramètre a_α, (b) paramètre c_α, (c) paramètre a_β. 105

Figure IV-8 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics 1010α au cours du chauffage. 107

Figure IV-9 Evolution des largeurs à mi-hauteur des pics $\{200\}_\beta$ au cours du chauffage. 108

Figure IV-10 (a) Evolution de la fraction de phase α lors d'un chauffage à 100 °C·s^{-1} avec les trois températures de trempe sélectionnées & micrographies MEB en électrons rétrodiffusés chauffés à 100 °C·s^{-1} depuis la température ambiante et trempés à trois températures cibles : (b) 870 °C, (c) 920 °C, (d) 970 °C. 110

Figure IV-11 Composition chimique de la phase α en fonction de la température prédite à l'équilibre thermodynamique avec ThermoCalc®. 111

Figure IV-12 Evolution de la fraction massique de phase α à l'équilibre thermodynamique calculé via ThermoCalc® et pour les quatre vitesses de chauffage considérées. 112

Figure IV-13 Evolution des paramètres de mailles a_α et c_α moyens pour une vitesse de chauffage de 0,1 °C·s^{-1} et calculés en tenant compte de la contribution thermique et de la contribution de la teneur en oxygène de la phase α. 115

Figure IV-14 Evolution de la teneur en oxygène de la phase α à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température calculé par ThermoCalc® pour l'alliage Ti-5553. 115

Figure IV-15 Evolution de la variation relative du paramètre de maille a_β moyen sans la contribution thermique en fonction de $f_\alpha/(1-f_\alpha)$ pour toutes les vitesses de chauffage. 118

Figure IV-16 Evolution du rapport $k \cdot \lambda D$, représentant la taille de domaine diffractant, et ε la microdéformation de la maille β en fonction de la température. (a) 0,1 °C·s^{-1}, (b) 10 °C·s^{-1}, (c) 50 °C·s^{-1}, (d) 100 °C·s^{-1} 120

Figure IV-17 Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic $\{200\}_\beta$ en fonction de la fraction de phase α. 121

Figure IV-18 Longueur de diffusion du molybdène dans la phase β calculée au cours du chauffage pour différentes vitesses de chauffage. 122

Figure IV-19 Evolution de la fraction massique de phase α au chauffage, obtenue par affinement Rietveld et à l'équilibre thermodynamique pour les microstructures 55% α_S, 55% α_{WI} et à l'état brut de réception : (a) 10 °C·s^{-1}, (b) 100 °C·s^{-1}. 125

Figure IV-20 Evolution de la variation relative du paramètre de maille moyen β pour les microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S et à l'état brut de réception. (a) 10 °C·s^{-1}, (b) 100 °C·s^{-1}. 127

Figure IV-21 Evolution de la FWHM du pic $\{200\}_\beta$ pour les microstructures 55% α_{WI} et 55% α_S et à l'état brut de réception chauffées à (a) 10 °C·s^{-1} et (b) 100 °C·s^{-1}. 127

Figure IV-22 Evolution des fractions massiques de phase α au chauffage à 10 °C·s^{-1} et à l'équilibre thermodynamique, pour les microstructures 30% α_{WI} et 30% α_{NOD} ainsi que pour la microstructure à l'état brut de réception. 130

Figure IV-23 Evolution du paramètre de maille a_β moyen au cours d'un chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI}, et 30% α_{NOD}. 132

Figure IV-24 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics $\{200\}_\beta$ au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI}, 30% α_{NOD} et à l'état brut de réception. 133

Figure IV-25 Evolution de la largeur à mi-hauteur des pics $\{200\}_\beta$ pour les microstructures 30% α_{WI}, et 30% α_{NOD} en fonction de l'avancement de la transformation dans le cas d'une vitesse de chauffage de 10 °C·s^{-1}. 134

Figure IV-26 Evolution de la fraction massique de phase α au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1} pour les microstructures 30% α_{WI} et 55% α_{WI}. 135

Figure IV-27 Schéma du système 1D Ti-7Al-12Mo simulé représentatif de la microstructure 55% α_S 136

Figure IV-28 Evolution de la fraction de phase α simulée et expérimentale au cours du chauffage pour la microstructure 55% α_S 137

