



**UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE**

*Ecole doctorale EMMA*

# THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE**

Spécialité : Science des Matériaux

Présentée par :

**Jing WEN**

---

## **Effet de l'Hydrogène sur la Microstructure et la Déformation en Laminage à Froid du Titane de Pureté Commerciale et d'un Alliage de Titane $\beta$ Métastable**

Effect of Hydrogen on the Microstructure and Cold Rolling Behavior of  
Commercially Pure Titanium and  $\beta$ -metastable Titanium Alloy

---

Thèse soutenue publiquement le 11 juillet 2017 à Metz devant le jury composé de:

Xavier Feaugas	Prof., Université de La Rochelle	Rapporteur
Frédéric Prima	Prof., Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris	Rapporteur
Anne Habraken	Directrice de Recherche, FRS-FNRS, Université de Liège, Belgique	Examinatrice
Nadine Pèrère	Directrice de Recherche, CIRIMAT, Université de Toulouse	Examinatrice
Nathalie Allain	Prof., Université de Lorraine	Co-directrice de thèse
Eric Fleury	Prof., Université de Lorraine	Directeur de thèse

*LEM3 - Île du Saulcy 57000 METZ*

*Université de Lorraine – Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique*

## Abstract

---

Due to an attractive combination of physical, chemical and mechanical properties, titanium and titanium alloys have become promising candidates in the field of chemical industry, aerospace and biomedical materials. During manufacturing procedures and applications, components are exposed to environments that can act as sources of hydrogen. Therefore, understanding their interaction with hydrogen upon various mechanical/thermal processing is important so that their properties and performance can be controlled and reliably predicted. With the aim of enhancing the properties and performance of titanium and reducing the cost of manufacturing products, the present work is primarily focusing on the effect of hydrogen on the cold rolling behavior and the subsequent annealing of titanium and titanium alloy characterized by different crystalline structure, i.e. hexagonal and body cubic centered (bcc) structure for the commercial pure titanium Ti50A and metastable  $\beta$ -titanium alloy  $\beta$ -21S, respectively. Since the microstructure of titanium and its alloys is the governing factor that determines their properties and performance, the microstructural evolution in the presence of hydrogen upon various procedures was analyzed by combination of XRD, SEM-EBSD and TEM.

The introduction of hydrogen in Ti50A by electrolytic method induced the precipitation of two types of hydrides ( $\delta$ -TiH<sub>x</sub>,  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>) in the  $\alpha$  phase matrix, and it was found that the volume fraction of these hydrides increased as the charging time increased. Five orientation relationships (ORs), three of them being new orientation relationships ever reported, between the  $\alpha$ -phase and the hydride  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> were determined. Moreover, the correlation between the rolling texture and the hydride precipitation was also established. It was found that the existence of the rolling texture facilitated the precipitation of  $\delta$ -hydride following the OR2-type orientation relationship. X-ray analyses revealed a broadening of the diffraction peaks corresponding to the  $\alpha$  phase, indicating a increase of the dislocation density, these dislocations being necessary to accommodate the lattice misfit between hydrides and the matrix. Under compression loading, the observation of slip traces and tension twin  $\{10\bar{1}2\}\langle\bar{1}011\rangle$  TT1 in the  $\alpha$ -grains containing hydrides, suggested that the hydrides had a certain ability to accommodate the imposed shear strain, depending on the orientation relationships between the matrix and the hydrides as well as on their thickness. Although no correlation between the nucleation of twinning and the hydride could be established in this study, the hydrides seemed to play an important role on the

development of twinning deformation. The effects of hydrogen on the cold rolling behavior in Ti50A showed that, the formation of TT1tension twins can be facilitated due to the increase of the  $c/a$  ratio owing to the hydrogen addition and the existence of local stresses generated by the precipitation of hydrides. The refinement of the microstructure was also observed in the hydrogenated Ti50A-H suggesting that the presence of hydrides can enhance the generation of high angle boundaries (HABs). In addition, the formation of numerous geometrically necessary dislocations (GND) allowing the accommodation of the strain incompatibility between the hydride and matrix could be worked out by SEM-EBSD, which also confirmed analyses of the X-ray traces.

