

P174760 N°001



AGARD-LS-51-71

AGARD-LS-51-71

AGARD

ADVISORY GROUP FOR AEROSPACE RESEARCH & DEVELOPMENT

7 RUE ANCELLE 92 NEUILLY-SUR-SEINE FRANCE

LECTURE SERIES No. 51

on

The Characterization and Application of Materials

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION



DISTRIBUTION AND AVAILABILITY
ON BACK COVER

NORTH ATLANTIC TREATY ORGANIZATION
ADVISORY GROUP FOR AEROSPACE RESEARCH AND DEVELOPMENT
(ORGANISATION DU TRAITE DE L'ATLANTIQUE NORD)

UNLIMITED (4)

THE CHARACTERIZATION (7)
AND APPLICATION OF MATERIALS

AGARD-LS-51-71 (2)

5.1971 (10)

This Lecture Series, sponsored by the Structures and Materials Panel and the Consultant and Exchange Programme of AGARD, will be presented in Oslo, Copenhagen, Brussels and Turin in June 1971

The material in this publication has been reproduced
directly from copy supplied by AGARD.

Published May 1971

66.001.8:678.001.8



*Printed by Technical Editing and Reproduction Ltd
Harford House, 7-9 Charlotte St. London. W1P 1HD*

INTRODUCTION

This Lecture Series is sponsored by the Structures and Materials Panel and the Consultant and Exchange Programme of AGARD.

The choice and subsequent use of a material is quite often irrationally made with bias supplied by the engineer because of his educational background and experience. For example, when called upon to specify a corrosion-resistant material, a metallurgist will first think of a stainless steel, whereas a materials engineer with a polymer background will specify a polymeric material. What is therefore needed is a "systems approach" to the choice and processing of materials based upon an analysis of the character of the material.

The Lecture Series will begin with a discussion of the systems approach to the selection and application of materials, to be given by Dr Robert Maddin. The second in the series will be given by Dr Walter S.Owen and will be primarily concerned with the characterization, selection and use of high strength steels. The third lecture will be given by Dr Joseph Pask and will be concerned with the characterization, selection and uses of ceramic materials. The fourth in the series will be given by Professor Wippler and will cover the characterization, selection and use of polymeric materials. Dr Kelly will present the fifth lecture which will deal with characterization, selection and use of composite materials.

The last lecture will cover two fields of special interest to aerospace: aluminium alloys and titanium, their characterization and selection aspects. This lecture will be divided into two parts and will be presented by Mr Syre for the titanium, and by Mr Tigeot for the aluminium alloys part of the paper.

SPEAKERS

Professor R.MADDIN
Lecture Series Director
Director, School of Metallurgy
Philadelphia, Pennsylvania, U.S.A.

Professor W.S.OWEN
Technological Institute
Northwestern University
Evanston, Illinois, U.S.A.

Professor J.A.PASK
Department of Materials Science and Engineering
University of California
Berkeley, California, U.S.A.

Professeur C.WIPPLER
Directeur
Ecole d'Application des Hauts Polymères
Strasbourg, France

Dr A.KELLY
National Physical Laboratory
Teddington, Middlesex, England

Mr J.TIGEOT
Directeur Général
Société Forgeal (Groupe Pechiney)
Issoire, France

Mr R.SYRE
Directeur de Division
Société Titanium GP – Tréfinmétaux GP
Argenteuil, France

CONTENTS :

	Page
INTRODUCTION	iii
<u>SPEAKERS,</u>	iv
	Reference
A SYSTEMS APPROACH TO THE SELECTION AND APPLICATION OF MATERIALS , -by R.Maddin ;	1
CHARACTERIZATION, SELECTION, AND USE OF HIGH STRENGTH STEELS , -by W.S.Owen ;	2
NATURE, STATUS, AND SELECTION OF CERAMIC MATERIALS , by J.A.Pask ;	3
PROPRIETES, SELECTION ET APPLICATIONS DES POLYMERES (Characterization, Selection, and Use of Polymeric Materials) , -par C.Wippler ;	4
FIBRE REINFORCED MATERIALS , by A.Kelly ;	5
NOUVEAUX CRITERES DE CARACTERISATION ET DE SELECTION DES ALLIAGES D'ALUMINIUM (Characterization, Selection and Use of Aluminium Alloys) , -par J.Tigeot (in French and English) ;	6
CARACTERISATION, SELECTION, ET UTILISATION DES ALLIAGES DE TITANE (Characterization, Selection and Use of Titanium Base Alloys) , -par R.Syre (in French and English) ;	7

22AK

A SYSTEMS APPROACH TO THE SELECTION AND APPLICATION OF MATERIALS

by

Robert Maddin
Director
School of Metallurgy and Materials Science
University of Pennsylvania
Philadelphia, Pennsylvania

INTRODUCTION

It has been stated numerous times in the past that the advance of our civilization through its technology and industry depends upon materials. In more recent years this advance has depended primarily upon the solution of materials problems; this is true in the electronics industry, in space, in the use of atomic energy and in defense, as well as in the planning, design and manufacture of systems, devices, machinery for use in transportation, housing, air and water pollution and deep submergence equipment*.

Consider the fact that there are more than 75,000 materials available in one way or another for selection and use in some particular application. The problem is how to select some of these for the application. Would a metal be better than a ceramic or a polymer? Would a fibre-reinforced-plastic be suitable? In the past, which material was eventually selected was, to a great extent, dependent upon the experience (the educational background) of the materials engineer. If his experience was primarily that of a metallurgist, it is fairly certain that the choice of the material would be a metal. And if the background of the specifier included experience in polymers, than a polymer would most likely be the choice. Quite apparently, then, what is needed is a materials system concept.

A partial answer to this problem has been the emergence of the 'new breed' of materials information specialist. As Milek** points out, we are in the midst of an information explosion and to meet this explosion more than 100 Information Analysis Centres have arisen (in the U.S.A.). The members of these centres have evolved into a new breed of specialist on materials. Milek lists some of their characteristics:

- (a) Provides a unique technical information service to industrial, university and governmental organizations.
- (b) Possesses a genuine interest in the field of information retrieval, materials science and engineering.
- (c) Has a service attitude, i. e., to be of assistance to engineers, scientists, designers, libraries, management, etc.
- (d) Possesses a broad interdisciplinary technical background and education.
- (e) Maintains a world-wide surveillance of the literature and is a strong user of the technical library.
- (f) Generally requires some knowledge of data processing to store and retrieve the large bulk of data and information generated in the world today.
- (g) Is adept at answering a broad range of scientific and technical enquiries even if they are improperly phrased, incomplete or ambiguous.
- (h) Can quickly pinpoint problems areas and suggest alternate solutions as well as other sources to contact for further research.
- (i) Is in an excellent position to generate state-of-the-art surveys by structuring and organizing data and information by ease of interpretation and usage.
- (j) Generates new data and information by assembling and evaluating the best data and information from a wide range of sources and by cutting out superfluous, erroneous, or irrelevant data and information.

Such an individual must be strongly oriented in chemistry, physics, metallurgy, polymers, ceramics as well as mathematics. Clearly, there are few who could so qualify for to do so they would need not only years of study in all of these fields but also special study in library science, data processing and computer language. Consequently this 'new breed', although but a partial answer to the dilemma of materials solution since there can be so few of them, is rare. He evolves through experience rather

* Address by W. Duke, To Material Congress, ASM, Philadelphia, 1969.

** J. T. Milek, SAMPE JOURNAL, AUG/SEPT 1964, 31.

than is synthesized through education. The fact that he evolves through experience, however, builds in the bias of his background spoken of earlier. Again I point out, as emphasized so well by Dr. Wm. M. Duke of the Whittaker Corporation in his address to the 1969 Materials Engineering Congress and Exposition in Philadelphia, that all chemists, metallurgists, ceramicists have a stake in a materials system concept. During the past few years, companies have begun to organize teams to perform the materials engineering function. Traditionally, a complex problem was looked at by permitting, where possible, one variable at a time to change, and examining the perturbation on the whole. Today many complex problems have to be examined as a whole and this examination of the whole is considered a systems approach to the solution. Duke lists the typical analyses undertaken by a materials engineer in a materials system concept:

- (a) A description of the market or application
- (b) The shape of the part required
- (c) The environment in which the part will be exposed
- (d) Describe the properties of the material to withstand the environment
- (e) Selection of a material along with a process since the two are interdependent.

The sequence of events has been illustrated by Duke in the following Figs. 1-5 and he emphasizes that since the process must produce a required shape, the material and process must be compatible since a shaping process will contribute to properties. Eventually the final selection will, of course, be dependent upon cost and availability. The important point to be made here is that what the material to be specified is, should be dependent only upon whether or not it will meet all of the specifications. It makes little sense to specify a stainless steel when a polyvinylchloride will meet all the requirements. Similarly, it would be foolish to specify that a part be broached when it could be cast much more quickly and cheaply without changing properties. A quote directly from Duke says it better than I can - "The systems analysis is concerned with whether or not a material or system of materials provides the required properties-at-a-price in the desired shape."

Let us now examine some of the systems either in use today or in the process of construction. I will describe just two in use today, one for FRP (fiber-reinforced-plastics) and one for stainless steel and spend the remaining part on a universal system now being constructed by the Whittaker Corporation of Los Angeles, California and which Dr. Duke described somewhat in his address referred to earlier.

The first of these is a materials selector described by James R. Best of the Owens-Corning Glass Company, Toledo, Ohio, in the Proceedings of the Society of the Plastics Industry 1970 * . The material is a fiber-glass-reinforced-plastic ranging from 5% to 50% fiberglass added to various plastics such as acetal, epoxy, nylon, polycarbonate, polysulfine, PVC, polyester, polystyrene, polyethylene, polypropylene, urethane and others. As is well known, additions such as fiberglass improves strength, toughness, useful temperature range, dimensional stability but still can permit the normal shaping techniques.

The purpose of a large choice of FRP is to optimize design, performance and economics. The systems analysis resulted in what the Owens-Corning Company calls their 'Compound Selector'. It is a box small enough to fit into an attache case. Very briefly, it works by having the materials engineer fit a pencil into holes corresponding to a desired type of end use and/or a combination of properties needed and/or a type of base plastic desired or considered. The card for each material that passes through the screening is lifted out of the box. Each of the cards has a full description with photographs of the reason why the material was selected and contains detailed information on the various properties.

The card also gives the names and addresses of the various companies that supply the material. New developments in FRP are given to you as available by the receipt of a new card to be placed in the selector. Let us examine this process in a bit more detail. The quality of this cardboard computer is, of course, dependent on the quality of its input. Best states that in this case many individuals from within numerous companies combined to achieve maximum usefulness.

The edge-notched card system of multiple indexing is used in the selector since it is claimed that this system can do jobs that would otherwise require time searching through pages of data and literature or programming a computer. One data card is used for each FRP compound. A separate card is used when several levels of reinforcement render distinctly different properties. The number of cards is limited to one readily handled in such a mechanical sorting system. This goal was traded against the use of enough cards so that the properties range shown for each material could be usefully precise. The system allows additional cards to be added at a later time to keep abreast of the current developments. The early edition of the selector contains the compounds shown in Fig. 6.

* James R. Best, Proceedings SPI, 1970, 1A.1.

Properties data for these compounds were readily available either in the literature or from companies. They include mechanical, electrical, thermal and chemical information. The sort of properties included on the card are shown in Fig. 7. Not included are data concerned with anisotropy due to fibre orientation or molecular orientation. There is also not included the properties dependent on time as a factor such as creep or extremes of strain rate in general. Of these nineteen properties shown in the figure, six are selected for initial screening. These are

Tensile Strength
Flexural Modulus
Impact Resistance
Heat Deflection Temperature
Flame Retardance
Volumetric Materials Cost

and are incorporated into the edge notched multiple screening system. Since the applications are of primary importance, photos and descriptive information containing key reasons for applications suggested are included on the cards. These include numerous, but certainly not all, examples of successful use of the compounds. The objective is to narrow the choice of materials and to provide enough information to encourage contacting a supplier.

Best points out that the selector can be used in three ways (1) to select an FRP based upon the type of base plastic desired, (2) to see quickly what other materials have already solved problems similar to your own and (3) to narrow down the choice of materials with a combination of key properties.

We see, therefore, a systems solution--that is, restricted to a particular type and use of material--to the choice of a large array of high production injection molding and compression molding compounds used primarily in automotive equipment and appliance components previously available only in the suppliers sales brochures.

You will immediately recognize that this system suffers from the same complaint in that it does not consider all types of materials but assumes, *a priori*, that the only type of material usable is an FRP. The same complaint is true of the next system I shall describe - "Selection of a Stainless Steel" originated by the Carpenter Technology Company of Reading, Pa., U. S. A.

Since stainless steels vary in their chromium composition (one of the two basic ingredients) from as little as 12% to as high as 27%, there has arisen a wide variety of compositions each one designed for a particular task. Additions of chemical elements that include carbon for strength, nickel (the other main ingredient), molybdenum, copper, titanium, silicon, aluminum, selenium, etc. have generated a large number of alloys. The problem is to choose the right 'steel' for the right application. The Carpenter Company calls their system the 'Selectaloy System'. Selection is based upon five criteria:

1. Corrosion Resistance - this includes the level of corrosion resistance required in a specified corrosive environment.
2. Mechanical Properties - primarily strength properties
3. Fabrication Operations - how is the alloy to be processed - machined, welded, cold-headed, etc.
4. Total Cost - including alloy price, installation cost and life expectancy.
5. Product Availability - availability of raw material, service, warehouse, etc.

The problem of the choice of a steel is due primarily to the publication of volumes of uncoordinated material. The search for the alloy in this Selectaloy System begins with Type 304- the familiar 18-8 stainless alloy. Typical applications of 304 are listed or are available. If one required steel subjected to more severe or less severe environments the choice then goes to other alloys of the stainless steel type-- see for example Fig. 8. The five key factors here are

1. Nature of the corrodent
2. Concentration of the corrodent
3. Temperature of the corrodent
4. Presence of contaminants
5. Acceptable corrosion rate

This part of the system is not as automatic as the FRP system - the engineer has to consult some 250 corrosion data tables and charts to aid him in his analysis.

Once the level of corrosion resistance has been established, the requirements for mechanical properties have to be ascertained. This is done in a similar way by tabulating alloy types according to strength as shown in Fig. 9a, b, c. Thus the steels are categorized vertically according to increased corrosion resistance and horizontally according to increased strength. The table can then be filled up (for example Fig. 10) according to relative corrosion and relative strength values. The Selectalloy projection uses eleven basic stainless steels representative of certain classifications of types of stainless and heat-resistance alloys.

An attempt to partially quantize the information is provided by showing types of corrosive environments as seen in Fig. 11. Thus we have considered corrosion resistance and strength. The next aspect of selection is the fabrication. This consideration is made only by knowing what basic alloy modifications provide the most desirable fabrication characteristics. The cost availability selection criteria as for fabricability are made on the basis of tables and charts which can be obtained from the company. Here we see, then, a system which does systematize but does so, far from automatically. It suffers, however, as does the FRP system from the a priori assumption of the material type whereas the system envisioned by Duke overcomes this constraint.

Let us now turn our attention to a system being constructed by W. Duke and C. L. Kobrin of the Whittaker Corporation in Los Angeles, California. Of primary consideration is the definition of a material in terms of well-understood precise terms, i. e., the material must be well characterized. The Materials Advisory Board of the U. S. A. has defined 'characterization' as 'describing those features of composition and structure (including defects) of a material that are significant for a particular preparation, study of properties, or use, and suffice for reproduction of the material'. Character is thus considered to consist of a precise description of the chemical composition, the impurities as distinct from the intended composition, the factors associated with grain structure, factors associated with its sub structure, its porosity, and others. The parameters suggested to define 'character' are shown in Fig. 12.

Let us examine these parameters somewhat more closely. The overall chemical composition refers to the qualitative and quantitative 'nominal' composition. In processing it is assumed that this composition is always controlled within the specifications. Obviously knowledge of the chemical composition is necessary since so many of the properties are determined by this parameter.

The next set of parameters is associated with impurities that arise in processing or in the manufacture of the material. For example, many mechanical, physical and chemical properties are effected by the species and amount of impurities residing in grain boundaries in metals. Consequently, we must know the type and amount of impurities in grain boundaries, whether or not they are distributed homogeneously (these will effect, among other properties, electrical resistivity, etc.), whether soluble and, if so, how much is there, their size (if large size as, for example, inclusion, they could affect the fracture characteristics) and their distribution. The distribution of insoluble impurities has a major effect on fracture characteristics of metals.

The next set of parameters necessary to define the character of a material is associated with the grain structure. The crystal structure of the grains, particularly in metals, defines largely the mechanical properties as well as some of the physical properties of materials. Whether the atoms (or molecules) are arranged in close packed cubic or hexagonal is of paramount importance in determining the overall mechanical properties. Knowledge of their orientation is necessary since if they are aligned along one predominant direction they will develop anisotropic properties. Their size and shape determine the strength and ductility. Domain size is of importance for magnetic materials only but the descriptions of character in terms of an irreducible set of parameters would not be complete without domain size.

A precise knowledge of the parameters effecting sub-structure is now known to be of fundamental importance in determining many of the properties of solid materials. For example, point defects (vacant lattice positions, atoms of the same type as in the matrix but in interstitial positions) are now known to effect markedly some strength properties as well as the diffusion characteristics, and other properties. By linear defects, it is meant primarily dislocations. As you well know, these defects effect strength and precipitation behavior as well as other characteristics. A 'precise' knowledge of their density, type and distribution is necessary before the property variation can be quantized. Planar defects include twin boundaries, kink bands, stacking faults and sub-grain boundaries. Their effect on properties is similar to that of dislocation.

The next three parameters associated with sub-structure are concerned solely with polymeric materials. In polymers, the molecular weight is of fundamental significance in determining the overall behavior of the polymer. This is equally true of the orientation of the molecules and the overall degree of crystallinity.

These next parameters are mostly important for ceramic materials. For example, the volume, size and distribution of pores in metals prepared by powder metallurgy techniques and in ceramics have a large effect on properties and hence a knowledge of these parameters is absolutely necessary.

We next come to a description of additional condensed phases that may be designed into a material. Of importance to many alloys, this set of parameters is even more important in ceramic and composite materials. Consequently, the distribution, volume fraction of condensed phases (other than the matrix)

determines many of the properties of ceramics and alloys. In the case of composite materials, the volume fraction and crystal orientation of fibres has a dramatic effect and, hence, we must have precise knowledge of these parameters.

Lastly, the two parameters describing the surface complete the characterization of a material. Here, the nature of the surface, whether it has a physically absorbed layer or a chemical oxide (for example) is important, particularly in its reaction to the environment.

It is thus stated that these are the irreducible and non-redundant parameters that define the character of a material whether the material is a metal, a polymer, a ceramic or a composite. No other parameters are required. As Duke points out, we can test this definition on, for example, fracture strength, Fig. 13. According to the definition, certain aspects of character can be controlled to effect the fracture strength; no control over the other parameters exists to effect this particular property. By control is meant two criteria (1) character of a particular material can be controlled by the available or potentially available manufacturing process; (2) the character affected is used as a means of defining and controlling a property. Referring again to Fig. 13, we see that we can effect the fracture strength of a material by controlling the chemical composition and, hence, the box contains a C; we can control the soluble impurities in the grain boundaries and here again we have a C. The homogeneous impurities have no effect on the fracture strength and here there is an X for no control. On the other hand, the insoluble impurities in their volume fraction, their size and their distribution have an effect. The crystal structure, their orientation, their size and their shape all have an effect and hence these boxes contain C. Domain size does not apply for this property.

In this way we have defined those parameters which effect character and hence give control over the fracture strength. The description of control of a number of properties is contained in this figure.

In a similar manner we can construct a Table (shown in Fig. 14) where one column is a material, gray cast iron, for example, and the other columns show what parameters of the character can be controlled. For example, we can control the chemical composition (this control will, in turn, effect the UTS of the resulting alloy), but not the crystal structure of the grains (in this case). We can control the molecular weight of a general purpose epoxy (and this will, in turn, effect the strength) but we cannot control linear defects. Hence we now have a relationship between material and character.

In the next Table (Fig. 15) we attempt to determine what effect a particular manufacturing process has on the character. Here we see that in a melting and casting operation, for example, there is no control over the point or line defects (normally) and this part of the character is of little importance in effecting properties which are, in turn, to be controlled or used in the choice of a material.

In the eventual choice of a material for a particular application, we must first know the inter-relationships among the various aspects that determine or effect character. In Fig. 16, there is shown a possible relationship character. As we have seen, character effects properties but we now know (or should in the future) what parameters of character should or could be controlled to change the properties (Table I, Fig. 13). We also know or hope to know what processes effect character and in turn how these processes change properties.

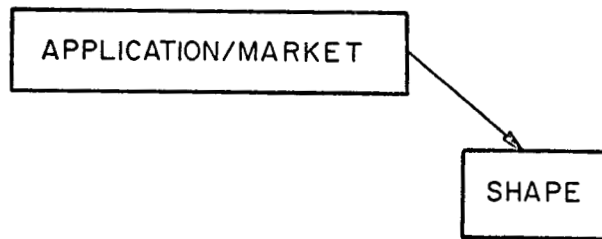
In the eventual choice of a material, it remains to be determined whether a process is feasible for a particular material. And in the last case there is the availability and cost of the material. At the present time materials are chosen on the basis of handbook data on properties or some sort of approach of that nature. Similarly, the relationship between properties and processes is entirely empirical. What is envisioned by Duke is a computer approach to the choice of materials where the data shown in Tables I, II, III are fed into a computer. The engineer will take out the choices available to him that fill the qualifications as required.

Duke points out that this type of character analysis suggests where research and development can make significant contributions. It provides new insights into the capabilities and versatility of certain processing techniques. Since conventional processes are beginning to be inadequate to satisfy new requirements as well as new materials, combination processes will find application. Some sample combination processes would include explosive bonding of composites, thermo-mechanical processes such as maraging and ausforming treatments, etc. Character analysis will help here as it will in developing heat-treating cycles. Duke considers that character analysis will offer new insights into the capability of materials with the added advantage of 'tailor-making' materials.

You will all recognize that this phase of the analysis is primarily qualitative. There are some quantitative aspects at the present time. For example, we have a fair idea how much of some elements will produce what changes in the electrical resistivity or how much zinc added to copper will give how much solid solution hardening. There are large amounts of data in the literature that must be compiled and eventually fed into a computer.

In concluding this talk, I quote from Duke's address 'Someday it may be necessary only to dial a computer with a set of required properties... and by properties I mean formability and weldability... and let the computer provide a list of options!

MATERIALS SYSTEMS ANALYSIS



AN EXAMPLE

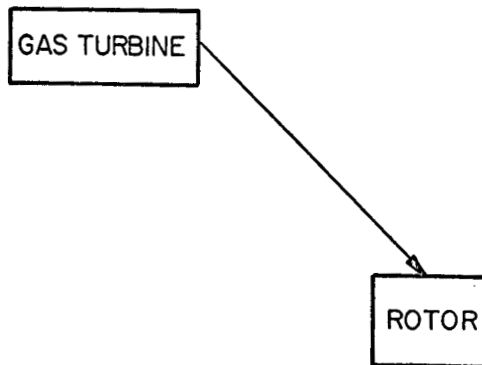
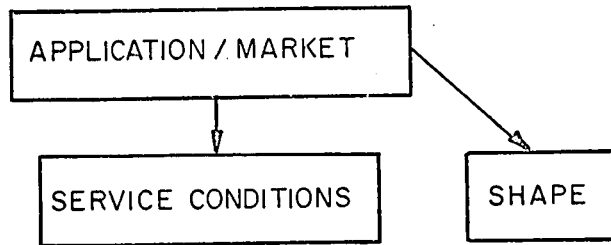


FIGURE 1 (After W. Duke)

MATERIALS SYSTEMS ANALYSIS



AN EXAMPLE

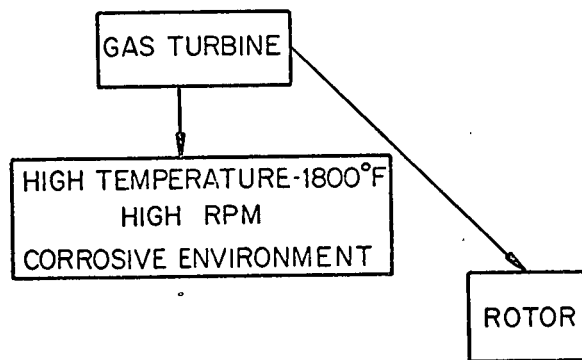
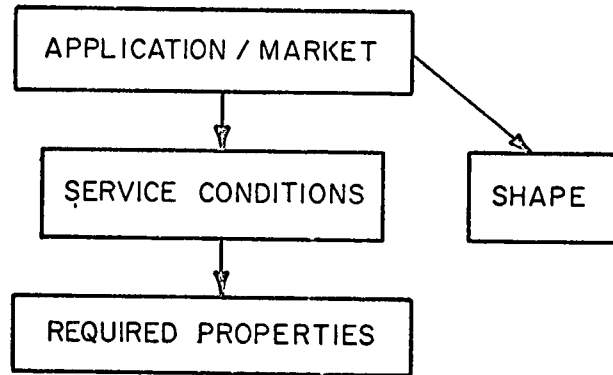
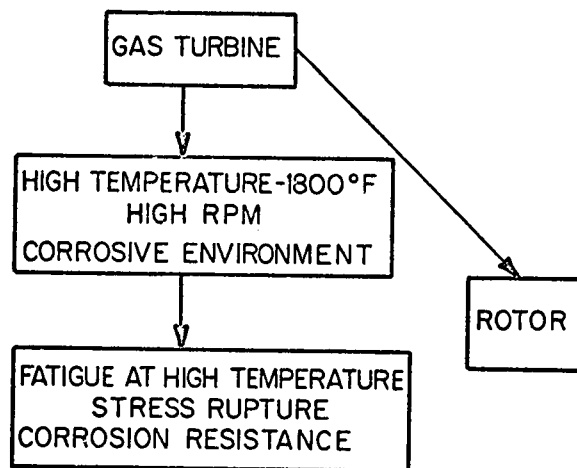


FIGURE 2 (After W. Duke)

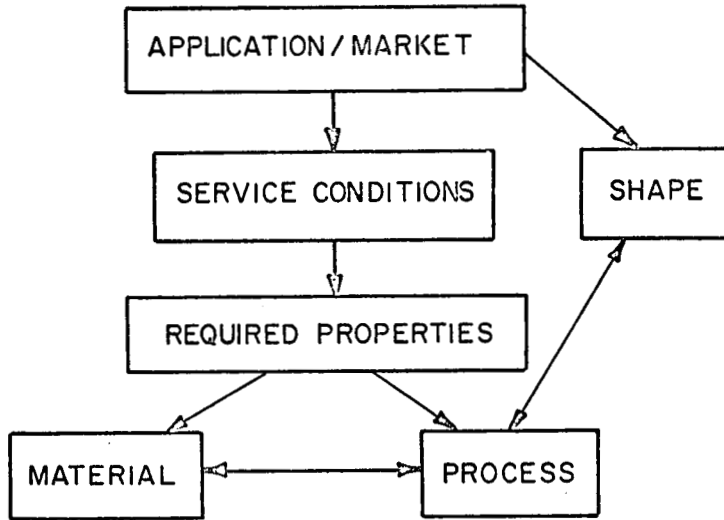
MATERIALS SYSTEMS ANALYSIS



AN EXAMPLE

FIGURE 3 (After W. Duke)

MATERIALS SYSTEMS ANALYSIS



AN EXAMPLE

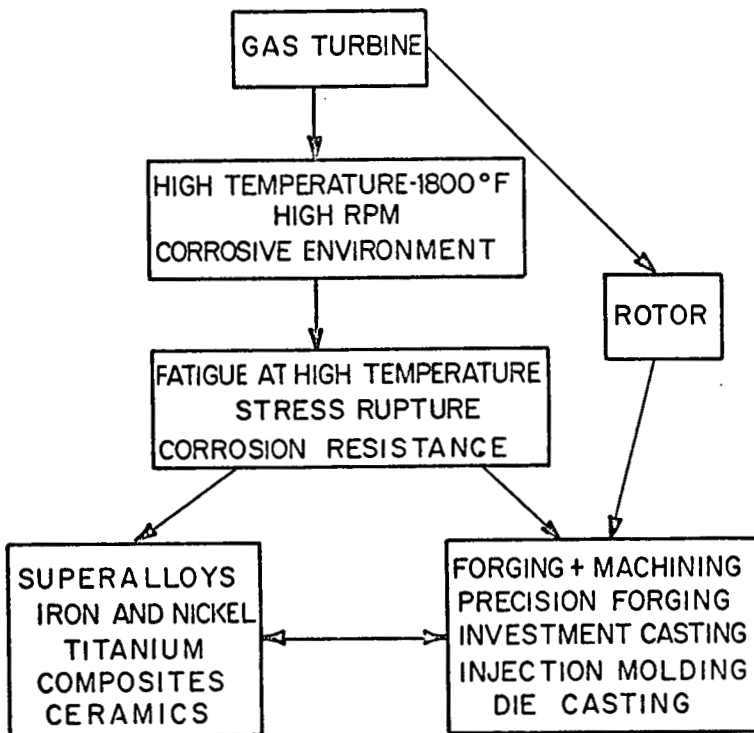
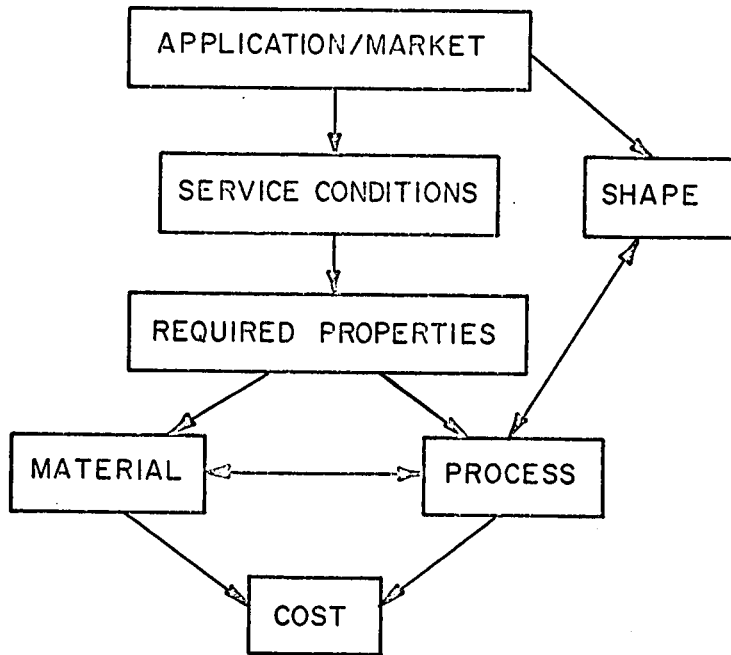


FIGURE 4 (W. Duke)

MATERIALS SYSTEMS ANALYSIS



AN EXAMPLE

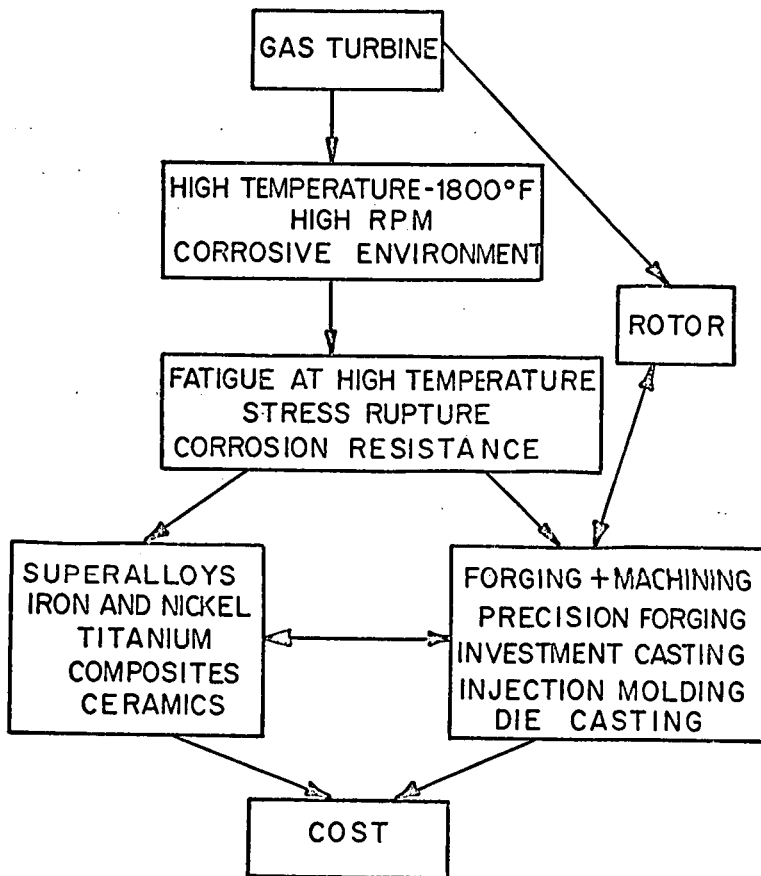


FIGURE 5 (After W. Duke)