Figure IV-29 Evolution des profils de concentration en aluminium et molybdène dans les deux phases α et β au cours des chauffages à 10 °C·s^{-1}(a & b) et à 100 °C·s^{-1} (c & d). 138

Figure IV-30 Evolution des teneurs en aluminium et en molybdène calculées dans les phases α et β à l'interface α/β au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1}. 139

Figure IV-31 Schéma du système sphérique Ti-7Al-12Mo simulé représentatif de la microstructure 30% α_{NOD}. 140

Figure IV-32 Evolution de la fraction de phase α expérimentale et simulée pour un système reproduisant la microstructure 30% α_{NOD}. 140

Figure IV-33 Evolution des profils de concentration en aluminium et molybdène dans le système simulé 30% α_{NOD}. Il faut noter que l'échelle de longueur est très réduite afin de pouvoir distinguer les différents profils compte tenu de la faible mobilité de l'interface. 141

Figure IV-34 Evolution des teneurs en aluminium et molybdène calculées dans les phases α et β à l'interface α/β au cours du chauffage à 10 °C·s^{-1}. 142

Figure V-1 Micrographie MEB-BSE de l'alliage Ti-64 à l'état brut de réception. La phase α apparait en sombre et la phase β en clair. 146

Figure V-2 Micrographie MEB-BSE de la zone d'interdiffusion entre l'outil WC-Co et la pastille Ti-64 après 2 h de maintien isotherme à 1100°C. L'image est reconstituée au niveau de la ligne pointillée à partir de deux micrographies car les contrastes sont significativement différents. 147

Figure V-3 Micrographie MEB-BSE à une échelle plus fine de la zone d'interdiffusion entre l'outil WC-Co et la pastille Ti-64 après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C. 148

Figure V-4 Vue de détail en microscopie MEB-BSE d'une zone de contact conservée entre l'alliage Ti-64 et l'outil WC-Co après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C 149

Figure V-5 (a) Micrographie MEB-BSE de la zone analysée montrant une zone d'interdiffusion côté outil avec un fragment d'alliage Ti-64 attaché, (b) à (d) spectres EDX des zones repérées sur la micrographie MEB-BSE. 150

Figure V-6 Cartographie EDX dans l'alliage Ti-64 depuis l'interface Ti-64/WC-Co situé en haut des clichés. Le niveau de contraste de chaque élément a été adapté afin d'améliorer la lisibilité des cartographies. 152

Figure V-7 Profils de concentration chimiques dans l'alliage Ti-64 depuis l'interface Ti-64/WC-Co. 153

Figure V-8 Spectres EDX dans les phases α et β de l'alliage Ti-64 à différentes distances depuis l'interface Ti-64/WC-Co. 154

Figure V-9 Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés montrant la zone d'interdiffusion entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co après un maintien isotherme de 2 h à 1100°C suivi d'une trempe air. 155

Figure V-10 Micrographie MEB-FEG en électrons rétrodiffusés montrant la zone d'interdiffusion entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co à une échelle plus fine après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C suivi d'une trempe air. 156

Figure V-11 Micrographie MEB-BSE d'une zone de contact entre l'outil WC-Co et l'alliage Ti-5553 après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C suivi d'une trempe air. 157

Figure V-12 Micrographie MEB-BSE de l'interface entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co après un maintien isotherme de 2 h à 1100 °C. 158

Figure V-13 (a) Micrographie MEB BSE et (b) spectres EDX de la matrice β et des précipités aiguillés dans la pastille d'alliage Ti-5553 après un maintien isotherme de 2 h à 1100°C suivi d'une trempe air. 159

Figure V-14 Cartographie EDX de la pastille d'alliage Ti-5553 proche de l'interface. Le niveau de contrastes de chaque élément est adapté individuellement et le Fe n'est pas représenté en raison de sa très faible intensité. 160

Figure V-15 Cartographie EBSD de l'interface entre l'alliage Ti-5553 et l'outil WC-Co après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C. 161

Figure V-16 Cartographie EBSD d'une aiguille formée dans la matrice β à une distance d'environ 100 µm depuis l'interface Ti-5553/WC-Co après 2 h de maintien isotherme à 1100 °C. 161