In the case of  $\beta$ -21S alloy, with bcc structure that can accommodate a larger concentration of interstitial atoms, hydrogen was introduced by gas method. The effect of hydrogen on the microstructure was found to be closely related to the hydrogen concentration. In the range of hydrogen/metal ratio  $0.052 < H/M < 0.300$ , the microstructure consisting of the single  $\beta$ -phase showed that the dissolved hydrogen atoms expanded the bcc  $\beta$ -lattice and suppressed the decomposition of the  $\beta$  phase upon cooling. As the hydrogen/metal ratio was increased further till  $H/M = 0.460$ , the appearance of a considerable amount of plate-shape martensites indicated that a high content of hydrogen atoms can lead to a large shear deformation in the  $\beta$ -lattice inducing the martensite transformation. The influence of hydrogen on the cold rolling behavior of  $\beta$ -21S alloy showed that hydrogen had contradictory effects, depending on the hydrogen concentration. At lower hydrogen concentration ( $H/M < 0.160$ ), a hydrogen-induced softening occurred, which was explained by a reduction of the formation energy of kink pairs owing to the hydrogen addition as proposed by the 'defactant' concept. In contrast, as the hydrogen concentration increased to  $H/M = 0.215$ , the observation of less deformed  $\beta$  grains and the presence of micro-cracks in the grain boundaries indicated that the hydrogen-induced solid solution strengthening mechanism became dominant. Results of tensile and compressive mechanical tests showed that hydrogen had distinct effects on the tensile and compressive properties. Additionally, the combined effect of hydrogen and cold rolling on recrystallization showed that the formation of new recrystallized strain-free grains was promoted due to the increase of dislocation density owing the presence of hydrogen upon cold rolling.

## Résumé

---

En raison d'une combinaison de propriétés physiques, chimiques et mécaniques remarquables, les alliages de titane et de titane sont devenus des candidats prometteurs dans le domaine de l'industrie chimique, de l'aéronautique, de l'aérospatiale et des matériaux biomédicaux. Durant les procédures de fabrication ainsi qu'en service, les composants sont exposés à des environnements tels que la surface de ces composants seront exposées à l'hydrogène. Par conséquent, la compréhension de l'interaction de ces matériaux avec l'hydrogène lors de divers procédés de fabrication et de mise en forme est importante afin que leurs propriétés et leurs performances puissent être contrôlées et prédites de manière fiable. Dans le but d'améliorer les propriétés et les performances du titane et de réduire le coût de fabrication des produits en titane, le présent travail se concentre principalement sur les effets de l'hydrogène sur le laminage à froid et le phénomène de recristallisation de deux titanes caractérisés par une structure cristalline différente, c'est-à-dire une structure hexagonale et cubique pour respectivement le titane de pureté commerciale Ti50A et l'alliage de titane  $\beta$ -métastable  $\beta$ -21S. Étant donné que la microstructure du titane et de ses alliages est le facteur contrôlant leurs propriétés et leurs performances, l'évolution microstructurale en présence d'hydrogène introduit par deux méthodes distinctes a été analysée par une combinaison de techniques expérimentales incluant DRX, SEM-EBSD et TEM.

L'introduction de l'hydrogène dans le Ti50A par une méthode électrolytique a conduit à la précipitation de deux types d'hydrures ( $\delta$ -TiH<sub>x</sub>,  $\epsilon$ -TiH<sub>2</sub>) dans la matrice de phase  $\alpha$ , et il a été constaté que la fraction volumique de ces hydrures augmentait avec la durée du temps de chargement électrolytique. En raison du mode de formation par précipitation à partir des joints de grains, cinq relations d'orientation (OR) entre la  $\alpha$ -phase et l'hydrure  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> ont été déterminées par analyses des projections stéréographiques, et parmi celles-ci trois nouvelles relations d'orientation ont pu être mise en évidence. En outre, la corrélation entre la texture de laminage et la précipitation à l'hydrure a pu être établie. On a constaté que l'existence de la texture de laminage facilitait la précipitation d'hydrure  $\delta$  suivant l'orientation d'orientation de type OR2. Les analyses de rayons X révélaient un élargissement des pics de diffraction de la phase  $\alpha$ , ce qui indiquait une augmentation de la densité de dislocation, ces dislocations étant nécessaires pour tenir compte de l'inadéquation du réseau entre les hydrures et la matrice. Sur la surface d'échantillons déformés en compression, l'observation des traces de glissement et de macles de