<u>POLYMER</u>	<u>FIBERGLAS REINFORCEMENT</u>
ABS	20%
ABS	40%
ABS (S. E.)	20%
Acetal Copolymer	20%
Acetal Copolymer	40%
Acetal Homopolymer	20%
Epoxy SMC	35%
Nylon	6 to 15%
Nylon	30 to 33%
Nylon	40 to 50%
PVC	20%
Phenylene Oxide	20%
Phenylene Oxide	30 to 40%
Phenylene Oxide (S. E.)	20%
Polycarbonate	20%
Polycarbonate	30%
Polycarbonate	40%
Polyester BMC	10%
Polyester BMC	30%
Polyester SMC	30 to 35%
Polyethylene	5 to 10%
Polyethylene	30 to 40%
Polypropylene	20%
Polypropylene	30%
Polypropylene	40%
Polypropylene (S. E.)	20%
Polystyrene	20%
Polystyrene	30%
Polystyrene (S. E.)	30%
Polysulfone	20 to 40%
SAN	20%
SAN	35%
SAN (S. E.)	20%
SAN (S. E.)	30%
Urethane	20 to 40%

FIGURE 6

<u>PROPERTY</u>	<u>ASTM TEST METHOD</u>
(1) Specific gravity	D792
(2) Tensile strength	D638
(3) Elongation	D638
(4) Tensile modulus	D638
(5) Flexural strength	D790
(6) Flexural modulus	D790
(7) Compressive strength	D695
(8) Rockwell hardness	D785
(9) Impact strength at 70 deg. F.	D256
(10) Impact strength at — 40 deg. F.	—
(11) Deformation under load	D621
(12) Heat deflection temperature	D648
(13) Thermal expansion	D696
(14) Flammability	D635 and U. L.
(15) Volume resistivity	D257
(16) Arc resistance	D495
(17) Chemical resistance	—
(18) Materials cost ¢/lb.	—
(19) Materials cost ¢/cu. in.	—

FIGURE 7

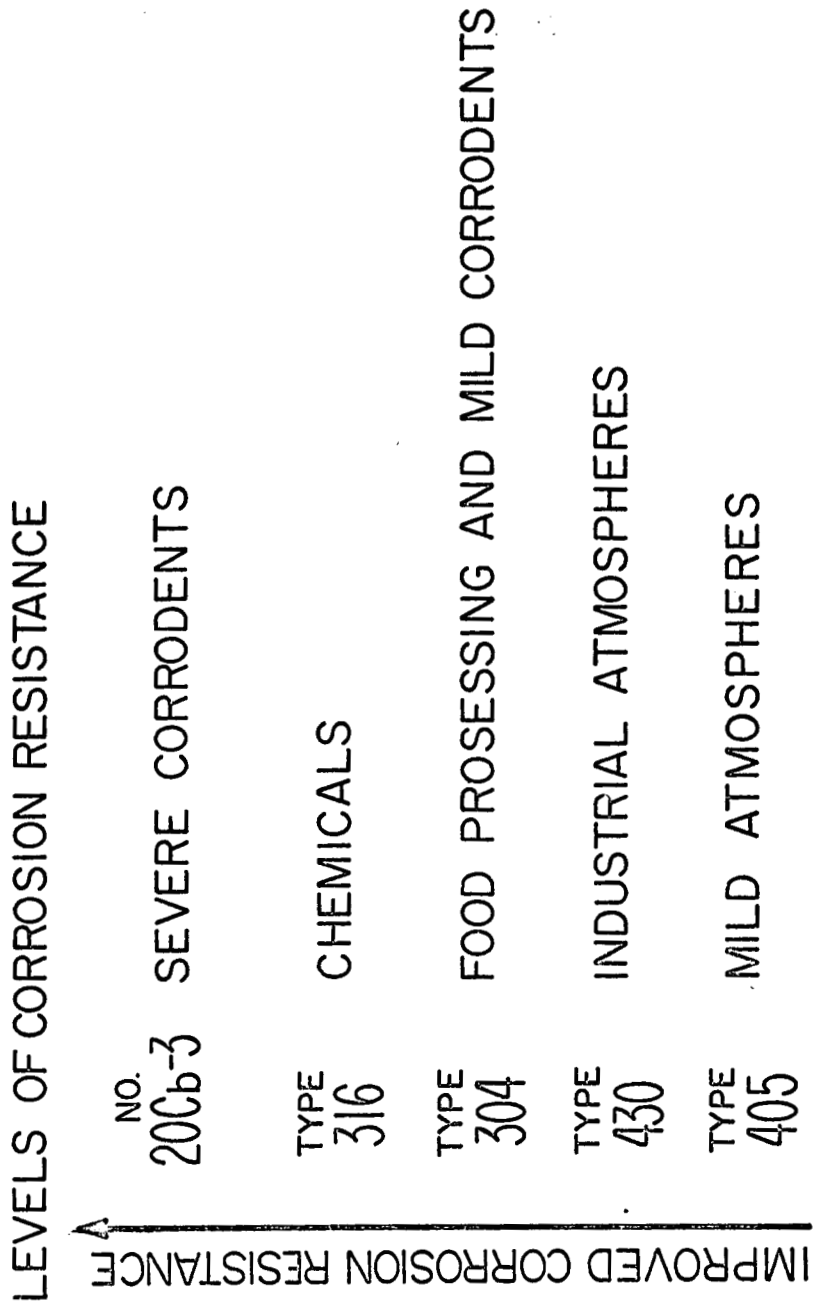


FIGURE 8

a.	NO. 20Cb-3	45,000	95,000
	TYPE 316	35,000	85,000
	TYPE 304	35,000	85,000
	TYPE 430	45,000	75,000
	TYPE 405	40,000	70,000
		YIELD STRENGTH	TENSILE STRENGTH

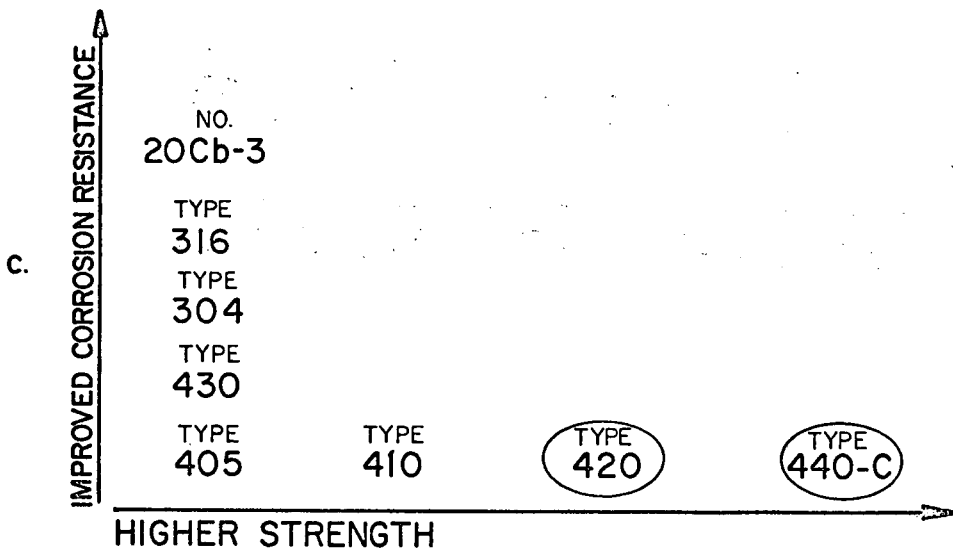
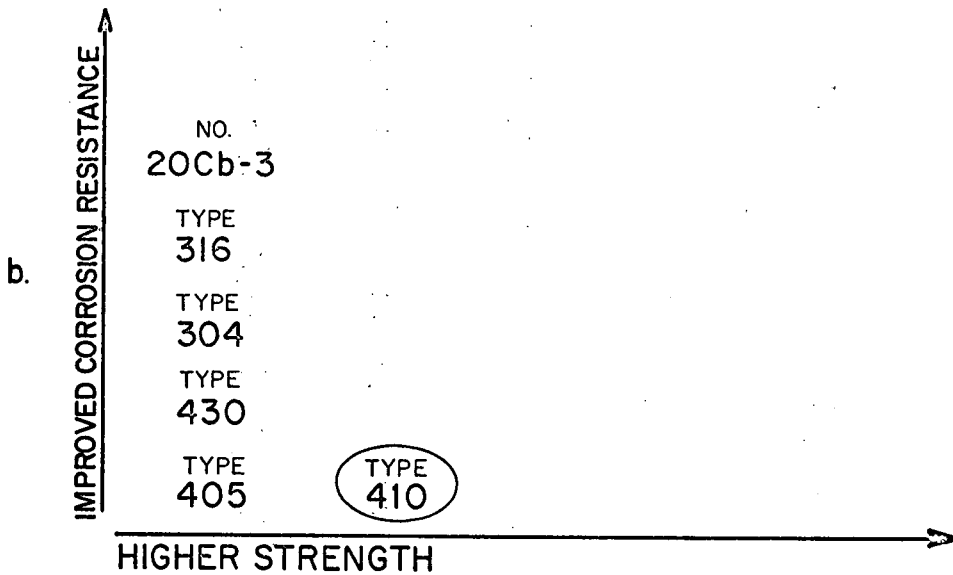


FIGURE 9

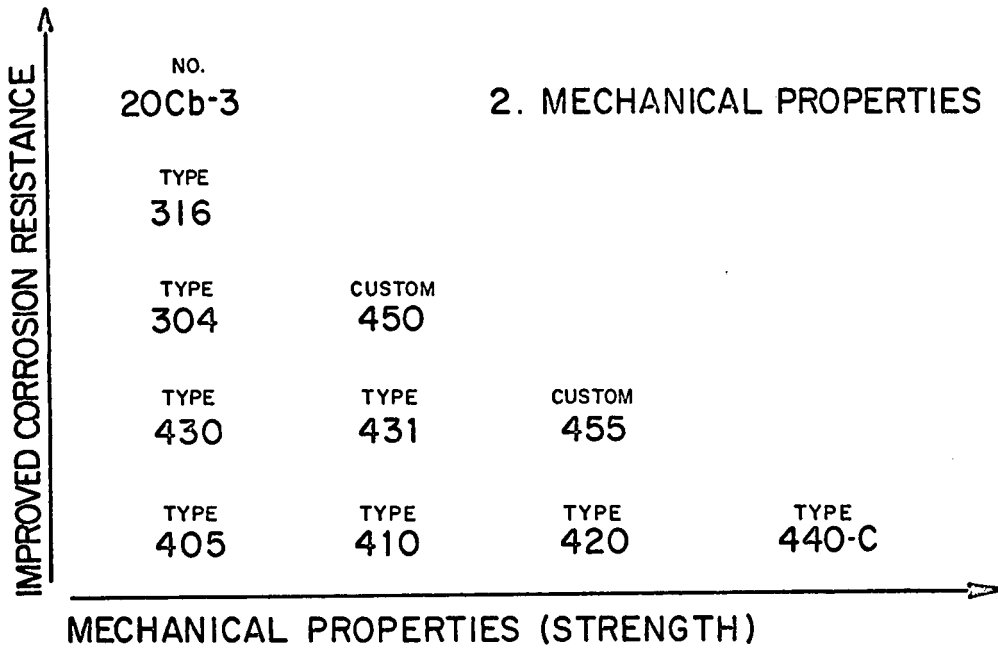


FIGURE 10

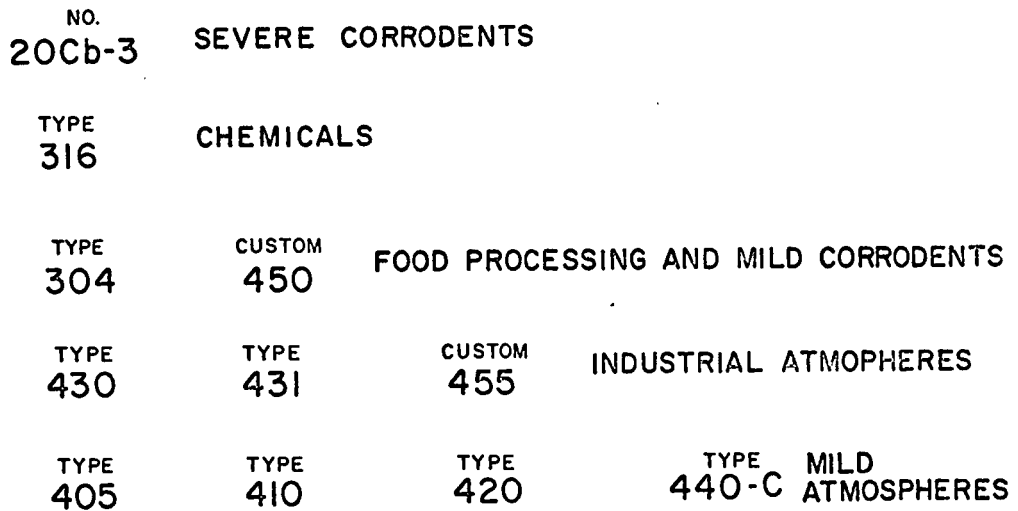


FIGURE 11

CHEMICAL COMPOSITION

Impurities

Soluble in grain boundaries

Homogeneously distributed

Insoluble

Volume fraction

Size

Distribution

Grain Characteristics

Crystal structure

Crystal Orientation'

Size

Shape

Domain Size (where appropriate)

Sub-structure

Point defects

Linear Defects

Molecular Weight

Orientation

Degree of Crystallinity

Porosity

Volume Fraction

Size

Distribution

Condensed Phases

Distribution

Volume fraction

Crystal Orientation

Surface

Physical

Chemical

FIGURE 12

TABLE I

	CHEMICAL COMPOSITION				IMPURITIES				GRAIN				SUB-STRUCTURE				ADDITIONAL CONDENSED PHASES				POROSITY						
	Grain Boundary	Homogeneous	Volume Fraction	Distribution	Soluble	Insoluble	Crystal Structure	Crystal Orientation	Size	Shape	Domain Size	Point Defects	Linear Defects	Planar Defects	Molecular Weight	Degree of Crystallinity	Volume Fraction	Crystal Structure	Alignment	Size	Shape	Volume Fraction	Size	Shape	Distribution	Chemical	Physical
Fracture Toughness	C	C	C	C	C	C	C	C	C	X	X	C	C	-	-	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Thermal Expansion	C	X	X	X	X	X	C	C	X	X	X	X	X	-	-	C	C	C	C	X	X	X	X	X	X	X	X
Elasticity Engineering	C	X	X	X	X	X	C	C	X	X	X	X	X	-	-	C	C	C	C	X	X	X	X	X	X	X	X
Compression Modulus	C	X	X	X	X	X	C	C	X	X	X	X	X	-	-	C	C	C	C	X	X	X	X	X	X	X	X
Fracture Strength	C	C	X	C	C	C	C	C	C	X	X	C	C	-	-	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
Proportional Limit	C	X	X	X	X	X	C	C	X	X	X	C	X	-	-	C	C	C	C	X	X	X	X	X	X	X	X
Shear Modulus	C	X	X	X	X	X	C	C	X	X	X	X	X	-	-	C	C	C	C	X	X	X	X	X	X	X	X

TABLE II

IRONS AND STEELS
 Titanium Alloys

	CHEMICAL COMPOSITION										GRAIN										SUB-STRUCTURE										ADDITIONAL CONDENSED PHASES				POROSITY			
	Grain Boundary	Homogeneous	Volume Fraction	Distribution	Crystal Structure	Size	Shape	Domain Size	Point Defects	Linear Defects	Planar Defects	Molecular Weights	Orientation	Degree of Crystallinity	Volume Fraction	Crystal Structure	Alignment	Size	Shape	Volume Fraction	Size	Shape	Volume Fraction	Size	Shape	Distribution	Chemical	Physical										
Gray Cast Iron	C	C	C	C	X	C	X	X	X	-	-	-	-	C	C	X	C	X	C	C	X	C	C	X														
Malleable Iron (Ferritic or Pearlitic)	C	C	C	C	X	C	-	X	X	-	-	-	-	C	C	X	C	X	C	C	C	C	C	X	C	X	C											
Modular Iron	C	C	C	C	C	X	-	X	X	-	-	-	-	C	C	X	C	X	C	C	C	C	C	X	C	C	C											
Hot rolled low-carbon steel sheet	C	C	C	C	C	C	-	X	C	X	-	-	-	C	C	C	C	X	C	C	C	C	X	X	X	X	C											
Hot-finished carbon steel	C	C	C	C	C	C	-	X	C	X	-	-	-	C	C	C	C	X	C	C	C	X	X	X	X	C	C											
Cold-finished carbon - steel bars, etc.	C	C	C	C	C	C	-	X	C	X	-	-	-	C	C	C	C	X	C	C	C	X	X	X	X	C	C											
Hardenable carbon steels	C	C	C	C	C	X	-	X	C	C	-	-	-	C	C	X	C	X	C	C	X	X	X	X	X	X	C											
Hardenable alloy steels	C	C	C	C	C	C	-	X	C	C	-	-	-	C	C	X	C	X	C	C	X	X	X	X	X	X	C											
Cold-drawn spring-wire	C	C	C	C	C	C	-	X	C	X	-	-	-	C	C	C	C	X	C	C	X	X	X	X	X	X	C											
Hardenable Spring-wire	C	C	C	C	C	C	-	X	C	C	-	-	-	C	C	C	C	X	C	C	X	X	X	X	X	X	C											
High-strength low-alloy steels	C	C	C	C	C	C	-	X	C	C	-	-	-	C	C	X	C	X	C	C	X	X	X	X	X	X	C											
Stainless Steel	C	C	C	C	C	C	-	X	C	X	-	-	-	C	C	C	C	X	C	C	X	X	X	X	X	X	C											
Titanium Cast	C	C	C	C	C	C	-	X	X	X	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	C											
Titanium Wrought	C	C	C	C	C	C	-	X	C	X	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	C											
High Temperature Titanium Alloys	C	C	C	C	C	C	-	X	X	X	-	-	-	C	C	X	C	X	C	X	X	X	X	X	X	X	C											

FIGURE 14

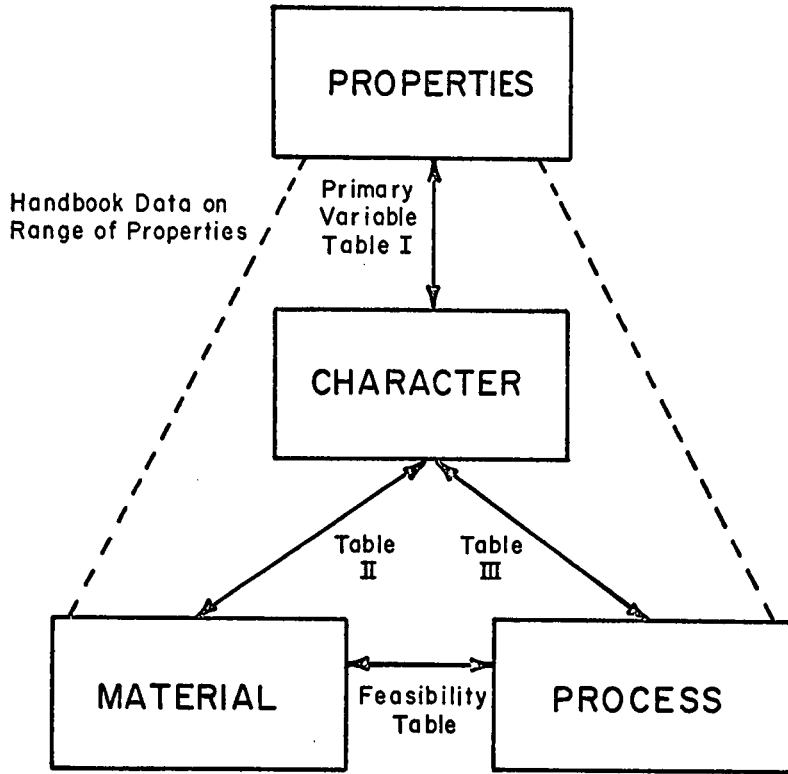


FIGURE 16

**CHARACTERIZATION, SELECTION, AND USE
OF HIGH STRENGTH STEELS**

by

W.S.Owen

Technological Institute
Northwestern University
Evanston Illinois, USA

Introduction

The principles and ideas on which modern ultra-high strength steels have been developed will be outlined and a few concepts of basic importance will be illustrated by a description of specific alloys and thermal and mechanical treatments which are applied to them. The concern here is exclusively with those alloys intended to possess a very high strength, as defined by the yield stress or the flow stress, at a small offset (less than, say 0.2% strain) combined with acceptable ductility. It will be assumed that, in general, components made from these steels will be subjected to static loading, a slow applied strain rate or very low frequency cyclic loading at temperatures within 100 degrees, or so, of room temperature. It is realized, of course, that for some important applications of these steels, resistance to fatigue, or creep at elevated temperature, or impact loading are important. Where appropriate, these properties will be discussed briefly. A property which is rapidly becoming recognized to be of primary importance in almost all real applications is the resistance of these alloys to stress corrosion and related effects. Although this is a matter of paramount importance, suprisingly little is known about the mechanical behavior of ultra-high strength steels when they are stressed in a corrosive atmosphere.

The useful concepts currently used to explain the mechanical behavior and to develop improved alloys are generalizations deduced from observations of the relationships between properties and macroscopic structural variables. Most of the features of the structure of importance in this context are those which can be studied by optical microscopy. Just occasionally electron microscopy has been helpful. Thus, most of the discussion will be in terms of macroscopic variables.

Strengthening Mechanisms

Intensive research in many different parts of the world and spread over more than a century in time has been necessary to identify the mechanisms by which steels are hardened. All the possible mechanisms of primary importance have now been recognized and studied quantitatively under imposed experimental conditions such that the controlled variables affect only one mechanism. (1,2) However, no exact knowledge is available about the contribution of each mechanism, and possible synergetic effects, in real circumstances such that several mechanisms operate simultaneously. It is clear that the simple additive rule proposed by some of the early investigators is not correct. The problem is one of extreme complexity.

The matrix phase in ultra-high strength steels is always derived from b.c.c. ferrite. Deformation may occur by slip or twinning, depending upon the temperature and strain rate. Twinning can be important in specimens subjected to impact loading or very low temperatures. These conditions are seldom encountered by components made from ultra-high strength steels and within the limits of the present discussion deformation twinning is not a significant mode of deformation. In nearly pure ferritic iron tested at temperatures above about 120 K slip occurs by wavy glide. Cross-slip is easy and dislocation-tangles can often be observed by electron microscopy. At temperatures below about 120 K the slip traces become straight the number of operative slip systems appears to be decreased and tangling is rare. The temperature at which the change from wavy to planar slip occurs is influenced by the presence of some alloying elements. For example, Jolley (3) found that by adding 3.28% Ni the transition temperature could be depressed below 50° K. At all temperatures of interest ultra-high strength steels deform by wavy slip, although the transition in slip mode may be a factor in determining the fracture mode in some special circumstances (3).

Of the many ways in which iron can be strengthened, those which have proved to be of practical importance in the development of steels with great strength are:

1. Refinement of the ferrite grain size or the martensitic plate size.
2. Martensitic transformation.
3. Interstitial solid-solution hardening.
4. Precipitation hardening.
5. Ausforming.
6. Strain tempering and related processes.

Grain refinement is a well-known method of strengthening iron and many other metals. The relationship between yield stress (σ_y) or flow stress at some specified strain (σ_f), and grain diameter (d) is stated by the Hall-Petch relationship:

$$\sigma_y = \sigma_{y, o} + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (1a)$$

$$\text{or } \sigma_f = \sigma_{f, o} + k_f d^{-\frac{1}{2}} \quad (1b)$$

Where $\sigma_{y, o}$ and $\sigma_{f, o}$ are the yield and flow stress respectively of an infinitely large crystal. k_y and k_f are constants which are usually insensitive to testing temperature and strain rate. Recent work has shown that the Hall-Petch relationship holds over a remarkably wide range of grain size. Morrison has shown that it is valid for specimens of annealed mild steel with grains as small as 1.6 microns. For these steels, the value of k_y was 2630 psi/mm^{-1/2}. Similar large increases in strength are produced by refinement of the ferrite grain size in ferrite-pearlite aggregates and of the martensitic plate size in quenched and tempered steels. These phenomena have been explored very profitably by Grange (5), who used several different methods of grain refinement.

Perhaps the most useful method is rapid temperature-cycling between the austenite and ferrite range. This method has been scaled up to pilot-plant production at U.S. Steel using induction heating and spray quenching. By applying such techniques to an 8640 steel, which was subsequently tempered at 800° F, the grain size was changed from ASTM number 4 to 14 and the yield strength was increased by 55 kpsi (from 170 to 225 kpsi). The increase in strength was not accompanied by a decrease in ductility. This is, of course, one of the very attractive features of this form of strengthening.

Although it has been realized for a long time that the strength of martensitic alloys increases markedly as the structure is made finer, the microstructural unit which is directly related to the strengthening was clearly identified only recently. In high-carbon steels and in some carbon-free alloys with a high concentration of gamma-stabilizing elements, particularly nickel, the martensite formed by quenching consists of isolated lenticular plates of martensite embedded in a matrix of retained austenite.

If the alloy contains an appreciable concentration of carbon the martensite is cubic. The plates form in a zig-zag pattern, touching at the tips, if the martensite is formed in a burst. Then there is little doubt that, in relation to deformation, the primary microstructural unit in these alloys is the martensite plate. Slip or deformation twinning is confined within the martensite plates. However, the martensitic structure formed in alloys dilute in carbon and substitutional solute elements does not contain isolated plates. Thin plates are stacked parallel to each other to form blocks of plates. The plates are separated only by a low-angle dislocation boundary and the martensite comprising the plates is always cubic. In alloys quenched from a fine-grained austenite the blocks of plates coincide, approximately, with the parent austenite grains but when formed from coarse-grained austenite the size of a block is usually much smaller than the size of an austenite grain. Nilles (6) and Marder and Krauss (7) have independently demonstrated that deformation in this type of martensite is confined within the blocks of plates and that the increase in strength which results from refining the structure correlates directly with the size of these blocks. The Hall-Petch relationships can apply if the average diameter of a block is substituted for d in equation 1. Some results due to Nilles are shown in Figure 1.

The increase in flow stress which can be achieved by refinement of the size of martensite blocks is about the same as that which is possible by reducing the grain size of an annealed ferritic alloy. It is characteristic of this type of martensite that it does not contain any untransformed parent austenite (8). It is the form of martensite commonly found in high-strength steels, although one important class of alloys, the TRIP steels, require the presence of retained austenite in the undeformed alloy. In addition to refining the structure, transformation to martensite introduces other forms of hardening. It was once thought that martensitic hardening was one of the unique forms of hardening, but now it is realized that transformation hardens iron by introducing hardening effects which are known also in circumstances which do not involve a martensitic transformation. The major forms of hardening in untempered martensite are substructure hardening and interstitial solid solution hardening. The substructure in the isolated plates of high-carbon martensite consists of many parallel thin (about 1 micron thick) lamellae, each twin related to its neighbors. In this condition the steels are brittle and thus they are always tempered before use. The twins do not survive in the well-tempered structure but they do influence the locations at which the carbide particles are precipitated during the tempering process. The substructure of the more usual form of martensite, in which blocks of martensite plates are formed, consists of a very high density of dislocations arranged in cell walls. Electron micrographs of this structure look exactly like those of severely cold-worked iron (9) and the hardening which can be attributed to the substructure is about the same in the two cases when compared at the same cell size (2). The introduction of a martensitic substructure increases the 0.2% flow stress by about 43 kpi in Fe-Ni alloys. This form of hardening accounts for more than 80% of the hardness of quenched pure iron.

Solid solution hardening by carbon is by far the most important mechanism of hardening in martensitic carbon-steels. This important fact was first clearly demonstrated by Winchell and Cohen (1). To produce martensite in an iron alloy it is necessary to quench and, by quenching, the carbon is retained in solution in the b.c.c. lattice. Thus, in large measure, martensitic hardening in carbon steels is a result of the process adopted to produce the martensite (quenching) and not of the martensitic transformation itself. The flow stress of untempered (virgin) martensite in Fe-Ni-C alloys rises very steeply on adding the first 0.1% carbon and continues to rise until about 0.4% carbon had been added (Figure 2). It levels off when greater concentration of carbon are added, probably because the deformation no longer occurs by slip but is superseded by twinning or microcrack formation. The maximum strength that can be achieved in these alloys by carbon solution hardening is about 220 kpsi.

The primary purpose of tempering is to improve ductility, but in the very early stages of tempering there is also an increase in strength as illustrated by the data in Figure 2. Further tempering produces discrete precipitate particles and a decrease in strength accompanied by improved ductility. If precipitate particles are sufficiently small, of a kind which effectively pin a moving dislocation and spaced close together (perhaps 100 - 200 Å apart), substantial hardening results. This age-hardening phenomenon is a hardening mechanism of major importance in many high strength steels which exhibit secondary hardening or in which the precipitates are not carbides. The carbon concentration in maraging steels is very small and the precipitate particles which cause the hardening contain insignificant amounts of carbon. In carbon-steels it might be expected that the initial precipitation of carbides on tempering would produce an increase in strength but this strengthening effect is offset by the softening of the matrix ferrite solution due to depletion of carbon.

Another form of strengthening which is of interest, but important only over rather restricted ranges of applied strain rate and testing temperature, is due to Cottrell

drag. The moving dislocations drag a cloud of carbon atoms along with them. An illustration of the strengthening which can result from this effect is provided by the data in Figure 3. A martensitic alloy Fe-21%Ni - 0.8%C tested at a strain rate of $8.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ has a flow stress at room temperature of about 140 kpsi. On heating to a temperature above 50° C the flow stress increases, sharply by about 22 kpsi because at the higher temperature the carbon atoms are sufficiently mobile in the martensitic (ferritic) lattice to be dragged by the moving dislocations involved in the slip deformation. This phenomenon is accompanied by several unusual effects (10 - 12). The strain-rate sensitivity is negative or zero. That is, on increasing the strain-rate the flow stress decreases or remains unchanged. When the maximum stress is reached the plastic flow becomes unstable and a serrated stress-strain curve is recorded. This is preceded by an unusually large increase in the density of sessile dislocations in the ferrite.

Strengthening can often be enhanced by using thermo-mechanical treatments which activate more than one of the basic strengthening mechanisms in such a way that they interact with each other. The best known example and the one which is usually most potent is ausforming. In this process the steel is deformed, usually by rolling, while it is still in the austenitic state. The steel is then quenched to martensite. The composition of the steel must be such that there is a temperature range between the pearlite and the bainite C-curves of the time-temperature-transformation diagram in which the austenite is metastable for an indefinite time (Figure 4). It is in this temperature range that the warm working is carried out. For any selected rolling temperature the strength of the quenched and tempered product increases gradually with increasing amounts of deformation. Usually the strengthening saturates at some large deformation approaching 80% reduction (13). Comparing the strength of an ausformed steel and that of the same steel subjected to the same thermal treatment but with the rolling omitted, the increment of strength ($\Delta\sigma_f$) which can be attributed to the ausforming is sensitive to changes in the composition of the steel.