Figure V-17 Diagramme de phase Ti-C déterminé par Okamoto[181]. 163

Figure V-18 Analyse EBSD d'une zone sans couche TiC_x sur la pastille d'alliage Ti-5553. 164

Figure V-19 Limites de solubilité du carbone dans les phases α et β des alliages Ti-5553 et Ti-64 calculées par le logiciel ThermoCalc et la base de données TCTI3. 165

Figure V-20 Diagramme binaire Co-W adapté de Nagender Naidu *et al.* [180]. 166

Figure V-21 Comparaison du profil de concentration en tungstène obtenu expérimentalement dans l'alliage Ti-64 depuis l'interface TiC_x/β avec celui calculé. 167

Figure V-22 Schématisation du mécanisme de formation des aiguilles TiC_x au cœur de l'alliage Ti-5553, l'axe des ordonnées correspond à l'interface Ti/Outil. (a) Schématisation du traitement thermique appliqué, (b) Diagramme isopleth Ti-C-5Al-5Mo-5V calculé via ThermoCalc, (c) état de la pastille au cours du chauffage (T1) dans les premiers instants de la formation de la couche de TiC_x, (d) au cours du chauffage à plus haute température (T2>T1) au maximum de teneur moyenne en carbone dans α+β, (e) durant le maintien à 1100 °C, (f) à basse température durant le refroidissement. 170

Annexe A : Estimation des hétérogénéités chimiques lors du chauffage des échantillons par induction.

Les hétérogénéités thermiques entrainées par le chauffage par induction des échantillons au synchrotron ont été estimées par un modèles d'éléments finis via le logiciel Cast3M[1]. Un modèle axisymétrique bidimensionnel a été utilisé pour estimer le gradient thermique à travers l'échantillon pour les trois vitesses de chauffage les plus rapides (10, 50 et 100 °C·s^{-1}). Des éléments quadratiques isoparamétriques ont été utilisés et la symétrie axiale des échantillons a été exploitée pour ne mailler que la moitié de l'échantillon.

Une approche simplifiée de comportement élastique linéaire a été choisie et toutes les propriétés du matériau ont été considérées indépendantes de la température, excepté pour le module d'Young. Afin de surestimer le gradient thermique, les valeurs des paramètres ont été choisies pour minimiser la conductivité thermique et maximiser la capacité calorifique. Les valeurs suivantes ont été utilisées :

- Conductivité thermique : 5,3 W·m^{-1}·K^{-1} [2]
- Capacité calorifique massique : 500 J·kg^{-1}·K^{-1} [2]
- Masse volumique : 4650 kg·m^{-3} [2]
- Coefficient de dilatation thermique : 11·10^{-6} K^{-1} tiré des résultats obtenus dans ces travaux
- Le module d'Young a été considéré comme variant selon la même tendance que décrite par J. Baillieux[3] : linéairement depuis 110 GPa à température ambiante[4] jusqu'à 25 GPa à 1200 °C

Le chauffage des échantillons a été fait à l'aide d'un module de chauffage par induction opérant entre 80 et 100 kHz. La profondeur de pénétration δ a été calculée à partir des données pour le titane pur données par Rudnev *et al.*[5], la valeur retenue est de 1,9 mm. Par conséquent, une rampe de température a été appliquée au niveau de la peau de l'échantillon sur une épaisseur de δ=1,9 mm.

La Figure A.1 montre la valeur de la différence de température entre la peau et le cœur de l'échantillon au cours du chauffage. L'écart constaté pour la vitesse de chauffage la plus rapide est constant au-delà de 150 °C à une valeur de 13,3 °C. Ainsi, l'absence de variation du gradient à haute température implique une absence d'impact du chauffage sur les variations de largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