tension de type TT1  $\{10\bar{1}2\} \langle \bar{1}011 \rangle$  dans les  $\alpha$ -grains contenant des hydrures a suggéré que les hydrures avaient une certaine capacité à supporter une déformation de cisaillement, en fonction des relations d'orientation entre la matrice et les hydrures mais aussi de leur épaisseur. Bien qu'aucune corrélation directe entre la nucléation des macles et la présence des hydrures n'ait été établie dans cette étude, l'effet des hydrures sur le développement des macles a été constaté. En étudiant l'effet de l'hydrogène sur le comportement au laminage à froid dans Ti50A, il a été possible de montrer que la formation de macle de type TT1 peut être facilitée par l'augmentation du rapport c/a de la maille hexagonale résultant de l'addition de l'hydrogène et de l'existence de contraintes locales générées par la précipitation des hydrures. Un raffinement de la microstructure a également été observé dans le Ti50A hydrogéné, ce qui suggère que la présence d'hydrures a tendance à générer de nouveaux grains de fortes désorientations (HAB). En outre, de nombreuses dislocations géométriquement nécessaires (GND) permettant de tenir compte de l'incompatibilité de contrainte entre l'hydrure et la matrice, ont été détectées par analyses SEM-EBSD confirmant le résultat des analyses des courbes de diffraction des rayons X.

Dans le cas de l'alliage  $\beta$ -21S qui peut accueillir une plus grande concentration d'atomes dans des sites interstitiels, l'hydrogène a été introduit par la méthode de chargement en phase gazeuse. L'effet de l'hydrogène sur la microstructure s'est avéré être étroitement lié à la concentration d'hydrogène. Dans la gamme du rapport hydrogène/métal  $0.052 < H/M < 0.300$ , la microstructure consistant en l'unique phase  $\beta$  a montré que la dissolution des atomes d'hydrogène conduisait en une augmentation du réseau cc de la phase  $\beta$ . De plus, il a été constaté que le chargement en hydrogène contribué à la suppression de la décomposition de la phase  $\beta$  lors du refroidissement. À mesure que le rapport hydrogène/métal a été augmenté jusqu'à atteindre une valeur  $H/M = 0.460$ , l'apparition d'une quantité importante de phase martensite en forme de plaque a indiqué qu'une teneur élevée en atomes d'hydrogène peut conduire à un fort cisaillement de la maille  $\beta$  induisant la formation de la martensite. L'influence de l'hydrogène sur le comportement au laminage à froid dans l'alliage  $\beta$ -21S a montré que l'hydrogène en fonction de sa concentration avait des effets contradictoires sur le comportement du laminage à froid. Pour une faible concentration en hydrogène (c'est-à-dire  $H/M < 0.160$ ), un adoucissement induit par l'hydrogène a pu être mis en évidence qui a été expliqué par le concept de défactant. D'après ce concept, l'hydrogène réduit l'énergie de formation des paires de dislocation de type kink, facilitant la déformation plastique. Pour des valeurs de concentration d'hydrogène  $H/M$  comprises entre 0.160

et 0.215, l'observation de grains  $\beta$  moins déformés et la présence de micro-fissures dans les joints de grains ont suggéré que le durcissement des grains  $\alpha$  par un mécanisme de solution solide induite par l'hydrogène devenait le mécanisme dominant. Les essais de traction et de compression uniaxiale ont montré que l'hydrogène avait des effets distincts sur les propriétés de traction et de compression. Finalement, ce travail a pu démontrer l'effet positif de l'hydrogène sur la recristallisation de tôles préalablement déformées par laminage. Lors de l'application d'un traitement thermique de courte durée sur des éprouvettes de Ti50A et de 21S, les résultats des analyses EBSD ont pu clairement mettre en évidence que la formation de nouveaux grains recristallisés exempts de dislocation avait été favorisée par l'addition d'hydrogène. Cet effet notable a pu être expliqué par l'augmentation de la densité de dislocation après laminage à froid dans les échantillons préalablement chargés en hydrogène.