It increases with increase in the carbon concentration and appears to be related to the proportion of carbide-forming elements present in the steel. The mechanisms by which the increment in strength is achieved by ausforming have long been a subject of controversy. It appears from the work of Hoffman (14) that part of the strengthening is due to work hardening and another part to modification of the tempering process. He demonstrated that substantial strengthening by these processes can be achieved in a steel (Fe -23 Ni -0.4C) which does not contain carbide formers and with an Ms temperature below room temperature (-40° C). On ausforming $\Delta\sigma_f$ was 30 kpsi and on tempering the increment was increased by a further 50 kpsi. Tempering of the ausforming alloy was retarded but the process was not so slow as in steels containing carbide formers. An increase in $\Delta\sigma$ of 1.06 kpsi for each 1% of ausforming was observed. This observation alone suggests that work hardening due to the increased dislocation density of the martensite is a primary cause of strengthening in these steels. In one sense, the martensite inherits the worked substructure of the austenite from which it forms.

When carbide-forming elements are present the effects found to be operative in the Fe-Ni-C alloys are enhanced by the precipitation of alloy carbides during the deformation (15), by modification of the carbides formed during tempering and, in some steels (such as those containing Mo) by secondary hardening. The carbides precipitated during the deformation increase further the density of dislocations in the martensite as well as possibly contributing to the increment of strengthening due to precipitation hardening.

Other ways of increasing the work hardening increment of strength of martensitic steels have been developed. Strain tempering, the cold or warm working of tempered martensite followed by further tempering, has proved to be an excellent way of increasing the strength of some steels. If the working and second tempering are carried out at the same temperature the process is known as dynamic strain-aging (Figure 5). As with ausforming, the response of different steels to these treatments is a function of the composition of the steel. Zackay (16) has shown that for a 0.2% carbon steel greater strengths can be achieved by dynamic strain aging than by tempering after a room temperature deformation (Figure 6), but this is not the case with all steels (17). As with ausforming the deformation process introduces additional work hardening but the major strengthening effect is probably due to the modification of the tempering process.

However, unlike ausforming, strain tempering produces a very rapid increase in strength with the first small deformation and, of course, the total deformation that can be applied to a tempered steel is much smaller than that which can be applied to a hot austenite. Often a further increment of strength can be achieved by repeating the strain-tempering

process, but the effect saturates after three or four temperings. The exact nature of the modification to the tempering process produced by prior deformation is not well understood. It appears that during the second tempering many fine carbide particles (perhaps ϵ -carbide) dissolve (18). This must be a consequence of the difference in the binding energy of a carbon atom to a dislocation (>0.5 eV) and to an alloy carbide (<0.3 eV). Evidently, the redissolved carbon segregates to the dislocations freshly formed by the deformation after the first temper and immobilize them, thus increasing the resistance to further deformation. There is evidence that during the second temper of steels with carbide-forming elements, precipitation of fine carbide particles occurs on dislocations and thereby provide additional pinning. The resolution of carbides and segregation of the carbon to dislocations almost certainly occurs during dynamic strain-aging (18) and during the deformation of quenched steels in the range of temperature in which Cottrell drag is effective.

Ductility

Three fracture mechanisms may occur, singly or in combination, during the fracture of a high-strength steel; grain-boundary cracking, transgranular cleavage or ductile shear. Grain-boundary cracking is most prevalent in alloys subjected to high temperature creep deformations. The steels under discussion are not usually creep resistant, because they have a fine grain size and, consequently, they are not usually used at elevated temperatures. However, even at temperatures near room temperature high-strength steels sometimes fracture prematurely with a crack path which, at least over part of its length, is intergranular. In these cases, either due to incorrect control of the chemistry or incorrect thermo-mechanical treatment carbide particles or other segregates are present at the grain boundary in substantial quantity. This is one, but not the only, reason why carbon is carefully controlled and kept to the minimum concentration necessary to produce the required strengthening. It is most unusual to find that grain-boundary brittleness is a problem in commercial ultra-high strength steels.

In plates and sheets of infinite extent subjected to a tensile stress applied normally to a side or center notch fracture of high-strength steels occurs with a flat fracture (plane strain) or a shear fracture (plane stress) depending upon the steel, the temperature, the strain rate and the ratio of the crack length to the plate thickness. The most useful measure of the resistance of the steel to fracture is K_{1C} , the plane-strain fracture toughness (20) measured by tests in which the crack and plate geometry and the temperature are selected to ensure a flat fracture. The metallurgical features of a steel which directly affect K_{1C} are not understood quantitatively, but some important effects have been recognized. The energy required to propagate a crack is divided between the work absorbed in the deformation of the plastic zone at the tip of the crack and the energy required to create two new crack surfaces. It is usually agreed that for metals the plastic work term is so much larger than the surface energy term that the latter can be neglected. It will be suggested later that this may not always be so.

The material in the plastic zone ahead of the crack is subjected to high stresses at a high strain rate. These stresses may be sufficient to crack large carbide particles or brittle inclusions and thereby provide an easy path for the main crack. Thus, it is important in high strength steels to reduce the number and the size of such particles. Much improved toughness can be achieved by reducing the size of the carbides, as for example by spheroidizing a pearlitic steel, without a significant reduction in the volume fraction of carbide present. The major benefit of vacuum melting and casting high-strength steels probably is a direct consequence of the removal of inclusions from the crack path.

Although within the plastic zone the deformation is extremely complex, two parameters of major importance in determining fracture behavior have been identified with confidence: The yield stress of the steel at the temperature and high strain-rate existing in the zone and the work hardening index n (21,22). The lower the yield stress, the easier plastic flow will be and the more effectively the crack will be blunted. Since the steels of interest here are designed to have a high yield stress, there is little hope of using the first of these parameters to improve the ductility of high-strength steels. However, part of the explanation of the effectiveness of nickel as a toughener may lie in this area. Nickel, reduces the rate of increase of the flow stress with decreasing testing temperature and consequently, the strain-rate sensitivity is reduced also. There is evidence that iron containing nickel slips on more slip systems at low temperatures than does pure iron. For all these reasons Jolley (3) suggested that nickel blunts potential running cracks by enlarging the plastic zone and thereby increasing the plastic work term. The difficulty with this explanation is that the effect of nickel on ductility is unique amongst the common alloying elements but many of them produce alloy softening at low temperatures. Thus, this can, at best be only a

partial explanation.

The other parameter, the strain hardening index, does, however, provide a very useful guide to the improvement of ductility. The extent of uniform plastic extension which can occur is related to n . In a simple uniaxial tension test of a round-bar specimen, the specimen will maintain a uniform cross-section during plastic flow until the true strain is numerically equal to the strain hardening index. It will then neck. This plastic instability is the start of a sequence of events leading to fracture of the bar. Material inside the necked region will develop voids by fracture of brittle precipitate or impurity particles. The voids elongate and the material between them pulls out, again by unstable plastic flow. This leads to a substantial crack within the neck and fracture is usually completed by intensive shearing of the remaining material. Clearly, to delay necking a large value of n is required. The situation in the plastic zone ahead of a crack is more complex than the extension of a simple bar, but the same effects are involved and plastic instability is of fundamental importance.

One way of increasing n is by dispersing precipitate particles to produce a high concentration of fine particles. The beneficial effects of adding manganese to carbon steels can, in large part, be attributed to the effect of this element on the size and distribution of the carbide precipitates. Ausforming, strain tempering and dynamic strain aging of carbon steels containing carbide forming elements all increase the strain hardening index to a marked extent by producing a dense tangle of dislocations in which are embedded a high concentration of fine carbide particles. This effect is almost certainly the primary cause of the improvement in ductility brought about by these thermo-mechanical processes. The number of known ways in which the rate of strain hardening of a steel can be increased is small. A different approach to those which rely upon dispersion of particles and tangling of dislocations recently has been explored with promising results. Strain-induced transformation of a metastable austenite produces an extremely rapid increase in the flow stress. This has been used by designing two-phase steels containing tempered martensite or bainite and untransformed metastable austenite. In the plastic zone ahead of a crack the austenite transforms martensitically producing a high work-hardening rate and a high resistance to crack growth. TRIP steels, developed by Parker and Zackay (23,24) utilize this method of developing ductility in a high-strength steel. The idea is, however, much older than the California work. Strain-induced transformation was first successfully used commercially in Hadfield steels.

It has long been recognized that the two most effective alloying elements, from amongst those commonly added to steels, for improving toughness are manganese and nickel. This observation suggested that elements which stabilize the γ -phase improve the toughness. However, this view had to be abandoned when it was found that manganese is effective only in steels containing carbon and its effect appears to be primarily in modifying the form and distribution of carbides. Nickel, however, is a very effective toughening agent even in the absence of carbon (25). The only other elements known to have a similar effect are certain noble metals (Ir, Rh, Ru and Pt) (26). The basic cause of the unusually potent effect of nickel has been the subject of much study in recent years, but understanding of this phenomena is incomplete. Nickel, is of course, widely used to toughen ultra-high strength steels. Leslie et al (25), after a detailed experimental study, concluded that, contrary to the views of Jolley (3) quoted earlier, the improvement in toughness on adding nickel cannot be attributed directly to a reduction in the temperature and strain-rate dependence of the yield stress but that the enhancement of cross-slip at high strain-rates and low temperature is important. They propose that the effect of nickel relative to other possible alloy element additions is a direct result of increased cohesion of α -iron crystals in nickel steel.

The deduced that the cohesive energy is highest in nickel steels by consideration of the Engel-Brewer correlation (27) which assumes that the cohesive energy increases with the number s , p and d electrons. This view of the improvement of ductility on adding nickel appears to refocus attention on the surface energy term. Previously it was assumed by almost all investigators that this term is negligible compared with the energy absorbed in the plastic zone.

Some Specific Steels

1. Ausformed Low-Carbon Alloy Steels

Some of the most impressive combinations of strength and ductility developed in the early investigations of ausforming were obtained using H-11 tool steel (0.35C, 5.0Cr, 1.5 Mo, 0.4V) (13) and the results are often used as a basis for comparison of the properties developed in newer steels. Perhaps the most interesting series of steels containing carbon and carbide-forming alloying elements is that developed by Republic Steel Corporation and designated HP-9-4-25 (9.0 Ni, 4.0Co, 0.25C) and HP-9-4-45 (9.0 Ni, 4.0 Co, 0.45C). Yield strength between 220 and 360 kpsi can be developed in the

higher carbon alloy, the lower end of the range by conventional heat treatment and the highest strength by ausforming and strain tempering. The strength increases with increased deformation during ausforming but the effect saturates at about 50% deformation. At all strength levels within the range 220 - 360 kpsi, the ductility is better than $K_{1C} = 40 \times 10^{-3}$ psi in $^{1/2}$. Recently most attention has been directed toward the lower-carbon (0.25C) alloy because of its better ductility. This can be treated thermo-mechanically to give strength over about the same range as that developed by the alloy with greater concentration of carbon. At any strength level within the range the toughness is greater by about $\Delta K_{1C} = 40 \times 10^{-3}$ psi in $^{1/2}$. In this steel also, the increase in strength on ausforming saturates at about 50% deformation.

In the HP-9-4 steels the acceptable ductility is achieved by the addition of nickel (9.0%) to the steel. The role of the cobalt (4.0%) is not completely understood. There is no convincing evidence that cobalt affects the ductility directly. Its principle function, as in the maraging steels, may be to reduce the solubility of some of the precipitates, in this case carbides. The benefits of secondary hardening may be obtained by adding a total of 2 to 4% chromium plus molybdenum. Such steels respond effectively to ausforming and strain tempering. When compared at the same strength level, strain-tempered specimens are a little tougher than those ausformed. In general, the total effect of ausforming followed by strain aging is somewhat less than the sum of the effects produced when each of the treatments is applied alone (17).

It was noted by Kalish et al (17) that when conventionally quenched and tempered and strain-tempered specimens were compared at the same strength level, those specimens which were compared at the same strength level, those specimens which had been partly or wholly bainitic before the tempering processes were tougher than those which had been martensitic. The importance of bainite has been emphasized by Zackay (16,28) and Kula (29). If, instead of confining the ausforming deformation to a temperature range in which the steel is austenitic, the deformation is continued into the temperature range in which lower-bainite is formed excellent combinations of strength and ductility are obtained after tempering. Dynamical strain-aging appears to be particularly effective when applied to mixtures of martensite and bainite. For these and other similar thermomechanical treatments the effects of individual processes are approximately additive.

2. Matrix Steels

Matrix steels (30,34) are only a small range of alloys developed and made by Vanadium-Alloy Steel Company. They are of interest because the underlying idea is quite different from any idea on which all the other high-strength steels have been developed. Matrix steels were derived from tool steels such as HSS M-2 (0.8C, 6.0W, 5.0 Mo, 4.0 Cr, 2.0V). Such steels contain a large volume fraction of massive alloy carbides. By electrolytic extraction, the composition of the carbides was determined and, knowing the composition of the total alloy, the composition of the matrix in which the carbides were embedded was deduced. It was argued that a steel with the composition of the matrix would have the high strength characteristic of tool steels without the brittleness which results from the presence of the carbides. This proved to be so. The composition of the matrix varies with the austenitizing temperature because at higher temperatures more carbide particles dissolve. Thus, the composition selected for the Matrix steel had to be optimized. The best-known steel of this kind is Matrix M-A which contains 0.5C, 2.0W, 2.75Mo, 4.5Cr, 1.0V. It might be thought that this and related steels, derive their strength in large measure from carbon in solution in α -iron but this cannot be correct. Judging by the response of these steels to thermal and thermomechanical treatments it appears to be almost certain that precipitation hardening from fine dispersions of carbides, probably in the austenite as well as in the ferrite, is a significant strengthening mechanism.

A 0.2% yield strength of 290 kpsi and a tensile strength of 360 kpsi can be developed in Matrix M-A steel by conventional heat treatment. This high strength is accompanied by a degree of toughness which is less than that considered desirable for most structural applications but which is adequate for demanding tool and die applications. At the strength levels mentioned earlier, Matrix M-A has a reduction area of 20%, an elongation of 6% and a room-temperature Charpy V-notch impact value of 9 ft-lbs. The enormous improvement brought about by removing the massive carbides is illustrated by the fact that whereas an M-2 HSS steel specimen will break in an unnotched Charpy test with the absorption of about 50 ft-lbs of energy the comparable Matrix steel M-A specimen will absorb more than 260 ft-lbs and stop the beam in doing so. Matrix steels, as H-11 and other die steels, respond well to thermomechanical treatments. By ausforming Matrix M-A the 0.2% yield strength can be increased to 425 kpsi, the tensile strength to 460 kpsi, with a slight improvement in the ductility. Another important property is that they retain an appreciable proportion of the tensile

strength at elevated temperatures. When tested at 1000 F, the tensile strength of conventionally heat treated M-A is 260 kpsi and of ausformed M-A is 300 kpsi.

3. TRIP Steels

Alloys which rely upon transformation induced plasticity to ensure toughness have been the subject of intensive development in recent years (23,32,33). The excellent combinations of properties that can be obtained by exploiting this phenomenon are demonstrated by the results obtained by Zackay et al (34) using a series of steels based upon 8.9 Cr, 8.0 Ni, 4.0 Mo, 2.0 Mn, 2.0 Si and either 0.25 or 0.31 C. These were solution treated at 2050 F, reduced 10 to 80% at 840° F and then cooled to -320° F. Some specimens were subsequently strain-tempered (strained 15% at room temperature and tempered by 750 F). These processing treatments produced yield strengths between 200 and 300 kpsi and even at the high yield strengths elongations (on a 2 inch gauge length) were between 25 and 40%. Some of the combinations of strength and ductility which were recorded in this investigation are shown on Figure 7. Stainless steels with transformation induced plasticity have also been developed. Typical of these is a steel containing 12 Cr, 8 Ni, 1.2 Mo, 0.25 C which, after suitable processing, develops a yield strength of 200 kpsi, a tensile strength of 250 kpsi and an elongation of 33%.

4. Maraging Steels

In contrast with all the other high strength steels, maraging steels utilize the toughening effect of adding nickel and of removing carbon. The major hardening is produced by precipitation of alloy phases, not carbides, in an iron-nickel massive-martensite matrix. Modern maraging alloys were derived from those developed at The International Nickel Company by G.G. Bieber in the 1950's. The early alloys contained 25% or 20% nickel and combinations of titanium, aluminum, and niobium to produce the precipitates. Modern alloys all use the very effective hardening which can be obtained in alloys containing cobalt and molybdenum. This effect was discovered by Decker, Eash and Goldman (35) in 1960. The most widely used grades are those shown in Table 1.

Table 1

Nominal Chemical Compositions (w/o balance Fe) of
Maraging Steels

	<u>Grade</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Mo</u>	<u>Al</u>	<u>Ti</u>
A	18 Ni (200)	18	8	3.2	0.1	0.2
B	18 Ni (250)	18	8	5.0	0.1	0.4
C	18 Ni (300)	18	9	5.0	0.1	0.6

These alloys are austenitized at about 1500 F (815 C), cooled to room temperature to form massive martensite, and age-hardened at 900 F (485 C). Such a maraging treatment will produce strength of about 200 kpsi in alloy A, 250 kpsi in alloy B and 300 kpsi in alloy C. For special purposes more complex heat treatment sequences are used. There are a number of features of the heat treatment and fabrication of maraging steels which give them important advantages over carbon-alloy-steels heat treated to the same strength levels. In Fe-18Ni alloys the transformation to martensite is complete at room temperature even after very slow cooling from the austenitizing temperature. There is no need to quench to retain alloying elements in solution or to prevent transformation involving diffusion. Consequently, components in maraging steels can be hardened throughout any thickness. Hardenability is not a problem. In the martensitic condition, before aging, the alloys are sufficiently soft so that they can be machined by conventional methods. On aging the dimensional changes are negligibly small and it is usual to machine finished dimensions before the final age-hardening treatment. No parent austenite phase is retained on transforming to martensite and, no dimensional changes due to transformation of retained austenite occur during fabrication or in service. Care must be taken during the age-hardening treatment to ensure that no localized reversion of the martensite to austenite occurs due to treatment at too high a temperature or for too prolonged a period.

The role of the various alloying elements and the nature of the precipitates have been the subject of much controversy. The present understanding of these matters is summarized in an excellent review by Floreen (36). In most steels part of the titanium ties up any residual carbon and the remainder is a hardener. In the older 20 Ni and 25 Ni steels the principal hardening was by titanium probably in the form of η -Ni₃Ti. In the modern alloys (A, B and C, Table 1) titanium is a supplemental

hardner. The precipitate containing the titanium has not been identified with certainty. Molybdenum in these alloys is precipitated, after the standard aging treatment, as Ni_3Mo . After longer aging, or after aging at higher temperatures, this precipitate is replaced by Fe_2Mo or by a σ -phase. The mechanism responsible for the particularly effective hardening obtained when cobalt and molybdenum are added together is also unclear. No cobalt is found in the precipitates containing molybdenum. It is possible that B-2 type long-range ordering can account for part of the hardening, but the most probable explanation is that the cobalt reduces the solubility of molybdenum and modifies the volume fraction and the dispersion of the Mo-bearing precipitates.

5. Summary

The yield strength and the ratio of the plane-stress fracture toughness to yield strength (Kc/σ_y) for quenched and tempered alloy steels, HP-9-4 steels and for maraging steels are shown in Figure 8, which is taken from the work of Zackay (16). The excellent properties which can be obtained by using thermomechanical treatments which involve deformation of mixtures of austenite and bainite are also shown. It is usually assumed that for critical structural applications a material should have a Kc/σ_y ratio equal to or greater than 1. On this basis it appears that the highest stress level at which existing materials can be safely used is about 250 kpsi. Zackay (16) estimates that by exploiting the potential of deformed martensite bainite mixtures and of dynamical strain aging practical strength levels as high as 320 kpsi will be achieved in the near future.

Of course, applications of ultra-high strength steels are not always determined by strength and ductility alone. In many applications the resistance to high or low-cycle fatigue is of some importance. In general alloy steels, including the HP-9-4 steels, have a fatigue endurance limit approaching one half of the yield stress and the limit increases as the yield is increased. Thus, the fatigue behavior is usually satisfactory. All the steels lose their strength at temperatures at which over-aging takes place rapidly and none of them offer any attraction as creep resistant materials. Consequently, application of ultra-high strength steels is confined to a very modest temperature range above room temperature (up to say 750 F). However, those alloys containing substantial concentrations of nickel do retain their ductility at very low temperatures. Thus, HP-9-4 and maraging alloys are used successfully in cryogenic applications.

The most difficult aspect of the future development and application of ultra-high strength steels to assess at the present time is their use in conditions in which stress-corrosion and related effects are important. It has been claimed many times that the stress-corrosion resistance of the thermomechanically treated alloy steels and the maraging steels is superior to that of lower strength steels. Certainly the results of many of the conventional tests indicate that this is so. Unfortunately, there appears to be considerable difficulty in developing a test for resistance to stress corrosion which exactly reflects the behavior of the material in a real situation. When such fractures do occur in practice they are often catastrophic because of the rapid release of the large amount of stored elastic energy in highly stressed structures. There is little doubt that the stress-corrosion behavior of ultra-high strength steels will continue to receive the concentrated and urgent study it is receiving in many laboratories at the present time.

Acknowledgements

I am very grateful to Dr. Morris Cohen of M.I.T., Drs. R.F. Decker and S. Floreen of The International Nickel Co., Drs. V.F. Zackay and E.R. Parker of the University of California (Berkeley) and Dr. A. Kulin of Manlabs, Inc., for their help with the collection of data and their advice about its importance.

1. P.G. Winchell and M. Cohen, Trans. A.S.M., 55, 347, 1962 and in Electron Microscopy and the strength of Crystals, ed. S. Thomas and J. Washburn, Interscience, N.Y., 955, 1963.
2. W.S. Owen, Proceedings of the Second International Conference on the Strength of Metals and Alloys, 3, 795, 1970.
3. W. Jolley, Trans. Met. Soc. A.I.M.E., 242, 306, 1968.
4. W.B. Morrison, Trans. A.S.M., 59, 824, 1966.
5. R.A. Grange, Trans. A.S.M., 59, 26, 1966.
6. J. Nilles, Ph.D. Thesis, Cornell University, 1969. Reported by W.S. Owen in reference 2.
7. R. Marder and G. Krauss, Proceedings of the Second International Conference on the Strength of Metals and Alloys 3, 822, 1970.
8. W.S. Owen, E.R. Wilson and T. Bell in High Strength Materials ed. V. Zackay, Wiley
9. J.D. Embury, A.S. Keh, R.N. Fisher, Trans. A.I.M.E., 236, 1252 1966.
10. W.S. Owen and M.J. Roberts Japanese Inst. of Metals, 9, 911, 1968.
11. M.J. Roberts and W.S. Owen, Met. Trans. 1970
12. W.S. Owen, Proceedings of the Conference on Science and Technology of Steel, Tokyo, 1970.
13. V.F. Zackay, The Relation Between the Structure and the Mechanical Properties of Metals, H.M.S.O. London, 1963, 455.
14. D.W. Hoffman, Ph.D. Thesis, M.I.T., 1967.
15. G. Thomas, D. Schmatz and W. Gerberich, High Strength Materials, ed. V.F. Zackay, Wiley, N.Y., 1964, 251.
16. V.F. Zackay, Journal of the Iron and Steel Institute, 207 p. 894, 1969.
17. D. Kalish, S.A. Kulin and M. Cohen, Metals Engr. Quarterly, 7 No. 4, 54, 1967.
18. D. Kalish and M. Cohen, ASM Transactions Quarterly, 62, 353, 1969.
19. W.S. Owen and M.J. Roberts in Dislocation Dynamics, McGraw-Hill, N.Y., 357, 1968.
20. Fracture Toughness Testing and its Applications, ASTM STP 381, American Society for Testing Materials.
21. G.T. Hahn and A.R. Rosenfield, Mechanics and Metallurgy of Brittle Crack Extension, American Society of Civil Engineering Mechanics Division Specialty Conference, Washington, D.C., 1966.
22. G.T. Hahn and A.R. Rosenfield, Source of Fracture Toughness: The Relation Between K_{1C} and the Ordinary Tensile Properties of Metals, ASTM - STP, 432, pp. 5-32, 1968.
23. E.R. Parker and V.F. Zackay, Scientific American, 219 (5), 36, 1968.
24. V.F. Zackay, E.R. Parker, D. Far and R. Busch, ASM, Trans. Quarterly, 60, 252, 1969.
25. W.C. Leslie, R.J. Sobers, S.G. Babcock and S.J. Green, ASM Trans Quart., 62, 690, 1969.
26. S. Floreen and H.W. Hayden, TMS-AIME, 239, 1405, 1967.
27. See, for example, L. Brewer, Science, 161, 115, 1968.
28. V.F. Zackay, W.W. Gerberich, R. Busch and E.R. Parker, International J. Fracture Mechanics, 24, 638, 1966.
29. E.B. Kula, Strengthening Mechanisms, Syracuse University Press, 83, 1966.
30. G.A. Roberts and J.C. Hamaker, J. Alloy Steels, U.S. Patent No. 3, 117, 863, Jan. 1964.
31. J.C. Hamaker and D.H. Yates, ASM Metals Engineering Quarterly, May, 1965.
32. W.W. Gerberich, Int. Automotive Engineering Congress, Detroit, 1969. Society of Automotive Engineers, No. 690262.
33. W.W. Gerberich, P.L. Hemmings, V.F. Zackay, E.R. Parker, Fracture, 1969, Proc. of Second Int. Conference on Fracture, Brighton, 1969.
34. V.F. Zackay, E.R. Parker, D. Fahr and R. Busch, Trans., ASM Quarterly, 60, 252, 1967.
35. R.F. Decker, J.T. Eash and A.J. Goldman, Trans. Quarterly, ASM 55, 58, 1962.
36. S. Floreen, Metallurgical Review, 13, 115, 1968.

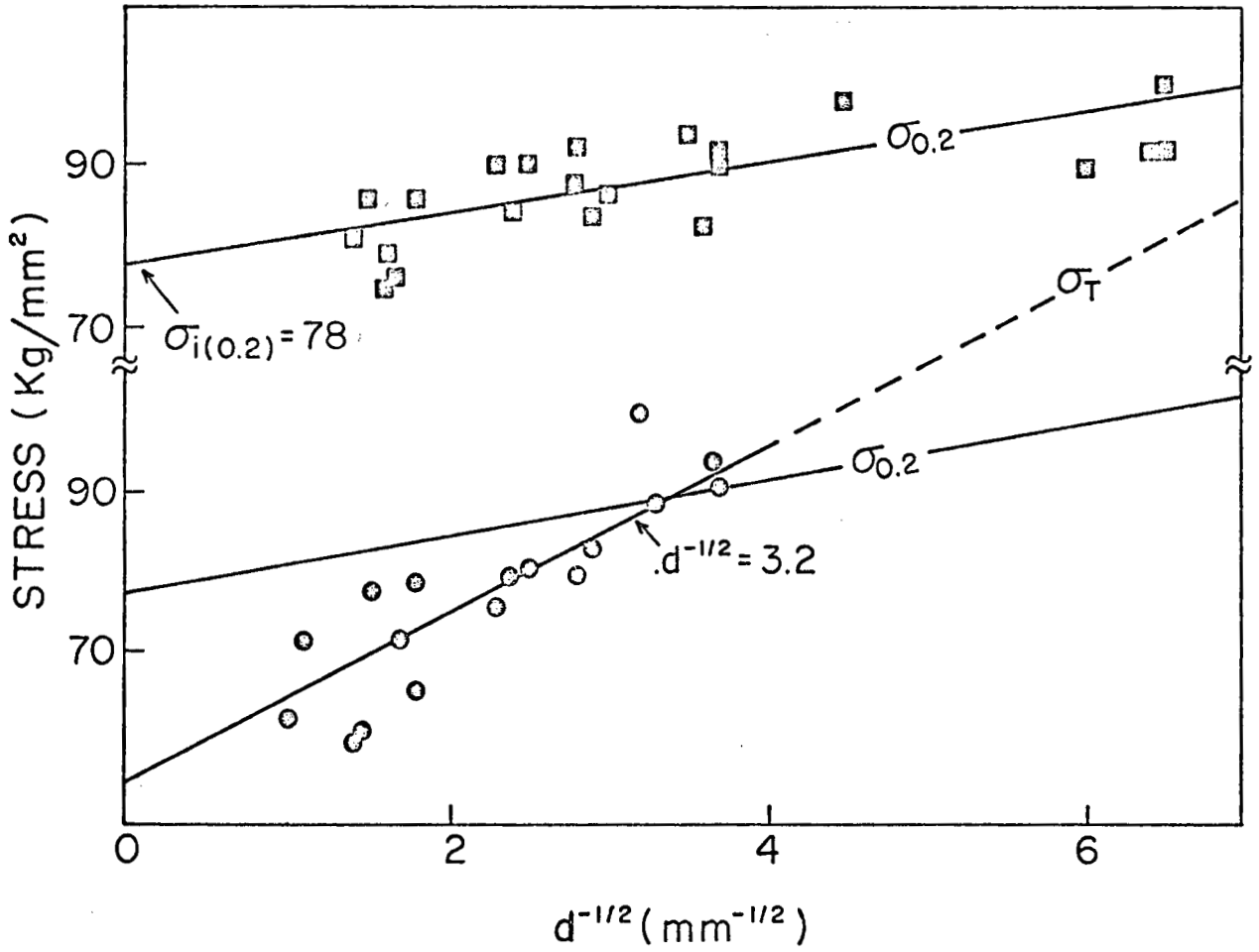


Fig.1 The variation of the stress to produce the first twin (σ_T) or 0.2% plastic strain ($\sigma_{0.2}$) with the size of the blocks ($d^{-1/2}$) in massive martensite tested at 78°K. (from Nilles (5))

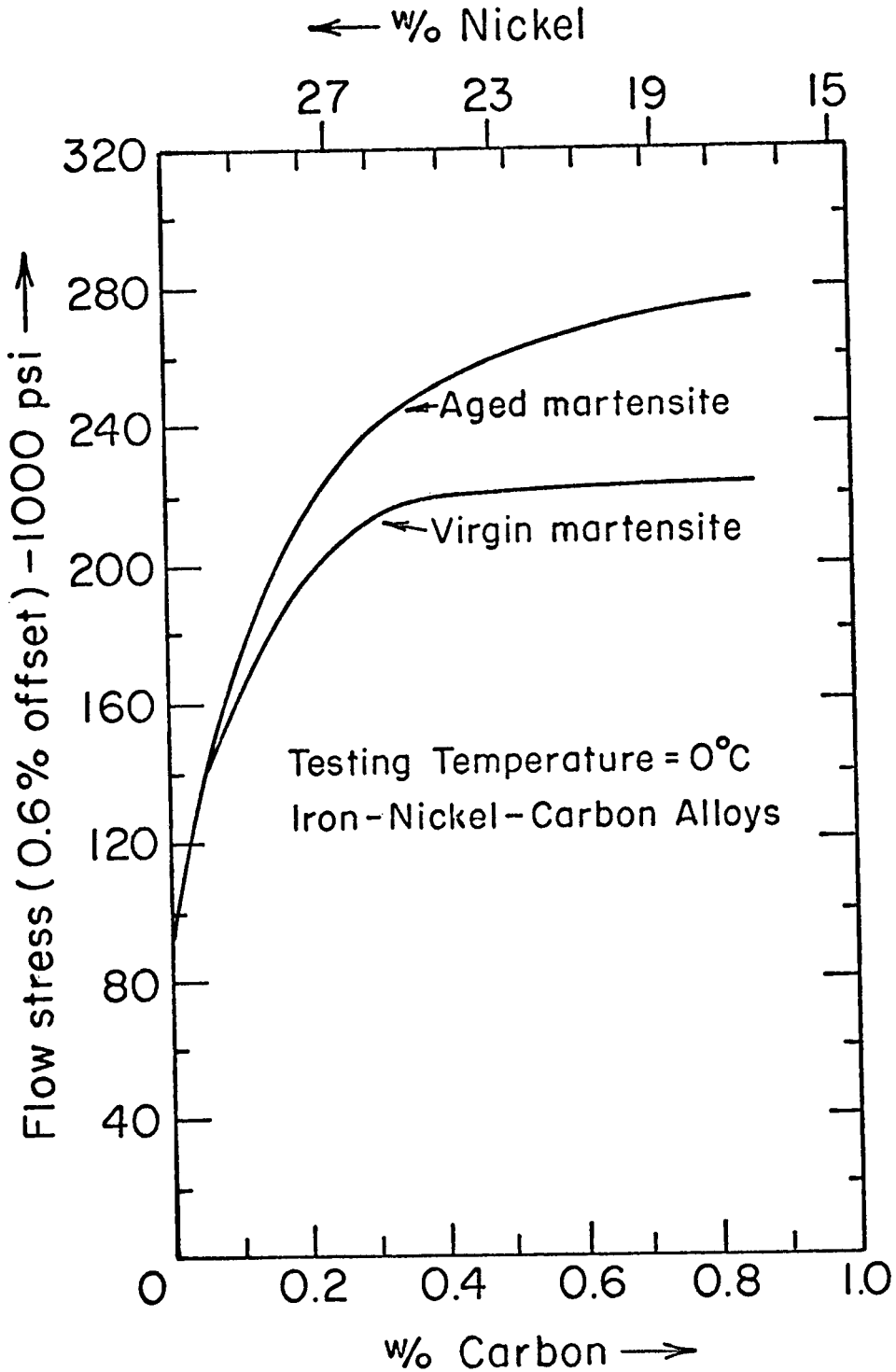


Fig.2 Flow stress of 100% martensite at 0°C versus carbon content. Lower curve is for untempered martensite and the upper for martensite aged 3 hours at 0°C. (from Winchell and Cohen (1))