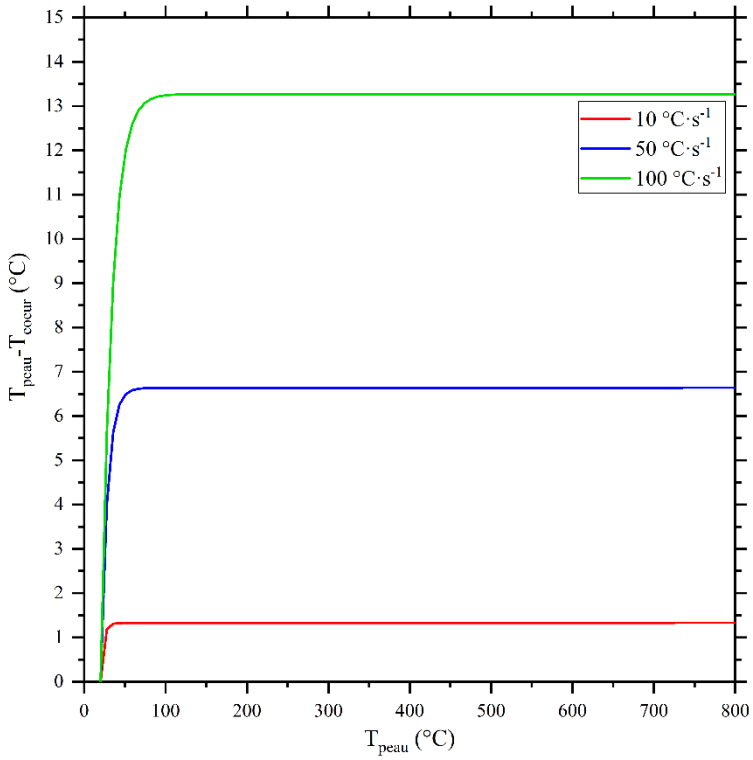


Figure A.1 Evolution de l'écart de température calculé entre le cœur et la surface des échantillons chauffés par induction en fonction de la vitesse de chauffage.

Références

[1] A. Hoffmann, M. Livolant, R. Roche, *CASTEM: A System of Finite Element Computer Programs for Elastic and Inelastic Analysis of Mechanical Structures of Reactors*, CEA Centre D'Etudes Nucleaires De Saclay **1978**.

[2] V. Wagner, M. Baili, G. Dessein, D. Lallement, *IJMMM* **2011**, *9*, 233.

[3] J. Baillieux, *Effet de l'oxydation sur le comportement mécanique de structures minces en alliages de titane*, PhD. Thesis, CIRIMAT-ENSIACET, **2015**.

[4] M.B. Bettaieb, T.V. Hoof, T. Pardoen, P. Dufour, A. Lenain, P.J. Jacques, A.M. Habraken, *Materials Science and Engineering: A* **2014**, *617*, 97.

[5] V. Rudnev, D. Loveless, R. L. Cook, *Handbook of Induction Heating*, CRC Press **2017**.

Microstructural evolutions in the Ti-5553 β-metastable titanium alloy: severe thermal loading conditions and chemical reactivity with a cutting tool.

This PhD thesis is part of collaborative project, which aims to understand and quantify the effect of microstructural features of the Ti-5553 β-metastable titanium alloy on its machinability and cutting tool wear. Thus, a set of so-called "model" microstructures were elaborated to study the effect of the initial microstructure and heating rate on the mechanisms and kinetics of α phase dissolution during rapid continuous heating to simulate the local overheating at the cutting tool tip. In addition, chemical diffusion between titanium alloys and WC-Co type tools was studied to further understand mechanisms of wear assisted by chemical diffusion.

Seven thermal paths were defined to obtain model microstructures with different fractions, morphologies, sizes, and spatial distributions of α phase. The corresponding materials were produced, and their microstructural features were determined. Results from orthogonal cutting tests conducted by the partner laboratory LAMPA (Angers) were used to link microstructural features, microhardness, and machining forces generated during cutting. The most influencing parameters were determined.

Phase transformations on rapid continuous heating up to 100 °C·s^{-1} were investigated primarily using in situ measurements obtained through high-energy synchrotron X-ray diffraction. As expected, the α+β→β transformation kinetics for the Ti-5553 alloy were slower compared to those reported in the literature for the Ti-64 alloy. The results also showed that the transformation kinetics depend not only on the heating rate but also on the morphology and size of the α precipitates. However, the initial fraction of α phase has no significant effect on the transformation kinetics but only on the starting temperature of transformation. The combined analysis of mean lattice parameters and full width at half maximum of diffraction peaks suggested that the transformation is controlled by chemical diffusion and that the low diffusivities of solute elements and the reduction in the number of α/β interfaces lead to chemical heterogeneities in the β phase whose amplitude varies with the heating rate. Finally, numerical simulations of α phase dissolution on heating were discussed in relation to experimental results.