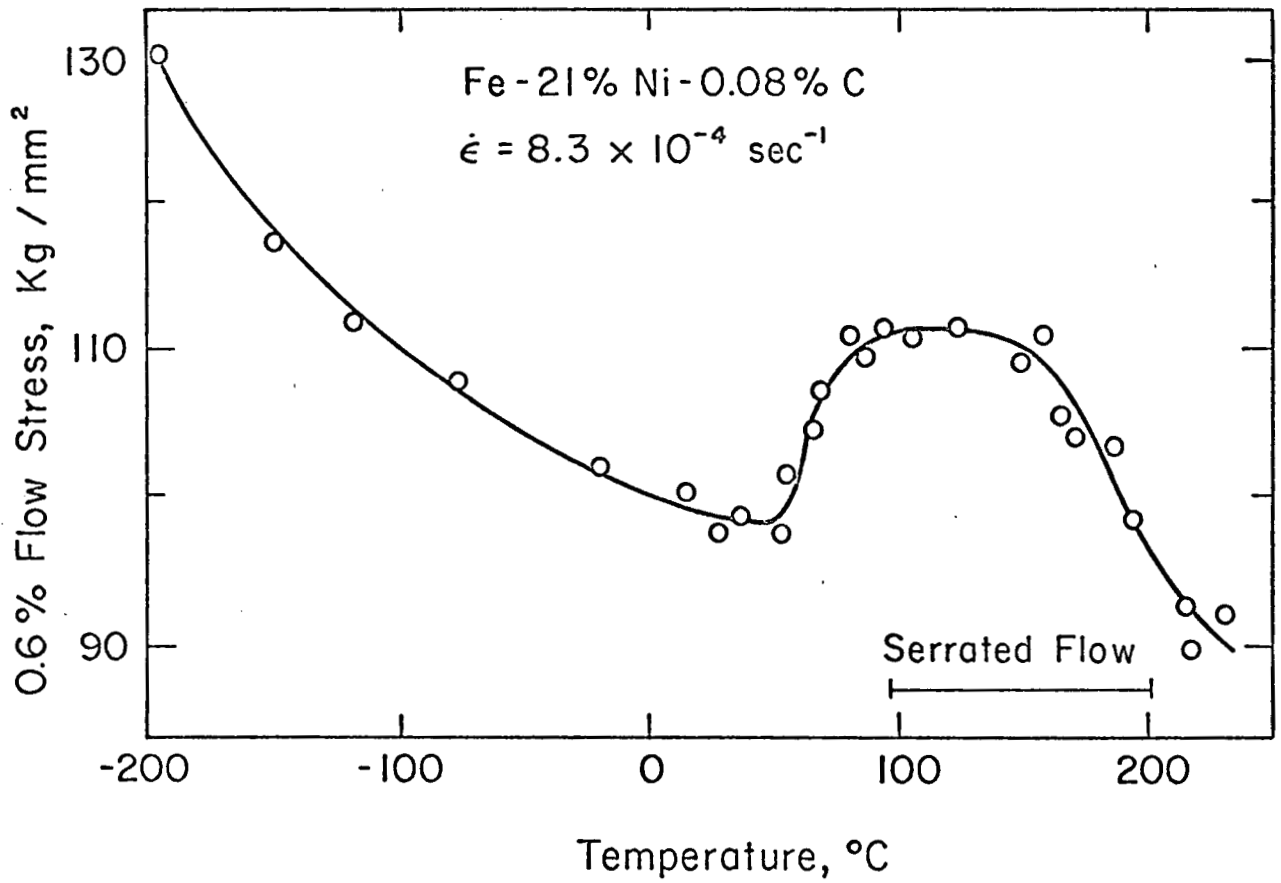


Fig.3 Variation of the 0.6% flow stress of martensitic Fe-Ni-C alloy with testing temperature. Strain rate $8.3 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

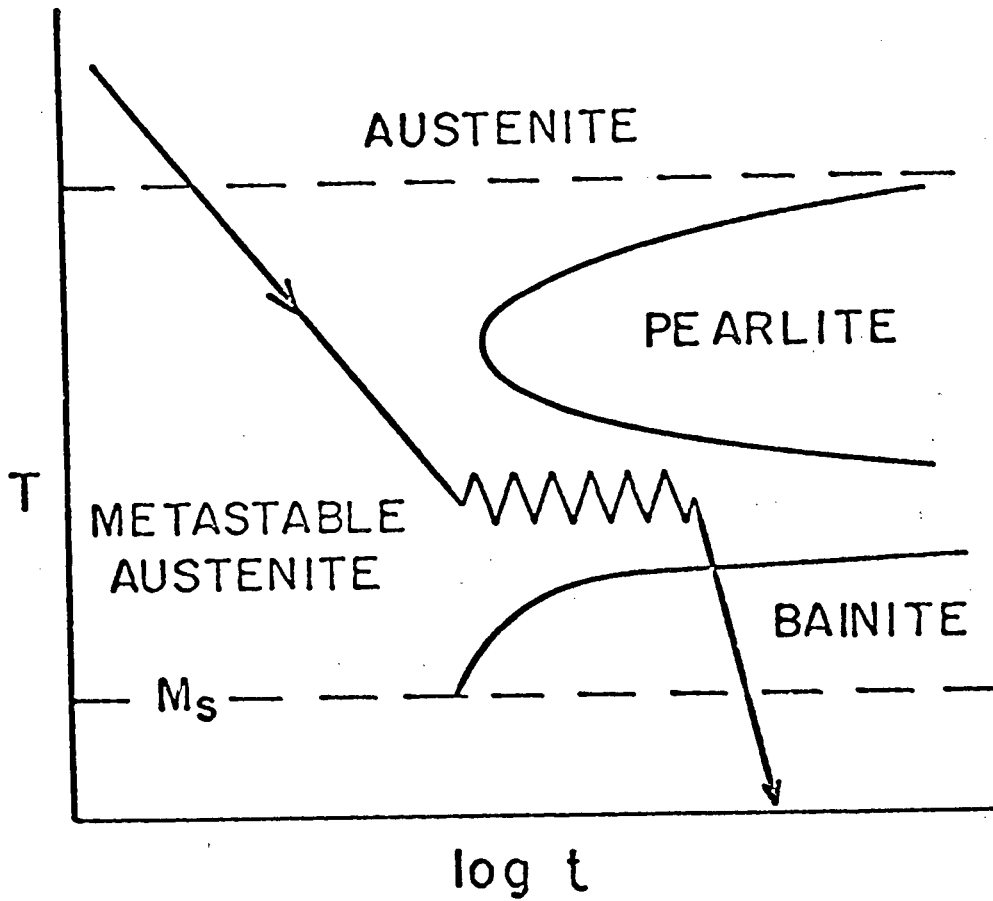


Fig.4 A schematic time-temperature-transformation diagram illustrating the ausforming process. The time and temperature of rolling is indicated by the serrated line

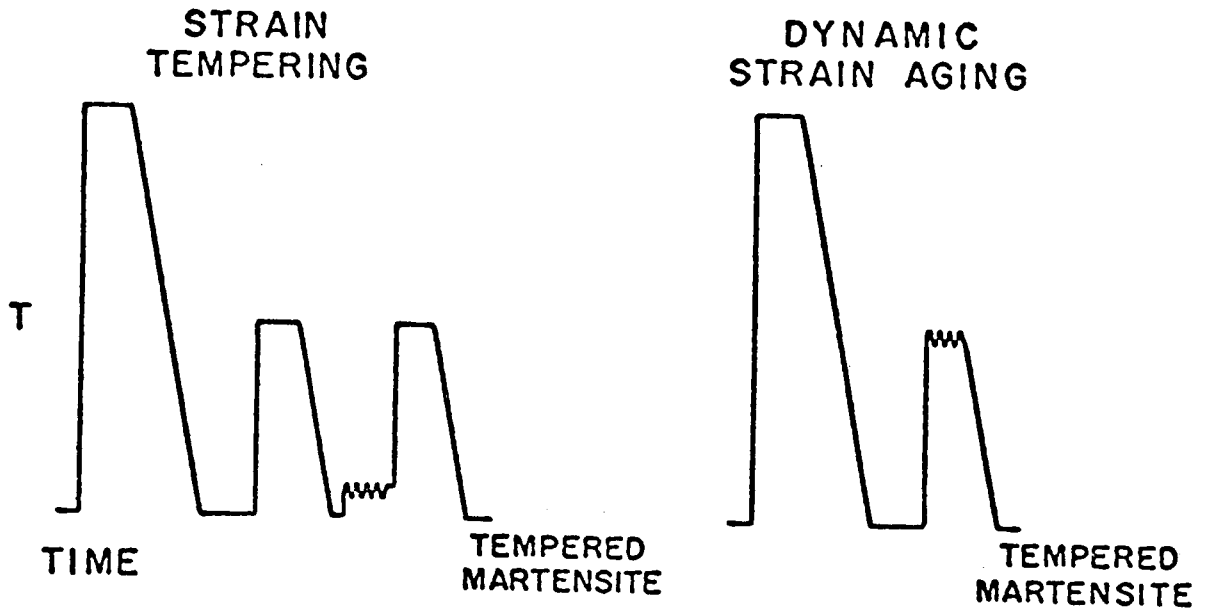


Fig.5 Schematic time-temperature-deformation diagrams for strain tempering and dynamic strain aging.
(after Zackay, reference 16)

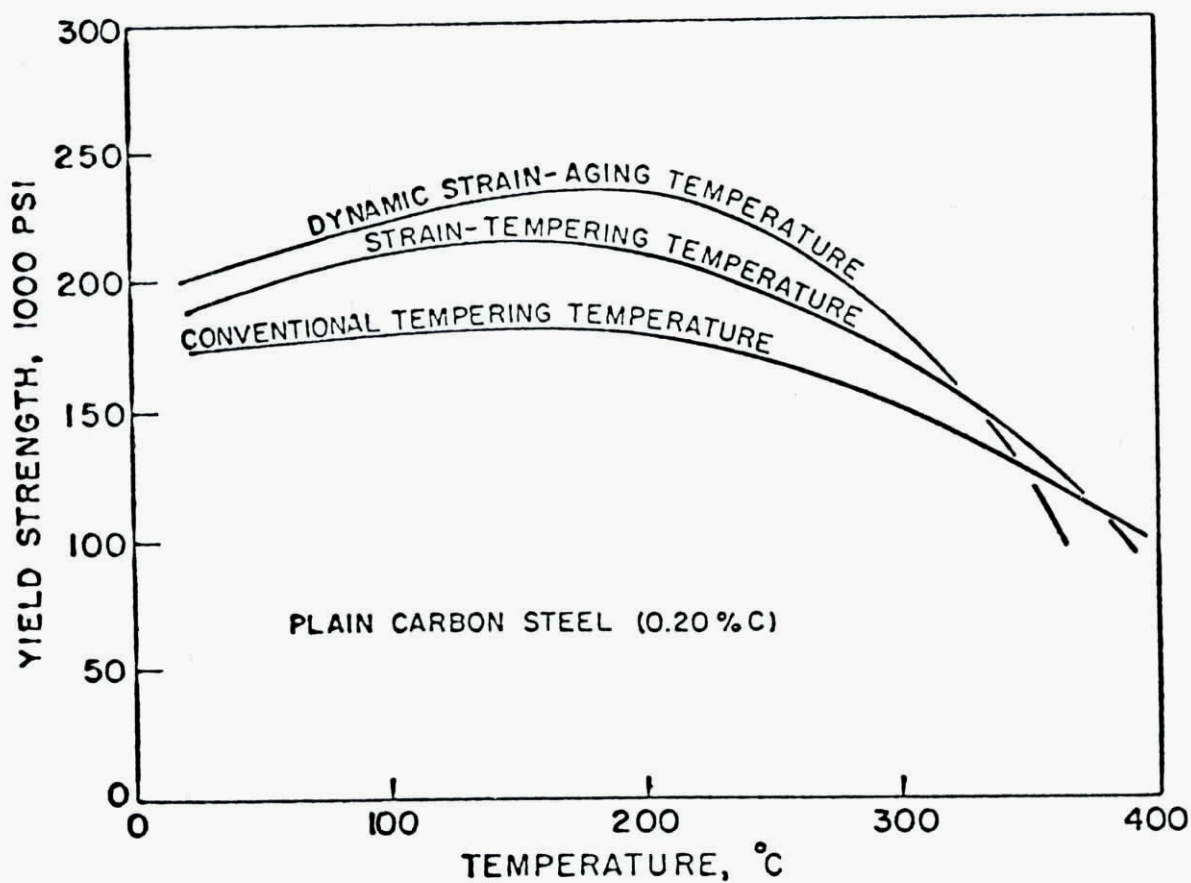


Fig.6 The variation of strength with processing temperature of a plain carbon (0.2%) steel (a) quenched and tempered, (b) strain tempered and (c) subjected to dynamic strain aging. Specimens (b) and (c) were deformed 2 percent

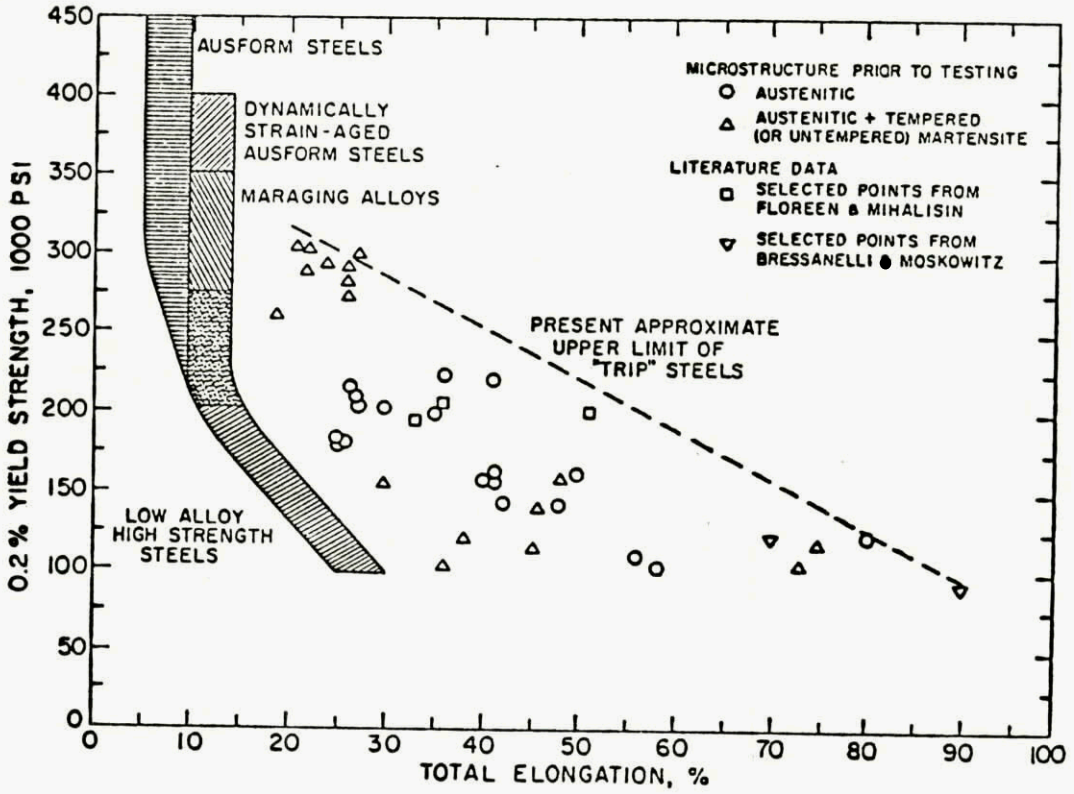


Fig.7 The ranges of the 0.2% yield strength and total elongation at failure (room temperature tensile tests) that are characteristic of various classes of high-strength steels. The shaded areas represent scatter of data.
 (from V.F.Zackay et al, reference 32)

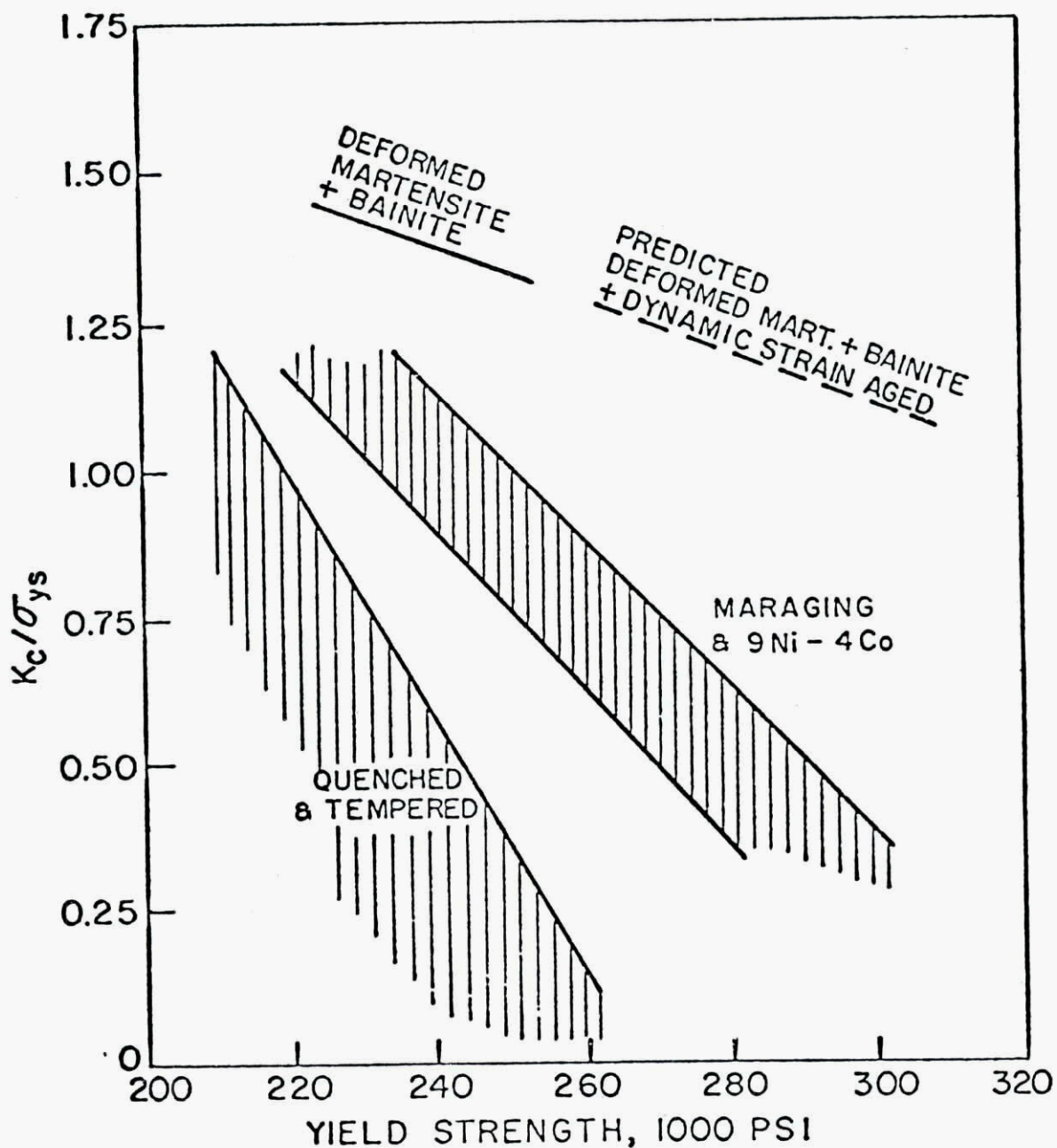


Fig.8 The variation of K_c/σ_{ys} with for various ultra-high strength steels. The dashed line shows predicted values. (from Zackay, reference 16)

NATURE, STATUS, AND SELECTION OF CERAMIC MATERIALS

Joseph A. Pask

Department of Materials Science and Engineering,
 College of Engineering, and
 Inorganic Materials Research Division,
 Lawrence Radiation Laboratory, University of California,
 Berkeley, California 94720

SUMMARY

Ceramic materials are identified as having ionic-covalent bonding, being composed of compounds, and being either crystalline or glassy. The oxides are of particular interest because of their chemical stability up to high temperatures. Limited or no ductility, i.e. brittle behavior, make them sensitive to flaws either intrinsic or extrinsic, thus requiring a uniform distribution of uniform flaws to achieve reliability. Intrinsic flaws can be correlated with character features. Extrinsic flaws in themselves are character features. Both of these features can be correlated with mechanical properties and behavior. A number of applications of ceramic materials based on their unique properties of chemical resistance, high strength/density ratios, high modulus of elasticity/density ratios, hardness, optical transparency, and electrical resistance are reviewed.

Ceramic, frequently referred to as non-metallic inorganic, materials are of general interest to the engineer because of their potentially greater high temperature stability—both chemically and mechanically, high strength/density ratios, high modulus of elasticity/density ratios, hardness, optical transparency, and unique electrical properties. The principal difficulties in the use of ceramic materials, on the other hand, are normally associated (a) with their brittleness characteristic which is responsible for the lack of toughness in terms of limited resistance to impact and thermal shock, (b) with lack of reliability represented by a large scatter of values for a given property, (c) with fabrication problems in terms of shaping and sizing, and (d) with joining difficulties. Nevertheless, the unique properties are so attractive and desirable, and the progress in their development has been so great since World War II, that the potential for industrial ceramics appears very bright.

Basic questions arise as to the cause of brittleness and lack of reliability, and as to whether there are character features that can be modified to improve this situation. A great deal of research activity within the areas of materials science and ceramic processing science is thus directed toward the understanding of these problems. Concurrently, there is considerable activity among the design engineers in developing techniques for the use of brittle materials, particularly in areas where the performance requirements can only be fulfilled by the unique properties of ceramic materials.

Nature of Ceramic Materials

A certain amount of orientation as to the nature of ceramic materials may be useful. The term ceramics was first applied to clay-based products which included pottery, dinnerware, sanitaryware, porcelain, wall tile, fireclay refractories, and structural clay products. In the United States, glass and porcelain enamels were also included. Since silica is a common ingredient in these products, these industries were frequently referred to as the silicate industries. The latter classification, however, is no longer used synonymously with ceramics as a whole because of the development of non-silicate products such as magnesia and alumina refractories, and the so-called industrial ceramics which include oxides in general, carbides, borides and nitrides. The basic unifying characteristic of all these products is that they are non-metallic and inorganic in nature. All non-metallic inorganic processed materials, thus, come under the heading of ceramic materials, and the indicated changes in the nature of the products with time are a reflection of the progress of ceramic science and ceramic technology.

A further orientation as to the nature of ceramics (non-metallic inorganic materials) in relation to metals (metallic materials) and polymers (organic materials) is illustrated in Fig. 1. In general, the principal and most differentiating feature, since it is fundamental, between the materials is the type of chemical bonding or electronic structure: ceramics are primarily ionic-covalent with a complete range of relative amounts, polymers are covalent, and metals are metallic by definition. Ceramics and polymers are thus primarily composed of compounds that are either crystalline or amorphous/glassy depending on the amount and nature of covalent bonding. Polymers are thus essentially always amorphous and metals, crystalline. Ceramics can be crystalline or glassy.

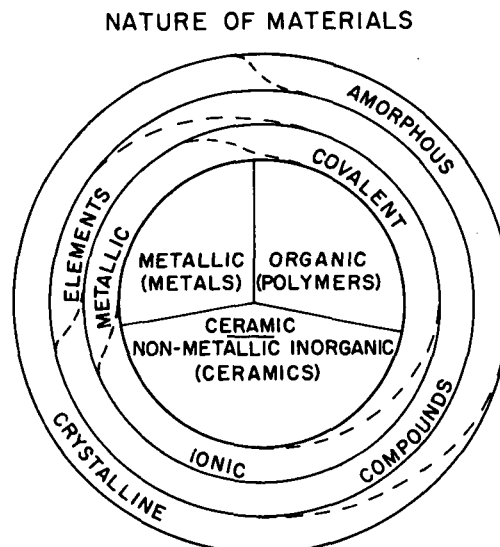


Figure 1

Materials are also classified or discussed on the basis of properties: mechanical, optical, and electrical-magnetic. Since all properties are dependent on the atomic and electronic structures of the materials, it is logical that materials could be classified in this way at least in a general way. Thus, ceramic materials have differentiating characteristics of high electrical resistivity, high dielectric strength at high voltages, chemical inertness, optical transparency, hardness and poor ductility.

From the viewpoint of engineering materials, mechanical properties are always of prime interest. This is the case with respect to the oxide types of ceramic materials despite their brittleness because of their high strength/density and modulus of elasticity/density ratios, hardness, and because of their oxidation resistance at elevated temperatures. In this discussion, then, primary attention will be directed to the problems and approaches associated with the understanding and development of desired mechanical properties and behavior characteristics for ceramic oxide materials.

Nature of Brittleness

The principal difficulties in the engineering or mechanical use of ceramic materials are normally associated with their brittleness characteristic. It thus becomes desirable to explore this phenomenon as to its nature and the difficulties generated by its existence.

One way to define "brittle" is to say that it means "nonductile." The extreme case of a brittle material then is one that is completely elastic, or shows complete absence of plastic strain, on loading and fracture. Its stress-strain diagram consists of a straight line to failure; all the energy absorbed is recovered upon removal of the load, if failure has not occurred. No permanent set of the material is possible; there is then no change in shape on fracture.

On the basis of this description, brittleness in itself is not bad. Theoretically, the ultimate tensile stress should coincide with the value required to pull the atoms apart. Such extremely high values, however, are not attained in load tests. The reason is that on loading, the presence of flaws or irregularities in a brittle material, i.e. in the absence of plastic deformation, permits high stress concentrations to develop at these sites without any alleviation. Tensile stresses under these conditions result in the nucleation and propagation of a crack, or just propagation if the flaw is already a crack, in a catastrophic manner when the stress exceeds the critical value according to the Griffith relationship.

This behavior in itself also is not bad. If the "flaws" were reliably uniform in size, shape and distribution, the stress at fracture would be constant and the designer could use this value as a limit with confidence. The difficulty is that the flaws are not uniform within a specimen and from specimen to specimen. This leads to scatter of data, and consequently, lack of reliability.

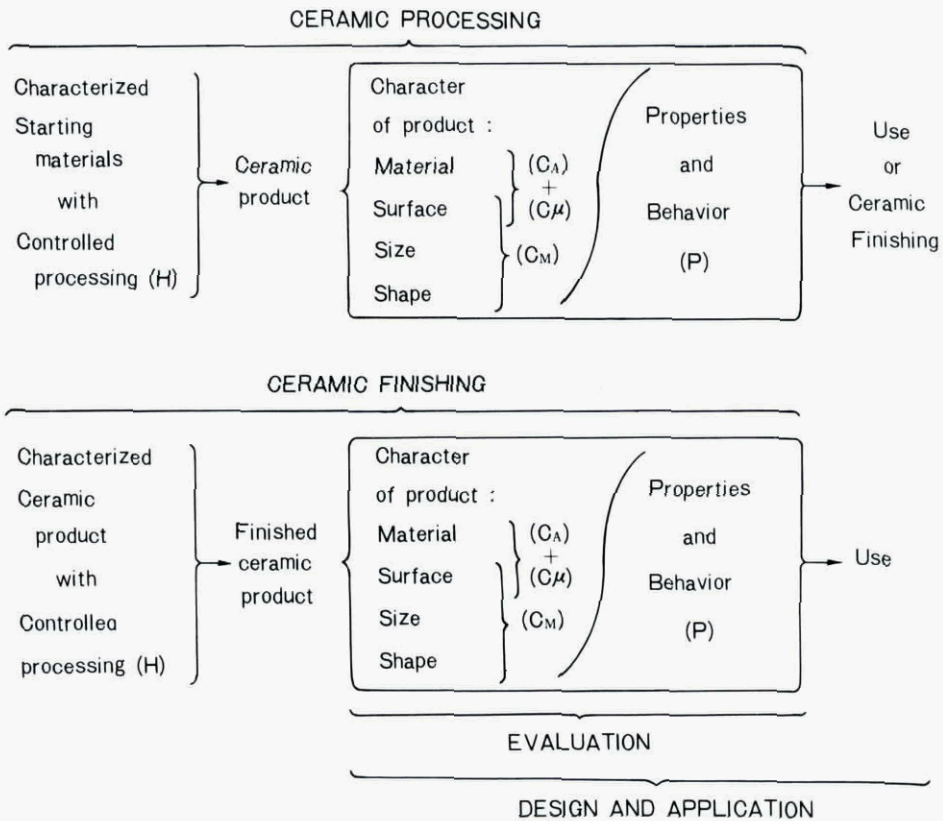
Presence of ductility in metals assists in the dissipation of energy at points of stress concentration by localized plastic deformation. Even though some ceramic materials, like MgO, exhibit some dislocation motion they are handicapped since the necessary five independent slip systems for general ductile deformation are not readily available because of a large difference in the yield stresses for different slip systems, particularly at normal temperatures. Also, additional difficulties arise because of intersection problems of slip planes. Such interactions of slip systems in many cases are bad in that they lead to the nucleation of cracks with subsequent propagation leading to fracture.

A simple conclusion can then be drawn that, in general, the best situations would exist when either good ductility or no ductility was present. Research studies toward the improvement of strength are concerned with the correlation of character features or parameters with mechanical behavior. They should, however, be more than just a statistical cataloging; the reasons or mechanisms should also be understood so that logical procedures could be followed toward the improvement of properties. The objectives, either knowingly or unknowingly, in the case of realizing high strength would be to control character parameters that play a role in the nucleation of a crack and, in the case of realizing ductility, that permit the buildup of sufficient stress to realize plastic flow without the nucleation of a crack. Characterization of materials is thus imperative.

Characterization

The systems approach as indicated in Fig. 2 indicates the logical sequence of processing the starting material to form a material with a given character which determines its properties which, in turn, determine the material's use and application. A fundamental treatment involves the coupling of adjacent factors, e.g. properties from an ideal viewpoint should not be correlated with processing parameters but with the character of the material. Likewise, processing should be correlated with the character of the produced material and not with its property directly. The character of the material is then the heart of the systems approach, and also of materials science and ceramic processing science.

The complete characterization of a material involves a description of the atomic and micro characteristics of the bulk and of the surface, and of the macro characteristics of size and shape ($C_T = C_A + C_U + C_M$). Ideally, it should be possible to quantitatively correlate or evaluate the critical features of character with a specific property or behavior (P). In current practice, however, these capabilities are inadequate and incomplete. Consequently, properties have been used as an additional means of characterization. It has thus been suggested that an interim use be made of the term Description and of the formula $D = f[xC_T] + f[(1-x)(P + H)]$ in order to keep the need for characterization in focus. The term (H) for history of the processing is included only when the known features of character and known properties are insufficient to completely describe a material for purposes of reproduction. Ideally, properties also would not be included as part of the Description if they could be correlated with known features of the character. It thus becomes evident that, as our knowledge of character and our ability to quantitatively correlate character with properties increases, x in the formula will approach one and the need for the term Description will disappear.



$$\text{Description} \equiv D = x C_T + (1-x)(P+H) \quad C_T = C_A + C_\mu + C_M$$

Figure 2

Correlation of Character with Properties

Several microstructures of polycrystalline magnesia, both in the range of 99.9+% MgO, are shown in Fig. 3. The one on the left is completely transparent (the hazy appearance of the disk is due to a lack of a surface polish); its microstructure is pore-free and similar in appearance to that of an overetched polished section of a metal. The one on the right is macroscopically opaque because of the presence of pores; otherwise the microstructures appear to be similar. Unfortunately, with today's technology, the presence of pores is typical for most single phase oxide ceramics; the specific gravity or density of these ceramics is then in the range of about 95 to 99% of the theoretical density. There is now considerable processing research in progress and, as can be seen, microstructures are being dramatically improved. Good progress is being made in developing processing procedures for obtaining theoretically dense polycrystalline alumina (Al₂O₃) which is already commercially available, and spinel (MgAl₂O₄). The former is slightly translucent because sapphire is crystallographically anisotropic, and the latter is transparent because of its cubic or isotropic structure just like magnesia.

From a mechanical behavior viewpoint, however, the nature of the pore structure is important as well as the volume fraction of pores. This opinion is based on mechanical behavior studies at elevated temperatures. Figure 4 shows compression stress-strain curves at 1000°C for six types of polycrystalline MgO. Type 1 is the transparent theoretically dense specimen shown in Fig. 3, and type 2 is the opaque specimen. Types 2 to 5 had a density of about 98.5% of theoretical or about 1.5% porosity, but showed variations in the average pore size and distribution. It can be seen that types 1 to 3 fractured with little significant plastic deformation at stresses in the range of 29,000 to 45,000 psi, but types 4 to 6 deformed to strains >0.02 before fracturing at stresses greater than 45,000 psi. All types were ductile with strains in excess of 0.02 at 1200°C.

The marked differences in behavior between types 2 to 6 of similar density, and the relatively poor performance of type 1, indicate that the character features influencing the stress-strain relations in polycrystals are fairly complex. Careful examinations of microstructures of the opaque types have indicated that the overall pore structures varied as to population of pores, location of pores, and relative sizes of pores and grains. Correlations with the indicated mechanical behavior shows that for some ductility to be realized below 1200°C the grain boundaries should be relatively pore-free and, if boundary pores exist, they should be small with respect to the grain size. Presence of very fine pores distributed within the grains appears to be beneficial, probably because they permit some mass accommodation when limited slip occurs.

These deductions, however, were not satisfactory in explaining the behavior of the types 1 and 3 specimens. Analysis of the type 1 specimen indicated a LiF content of about 75 ppm. Although electron microscopy showed that no second phase existed at the grain boundaries, the occurrence of much intergranular fracture at low temperatures (as seen in the left photograph of Fig. 5) in comparison with intra-granular fracture for the other types (as shown in the right photograph), suggested that the LiF was probably preferentially segregated at the boundaries in solid solution and thus weakened the boundaries.

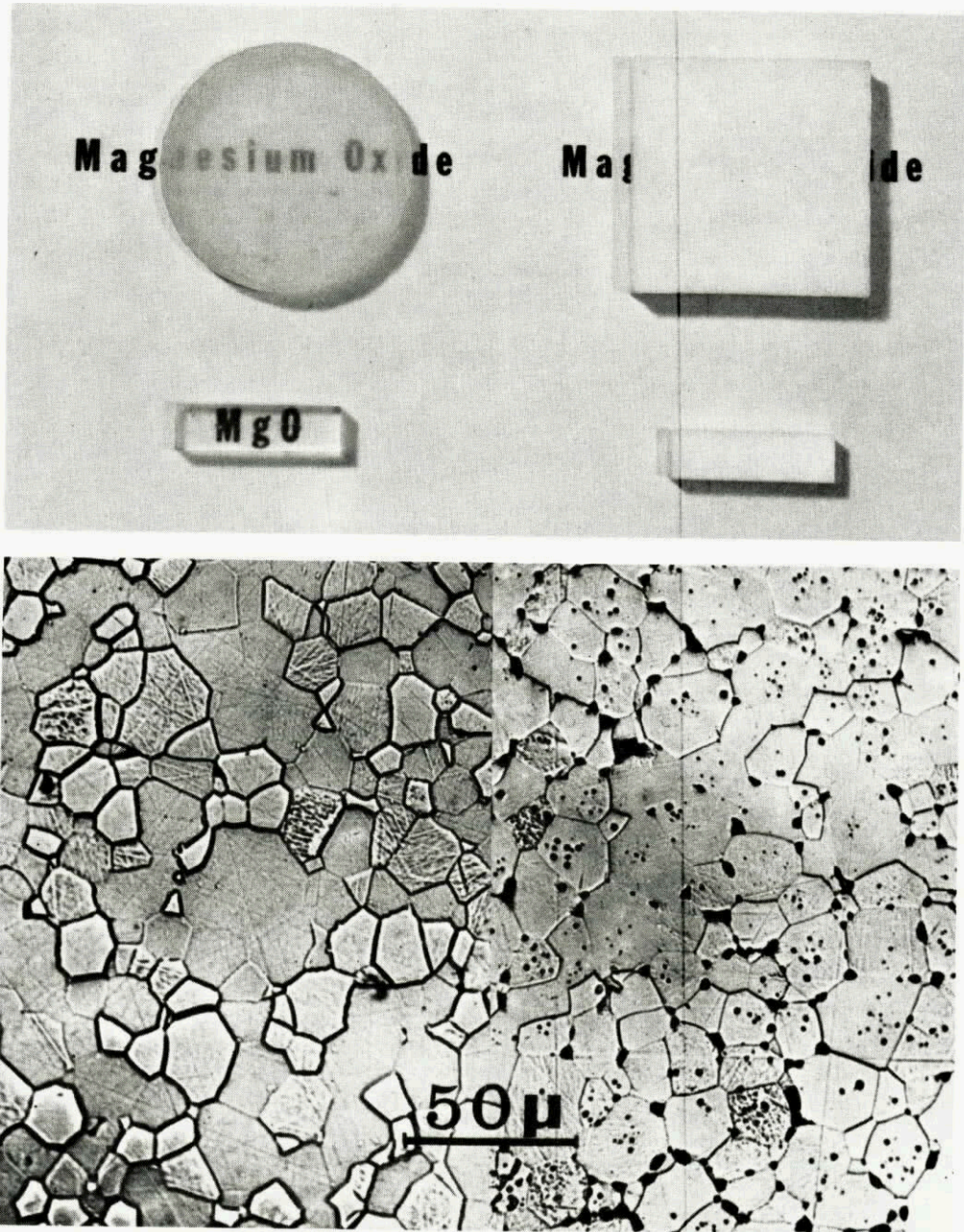


Figure 3

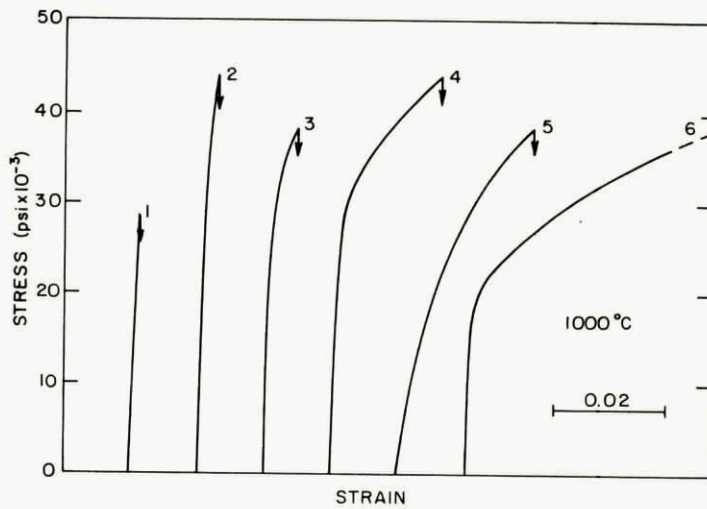


Figure 4

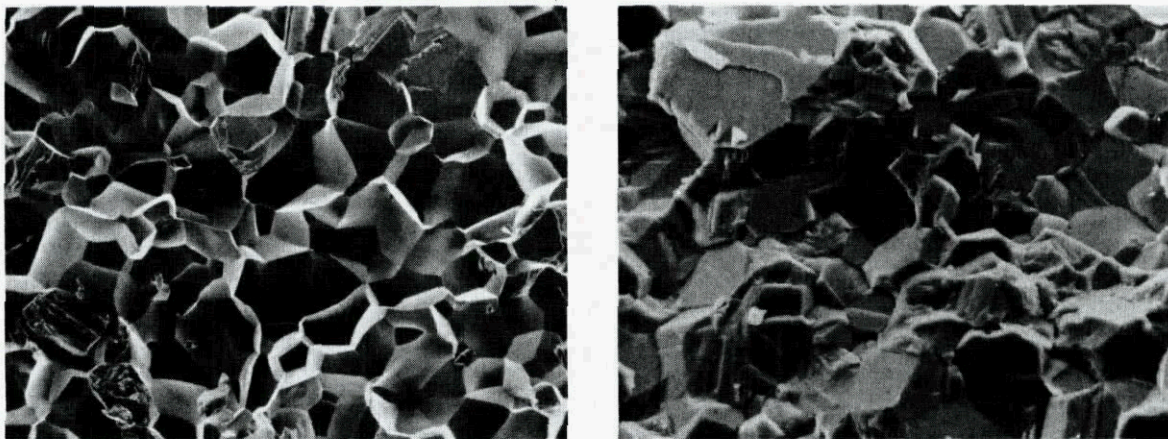


Figure 5

Also, type 3 did not show as much ductility as was expected from its pore structure. A spectroscopic analysis indicated a larger amount of SiO_2 and CaO which was primarily segregated along grain boundaries in solid solution. It was concluded that these impurities did not weaken the grain boundaries but that they did interfere with dislocation motion. The general conclusion relative to grain boundaries was that they should be sufficiently strong to allow the build-up of stress concentrations to realize slip on the necessary five independent slip systems and to permit extension of slip bands across grain boundaries.

Sufficient reports have appeared in literature to support the correlations that strength at normal temperatures increases with decrease in porosity and decrease in grain size. Systematic experimental correlations with control of other variables such as pore structure, however, are limited. Figure 6 shows data indicating an exponential increase of strength with a decrease of the volume fraction of pores for polycrystalline alumina. A general explanation for these relationships is based on the concept that grain boundaries are favored sites for crack nucleation; the grain size then approximately represents the potential microcrack length. The chemical and physical nature of the grain boundary determines the stress level at which it becomes a microcrack. The type of impurity determines its relative concentration at the grain boundary and in the bulk. The presence of sufficient amounts of impurities to form an identifiable phase in the grain boundary region results in a different material whose property/behavior characteristics will be different, particularly at higher temperatures where the second phase may behave as a liquid. Mechanical properties are then generally adversely affected in the sense of becoming weaker. At lower temperatures when the second phase may behave as a rigid glass, the material becomes stronger but less ductile.

Correlations of creep behavior at elevated temperatures with character features have been even less documented. Most of the studies that have been reported have been concerned with understanding the nature of the mechanisms for creep. The same situation generally applies to mechanical shock.

As indicated earlier, complete characterization should include the surface, especially for ceramic materials because of their brittle nature and because the shaping of ceramic pieces involves the use of grinding methods. The difficulties here are associated with the fact that microcracks can be easily introduced into the surface which then are readily propagated under tensile stresses. The problem then is one of realizing a surface character that is resistant to the introduction of damage during the finishing process.

At this point it becomes of interest to discuss the current objectives that are being followed in character development of single phase oxides to realize maximum mechanical capabilities. On the basis of current publications and statements, the desired character appears to be one of extremely fine grain size and free of pores; a requirement for strong grain boundaries, however, should be included. This type of character should lead to maximum strength at low temperatures whether there is limited plastic deformation or none. The present indications are that metal-like ductility will not be realized at low temperatures for polycrystalline ceramic materials because of the lack of a sufficient number of active or mobile mechanisms at the stress levels that could normally be attained before the nucleation and/or propagation of a crack. It should be added, however, that the single crystal deformation studies of materials such as MgO have been necessary for the understanding of the behavior of materials, e.g. the limited movement of dislocations in polycrystals is a principal mechanism for the nucleation of microcracks. Because of this brittle behavior, one additional feature should be included, and emphasized, with the above specified character objective. This is that there should be complete uniformity and reproducibility of the character, whatever it may be, at the microscopic level without any occasional or unusual flaws or defects. The effect of the uniform and uniformly distributed flaws is incorporated into the measured property value of the material that the designer can work with; the occasional irregular large flaws or variations are detrimental in that they are responsible for the scatter of data generally exhibited by brittle materials. The latter could generally be avoided by good engineering practice in processing.

At temperatures above about half the melting point, when diffusion processes become active, many ceramic materials become ductile. Some of the character features that play a significant role in realizing good ductility have already been discussed. A great deal of work is necessary to evaluate these and other factors more extensively and quantitatively. It should again be pointed out that the desired optimum behavior of a material of a given composition under given conditions is dependent upon some specific character, and that this character will generally have to be different for that composition under some other conditions, e.g. grain size, density.

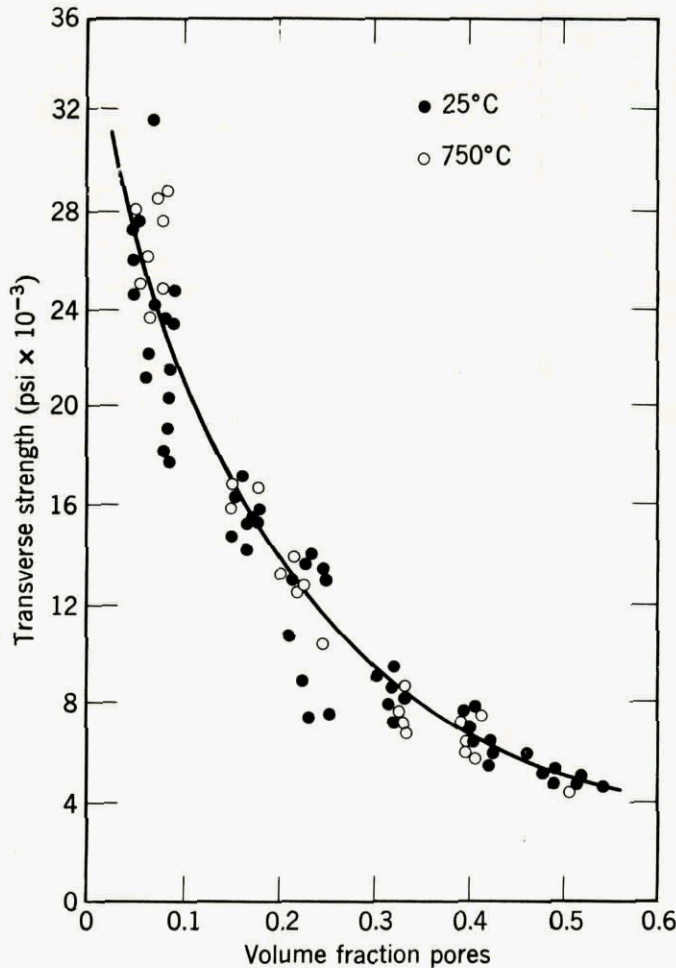


Figure 6

In any case, the most important factors are uniformity and reproducibility in order to realize reliability. We are thus dependent on a science of ceramic processing and good engineering practice to realize this objective and also to be able to develop and produce some desired character presently unattainable or economically unfeasible.

Selection of Ceramic Materials

The potential list of compounds that could serve as the basis of ceramic materials for engineering applications includes oxides, borides, carbides, nitrides, silicides and sulfides. The cost factor in their development and production still limits most of them to the laboratory level. Some of them have very specific properties which make their use mandatory in certain applications and tend to justify or counteract the cost factor. As an example, boron carbide is the hardest man-made material next to diamond; it is harder than α - Al_2O_3 , the hardest easily available ceramic material. The need for such hardness would justify its cost. Another illustration is related to strength at very high temperatures. Borides, carbides and nitrides exhibit much higher strengths than oxides at temperatures above about 1300°C , some having good strengths up to about 2500°C , but their use at these temperatures is restricted to a reducing atmosphere or vacuum because of poor oxidation resistance.

From an engineering viewpoint the oxides have thus been of greater interest because of their oxidation resistance, and availability. The common oxides that comprise the industrial ceramic group are alumina, beryllia, magnesia, spinel, zirconia, zircon, thoria; of these, alumina is used most extensively. Its growing production volume and expanding use as an engineering material have created a need for standardization, and the industry is moving in this direction. The rest of this discussion will therefore be based primarily on references to this material for examples.

Technically, high alumina ceramics have become the principal industrial ceramic materials because they as a class have characteristics of hardness, dimension stability and strength at elevated temperatures, virtual chemical inertness, oxidation resistance up to their melting point, and high electrical resistivity. They are also more readily available, and more attractive economically.

High alumina ceramics are specified on the basis of their alumina content, ranging from about 80% to 99.9%. Most manufacturers will have at least four types having about 85, 90, 95 and 99.5% Al_2O_3 . Other compositions are also available that have been made with specific characteristics for special applications. The densities are generally in the range of 96 to 99% of the theoretical density, but it is expected that as our basic knowledge or processing techniques improve theoretical densities will be achieved more extensively with corresponding improvements in properties. The balance of the composition is made up of fluxes, commonly SiO_2 , CaO , and MgO , which are added to improve fabrication and firing characteristics;

to control the size of, and to bond, crystals; and to develop specific properties. These fluxes are not specified and vary among the manufacturers. The strength and other properties generally improve with increase of Al_2O_3 content and density, and decrease of grain size. The processing costs also show a parallel increase, and thus economic factors play a role in the selection of a material.

The compressive strengths are reported to have a range of 280,000 to 400,000 psi with increase of Al_2O_3 ; and the tensile strengths, 22,500 to about 40,000 psi (roughly about 1/10 of the compressive strength). The compressive strengths at 1000°C range from 1/5 to 1/2 of the corresponding compressive strengths at normal temperatures depending on the amount of added fluxes. These strengths should certainly be adequate for many structural applications, but there are actually very few such applications, if any. The engineering designer always has that concern about a potential failure due to a statistically low value which is a deterrent to the use of the ceramic material. On the other hand, since these materials may be susceptible even to one critical flaw under tensile stress conditions because of their brittle nature, suppliers are reluctant to set a lower safe limit which is necessary for structural applications. If a sufficiently strong material were to be developed so that a safe lower limit of strength could be set, the field of structural applications would be opened up.

Most applications of ceramics are thus based primarily on the utilization of their favorable properties, and strength, although it may be important and critical, becomes secondary, e.g. panels or windows. A review of some applications will illustrate the use of favorable properties.

If a ceramic is to be used as a structural component or is to be exposed to mechanical stresses, the design should be such so that these stresses are compressive since flaws under such conditions are not critical and the high strength of the ceramic can be realized. An example of a design is shrink fitting a metal adapter over a piece of ceramic. A more dramatic example currently under study is the thin-wall hollow sphere designed to be used as a deep-water submersible.

Many applications of alumina materials are based on their hardness and wear resistance. High-alumina grinding media and lining brick have been used for years in ball and pebble mills. Shaft seal rings are common in automobile engines and home appliance water pumps. High-alumina plungers are used in reciprocating pumps for corrosive and abrasive liquids at pressures to 3,000 psi. High-alumina tool bits are now becoming common. Wire drawing has been improved by the use of alumina drawing capstans.

Air bearings for navigational gyroscopes have been made of high aluminas because the material has the required mechanical strength, dimensional stability, and electrical insulation properties, in addition to being lighter than most other materials considered.

Alumina materials have high electrical resistivity, high dielectric strength, and low dielectric energy losses. This enables them to be used as bases for thick and thin-film circuits, hybrid microelectronic circuits, integrated circuits, and various semiconductor devices. The hardness of the material allows the attainment of the needed extremely flat surfaces by mechanical polishing.

The non-galling characteristic of ceramic against ceramic, plus its strength and dimensional stability, are utilized in journal bearings for high temperature service. The additional resistance to oxidation or corrosion makes its use as a precision valve under severe conditions possible.

The refractoriness of alumina ceramics allows their use at high temperatures as furnace tubes and thermocouple sheaths. They have also been used to make nose cones because of their RF transparency, density, and rain-erosion resistance.

In summarizing this discussion on selection of materials, the efforts of the industry to standardize alumina materials on the basis of alumina content should be encouraged, but it should be emphasized that other features of the character will in time have to be included. Materials with equivalent alumina contents from different producers are not equivalent in property values. This situation is another indication of the sensitivity of the properties to the character of the material; it also indicates the sensitivity of the character to the processing procedures and controls. Selections of material thus should be based on descriptions that include required properties as well as compositions; in some cases the description should also include the history of the material, although highly unscientific, on the basis that a certain treatment introduces some unknown but critical character feature. This state of affairs is even more true for other ceramic materials that are produced in smaller quantities.

Lastly, uniformity and reproducibility in production is reflected in the absence of the irregular flaws that are responsible for the scatter of data. Achievement of this performance on the part of the producer is based on a foundation of a science of ceramic processing and good engineering practice. The reliability and confidence in a given producer that results is certainly a major factor that plays a role in the selection of a specific material.

This work was done under the auspices of the United States Atomic Energy Commission.

PROPRIETES, SELECTION ET APPLICATIONS DES POLYMERES

par C. WIPPLER, Ecole d'Application des Hauts Polymères
4, rue Boussingault - 57 . STRASBOURG - France

SOMMAIRE

Les matières plastiques doivent leurs propriétés très particulières à leur nature macromoléculaire.

Encore qu'il devienne de plus en plus difficile de diviser les polymères en différentes catégories, parce que leur nombre ne cesse de croître en même temps que s'estompent les frontières entre les différentes classes, on peut, dans un premier stade, distinguer les polymères thermodurcissables et les polymères thermoplastiques.

A la première catégorie appartiennent les résines phénoliques, les résines urée et mélamine formol, les résines époxydes, les polyesters insaturés par exemple, et dans un certain sens les élastomères. Il s'agit de polymères dont la synthèse ne s'achève qu'au moment de la mise en œuvre, par la cuisson.

A la seconde catégorie appartiennent les résines polyvinyliques : polyéthylène, poly(chlorure de vinyle), polystyrène par exemple. Leur état dépend essentiellement de la température et de l'échelle de temps dans lesquelles on se place.

Leurs propriétés sont fonction non seulement de leur nature chimique, mais aussi de leur masse et de leur structure moléculaire.

La sélection d'un polymère pour une application donnée dépend d'un certain nombre de caractéristiques physico-chimiques (résistance aux agents chimiques, à la lumière solaire), de caractéristiques thermiques (température de fléchissement sous charge, combustibilité), de caractéristiques mécaniques (rigidité, contrainte à la rupture) et, le cas échéant, de caractéristiques électriques ou optiques.

Mais le choix du polymère dépend aussi de la facilité de mise en œuvre et de son prix.

Les gammes de propriétés couvertes par les trois grandes familles de matières plastiques : polyéthylène, poly(chlorure de vinyle), polystyrène sont telles que plus des 2/3 des besoins peuvent être satisfaits par ces polymères. Ces gammes ne cessent de s'étendre par l'amélioration des techniques de mise en œuvre et par la modification de la texture du polymère de base par l'addition de charges renforçantes ou d'agents porogènes, par exemple.

Pour des besoins spéciaux, il est souvent possible de synthétiser des polymères sur demande, il en est ainsi des polymères thermostables, ou de les allier avec des charges qui leur confèrent des propriétés extraordinaires telles les fibres de graphite, ou des filaments de bore, ou même les trichites (whiskers) de carbure de silicium ou de saphir.

SUMMARY

The very particular properties of plastic materials are due to their macromolecular nature.

Although it is becoming increasingly difficult to classify polymeric substances into different categories, as their number keeps growing and, simultaneously, the borders between the various classes are getting indistinct, it is however possible, in a first phase, to discriminate between thermosetting and thermoplastic resins.

The first category includes phenolic resins, urea and melamin formaldehyde resins, epoxy resins, unsaturated polyesters, and, up to a certain degree, elastomers. These are polymeric substances, the synthesis of which is achieved during the processing by the curing phase.

The second category includes polyvinyl resins : polyethylen, polyvinyl chloride, polystyren. Their state essentially depends on temperature and time scale. Their properties are influenced not only by their chemical nature, but also by their molecular weight and molecular structure.

The selection of a polymeric substance for a given application depends on a number of physico-chemical characteristics (resistance to chemical agents, to sunlight), thermal characteristics (heat distortion temperature, flammability), mechanical characteristics (stiffness, tensile strength) and, sometimes, electric or optical characteristics.

However, the selection of a polymeric substance also depends on its processability, and on its cost.

The ranges of properties covered by the three great families of plastic materials, polyethylen, polyvinyl chloride, and polystyren are such that 2/3 of the needs can be met by these polymeric substances. These ranges keep extending owing to the improvement of processing techniques, and to the modification of the texture of the basic polymeric substance by the addition of reinforcing fillers or blowing agents, for instance.

For specific need, it is often possible to synthesize polymeric substances on request - this applies to thermostable resins - or to associate them with materials which give them extraordinary properties, such as graphite fibres and boron filaments, or even silicon carbide or sapphire whiskers.

I. Introduction

En Europe de l'Ouest, la production de matières plastiques en 1970 a été de l'ordre de 12 millions de tonnes. (Allemagne : 5 M ; Italie : 2 M ; Grande-Bretagne : 1,6 M ; France : 1,4 M ; Pays-Bas : 1 M), aux U.S.A. elle a atteint 10 millions de tonnes.

En Allemagne, qui dans ce domaine détient le record mondial, la consommation de matières plastiques par an et par habitant s'élève à quelque 60 kg, aux U.S.A. elle approche 50 kg, en France 25 kg. On estime que la consommation, exprimée en volume, des matières plastiques dépassera celle du fer et de l'acier en 1983.

Ces quelques chiffres suffisent à illustrer l'importance des matières plastiques dans notre économie moderne, de ces matières auxquelles on ne voulait concéder, il y a quelques décennies, qu'un simple rôle de matériaux de remplacement.

Les matières plastiques doivent leur succès à l'extraordinaire variété de leurs propriétés. Elles peuvent être légères comme une plume, transparentes comme du verre, malléables comme de la cire, résistantes comme de l'acier.

Il n'est pas surprenant dans ces conditions que le programme Appolo ait fait appel à plus de 40 matières plastiques différentes. Des résines époxydes cycloaliphatiques et halogénés entrent dans la fabrication du bouclier thermique, des polyimides servent à l'isolation des câbles électriques, des élastomères silicones fluorés résistent au froid, à la chaleur et à l'action des carburants. Enfin des stratifiés fibres de verre/silicones ont résolu le problème de l'incombustibilité et du non dégagement de vapeurs toxiques du module de service lunaire (LEM).

Une telle variété de propriétés et, par voie de conséquence, d'applications résulte de la nature macromoléculaire des matières plastiques.

II. Structure moléculaire des polymères

Chimiquement le polymère le plus simple est le polyéthylène. Il est constitué d'une chaîne linéaire de groupements méthyléniques



Dans le poly(chlorure de vinyle) et le polystyrène, les motifs monomériques, les motifs qui se répètent le long de la chaîne macromoléculaire, sont respectivement

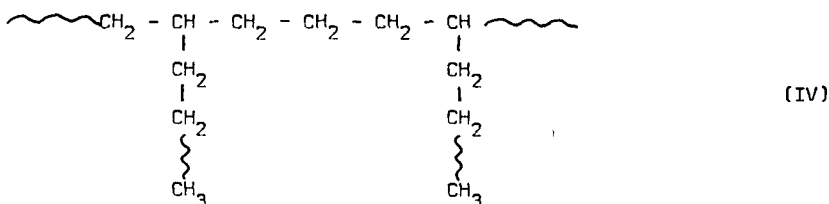


et

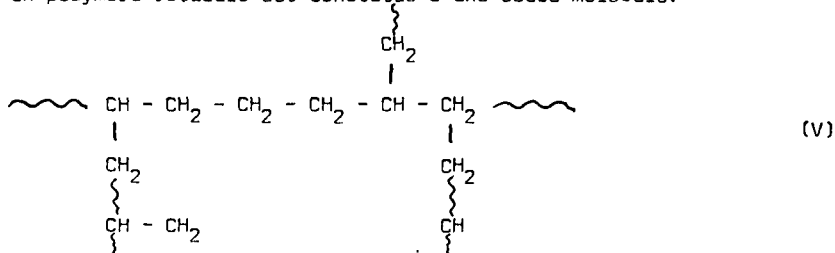


La longueur de la chaîne macromoléculaire peut varier dans de larges proportions, et les propriétés des polymères en dépendront dans une certaine mesure. Pour fixer les idées, disons que les longueurs les plus usuelles sont telles qu'ils leur correspondent des masses moléculaires s'étageant entre quelques milliers et quelques millions.

Souvent, accidentellement ou parce que telle est la volonté du fabricant, la chaîne moléculaire n'est pas rigoureusement linéaire mais comporte un certain nombre de ramifications latérales qui, elles aussi, ne sont pas sans influencer les propriétés mécaniques du polymère. Il en est ainsi, par exemple, du polyéthylène fabriqué à haute pression (1.500 à 2.000 bars).



Par diverses méthodes on peut aboutir à lier chimiquement entre elles les chaînes macromoléculaires, à réticuler le polymère. L'opération est possible sur le polyéthylène et à la limite, on peut considérer qu'un objet fabriqué avec un polymère réticulé est constitué d'une seule molécule.



Commercialement les représentants les plus importants de cette catégorie sont les élastomères et les résines telles les résines phénoliques (bakélite par exemple), les résines urée et mélamine formol, les résines époxydes, les polyesters insaturés.

Jusqu'ici nous avons implicitement supposé que les polymères sont synthétisés à partir d'un seul monomère A (l'éthylène, le chlorure de vinyle, le styrène pour les composés I, II et III) mais il est possible de faire appel à un deuxième monomère B, et même à un troisième ou à un quatrième.

On obtient alors des copolymères et suivant les arrangements on distingue les copolymères statistiques, dans lesquels la répartition des monomères se fait au hasard.

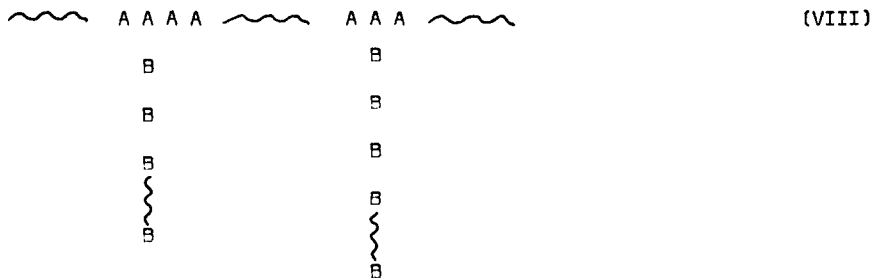


les copolymères séquencés :



(deux séquences dans l'exemple choisi)

les copolymères greffés :



pour ne citer que les principaux.

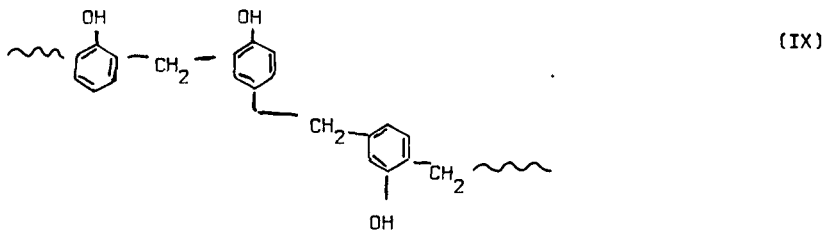
Cet aperçu très sommaire sur les principales classes de polymères nous laisse certes augurer des multiples possibilités qui s'offrent à nous pour synthétiser des composés sur mesure, mais nous conduit également à distinguer deux grandes catégories de polymères.