Through the study of diffusion couples under thermal loading between Ti-64 or Ti-5553 samples and WC-Co tools, the systematic formation of a TiC layer and partial dissolution of WC carbides in the tool were systematically revealed. A significantly greater diffusion length of W in the Ti-64 alloy was measured. Furthermore, for the Ti 5553 alloy, the precipitation of TiC needles up to several hundred micrometers in the β matrix was observed. The diffusion mechanisms and resulting phase transformations are discussed.

Keywords: titanium alloys, phase transformations, rapid heating, diffusion couple, thermokinetics simulation, machinability

Étude des évolutions microstructurales dans l'alliage de titane β-métastable Ti-5553 : conditions sévères de chargements thermiques et réactivité chimique avec un outil de coupe.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR DEMUTI dont l'objectif a été de comprendre et de quantifier l'impact des éléments microstructuraux de l'alliage de titane beta-métastable Ti-5553 sur son usinabilité et l'usure des outils de coupe. Ainsi, différentes microstructures dites « modèles » ont été élaborée afin d'étudier l'influence de la microstructure initiale et de la vitesse de chauffage sur les mécanismes et la cinétique de dissolution de la phase α lors d'un chauffage continu rapide afin de rendre compte de l'échauffement local en pointe d'outil. En complément, la diffusion chimique entre les alliages de titane et les outils de type WC-Co a été étudié pour comprendre plus avant les mécanismes d'usure assistée par la diffusion chimique.

Sept chemins thermiques permettant d'obtenir des microstructures modèles avec des fractions de phase, des morphologies, des tailles et des répartitions spatiales de phase α différentes ont été définis. Les matériaux correspondants ont été fabriqués et leurs caractéristiques microstructurales ont été déterminées. Des résultats d'essais de rabotage réalisés par le laboratoire partenaire du LAMPA (Angers) ont été exploités pour mettre en relation les spécificités microstructurales, la microdureté et les efforts d'usinage induits lors du rabotage. Les paramètres influents ont été déterminés.

Les transformations de phases en chauffage rapide continu jusqu'à 100 °C·s^{-1} ont été investiguées en s'appuyant principalement sur des mesures in situ obtenues par diffraction des rayons X synchrotron haute énergie. Comme attendu, la cinétique de transformation α+β→β pour l'alliage Ti-5553 est plus lente en comparaison à celle rapportée dans la littérature pour l'alliage Ti-64. Les résultats obtenus ont également permis de montrer que la cinétique de transformation dépend non seulement de la vitesse de chauffage mais aussi de la morphologie et de la taille des précipités α. En revanche, la fraction initiale de phase α n'a pas d'impact sur la cinétique de transformation mais seulement sur la température de début de transformation. L'analyse combinée des paramètres de maille moyens et des largeurs à mi-hauteurs des pics de diffraction laisse supposer que la transformation est pilotée par la diffusion chimique et que les faibles diffusivités des éléments solutés et la diminution du nombre d'interfaces α/β conduisent à des hétérogénéités chimiques dans la phase β dont l'amplitude varie avec la vitesse de chauffage. Enfin, des simulations numériques de la dissolution de la phase α au chauffage sont discutées en regard des résultats expérimentaux.

Par l'étude de couples de diffusion sous chargement thermique entre des pastilles de Ti-64 ou Ti-5553 et des outils WC-Co, nous avons montré la formation systématique d'une couche de TiC et la dissolution partielle des carbures WC de l'outil. Une longueur de diffusion du W significativement plus grande dans l'alliage Ti-64 a été mesurée. Par ailleurs, pour l'alliage Ti-5553, la précipitation d'aiguilles TiC jusqu'à plusieurs centaines de micromètres dans la matrice β a été mise en évidence. Les mécanismes de diffusion et de transformations de phases résultantes sont discutés.

Mots clés : alliages de titane, transformations de phases, chauffage rapide, couple de diffusion, simulation thermocinétique, usinabilité