A la première appartiennent les polymères du type (V), ceux par conséquent qui forment un réseau tridimensionnel de liaisons chimiques.

Il est évident que de tels polymères ne peuvent subir aucune transformation par mise en solution, ou par fusion. Leur synthèse ne s'achève donc qu'au moment de la mise en oeuvre, en général par une cuisson. C'est pourquoi, ces polymères sont souvent appelés thermodurcissables.

Ainsi les résines phénoliques découvertes en 1907 par Baekeland (bakélite) se préparent en deux étapes.

Par condensation de phénol et de formaldéhyde en présence d'un catalyseur acide on obtient, tout d'abord, un polymère linéaire de faible masse moléculaire fusible et soluble : la novolaque.



Puisqu'elle est fusible, la novolaque peut être introduite fondue dans l'empreinte du moule de l'objet à réaliser. Avant cette opération on la mélange, toutefois, avec de l'hexaméthylènetétramine. Au cours de la cuisson, et en présence d'humidité, l'hexaméthylènetétramine se décompose pour fournir du formaldéhyde et de l'ammoniac. L'ammoniac joue le rôle de catalyseur de la réaction de condensation du formaldéhyde avec les groupements OH de la novolaque, réaction qui aboutit au réseau tridimensionnel.

Les résines thermodurcissables sont rarement utilisées à l'état pur. On leur ajoute couramment 50 à 60 % de charges ; farine de bois, débris celluloseux, fibres de verre par exemple, dans le but d'améliorer leurs propriétés physiques ou plus simplement d'abaisser leur prix.

Les autres types de polymères que nous avons cités, qu'il s'agisse des polymères (ou copolymères) linéaires ou ramifiés, forment la deuxième grande catégorie, celle des polymères thermoplastiques.

Parce que leurs molécules restent individualisés, ils sont en principe fusibles et peuvent donc être mis en oeuvre par moulage à chaud. Ils sont livrés aux transformateurs sous forme de poudres ou de granulés prêts à l'emploi.

III. Propriétés des polymères

1 - Propriétés physico-chimiques

Si nous représentons la variation du logarithme du module de rigidité, G , en fonction de la température, nous obtenons pour la plupart des polymères non cristallins une courbe du type de celle représentée sur la figure I.

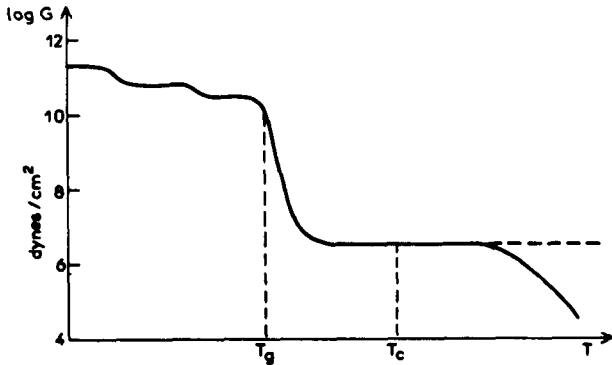


Fig. I : Variation du module de rigidité en fonction de la température.

Aux basses températures, le module est relativement élevé, de l'ordre de 10^{11} dynes/cm² (10^5 kg/cm²), le polymère se comporte comme un matériau rigide. A ces températures, les seuls mouvements moléculaires possibles sont ceux entraînant une légère variation des angles de valence ou des distances interatomiques. On conçoit d'ailleurs que dans ces conditions la valeur du module dépende peu de la nature du polymère. Tout au plus constate-t-on une légère augmentation du module pour les polymères à forte densité d'encombrement des chaînes.

Avec l'élévation de la température on note souvent une ou deux chutes, relativement faibles il est vrai, de G . Ces chutes correspondent au déblocage de sections très limitées de la chaîne principale et à l'apparition de mouvements des chaînes latérales (ramifications).

Mais ce n'est que pour une température plus élevée, appelée température de transition vitreuse, T_g , que les mouvements de portions relativement importantes de la chaîne principale (10 à 30 atomes de carbones) deviennent possibles. Le module de rigidité subit dans un domaine de température relativement restreint une chute brutale, puis atteint un plateau. Pour les polymères non réticulés, ou faiblement réticulés (moins de quelques ponts par chaîne) le module voisine alors 10^5 à 10^6 dynes/cm². Pour les polymères fortement réticulés et c'est le cas des résines que l'on qualifie de thermodurcissables, la chute est faible, voire inexistante, et le module décroît progressivement en conservant jusqu'à la température de décomposition, une valeur relativement élevée (10^9 - 10^{10} dynes/cm²). C'est là, on s'en doute, une propriété souvent hautement appréciée.

Le comportement du polymère dans la région du plateau centré sur T_c (Fig. I) est celui d'un caoutchouc. Le polymère se déforme instantanément sous l'influence d'une contrainte pour reprendre ses dimensions initiales dès que cesse cette contrainte. C'est le domaine dans lequel le mouvement de larges parties de la chaîne principale est possible, sans que pour autant les chaînes en tant qu'entités aient la possibilité de se déplacer les unes par rapport aux autres.

Entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique, le comportement du polymère rappelle celui du cuir. Au delà du domaine caoutchoutique, la mobilité des chaînes macromoléculaires est suffisante pour qu'elles puissent se déplacer les unes par rapport aux autres : le polymère s'écoule. Il s'écoulera d'ailleurs d'autant mieux que sa masse moléculaire est plus faible (courbe pleine de la figure I). Si cependant une réticulation s'oppose à cet écoulement, le module conserve, à peu de chose près, la valeur qu'il avait acquise sur le plateau caoutchoutique. C'est le cas, par exemple, de la très grande majorité des élastomères commerciaux qu'ils soient naturels ou synthétiques. La vulcanisation, en effet, n'est rien d'autre qu'une réaction de réticulation des chaînes linéaires par des ponts de soufre.

Les régions adjacentes à la zone caoutchoutique se distinguent par le fait que la réponse à une sollicitation n'y est pas instantanée. Le polymère est alors dit à comportement viscoélastique. C'est celui d'un solide viscoélastique pour les températures inférieures à celles correspondant à l'état caoutchoutique, c'est celui d'un liquide viscoélastique pour les températures supérieures à celles-ci. Thermodynamiquement, cela signifie que les mouvements des segments de chaînes dans le premier cas, les mouvements de la molécule entière dans le second cas, sont subordonnés au franchissement d'une barrière de potentiel.

La courbe représentant $\log G$ en fonction de T est légèrement différente pour les polymères cristallins. Nous l'avons représentée sur la figure 2. Pour les températures inférieures à la température de transition vitreuse, il n'y a pas de différences essentielles, tout au plus, note-t-on un nombre plus important de transitions secondaires. Mais au-dessus de T_g la chute du module reste limitée puisque G conserve une

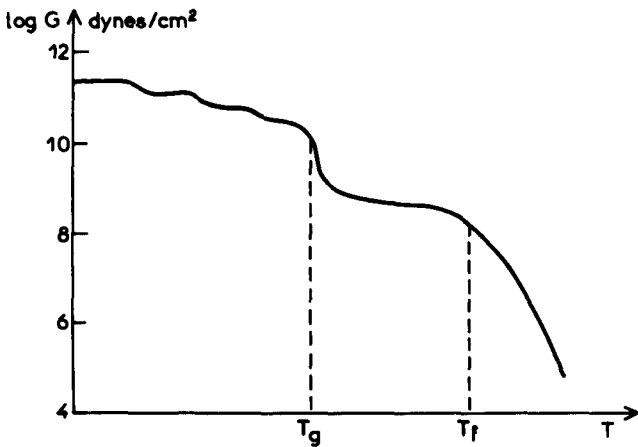


Fig. 2 : Variation du module de rigidité d'un polymère semi-cristallin en fonction de la température.

valeur de l'ordre de $10^8 - 10^9$ dynes/cm² jusqu'à la température de fusion T_f . Cette valeur élevée s'explique par les fortes interactions moléculaires qui bloquent les chaînes macromoléculaires à l'intérieur des cristallites. Au delà de T_f , le polymère s'écoule (à moins qu'il ne soit réticulé).

Ce qu'il est primordial de remarquer, c'est que les deux types de diagrammes que nous venons de présenter ont un caractère tout à fait général et que, par conséquent, un même polymère peut avoir le comportement d'un corps vitreux, d'un cuir, d'un caoutchouc, d'un liquide suivant la température à laquelle nous l'observons. Il en résulte qu'il suffit de synthétiser un polymère dont les T_g , T_f et T_c sont correctement placées par rapport à sa température d'utilisation pour avoir à volonté un polymère rigide, souple, caoutchoutique, liquide.

Voyons alors quels sont les facteurs qui influent sur les valeurs de T_g , T_f et T_c , en d'autres termes, voyons comment le chimiste peut synthétiser un polymère dont les propriétés auront été choisies à l'avance.

Considérons, tout d'abord, le cas du polyéthylène linéaire (I). Nous sommes en présence d'une molécule simple, régulière sans groupements latéraux encombrants et qui présente, par conséquent, toutes les chances de cristalliser à température ambiante. C'est effectivement le cas : la température de fusion du polyéthylène est voisine de 140°C. Si cette température est plus élevée que pour les composés non macromoléculaires de nature chimique identique, c'est que les forces d'attraction entre molécules sont plus importantes puisqu'elles peuvent s'exercer tout le long de la chaîne. D'ailleurs lorsque ces forces d'interaction sont plus énergiques, et c'est le cas des forces entrant en jeu dans les liaisons hydrogène : des polyamides par exemple, alors la température de fusion se situe à des valeurs encore plus élevées que dans le cas des polyéthylènes. (fig. 3).

La température de transition vitreuse du polyéthylène est assez basse, probablement voisine de -110°C (encore que certains auteurs la situent aux environs de -10°C). C'est la raison pour laquelle ce polymère n'est pas très rigide à température ambiante.

Supposons maintenant que nous souhaitions obtenir un élastomère. Cela doit être réalisable à partir du polyéthylène puisque les interactions sont faibles (voir valeur de T_g), donc les mouvements de la chaîne possibles à température ambiante. Il nous faut, cependant, détruire la cristallinité qui s'oppose à ces mouvements. Une façon de procéder est de supprimer la régularité de la chaîne en y introduisant de temps à autre des groupements latéraux. C'est ce que l'on réalise en copolymérisant l'éthylène et le propylène



Les groupements méthyl, à condition qu'ils soient suffisamment nombreux, empêchent les chaînes macromoléculaires de se disposer régulièrement les unes à côté des autres pour former des cristallites. De plus, on peut, si l'on veut, éviter l'écoulement du polymère en le réticulant et réaliser ainsi un élastomère connu commercialement sous le nom de E.P.R. (éthylène-propylène rubber).

Remarquons aussi qu'il faut se garder d'exagérer la concentration en propylène, sinon on redonnerait à la chaîne macromoléculaire une trop grande régularité. Le polypropylène stéréorégulier, c'est-à-dire celui pour lequel les groupements méthyl sont disposés du même côté d'un plan dans lequel on aurait aligné en zig-zag les carbones de la chaîne principale (polypropylène isotactique), ou pour lequel les groupements méthyl sont disposés alternativement de part et

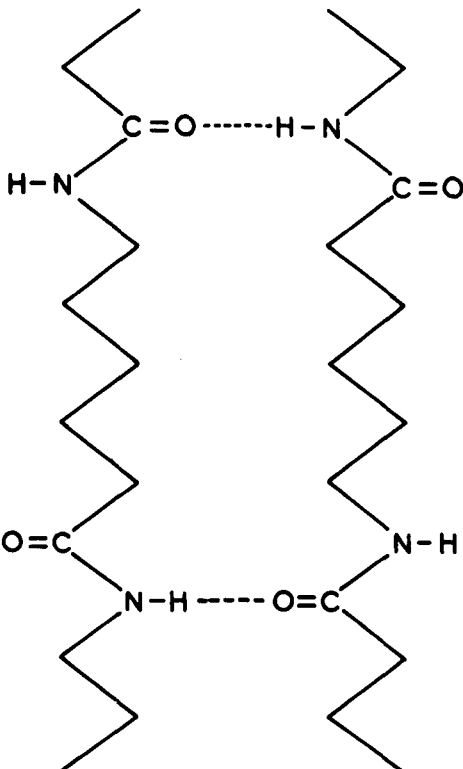


Fig. 3 : Interactions du type pont hydrogène entre deux chaînes de polyamide (Nylon 6).

d'autre d'un tel plan (polypropylène syndiotactique) cristallise. ($T_f = 165^\circ\text{C}$ pour le polypropylène isotactique)

Si par contre notre but est d'obtenir un polymère rigide à température ambiante, il nous faut renforcer les interactions entre chaînes macromoléculaires. Nous pouvons ainsi introduire des atomes de chlore tous les deux atomes de carbones et obtenir le poly(chlorure de vinyle) (II) dans lequel les interactions d'origine dipolaire sont telles qu'elles inhibent les mouvements de la chaîne et élèvent la température de transition vitreuse à 80°C environ.

Inversement, il est possible de rendre le poly(chlorure de vinyle) plus souple en y introduisant un plastifiant. Il s'agit en général d'un produit à groupes polaires, relativement encombrants qui neutralisent partiellement l'action des dipôles C-Cl par association avec un groupement polaire leur appartenant et qui diminuent les interactions entre chaînes macromoléculaires en s'interposant entre elles et en les éloignant de la sorte les unes des autres.

L'effet global est une diminution de la température de transition vitreuse.

Enfin parmi les autres facteurs moléculaires influant sur les propriétés physico-chimiques des polymères, nous aurions tort de ne pas citer la masse moléculaire. L'influence de la masse moléculaire est surtout importante au delà de la température de transition vitreuse. On conçoit aisément que la viscosité d'un polymère fondu sera d'autant plus élevée que sa masse moléculaire sera grande. Mais l'influence de la masse moléculaire se répercute aussi sur d'autres propriétés. Ainsi pour le polyéthylène linéaire la résistance au choc, à la traction, l'allongement à la rupture, la résistance à la corrosion sous contrainte augmentent avec la masse moléculaire.

Il s'agit là de propriétés qui intéressent directement l'utilisateur et qui par conséquent détermineront son choix. Nous leur consacrerons notre prochain paragraphe.

2 - Propriétés influençant le choix de la matière

Masse volumique

L'une des propriétés des matières plastiques qui les distingue des produits concurrents est leur faible masse volumique. On a ainsi pu calculer que le remplacement des métaux par des matières plastiques à hautes performances réduirait de 20 % environ le poids des avions.

Cette masse volumique est de l'ordre de $0,95 \text{ g/cm}^3$ pour le polyéthylène, varie entre 1,1 et 1,4 pour la plupart des polymères et ne dépasse pas 2,2 pour le polytétrafluoroéthylène. Mais si l'on considère les matières plastiques expansés, sur lesquels nous reviendrons plus loin, ces valeurs se situent bien plus bas. Il est aisé d'obtenir des matières dont la masse volumique n'excède pas quelque $0,01 \text{ g/cm}^3$. En réalité, pour comparer deux matériaux donnés, il est plus juste de considérer la résistance spécifique définie comme étant le rapport de la résistance mécanique à la masse volumique.

Ce rapport est en général à l'avantage des matières plastiques.

Caractéristiques thermiques

Les coefficients de dilatation linéaire des résines thermoplastiques varient entre 50 et $200 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Ils sont relativement importants par comparaison avec ceux d'un verre ($0 \text{ à } 7 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), d'un acier ($11 \text{ à } 12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), d'un alliage d'aluminium ($20 \text{ à } 25 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).

C'est un fait qui n'est pas sans présenter quelques inconvénients lors du moulage par exemple.

Les coefficients de dilatation des résines thermodurcissables sont en règle générale moins élevés. Ils dépendent dans une très large mesure de la charge que l'on a l'habitude d'ajouter à ces résines. Pour certaines applications (potentiomètres de haute précision) il a été possible, par un choix judicieux de cette charge, de réaliser un matériau de très faible coefficient de dilatation.

Tout aussi gênante pour la mise en oeuvre des matières plastiques, mais au contraire très avantageuse pour les isolements thermiques est la faible valeur de la conductivité calorifique. Cette conductivité s'étage de 1 à $10 \cdot 10^{-4} \text{ cal/cm/s/}^\circ\text{C}$ pour la plupart des matières plastiques. Rappelons que la conductivité thermique des micas oscille autour de $10^{-3} \text{ cal/cm/s/}^\circ\text{C}$ et celle des verres autour de $3 \cdot 10^{-3} \text{ cal/cm/s/}^\circ\text{C}$.

Les chiffres que nous citons se rapportent à des matériaux compacts, mais les valeurs que l'on observe avec des polymères expansés sont bien inférieures, c'est pourquoi leur faible conductivité calorifique, alliée à leur légèreté, a fait de ces matières des matériaux de choix pour l'isolement thermique.

Que ce soit pour l'isolement thermique des cabines spatiales ou des immeubles d'habitation, il est cependant une qualité supplémentaire que l'on demande aux matières plastiques : l'incombustibilité. Certains polymères comme le polytétrafluoroéthylène (teflon) ou les phénoplastes chargés à la fibre de verre sont incombustibles par nature. D'autres tels le poly(chlorure de vinyle), les polyamides, les aminoplastes brûlent mais ne propagent pas la flamme ; ils sont autoextinguibles. D'autres, enfin, tels le polyéthylène, le polystyrène, le polyuréthane brûlent facilement. Mais là comme dans de nombreux autres domaines, il faut se garder de conclure trop hâtivement. Il existe, sur le marché des qualités incombustibles ou du moins autoextinguibles de polymères réputés combustibles. Ces qualités sont obtenues par incorporation de certains additifs à la résine de base.

Pour le moment, nous nous contenterons de mentionner deux autres caractéristiques thermiques importantes

des matières plastiques : leur température de fléchissement sous charge, et leur température de résistance à la chaleur continue. Nous nous proposons, en effet, d'y revenir dans le dernier paragraphe de notre exposé.

Caractéristiques physico-chimiques

Lorsque l'on considère la résistance aux agents chimiques des polymères, on distingue souvent la résistance aux acides faibles, aux acides forts, aux bases faibles, aux bases fortes, aux solvants.

De ce point de vue, le comportement des polymères est extraordinairement varié. Mais l'on peut prétendre qu'il existe des polymères permettant de résoudre de façon satisfaisante tous les problèmes de corrosion, et c'est bien la raison pour laquelle l'industrie chimique fait un usage massif de ces matériaux.

Nous voudrions cependant attirer l'attention sur un phénomène assez spécifique des matières plastiques : la corrosion sous contrainte (stress cracking).

Lorsque des polymères, tels le polyéthylène, le polystyrène, le polyméthylméthacrylate, sont soumis à des tensions (internes ou externes) et exposés en même temps à certains agents gazeux ou liquides, ils se fendillent. L'importance des fissures, tant du point de vue de leur nombre que de leur dimension, est essentiellement fonction de la nature du polymère. Ce comportement a longtemps retardé l'utilisation du polyéthylène dans les emballages pour détergents. Il s'est également avéré des plus gênants dans toutes les utilisations qui faisaient appel à la transparence des matières plastiques.

Si l'on sait aujourd'hui, par un choix adéquat de la masse moléculaire, ou par addition de substance polaire, ou par étirage, abaisser, voire supprimer la sensibilité des polymères à la corrosion sous contrainte, il conviendrait, néanmoins, de s'assurer de leur tenue chaque fois que l'on décidera de les soumettre à une atmosphère inhabituelle.

Parmi les autres propriétés physico-chimiques des polymères, nous ne ferons que citer leur tenue à l'humidité, aux moisissures, aux bactéries, aux insectes pour pouvoir nous attarder sur leur tenue au vieillissement.

La très grande majorité des matières plastiques sont des substances organiques et à ce titre elles subissent l'action dégradante du temps. Dans la pratique courante, les principaux promoteurs de cette dégradation sont la chaleur et le rayonnement solaire ultra-violet. Encore que le mécanisme de cette dégradation soit rarement connu, parce qu'extrêmement complexe, nous disposons actuellement d'un nombre important de stabilisants à la chaleur et au rayonnement ultra-violet. On mesurera les progrès réalisés dans ce domaine en rappelant que ce sont ces stabilisants qui permettent d'utiliser le poly(chlorure de vinyle) comme matière première de l'emballage alimentaire transparent. Et pourtant le problème était complexe puisqu'on demande à ces stabilisants d'être efficaces aussi bien contre la dégradation au cours de la mise en oeuvre que contre le vieillissement ultérieur. On leur demande, en outre, d'être compatibles avec le polymère pour lui conserver sa transparence et de ne pas être toxiques.

Caractéristiques mécaniques

L'allure générale de la courbe représentant la contrainte de traction, s , en fonction de l'allongement, ϵ , des polymères est donnée par la figure 4. (courbe en trait plein)

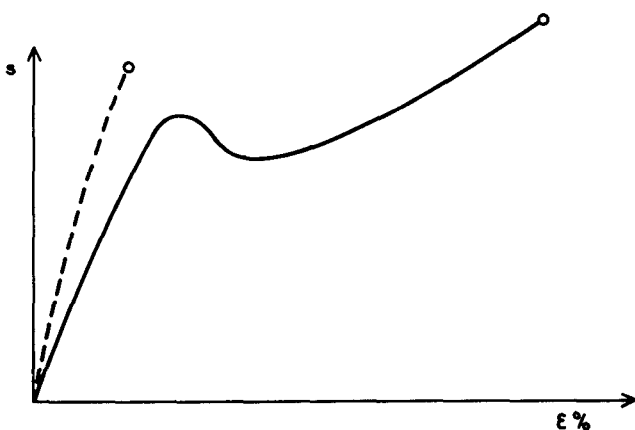


Fig. 4 : Variation de la contrainte en fonction de l'allongement. Courbe pleine : vitesse de déformation lente; Courbe pointillée : vitesse de déformation rapide.

Pour les allongements inférieurs à quelque pour-cent, les déformations sont réversibles. Au delà d'une certaine valeur de l'allongement, voisine de 5 % pour beaucoup de polymères, on franchit la limite d'élasticité apparente, les déformations sont alors en grande partie irréversibles, le polymère s'allonge sans qu'il soit nécessaire d'augmenter dans les mêmes proportions la contrainte et l'allongement à la rupture peut atteindre quelques centaines de pour cent.

Il est évident que les valeurs numériques à inscrire sur l'échelle des contraintes dépendent de la nature du polymère, il est tout aussi évident que bon nombre de polymères présentent une rupture fragile et cassent avant d'avoir atteint la limite d'élasticité apparente. Ce qui par contre est moins évident, c'est que la courbe représentative d'un même polymère peut varier de tout au tout en fonction de la vitesse de déformation. Ainsi un polymère pour lequel on aurait relevé une courbe du type de celle représentée en trait plein sur la figure 4 peut très bien, pour des grandes

vitesse de déformation, obéir à une loi illustrée sur la figure 4 par la courbe en pointillé. Ce fait est d'une extrême importance du point de vue pratique. En effet un polymère qui dans des conditions normales de sollicitation peut subir sans dommage des déformations importantes, cassera tel du verre sous l'influence d'une déformation rapide, d'un choc par exemple. Ceci nous laisse présager des difficultés de

caractériser les propriétés mécaniques des polymères et nous incite à ne jamais perdre de vue que les valeurs données par les tables ne sont valables que dans les conditions de l'essai au cours duquel elles sont été mesurées.

Les modules d'élasticité des polymères thermoplastiques courants atteignent des valeurs de l'ordre de 20.000 kg/cm². Mais pour des usages spéciaux des valeurs 10 ou 20 fois plus élevées peuvent être atteintes en renforçant les matières plastiques avec certaines fibres.

Pour beaucoup de polymères, la contrainte à la rupture à la traction se situe aux environs de 500 kg/cm², mais là aussi, les valeurs de 10 ou 20 fois plus élevées peuvent être observées sur des matières plastiques renforcées.

La résistance au choc est plus difficile à caractériser. Certains polymères, tels les polyéthylènes ramifiés, ne cassent pas dans les conditions normalisées des essais de résistance au choc, et pour la plupart des polymères, la valeur de la résistance au choc dépend dans une large mesure de la façon dont a été fabriquée l'éprouvette. Quoiqu'il en soit de gros efforts ont été faits ces dernières années pour améliorer la résistance au choc des matières plastiques. De très bons résultats ont été obtenus par copolymérisation : le polystyrène à haute résistance au choc, souvent vendu sous le nom de polystyrène choc, est un copolymère de styrène et d'acrylonitrile. Mais les résultats les meilleurs, et probablement les plus surprenants, sont la conséquence de l'incorporation aux polymères de globules d'élastomère de 1 ou 2 um de diamètre. L'exemple le plus connu est celui des résines ABS, mélanges d'un copolymère du styrène et de l'acrylonitrile avec un copolymère du butadiène et de l'acrylonitrile. Ce sont ces résines qu'a choisies Citroën pour fabriquer la carrosserie de la Méhari.

Parmi les autres propriétés mécaniques, citons le fluage, la dureté, la résistance au déchirement, à l'abrasion, à la compression, le coefficient de frottement, les caractéristiques d'usinage, toutes grandeurs dont il conviendra de tenir compte dans le choix du polymère.

Caractéristiques électriques

Très tôt les matières plastiques ont été utilisées en tant qu'isolants électriques. C'est que leur résistivité est en règle générale très élevée. Elle est presque toujours supérieure à 10¹⁰ Ω.cm. et dépasse fréquemment 10¹⁵ Ω.cm.

D'une façon générale, leur résistance au claquage intrinsèque, au claquage thermique, au claquage par décharge, au claquage par cheminement est très bonne.

Le comportement des polymères en champ alternatif et plus particulièrement en champ haute fréquence est fonction de la polarité de la molécule. Pour des polymères très faiblement polaires tel le polyéthylène et le polytétrafluoroéthylène, la tangente de l'angle de perte, tg δ, est inférieure à 0,0005 de 60 à 10⁶ Hz.

La grande résistivité des polymères n'est pas toujours un avantage et la présence de charges électrostatiques peut avoir des conséquences inesthétiques (accumulation de poussières), gênantes (bloquage des films), dangereuses (décharges électriques), c'est pourquoi on ajoute souvent aux polymères des agents antistatiques qui abaissent leur résistivité.

A l'autre extrémité de l'échelle, nous trouvons quelques polymères à très faible résistivité. Ainsi le polymère dérivé de la poly 2 vinyl pyridine et du 7,7,8,8 tetracyanoquinodiméthane a une résistivité de l'ordre de 10⁴ Ω.cm.

Caractéristiques optiques

La transparence des matières plastiques non cristallines en font des matériaux de choix pour l'emballage que ce soit sous la forme de films ou de corps creux. Mais les bonnes propriétés optiques alliées à une bonne résistance au choc permettent également aux matières plastiques de concurrencer le verre dans d'autres domaines. Le polycarbonate, obtenu à partir du bisphénol A par exemple, remplace le verre plat dans le bâtiment, et le dicarbonate de diéthylène glycol bisallyl s'impose dans la lunetterie.

Ce qui freine le développement des polymères en tant que "verres organiques" est leur faible résistance à l'abrasion et, dans certains cas, leur domaine d'indice de réfraction relativement restreint.

Des recherches sont actuellement en cours pour augmenter la résistance à l'abrasion des matières plastiques, soit par la synthèse de nouveaux polymères, soit par des traitements superficiels. Il nous faut cependant convenir qu'aucune solution pleinement satisfaisante n'a pu être trouvée jusqu'ici.

Prix

Nous ne saurions clore cette partie de notre exposé consacrée aux caractéristiques des matières plastiques sans évoquer leur prix.

S'il nous était permis de schématiser à l'extrême, nous prétendrions que les matières plastiques se divisent, de ce point de vue, en deux grandes catégories correspondant d'ailleurs à deux possibilités de politique pour les producteurs.

Dans la première catégorie, nous classerions les polymères bon marché, ceux dont les prix frôlent souvent 1,5 F/kg et dépassent rarement 10 F/kg ; il s'agit, entre autres, du poly(chlorure de vinyle) (1,60 F/kg), du polyéthylène (1,90 F/kg), du polystyrène (1,80 F/kg) et de leurs dérivés. Beaucoup de ces polymères sont cédés aujourd'hui à la moitié, voire au tiers, de leur prix de 1955. Cette chute de prix est certes due en partie à l'accroissement des capacités mondiales de production, mais aussi au remplacement de la

carbochimie par la pétroléochimie.

Dans la deuxième catégorie nous classerions les polymères aux propriétés spéciales. Leur consommation reste forcément très limitée, mais leurs qualités sont telles que l'utilisateur consent à payer un prix qui en fait une opération rentable pour le fournisseur.

Lorsque l'on prend le prix comme critère de choix d'un matériau, il est évident qu'il ne faut pas comparer les prix par unité de poids, mais les prix matières par objet terminé. Il n'est pas besoin de souligner, en effet, qu'une pièce de même résistance mécanique par exemple, sera plus légère si elle est réalisée en matière plastique que si elle est réalisée en métal. De plus, si elle est réalisée en matière plastique, elle n'aura en général pas besoin de traitement de revêtement. Enfin, il convient de ne pas perdre de vue que la mise en oeuvre du matériau peut d'un cas à l'autre se traduire par une grande différence de prix de revient. C'est précisément de ces procédés de mise en oeuvre qu'il sera question dans le prochain chapitre.

IV. Mise en oeuvre des matières plastiques

Il y a très peu de temps on avait coutume de distinguer entre mise en oeuvre des résines thermodurcissables et des résines thermoplastiques. Qui parlait de moulage par injection, par exemple, sous-entendait moulage par injection de résines thermoplastiques.

Cette distinction cependant est de moins en moins justifiable, et s'il nous fallait subdiviser les procédés de mise en oeuvre en catégories, nous classerions dans l'une d'elles les procédés de moulage sous faible pression (inférieure à 10 bars) ou sans fusion, dans l'autre des procédés de moulage avec fusion et sous pression (supérieure à quelques dizaines de bars jusqu'à quelques milliers de bars).

Les façons dont les matières plastiques peuvent être mises en oeuvre sont innombrables, et ce n'est pas là l'un de leur moindre avantage.

Il serait donc prétentieux et vain de vouloir les mentionner toutes. Nous en avons sélectionné quelques unes, et nous essayerons d'insister plus longuement sur l'une ou l'autre d'entre elles.

Quant à l'utilisateur, son choix sera souvent fonction de la nature de la résine, de la forme des dimensions de l'objet à réaliser, de leur nombre et très souvent de la nécessité de fabriquer au meilleur prix.

1 - Mise en oeuvre sous faible pression ou sans fusion

Le moulage par coulée est, bien sûr, celui qui vient le premier à l'esprit. La coulée peut être celle de polymère fondu, d'une solution de polymère (fabrication des films photographiques), du monomère, par exemple. C'est par coulée du méthylméthacrylate entre deux plaques de verre et polymérisation in situ que sont réalisées les plaques de polyméthylméthacrylate de haute qualité optique.

Dans le moulage par coulée, le moule peut être fixe ou, au contraire, mobile comme c'est le cas dans le moulage par rotation.

Le moulage par rotation présente des avantages qui justifient son utilisation pour la réalisation d'objets en petites séries (100 à 10.000 unités).

Nous retiendrons, entre autres

- le prix peu élevé de l'équipement, machines et moules,
- l'absence de déchets,
- la facilité d'obtention d'objets à parois épaisses (15 mm par exemple),
- l'épaisseur uniforme des parois,
- l'absence de contraintes internes,
- la possibilité de réaliser des objets de grandes dimensions.

Des récipients dont la capacité approche 10.000 l ont été moulés par rotation et il n'y a aucune difficulté à fabriquer des récipients de taille supérieure.

On doit à la vérité de signaler un certain nombre d'inconvénients propres à la méthode : frais de main-d'oeuvre relativement élevée, nécessité de disposer d'un polymère à grande fluidité, difficulté d'obtention d'objets à parois minces (inférieures à 1,5 mm), tous inconvénients qui font de cette méthode une technique peu économique pour des petits articles en séries importantes (100.000 à 1.000.000 d'unités).

Parmi les autres procédés de mise en oeuvre sous faible pression ou sans fusion, contentons-nous de citer le moulage par trempage, le formage à chaud et, technique plus récente, le formage à froid, et attardons-nous quelque peu sur le bobinage filamenteux.

Dans le bobinage filamenteux, on met à profit, comme dans le moulage des résines chargées à la fibre de verre, les propriétés mécaniques uniques de ces fibres. Cependant, plutôt que d'utiliser des fibres de dimensions limitées, le bobinage filamenteux fait appel à des rovings constitués par des paquets de fibres de verre continues et parallèles. Ces rovings sont bobinés sous tension et liés par une résine qui peut être du type époxyde par exemple. La difficulté réside dans la nécessité de juxtaposer de façon rigoureuse les rovings malgré la multitude de couches et les grandes dimensions des pièces.

Mais le résultat vaut l'effort et il est exact de dire que les objets réalisés par bobinage filamenteux allient la densité du magnésium à la résistance mécanique des aciers spéciaux et à la résistance à la corrosion des matières plastiques.

Les réservoirs des combustibles des fusées peuvent être fabriqués par cette technique.

2 - Mise en oeuvre sous pression

Abandonnant les techniques de mise en oeuvre sous faible pression ou sans fusion, nous abordons avec les techniques de mise en oeuvre sous pression, celles qui sont réservées à la fabrication d'objets en très grandes séries. Appartiennent à ce groupe, le moulage par compression, et par compression-transfert, l'extrusion et tous ses dérivés, (extrusion-soufflage de films et de corps creux, extrusion de feuilles et de plaques, enrobage de câble), le moulage par injection.

Celui de ces procédés qui, ces dernières années, a pris le plus d'ampleur est le moulage par injection. C'est lui que nous présenterons plus en détail pour illustrer ce paragraphe.

La plupart des presses à injection modernes sont du type vis-piston. Une vis tournant dans un fourreau (fig. 5) reçoit à l'une de ses extrémités, les granulés de polymère par l'intermédiaire d'une trémie.

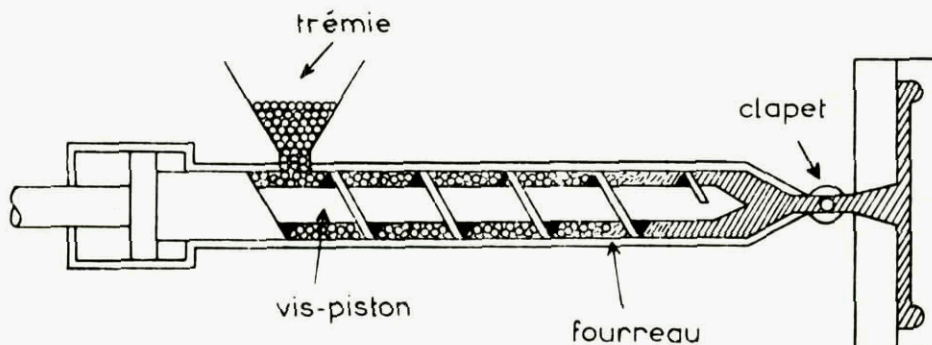


Fig. 5 : Schéma d'une presse à injection.

Le rôle de la vis est quadruple. Dans la zone la plus proche de la trémie elle doit entraîner les granulés, dans la zone suivante, elle doit les amener à fusion par cisaillement entre le fourreau et la vis. Cette fusion est d'ailleurs grandement facilitée par le chauffage du fourreau. Dans la dernière zone de la vis, le polymère fondu est pompé vers l'avant et stocké dans la tête du fourreau.

L'espace nécessaire à ce stockage est ménagé par le recul progressif de la vis. Dès qu'une quantité suffisante de polymère est accumulée, la vis remplit son dernier rôle, celui d'un piston, en poussant sous des pressions de l'ordre de 1.500 bars le polymère fondu dans l'empreinte du moule. S'il s'agit d'une résine thermoplastique, le moule est refroidi, et par conséquent le polymère se solidifie. Dès que la solidification est suffisante, le moule peut être ouvert et l'objet moulé éjecté.

S'il s'agit d'une résine thermodurcissable, le moule est au contraire chauffé afin de permettre la cuisson de la résine. L'opération de cuisson terminée, l'objet peut être éjecté du moule chaud puisque le polymère est réticulé et que par conséquent sa stabilité dimensionnelle est assurée même à chaud.

Il existe sur le marché une infinité de modèles de presses à injecter, depuis les plus petites qui injectent quelques grammes de matières par cycle, jusqu'aux plus grosses dont la capacité d'injection par cycle atteint 25 kg. Chaque fois qu'il s'agit de fabriquer en grande série un objet en matière plastique, c'est le moulage par injection que l'on doit recommander. Ce n'est que pour des fabrications de petites séries, ou d'objets trop volumineux que l'on fait appel aux autres techniques de moulage.

V. Influence des conditions de mises en oeuvre sur les propriétés des matières plastiques

Si intrinsèquement les matières plastiques offrent déjà une grande variété de propriétés, cette variété peut encore être élargie en jouant sur les conditions de mise en oeuvre. Nous retiendrons, ici, trois aspects de cette affirmation et examinerons successivement l'effet de l'orientation, de l'addition de charges et de l'addition d'agents porogènes sur les propriétés des polymères.

1 - Effet de l'orientation

La plupart des procédés de mise en oeuvre soumettent le polymère à un cisaillement important. Dans le moulage par injection, par exemple, ce cisaillement existe déjà au niveau de la vis, il se poursuit à travers la buse d'injection, mais c'est essentiellement le cisaillement dans l'empreinte du moule qui imprime définitivement ses effets dans l'objet fini. Même en l'absence de charges anisodiamétriques, pour lesquelles l'orientation par cisaillement de la matière est évidente, les propriétés de l'objet moulé varieront suivant la direction de la sollicitation. Si nous prenons un polymère constitué de chaînes macromoléculaires, cette anisotropie est facile à expliquer. En l'absence de contrainte extérieure, en effet, ces chaînes, par suite de l'agitation thermique, adopteront une conformation en pelote, qui s'inscrit en première approximation dans une sphère. Mais dès que le milieu est soumis à contrainte, la pelote se déforme et

s'oriente. Sous une contrainte de traction importante, la conformation des macromolécules se rapprochera de celle d'un bâtonnet et le milieu se présentera comme un ensemble de bâtonnets alignés côte à côte. Dans un tel matériau, la cohésion entre molécules dans le sens perpendiculaire à la direction de l'orientation sera bien plus faible que dans le sens parallèle.

Il en résulte que toutes les propriétés mécaniques, résistance à la traction, au fléchissement, au choc, au déchirement, seront améliorées pour les déformations entraînant des contraintes dirigées parallèlement à l'allongement des molécules, amoindries si les déformations entraînent des contraintes dirigées perpendiculairement. Ce qu'il importe de noter c'est que la différence d'un cas à l'autre atteint couramment un facteur 20 et plus.

Si, en principe du moins, l'effet de l'orientation est facile à prévoir sur des éprouvettes de laboratoire de forme simple, il n'en est pas de même dans la pratique car l'importance de l'orientation ne dépend pas seulement de la vitesse d'injection et de la viscosité du milieu mais aussi de la forme de l'objet. Il convient lorsque l'on veut comprendre l'effet de l'orientation de ne pas perdre de vue que dans le moulage par injection, l'empreinte se remplit à partir de l'orifice d'injection et non pas à partir du fond de l'empreinte comme c'est le cas dans le moulage par injection de métaux. Ceci explique, et les cisaillements importants auxquels est soumis le polymère puisque le polymère déjà injecté réduit d'autant le passage disponible pour le polymère en cours d'injection, et le fait que l'orientation est maximum à proximité de l'orifice d'injection, minimum à l'extrémité opposée de l'objet.

La complexité de la répartition des directions d'orientation empêche le transformateur de tirer profit de cette orientation pour améliorer la qualité de ces objets. En général, au contraire, il essaye d'opérer dans des conditions telles que l'orientation soit aussi faible que possible, évitant par là même les tendances à la déformation ultérieure des pièces moulées.

Il existe cependant des exceptions à cette façon de faire. L'une, bien connue concerne les fibres textiles. Les fibres sont un exemple type d'un matériau auquel on demande d'excellentes propriétés dans un sens, celui de l'axe de la fibre, et pour lequel on se contente de propriétés médiocres dans le sens perpendiculaire. Dans ce cas d'ailleurs, l'orientation n'est pas seulement provoquée par le passage à travers la filière mais également par un étirage de la fibre.

Peut-être moins connue, parce que plus récente, est l'utilisation de l'orientation dans les charnières en matière plastique.

Ces charnières sont constituées par une mince lame reliant les deux parties du moulage (fig. 6). Comme il s'agit de pièces injectées, le polymère subit au passage du rétrécissement au niveau de la lame une forte orientation, orientation qui est d'ailleurs exaltée par pliage.

Les charnières, en matière plastique obtenues par cette technique, ont une résistance à la flexion tout à fait extraordinaire ; elle dépasse de loin celle des charnières classiques.

Actuellement on les rencontre dans de nombreuses applications. Ainsi un important constructeur d'automobiles les utilise pour la fabrication des pédales d'accélérateur.

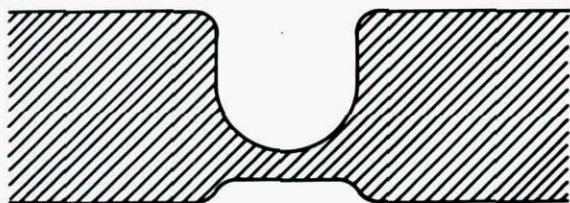


Fig. 6 : Charnière en matière plastique.

2 - Effet de l'addition de charges

De tout temps on a ajouté aux matières plastiques des charges inertes pour diminuer leur prix, ou renforçantes pour augmenter leurs propriétés mécaniques. Mais cette pratique a connu un nouvel essor depuis que l'on sait introduire de façon économique des fibres de verre dans la matière à injecter, depuis aussi que les techniques d'avant-garde auxquelles fait appel l'aérospatial exigent des matériaux de très hautes performances.

Certes les améliorations apportées à l'incorporation de fibres de verre aux matières plastiques sont spectaculaires, nous avons déjà fait état du bobinage filamentaire, citons également l'utilisation des fibres de verre dans la production de plaques ondulées pour le bâtiment, dans la construction de bateaux de plaisance, dans la réalisation de tuyaux et de réservoirs. Mais les améliorations que l'on peut escompter par l'utilisation d'autres fibres sont bien plus spectaculaires encore.

Ainsi les fibres de carbone sont, dès à présent, mis à contribution pour la fabrication de matériaux résistants à l'érosion, à la corrosion et aux températures élevées. Leur prix semble compatible avec leur utilisation dans l'industrie aéronautique.

On les trouve actuellement sous forme de tresses de 10.000 brins de 5 à 7 μm de diamètre, d'une longueur de 1,20 m ou en longueur continue sur bobine.

Leur module d'Young, E, est compris entre 15 et $50 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2$, leur densité entre $1,7$ et 2 . Leur résistance à la traction peut atteindre 30 T/cm^2 . Comme résine liante, on peut utiliser des polyesters, des epoxydes, des résines phénoliques, des silicones, des polyimides.

Voici par exemple les caractéristiques moyennes d'une résine chargée avec des fibres de carbone.

- densité : $1,27$
- retrait (volume) 3%
- $E : 15,5 \cdot 10^5 \text{ kg/cm}^2$
- résistance à la traction : 7.500 kg/cm^2
- résistance au choc (Izod) 10.200 kg/cm^2 (sans entaille)

Le point faible de ces composites est leur mauvaise résistance au cisaillement.

D'autres fibres ont été incorporées aux matières plastiques, aussi bien aux résines thermodurcissables qu'aux résines thermoplastiques. Citons les filaments de bore (sur âme de tungstène) (résistance à la traction : 28.000 kg/cm^2 ; $E = 4 \times 10^6 \text{ kg/cm}^2$; $T_f = 2.000 \text{ }^\circ\text{C}$) et les fibres monocristallines (trichites) de carbure de silicium.

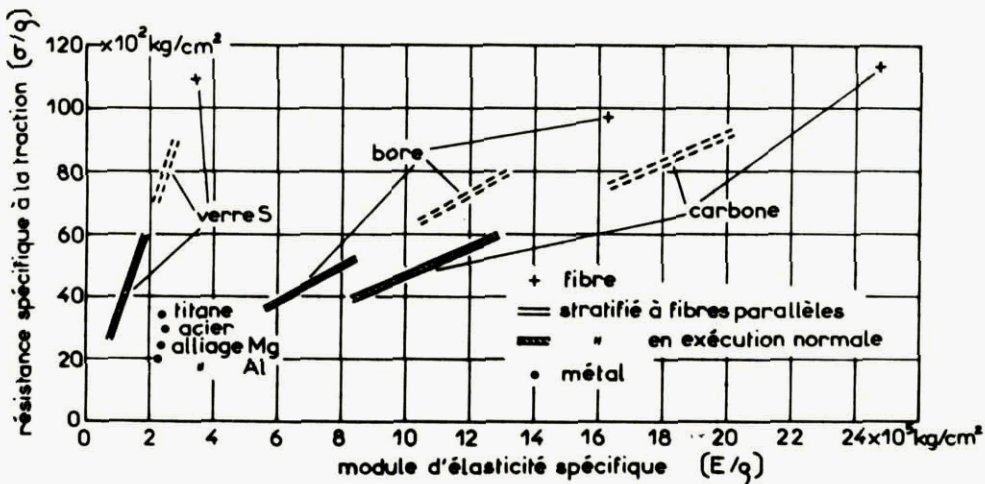
Des études poussées ont été entreprises pour l'utilisation des matériaux composites pour le véhicule orbital I (Orbiting Vehicle One OVI), on a en particulier comparé : des stratifiés bore/epoxy, des mélanges bore/epoxy moulé, des stratifiés graphite/epoxy, des bore/aluminium.

Pour beaucoup de parties de l'OVI, les composites polymères sont les plus avantageux. Il en est de même pour les antennes des véhicules interspatiaux. Dans cette application particulière, les deux principaux avantages des composites à base de polymère sont :

- 1) la grande rigidité des structures
- 2) l'effet réduit de la déformation thermique.

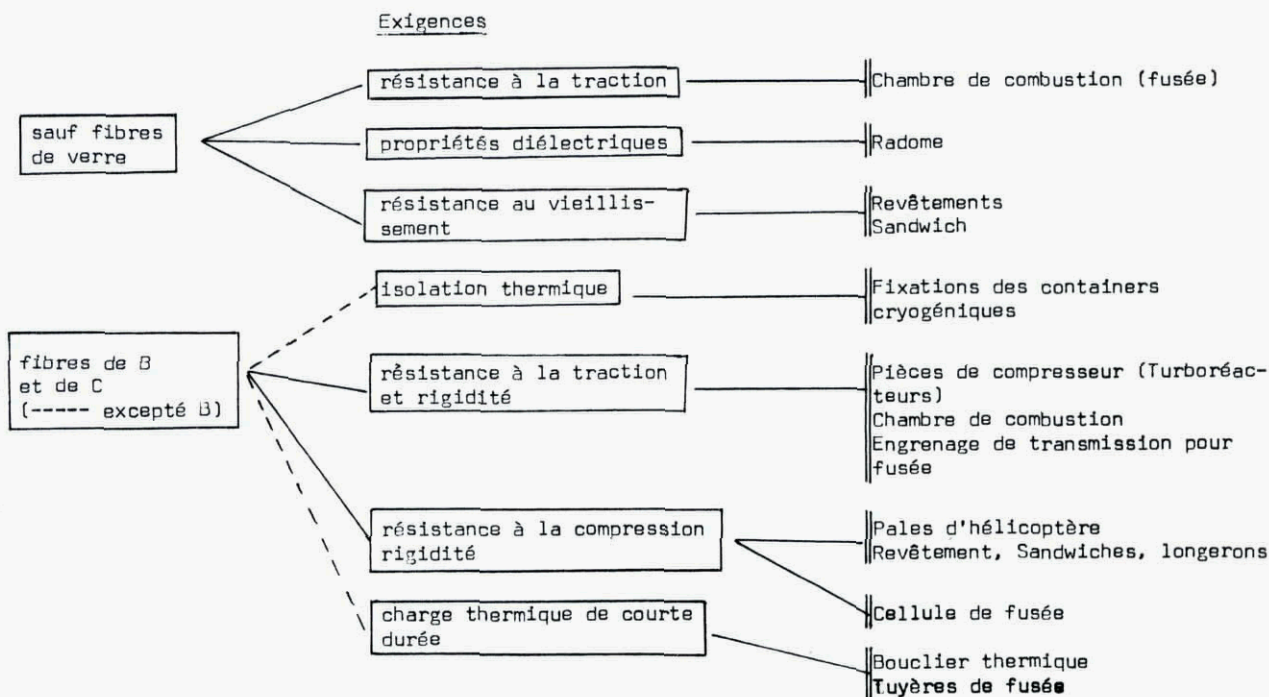
La figure 7, dessinée d'après une figure publiée dans la revue Kunststoffe (R. WETTER ; 1970 60 n° 10,756) illustre la résistance spécifique à la traction et le module d'élasticité spécifique pour différentes fibres et matériaux composites.

Fig. 7



Le tableau I, relevé dans le même article, résume les applications des résines renforcées dans l'aérospatial.

Applications des résines renforcées dans l'aérospatial



3 - Effet de l'addition d'agents porogènes

Réaliser des matériaux ultralégers ou du moins allégés, a été l'un des buts poursuivis depuis fort longtemps par l'industrie des matières plastiques.

Elle y a réussi :

- soit par introduction d'air par simple battage d'un latex ou d'un plastisol,
- soit par introduction d'un gaz sous pression,
- soit par production d'un gaz par la réaction de formation de la résine,
- soit surtout par l'addition d'agents porogènes. Il s'agit, en général, de dérivés azoïques (de

l'azodicarbonamide, $\text{NH}_2\text{-CO-N}=\text{N-CO-NH}_2$ par exemple) se décomposant à chaud en donnant de l'azote.

C'est ce dernier procédé qui a permis de mouler par injection des résines expansibles. L'appareillage comporte une boudineuse, un accumulateur et un moule (Fig. 8). La boudineuse alimente l'accumulateur en matière fondue. La matière fondue contient l'agent porogène. La matière est maintenue dans l'accumulateur

à une température supérieure à la température de moussage à la pression atmosphérique mais sous pression suffisante pour empêcher le moussage (35 à 200 bars).

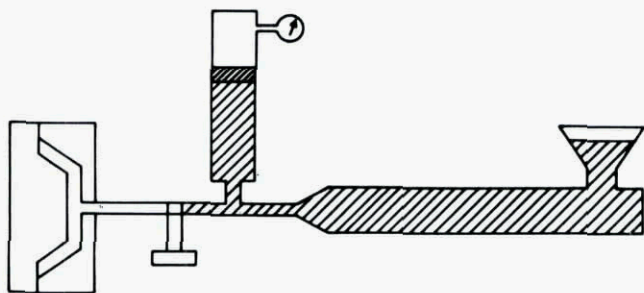


Fig. 8 : Principe de l'appareillage pour injection de pièces en polymères expansés.

L'ouverture de la vanne entre l'accumulateur et le moule libère la matière. Suivant l'effet désiré (densité, épaisseur de la peau intégrée), le moule est refroidi ou chauffé. La pression dans le moule est relativement faible (de 15 à 25 bars). La matière qui y pénètre explose littéralement et son arrivée brutale sur la paroi détruit la structure cellulaire. C'est ainsi que se forme une peau dense et solide qui reproduit tous les détails du moule.

Les avantages de ce procédé de mise en oeuvre sont nombreux.

Au niveau de l'opération de moulage proprement dite, on note tout d'abord l'absence des difficultés dues au retrait thermique et c'est pourquoi il devient possible de mouler des pièces de forte épaisseur.

Le prix de revient des objets est moindre que dans le moulage par injection classique, l'économie est réalisée sur le prix du moule qui n'a pas besoin de résister à de fortes pressions. Il peut être usiné dans

de l'aluminium et le moulage de pièces en moyenne série, non rentable par le procédé classique, est envisageable.

Enfin, à poids égal de matières, les propriétés mécaniques des objets en matières plastiques allégées sont supérieures à celles des objets en matières plastiques composites. La différence ne tient pas seulement à la différence de texture mais aussi à l'absence de contraintes internes dans les pièces en matières plastiques allégées.

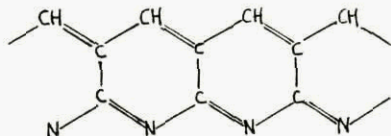
Comment s'étonner alors que ces matières soient en train de conquérir une place de choix dans l'industrie aéronautique, dans l'industrie automobile, dans l'industrie du meuble?

Bien qu'elles ne soient pas obtenues à l'aide d'un agent porogène, qu'il nous soit également permis de citer dans ce paragraphe les mousses syntactiques, réalisées par addition à un polymère de minuscules billes creuses. Ces mousses, dont la densité est de l'ordre de 0,3, ont une excellente résistance à la compression (d'où leur application dans les véhicules pour l'exploration sous-marine), une excellente résistance aux vibrations, et un haut pouvoir d'isolation thermique (d'où leur utilisation dans les composants électroniques des fusées).

VI. Les polymères thermostables

Les industries de pointe et plus particulièrement celles de l'aérospatiales réclament des matériaux légers aux hautes performances mécaniques et de tout ce qui précède, il apparaît que les matières plastiques répondent à ces exigences. Souvent ces mêmes industries exigent que ces matériaux aient une bonne tenue aux hautes températures. Or, rares sont les polymères classiques qui résistent en continu à des températures de 250°C. Aucun d'entre eux ne résiste indéfiniment à des températures supérieures. Le problème a cependant une telle importance, qu'un très grand nombre de recherches ont été menées de par le monde pour mettre au point des polymères résistants à hautes températures. Ces recherches ont été couronnées de succès puisque nous disposons maintenant de résines supportant en continu des températures de quelque 500°C et même, dans l'un ou l'autre cas, de 700 °C.

En réalité le problème posé était double. Il s'agissait tout d'abord de fabriquer des polymères dont les propriétés mécaniques à haute température restent bonnes. Conformément aux principes généraux donnés au début de cet exposé, ceci a été obtenu par la synthèse de chaînes macromoléculaires rigides. L'exemple type en est le polymère obtenu par cyclisation du polyacrylonitrile [Orlon noir, (Du Pont)].



(XI)

Mais il s'agissait aussi de fabriquer des polymères supportant sans se dégrader, les températures auxquelles on désirait les utiliser. Et ceci est obtenu par un choix convenable de la nature chimique des polymères.

Dans la classe des polymères thermostables, les polyimides semblent avoir connus le plus grand développement. Ils sont vendus sous le nom de Kaptan, Film H, Vespel (Du Pont), de résines M (Rhône-Poulenc, il s'agit de polyimides modifiés permettant le moulage par compression), de fibres Kermel (Rhône-Poulenc).

Parmi les autres résines thermostables, citons les polybenzimidazoles (Imidite de Narmco), les polyamides aromatiques (Nomex de Du Pont), le 1,2 polybutadiène cyclisé (Pluton de la Minesota Mining), les polyphosphonitriles (PH 990 de El Monte Chemical Co), les polycarboransiloxanes (Dexsil de Olin Mathieson Chem. Corp.).

L'une des raisons principales de la rareté des polymères thermostables commerciaux a pour origine leurs difficultés de mise en œuvre, car, en règle générale, les polymères thermostables sont à la fois insolubles et infusibles. Seuls donc ont trouvé l'accès au marché les polymères qui, dans une étape intermédiaire de leur fabrication, se prêtent à la mise en œuvre par des procédés classiques, et qui sont aptes sous cette forme à supporter le traitement qui leur confèrera leurs propriétés finales. Ils se présentent alors sous la forme de vernis, de feuilles, de fibres, plus rarement sous la forme de matériaux à mouler.

Une autre raison de leur utilisation limitée est, bien sûr, leur prix ; mais leur prix élevé leur permet de supporter plus facilement que ne le pourraient les polymères classiques, l'addition de charges renforçantes de très hautes qualités dont il a été question au paragraphe précédent.

Conclusion

Probablement avons-nous été trop ambitieux lorsque nous avons voulu évoquer dans cet exposé l'ensemble du domaine des polymères depuis ses aspects fondamentaux jusqu'à ses aspects pratiques.

Nous espérons du moins avoir pu donner une idée de la richesse et de la vitalité de la science des polymères.

L'évolution persistante et vigoureuse de cette science laisse présager pour la période à venir, non seulement une considérable augmentation de la production des matières plastiques, mais aussi l'apparition de nouveaux produits, de nouvelles techniques, de nouvelles applications.

FIBRE REINFORCED MATERIALS

by

A. Kelly

National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, England

1. INTRODUCTION

There is considerable interest at the moment in exploiting a new range of materials which are made of strong, stiff fibres bound together by a matrix. The fibres, usually closely packed and arranged parallel, are embedded in the matrix which may be resin, metal, or even glass. Interest in these composite materials stems from the fact that the fibrous arrangement can provide very strong and stiff materials which can also be very light in weight. The newer of these materials are of particular interest to the aerospace industry, since they are usually very expensive; but cheaper ones have been marketed for some years and are now being used as plastics reinforced with glass or other fibres in piping, ducts, train and car bodies, boat hulls and many domestic situations.

Some of the properties of the new strong fibres are listed in Table 1. The arrangement of these fibres in a fibre-reinforced body is strikingly similar to that found in natural materials such as wood, bone or teeth (these are also the strongest and toughest biological materials). It may seem strange that the materials engineer is only now beginning to copy natural structures which have been known to be strong and stiff since the earliest times. The reason is that the scientific principles that underlie the properties of the natural fibrous structures have only recently become understood with any degree of confidence. Only when this confidence was established did it become sensible to try and develop the synthetic fibres of boron, carbon, alumina, and S-glass shown in Table 1. This survey aims to explain the present state of knowledge about the principles of fibre reinforcement and to describe some recent successes and point up likely future progress in application.

It is important to draw a clear distinction between a brittle solid, which breaks sharply with little or no flow, and a fragile solid, which breaks easily. It is usually assumed that brittle solids are fragile. The principle of composite materials shows that this is not so, and that a solid can be brittle but strong. Theory also indicates that the very strongest solids will always be brittle. To discuss the theory we will describe in section 2 the typical mechanical properties of a brittle solid. Cracks, which usually lead to breaking, behave differently in a fragile solid and in a fibrous aggregate, though both are brittle.

2. BRITTLE SOLIDS

Examples of very hard and brittle solids are diamond and jewels, such as sapphire, topaz and beryl together with the materials used as abrasives or cutting tools, such as corundum and the carbides. These materials are very strong when compressed and are not easily scratched. Ebonite or plastics, such as polymethylmethacrylate, are examples of brittle but much softer materials. Brittleness, both in the jewels and in the cross-linked plastics arises because in both materials atoms are prevented from sliding over one another (gliding) or flowing past one another in other ways, because of the strong covalent bonds. Covalent (shared electron) bonds are formed most commonly by elements which lie in the earlier part of the periodic table and possess more than one valence electron.

Covalent bonds arising from p and d electrons, or hybrid orbitals between them, are strongly directional and their strength increases with decreasing bond length. Mathematically the interaction between two atoms interacting to form covalent bonds can be represented by a Morse function, which shows that a strong bond, measured by a large value of the binding energy U, also produces a bond which is very stiff both in tension and in shear, and furthermore, that the bond expands little as the temperature is raised. Since covalent bonds are directed in space, the densities of solids bound by them tend to be small because the atoms cannot be closely packed together (the closest packing occurs in metals where spherically symmetric closed shells of electrons determine the binding); however, the true covalent bond is quite short, with the result that the elements at the start of the periodic table provide in their solid form a large number of bonds crossing each unit area in the solid. It follows from the properties of the covalent bond and the requirement of a solid to be held together in three dimensions if it is to be strong, that the materials exhibiting the highest melting points, lowest coefficients of thermal expansion, largest values of the Young Modulus and of shear modulus and the least density will be the elements beryllium, boron, carbon, together with chemical compounds containing these elements or compounds containing nitrogen, oxygen and aluminium and silicon*. In summary

Be	B	C	N	O
Mg	Al	Si	P	S

Compounds such as alumina, carborundum (SiC), silica glass and many others, as well as the elements carbon, boron and silicon, possess the properties listed above, as well as other properties, which are desirable from the point of view of the mechanical engineer, such as low coefficients of friction (cf jewelled bearings) and in some cases very good resistance to oxidation (the oxides and SiC). However, such materials are generally quite useless in practice because they break under very small tensile stresses. This weakness under tensile forces follows from firstly, the properties of the covalent bond and secondly because all solids have rough, damaged surfaces which contain cracks

* Some phosphides and sulphides also provide strong solids but these are usually hydrolysed by water.

and other flaws. In covalent solids the bonds are so strong and stiff that just as large forces are required to shear the material as are required to break it in tension. Since at the tip of a crack the tensile stresses exceed the shear stresses, covalent solids usually snap easily if cracks are present. Why are cracks usually present in covalently bonded material? This is because enormous (though localised) stresses are produced whenever two rigid solids are brought into contact. A covalent material can yield to these large forces in no way other than by cracking.

If a uniform solid contains a crack of length c , the crack can be driven forward by an applied tensile stress σ , which tends to open it, provided that

$$\sigma \geq K_c c^{-1/2} \quad \dots (1)$$

K_c is a property of the material in question which is related to the elastic constants and to the irreversible work done per unit area of fracture surface in breaking the material. K_c increases with increase in γ . For a covalent solid, where no shear or other type of flow can occur at a crack tip, γ has its smallest possible value of twice the surface energy. When this is so the values of K_c are such that quite minute cracks can lead to fracture under very small stresses. For example, a sharp crack 50 μm deep can be driven forward by a tensile stress as small as 63 MN/m^2 in a material with K_c as low as 0.5 $\text{MN m}^{-3/2}$, which is a typical value for a covalent solid. Covalent solids are thus quite useless under tensile forces unless cracks can be prevented from forming or running in them.

Works of fracture (γ) and values of K are summarised in Table 2 for many materials.

Cracks can be eliminated from covalent solids in one of two ways. If a solid is a large internally perfect single crystal or a very homogeneous glass, this is accomplished by making sure that the surface is very smooth and perfect, as with glass or sapphire. Alternatively a very small grain size can be produced with a marked preferred orientation of the grains as in carbon (graphite) fibres, boron and silicon carbide fibres. Any cracks present are then limited to being approximately the same size as the grains.

Fibre reinforced materials are solids built up with fibres of covalent solids so arranged that the attractive properties of the fibres can be exploited and the susceptibility to cracking avoided. To do this it is not enough just to produce the material in a fibrous form. A fibrous form may ensure a high strength in the fibre but the fibres themselves must be built up into large pieces and this large piece must itself offer a useful crack resistance.

Crack resistance is provided in a fibrous aggregate by arranging that only weak shear forces be transmitted between the parallel fibres, and that the fibres show a small but significant variation in their strength. The quantitative interaction of these two factors is not very well understood at present. The breaking of bundles of parallel fibres, in which the component fibres are completely uncoupled from one another, can be predicted mathematically, (it is of importance in understanding the strength of textile yarn) but the same problem is very difficult when shear forces couple the fibres together. In a practical composite the fibres must be coupled together to some extent, otherwise the composite would fall apart sideways. A broken piece of a well designed fibrous aggregate has the appearance of Fig. 1.

The values of γ and of K for a well designed carbon fibre reinforced plastic are shown in Table 2. The values of γ and K are very different for cracks lying parallel or perpendicular to the fibres - see Table 2 last two rows.

The matrices chosen to bind strong fibres together can be either polymers or metals. The former type of binder is used in glass reinforced plastics where a thermosetting resin such as a polyester, is often used. Aluminium and other softish metals have also been used with success. In both these cases a weak shear coupling between adjacent fibres is then ensured by the properties of the matrix which either has a very small elastic shear modulus as in the polyester, or else deforms plastically if subject to quite small shear stresses as does the metal.

Although the effect of the shear coupling upon the properties of the composite are not fully understood, it is clear that the presence of an interface parallel to the fibres, which is weak in shear, will also lead to a material within which cracks can be controlled.

3. THE ALIGNED COMPOSITE

A fibre reinforced material is a set of parallel stiff elastic fibres embedded in a softer less rigid matrix. In man-made composites of high strength and stiffness the matrix phase is usually continuous throughout the material but the stiff phase is not, Fig. 2. Examples are carbon fibres in epoxy resin or glass fibres in polyester.

3a. Elastic Properties

When such a composite is stretched parallel to the fibres, then at a small total extension both components deform elastically. The composite has five elastic moduli relating the stress applied and the resultant response of the composite. For an arbitrary geometry these are not easily calculated in terms of the properties of the two components but in many cases upper and lower bounds can be placed upon these moduli. For stretching parallel to the axis of the fibres the value of Young modulus (stiffness) of the composite can never be less than the sum of the contribution from each of the two phases in the proportion of their concentration. If E_c is the composite modulus, and E_f and E_m that of the fibres and matrix respectively, and the fraction of the volume occupied by fibres is V_f and that by the matrix V_m ($V_f + V_m = 1$ in a binary composite), then

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m + E_{int} \quad \dots (2)$$

E_{int} represents the effect of different lateral contraction of the two phases as they are stretched (different Poisson ratios of the two components). These different lateral contractions produce stresses across the interface where the two components join. Such stresses are very small when both components are elastic and E_{int} is usually negligible at small extensions.

The stiffness in longitudinal shear of the composite, that is, the resistance to twisting of the fibrous arrangement is not given by simple addition of the contributions of the two components. It may not be much larger than the value given by

$$\frac{1}{G_c} = \frac{V_f}{G_f} + \frac{V_m}{G_m} \quad \dots (3)$$

which represents a lower limit. Here we use the same subscript notation as in Eq. (2) and write G for the shear stiffness. Eq. (3) states that the shear stiffness of the composite is controlled by the stiffness of the least stiff member, i.e. by the matrix. Since to control cracks we must ensure that G_m is much less than G_f we see that an aligned fibrous composite will always be weak in shear, and its properties in different directions will differ widely. It is said to be very anisotropic. This has important consequences for design with fibrous composites and influences their use in many ways.

3b. Interfacial Stresses

At longitudinal extensions larger than about 10^{-3} (or shear strains of this magnitude) the weak matrix in a composite usually begins to flow. Since flow occurs without change in volume, the value of Poisson ratio of the matrix assumes its largest possible value of $\frac{1}{2}$. This has little effect in shear but in longitudinal tension the value of E_{int} in Eq. (2), which is related to the difference in Poisson ratio between fibre and matrix, becomes larger than its value when both components are elastic. A large value of E_{int} means large values of the stress normal to the fibres (Fig. 2) which tends either to pull the fibres and matrix apart or else to push them together. The sign of the interfacial normal stress, i.e. the stress across the interface, can depend upon the volume fraction of the fibres, and clearly it reverses from tension to compression if the composite is compressed instead of being extended. If the normal stress across the interface is compressive this means that the matrix "grips" the fibre as the composite is extended. This case applies at small volume fractions when the matrix has a larger Poisson ratio than has the fibre and means that the strength of the bond between the fibre and matrix is increased; such a case arises in plastics and cements reinforced with glass.

The signs and magnitudes of the interfacial stresses in composites are not well understood; they are difficult to measure and considerable effort at present is being devoted to obtaining estimates from well grounded theory in the elastic range. However, the tensile stress expected across the interface when the composite is compressed, as well as the tendency of the fibres to buckle when compressed along their length, all lead to the fibre composite being much weaker when compressed than when tested in tension.

When any material is subject to an infinitesimally small strain its elastic response is the same regardless of the sign of the stress applied. This means that the elastic response to longitudinal tension or compression (i.e. the Young modulus in tension or compression) is the same. However, at larger strains the response can be different in the two cases so that the strength is not the same in tension as in compression. Similarly, the response in shear of a composite when stressed at an angle to the fibre is different for large shears in opposite directions. This can be readily appreciated from Fig. 3. Such differences (of which only simple examples have been given here) are beginning to be understood and have very important effects in the engineering design with fibrous composites. Their importance arises because very strong materials will be used at larger elastic strains (and hence larger elastic deflections) than the design engineer has had to cope with hitherto.

3c. Fatigue

The matrix material in a strong fibrous composite is a resin or a soft metal at present; fibre reinforced ceramic materials such as reinforced cement and plasters are not so well developed, although interesting possibilities have arisen within the last two years. When the composite is stretched to relatively large strains (greater than 0.1% or so) large interfacial stresses can arise; failure in fatigue of the matrix can also ensue, if the composite is subject to fluctuating tension. Fatigue (the failure of a material when subject to an alternating stress or any variable stress, less than that which breaks it in a single application) is absent in any material stretched solely in the elastic range. Since the matrix is necessarily deformed plastically in a fibrous composite, the necessary condition for fatigue failure exists, and so under conditions of alternating loading the life of the composite cannot be infinite even though the fibres deform only elastically and themselves show no fatigue.

Fatigue of metals occurs more rapidly the larger the plastic strain range. In a composite the strain range can be controlled and predicted and so can to some extent the fatigue of the matrix, since it will then occur in a predictable way. However, in fibrous composites with resin matrices the situation is by no means so clear and failure in fatigue which takes place by gradual break up of the matrix is not understood. Neither is it in composites made with the harder metals as the cracks produced in the matrix can lead to breaking of the fibres. The life under conditions of fatigue cannot then be well predicted.

3d. Breaking Stress

The breaking strength in tension of a composite stretched parallel to the fibres is principally controlled by the strength of the fibres. If all the fibres are of the same strength σ_f and the breaking strength of the matrix is σ_m , an upper limit to the strength of the composite is given by

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m \quad \dots (4)$$

This upper bound is only obtained if both matrix and fibres break at the same strain. Usually the fibres (being elastic to fracture) break at smaller strains than the matrix and the strength is less than that given by Eq. (4). The variation in strength of the composite with variation in V_f is illustrated in Fig. 4. When σ_f is a constant for all fibres the value of σ_c must lie within the triangle AOB in Fig. 4 - the exact value depending on the breaking strains of the fibres and matrix. The figure shows that

for small values of V_f the introduction of fibres can produce a composite less strong than the matrix alone, line AO in Fig. 4, so if high strength is sought in the composite the volume fraction of fibres V_f must exceed a minimum value V_{crit} . The value of V_{crit} is usually about 0.1 (10%).

If a composite is compressed parallel to the fibres the same rule as given by Eq. (4) will also be followed provided compressive loads are applied strictly parallel to the fibres. If the fibres can buckle (because they are not quite straight) or large shear forces are placed upon the matrix the strength in compression will be much less than in tension. The matrix cannot resist shear forces and so in tension or compression, the strength of a composite depends strongly upon the angle between the applied force and the direction of the fibres.

To overcome this weakness fibrous composites are often used in the form of laminated sheets cemented together. Within each lamination the fibres run parallel but the fibre direction is different in adjacent laminations. This arrangement involves a sacrifice in the strength in a particular direction but improves the strength in other directions. An actual example is shown in Fig. 5. When such a laminated structure is broken failure often occurs between the laminations because large shearing forces are produced here. A strong resistance to shear is required of the material cementing the laminations together and a metal is often superior to a plastic in this respect, as Fig. 5 shows.

When the fibres are not all of the same strength the considerations we have just made still apply. The value of the breaking strength to be assigned to the fibres in the composite cannot then be simply deduced from measurements of the average strength of the fibre obtained from a large number of tests on these fibres alone. At present accurate predictions cannot be made of the breaking strength of a composite made up of a population of parallel fibres of known strength distribution. The difficulty arises because when one fibre snaps the strength of the two remaining fibres are each larger than that of the original fibre. The loading conditions of these two pieces (and their subsequent failure into shorter and stronger pieces) depend upon the interaction with the matrix and the presence of the broken fibres, as discussed in Section 2.

We have so far considered the elastic modulus and breaking strength of composites composed of continuous fibres. Discontinuous fibres are often used, either aligned parallel to one another, or as mats of fibres more or less randomly arranged in two dimensions. Composites made with these are always less strong and usually less stiff (for a given matrix) than those composed of continuous fibres. The effective strength of a discontinuous fibre of breaking strength σ_f and of length ℓ and diameter d in a matrix of shear strength τ is given by

$$\sigma_f \left(1 - \frac{\ell_c}{2\ell} \right) \delta$$

where $\ell_c = d\sigma_f/2\tau$. δ is a measure of the stress concentrating effect of the presence of fibre ends. Its value is usually between 0.5 and 0.87. For a given value of τ , fibres of length ℓ , much greater than ℓ_c , exhibit strengths between 0.5 and 0.87 times those of continuous fibres. The elastic modulus of the fibre in the composite approaches that of the free fibre (E_f) provided the aspect ratio of the fibre (ℓ/d) is much greater than $(E_f/G_m)^{1/2}$. In section 2 it was pointed out that notch sensitivity in a fibrous aggregate is avoided by arranging that only weak shear forces can be carried parallel to the fibres. This means that τ is small and hence ℓ_c large and so we see that the conditions necessary to obtain the largest values of the strength and stiffness with discontinuous fibres are inconsistent with obtaining large values of toughness in fracture.

In designing an ideal fibrous composite the diameter of the fibre is an important variable as well as the strength and stiffness of the fibres. A thin and hence flexible fibre is often required for ease of handling of a stiff material. However reduction in diameter, in order to achieve flexibility often militates against resistance to buckling. The relative advantages of thick and thin fibres are summarised in Table 3.

4. PRACTICALLY USEFUL COMPOSITES

There are many fibrous aggregates in use at present. Paper is a random mat of cellulosic fibres produced from wood pulp. Natural textiles consist of fibres of cotton produced from a seed or else as a spun form of a cellulose as in silk; wool consists of long fibres of keratin. In all of these the fibre-fibre interaction and fibre-matrix interaction we have discussed, are both unimportant. Ropes of flex, hemp or terylene, which consist of extensible fibres coiled together, obtain fibre-fibre interaction from the helical form of the individual strands, which also provides shear stresses across the fibre interface when a fibre snaps; this means that discontinuous fibres can be used (as was realised in the 15th century by Leonardo da Vinci).

Artificial textile fibres such as nylon 6:6 (hexamethylene adipimide) or nylon 6:10 (formed from hexamethylene diamine and sebacic acid) can be very strong, having breaking strengths of up to 1.4 GN/m² and are used to reinforce concrete. But these fibres are not very stiff, with their values of Young modulus being less than 5 GN/m². Although in principle it might be possible to improve the stiffness of the fibres, the interest of the mechanical engineer in fibrous composites arises because of the availability of fibres of tensile modulus greater than 70 GN/m², strengths greater than 300 MN/m² and densities less than 4 x 10³ Kg/m³ (4 gm cm⁻³).

Silicate glasses of a variety of compositions barely attain these values of the modulus but excel these values of the strength.

4a. Glass Fibres

Strong glass fibres drawn rapidly from the melt, coated with a patented size and incorporated into thermosetting resins (usually polyesters - produced from dibasic alcohols and dicarboxylic acids - or epoxy resins) provide glass reinforced plastics. These are used in high performance applications such as

the rocket motor cases of Polaris and Poseidon missiles or in fishing rods when the glass is aligned. When made with random mats of glass, they have many applications such as in boat hulls, radomes, piping and light weight pressure vessels. Here the use arises because of the ease of fabrication, since glass wool and liquid polyester are easily laid up by hand and can nowadays be injection moulded. The strength is adequate and the material not very stiff. A striking recent advance is the use of random glass fibre to prevent crack growth and hence give toughness to plaster and to Portland cement, so that materials have been made which have increased work of fracture and are much better able to resist impact. The addition of 10% by weight of glass fibre to a high alumina cement increases the work of fracture by a factor of more than ten. Similar improvements can be obtained with plaster of Paris and this is now a viable engineering material since its fragility is overcome.

4b. Carbon Fibres

To design engineers, however, the fibrous materials attracting most attention are those containing fibres of the covalently bound elements carbon, boron and compounds such as silicon carbide. Carbon fibres can be made from cellulose or from polyacrylonitrile - PAN - of which the repeating unit in the chain is - $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})$ -. In the latter process, PAN fibres are first oxidised at 200°C and during this process are prevented from shrinking. PAN forms a ladder polymer on heating. The fibres are then heated to temperatures above 2500°C for some hours. Nitrogen, hydrogen and the oxygen are eliminated to give fibres with the properties shown in Table 1 at room temperature.

The structure of the fibre is not completely understood but it is essentially graphite with a multi-crystalline structure and a very high degree of preferred orientation of the small crystals. Its modulus is not as high as the theoretical value for graphite crystals and it is not yet clear whether or not the fibre is completely brittle. It can be easily incorporated into a variety of resins, polyesters or epoxies, and into various metals such as aluminium. In many resins a surface treatment such as washing in a hypochlorite is carried out in order to increase the shear strength of the fibre matrix interface.

4c. Fibres of Boron and Silicon Carbide

Boron fibres with the properties shown in Table 1 are made by thermal decomposition of BCl_3 onto a heated tungsten wire. This process is slow and the fibres are consequently expensive. They do not perform well at high temperatures. Under oxidising conditions at temperatures less than 1000°C, they can be protected by a surface layer of silicon carbide which oxidises to silica (a process which also accounts for the excellent oxidation resistance of silicon nitride). This feature of composite fibres illustrates the promise of strong stiff fibres, since with ingenuity fibres can be produced in various diameters and with specific coatings, so as to alter their properties without destroying the advantageous strength and stiffness.

Silicon carbide is made in a similar way to boron by the thermal decomposition of silicon tetrachloride and methane onto a heated tungsten wire. The disadvantage of using a heavy and expensive tungsten wire can be eliminated and some success has been obtained with forming the silicon carbide on either carbon coated quartz filaments or on carbon filaments themselves. Silicon carbide can also be used to improve the oxidation resistance of carbon filaments.

Fibrous composites are being used in advanced engineering; in many applications, principally, at present, in rocket motor cases, and aircraft parts such as flaps, undercarriages and tail sections, but golf clubs and skis and bearings have also been made.

Their use will expand in the future as the scientific problems outlined in this article become understood. At least as important for their application is the need for the engineer to produce designs compatible with the novel properties. From the design engineer's point of view these are: their elastic anisotropy which leads to distortions in directions other than those of the applied forces when loads are attached: their strength anisotropy which leads to their being strongest in tension, weaker in compression and much weaker in shear; their lack of plastic flow so that shakedown occurs with some splintering as in wood, rather than by plastic extension as in metals: their very high strength as a fraction of the elastic modulus so that if use is made of this the deflection of a structure under load is large. Design will take account of these but the structures resulting will be light, spidery and stiff with grace and elegance but with an apparent lack of solidity to which it will take some time to become accustomed.

5. TESTING OF COMPOSITES

Since fibrous composites are elastically anisotropic even in the simplest case the engineer needs to know at least five elastic moduli. These are difficult to measure by conventional methods and ultrasonic wave pulses are being increasingly used. The equipment usually involves measuring the time which a very short pulse (of duration $\sim 1 \mu$ sec) of ultrasonic radiation takes to pass through a specimen in various directions. The wavelength of the radiation used must be chosen to be large compared with the diameter of the fibres but small compared with the dimensions of the specimen. A variable frequency is necessary because of the large variation in elastic moduli in different directions and the fact that longitudinal and transverse waves travel at different velocities. Provision is also necessary for rapidly orienting the specimen in different aspects with respect to the ultrasonic beam. Pulses of about one microsecond duration within the frequency range 1.25 to 5.0 MHz are used with success. Pulses are repeated about one thousand times per second.

In an elastically anisotropic specimen three types of plane wave exist. One of these is quasi-longitudinal and the other two quasi-transverse. Only along certain special directions, the principal elastic axis will the waves be truly longitudinal or truly transverse. Each type of wave has a velocity depending on the elastic constants and the density. By sending waves in a variety of directions all five elastic constants can be quickly found. Conventional elastic constants derived from such measurements for an aligned fibrous composite containing carbon fibres in epoxy resin are shown in Table 4. The extreme anisotropy is evident from comparing the values of E_3 and E_1 and of E_3 with G .

Ultrasonics are also very useful for detecting the presence of voids within composites, because the ultrasonic waves are scattered at the surface of the voids. Voids can be entirely within the matrix or at the interface between fibres and matrix due to poor bonding between the two components.

When fibrous composites are mechanically tested before going into service weaker fibres may break or fibres pull away from the matrix due to poor bonding. These effects permanently weaken the composite and so must be detected if trustworthy composites are to be produced. Electrical effects are very useful in detecting such fibre fracture and debonding. If a small voltage (~ 1 v) is applied across the specimen current pulses of between 10^{-12} and 10^{-10} amps can be detected easily when debonding or fibre failure occurs. These are easily displayed on a CRO or can be amplified and detected in a microphone.

Tensile testing of composites also involves departures from normal practice due to the fact that in a useful composite the shear strength parallel to the fibres must be kept low to avoid notch sensitivity. Tensile testing parallel to the fibre may then result in merely pulling the ends off unless a very slender waisted specimen is designed. Alternatively, it may be better to solve this problem by not using grips and employing ring specimens such as in the NOL ring test. However, here some bending is introduced into the test which is then no longer a true tensile test. In testing specimens to assess creep resistance one has to deal with the problem of attaching extensometers in addition to that of gripping the specimen (which is especially difficult at high temperatures when the interfibre shear strength is so low). The specimen may be sheared under the extensometer grips and in addition the complex stress system under an extensometer grip may render the microstructure of the specimen unstable. Bend tests on composites become shear tests of the matrix, unless long thin slender specimens are used to ensure true bending.

6. COST

Composites are currently very expensive materials - such is clear from Table 1 where the prices of some fibres are given. The best matrices for incorporating fibres - epoxy resin is the most used for high performance composites - are also not cheap - epoxy costs \sim £2/Kg and the light metals in pure form \sim £1/Kg. Projected costs for boron and carbon fibres in 1980 are £100/kg and £30/kg respectively - these reductions from those of Table 1, reflect the economies of scale. For both of these materials, there are inherent lower limits to the costs for production by current methods since both are produced by a high temperature reaction. However the fibrous composite has the inherent advantage that finished articles can be produced by continuous fully automated methods and with the rising cost of labour are bound to become more competitive in the future.

Table 1
Properties of Some Fibres (after Aveston Composites 1, 196 (1970))

Fibre	Melting point (°C)	Density (10 ³ Kg m ⁻³)	Strength (GN/m ²)*	Young modulus (GN/m ²)	Specific strength (GN/m ²) [†]	Specific modulus (GN/m ²) ^{††}	Coefficient of thermal expansion at room temperature (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	Producer	Approximate cost - July 1970 (£/Kg)
<i>Continuous and semi continuous</i>									
E glass	700	2.55	3.5	72	1.4	28	4.9	Generally available	0.5
S-glass	840	2.50	4.6	84	1.8	34	1.6	Owens Corning	1.0
Silica	1 660	2.19	6.0	72	2.7	33	0.31	General Electric	28
Alumina, single-crystal	2 072	3.96	2.0	470	0.5	118	7.9	Tyco	72 000
Carbon type I	3 650	1.90	2.0	390	1.1	204	- 1.0	Courtaulds	60
Carbon type II	3 650	1.90	2.6	240	1.4	126	-	Courtaulds	50
Boron nitride	2 980	1.90	1.4	90	0.7	47	-	Carborundum	280
Boron tungsten	2 300	2.63	2.8	380	1.1	145	8.3	United Aircraft	270
Silicon-carbide/boron/tungsten	2 300	2.70	2.8	380	1.0	140	-	United Aircraft	400
Silicon-carbide/tungsten	2 200(sub)	3.35	2.3	470	0.7	140	4.9	General Technologies	2 700
Boron-carbide/tungsten	2 450	2.36	2.3	470	1.0	200	-	General Technologies	N A
Titanium diboride/tungsten	2 980	4.48	1.0	510	0.2	114	2.7	General Technologies	N A
Tungsten wire	3 400	19.4	4.0	410	0.2	210	5.5	General Electric	90
Beryllium wire	1 280	1.83	1.3	240	0.7	131	16	Beryllium Corporation	9 000
<i>Discontinuous and whiskers</i>									
Chrysotile asbestos	loses H ₂ O ≈ 500	2.55	4.5	164	-	64	-	Turner Bros Asbestos	0.1
Crocidolite asbestos	loses H ₂ O ≈ 300	3.37	2.8	180	-	53	-	Cape Asbestos	0.1
Alumina whiskers	2 072	3.96	2-20	470	-	118	-	Thermokinetic Fibres	7 000
Silicon carbide whiskers	2 200(sub)	3.17	2-20	470	-	150	-	Carborundum	100
Silicon-nitride whiskers	1 900(sub)	3.18	1-10	380	-	120	-	ERDE	-

^{††}Young Modulus divided by Density

[†]Strength divided by Density

* 1GN/m² = 145 000 lbf/in²

Table 2

Resistance to Crack Propagation of Various Materials

$$K = \sqrt{EG} = \sigma\sqrt{c}$$

$$1 \text{ Jm}^{-2} = 10^3 \text{ ergs cm}^{-2}$$

$$G = K^2/E$$

$$1 \text{ GN/m}^2 = 145,000 \text{ lbf/in}^2$$

Material	G		E (10^6 psi)		K_c	
	$\left(\frac{\text{J}}{\text{m}^2}\right)$	$\left(\frac{\text{GN}}{\text{m}^2}\right)$			$\frac{\text{MN}}{\text{m}} \text{ m}^{1/2} = \text{ksi in}^{1/2}$	
Copper	5×10^4	126	18	→	79	79
Dural	1.4×10^5	70	10	→	100	100
Cast Iron	4×10^3	210	30	→	29	29
Ti 6.4 (β)	5×10^4	119	17	←	80	80
18 Ni Maraged Steel	5×10^4	196	28	←	100	100
Al-7075	10^4	70	10	←	27	27
Teak Wood	6×10^3	10	1.4	→	7.7	7.7
Alumina	40	280 [†]	40 [†]	→	3.9	3.9
Graphite (Reactor)	100	14	2	→	1.2	1.2
Polystyrene (toughened)	4×10^3	3.5	0.5	→	3.7	3.7
Epoxy Epon 828 (untoughened)	100	4.2	0.6	→ ^{0.65}	1.6	1.6
GFRP (50% epoxy) parallel fibres	10^{-1}	35	5	←	0.06	0.06
CFRP (50% epoxy) normal to fibres	5×10^4	175	25	→	93	93

[†] porous material

Table 3

Effect of Varying Diameter of Fibres in a Composite

Diameter between 10 μm and 25 μm	Diameter less than 10 μm
No constraint effects	Constraint stiffens matrix
Thick coating possible	Only thin protective coating possible
Stable at high temperature	Rapidly degraded
Improved resistance to buckling	Very flexible
Composite work of fracture large	Work of fracture of composite limited
Strength usually reduced	High strength
Easily handled manually	Manual combing or sorting difficult
More easily bonded with powders	Small size powders needed for bonding

Table 4

Value of Elastic Constants of an Epoxy Resin containing
 63% by Volume of Aligned Carbon Fibre

- E_3 = Young modulus parallel to the fibres
- E_1 = Young modulus transverse to the fibres
- G = Shear modulus parallel to the fibres
- G_{12} = Shear modulus transverse to the fibres
- ν = Poisson ratio connecting strain parallel and perpendicular to the fibres
- K = Plane strain bulk modulus for dilation normal to the fibres without longitudinal contraction

E_3	112.5	G_{12}	3.3
E_1	15.7	ν	0.3
G	5.3	K	9.6

(Except ν values in units of GN m^{-2})

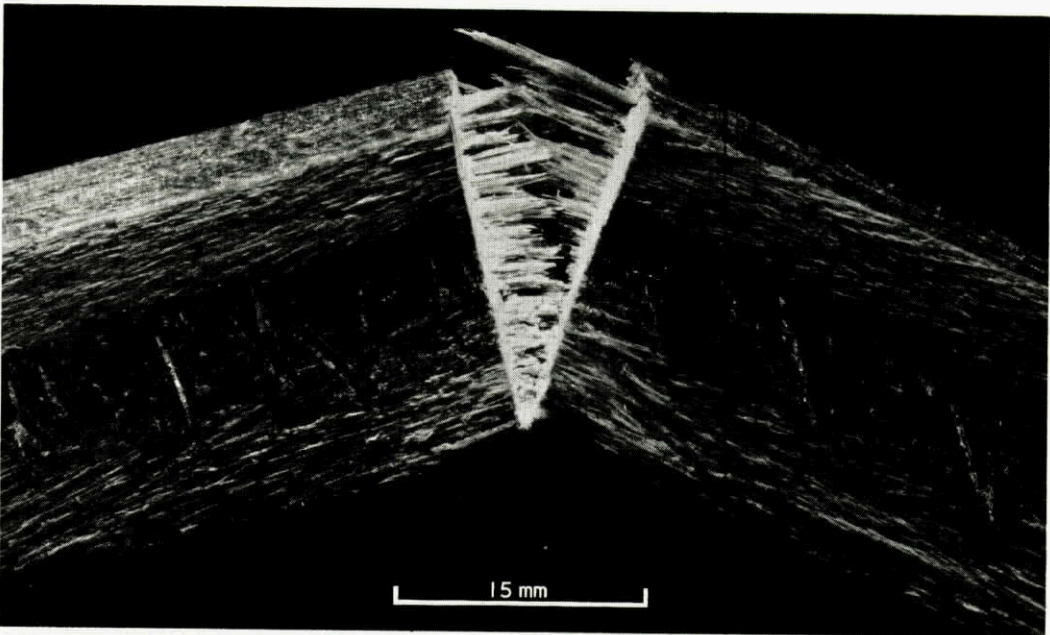


Fig. 1 A break in a well designed fibrous composite. Note the extensive 'pull-out' of the fibres.

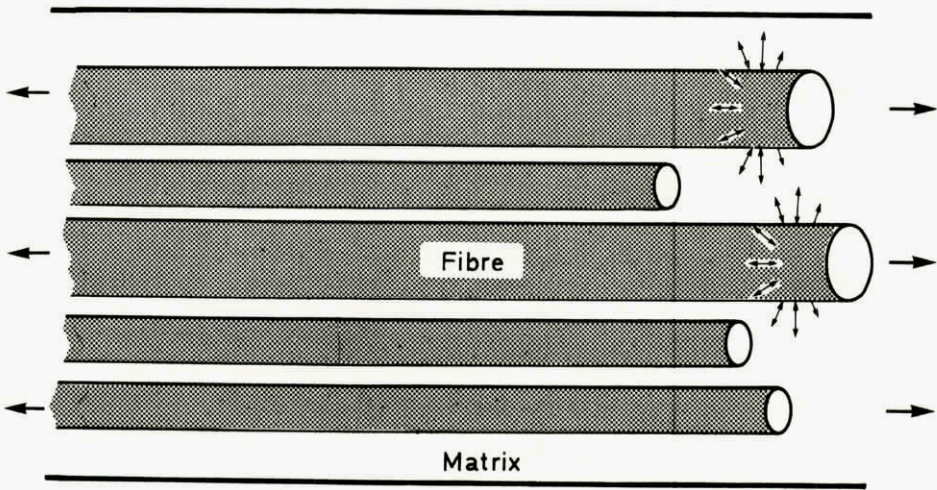


Fig. 2 Schematic diagram of an aligned fibrous composite stretched in the direction of the single headed arrows. Double headed arrows indicate stresses which are normal to the fibres.

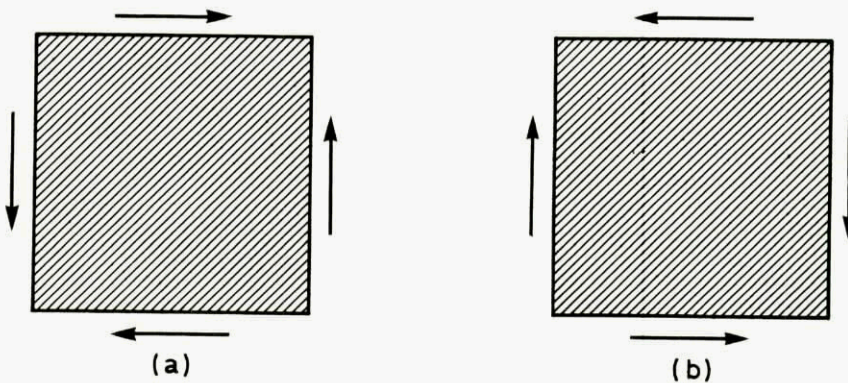


Fig. 3 Shear as in (a) extends the fibres along their length, while shear as in (b) produces longitudinal compression.

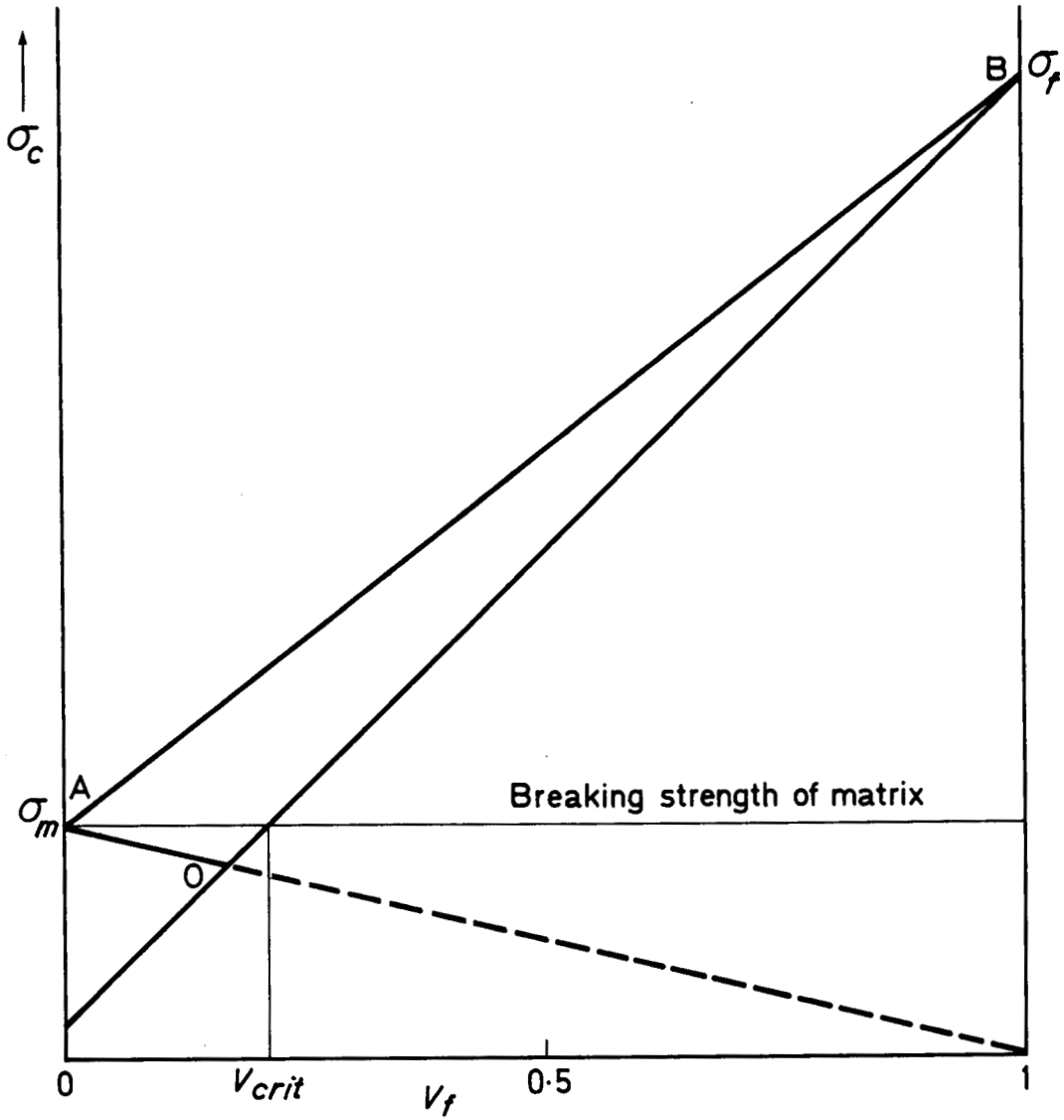


Fig. 4 Variation of the breaking strength σ_c of an aligned composite with the volume fraction V_f of fibres.

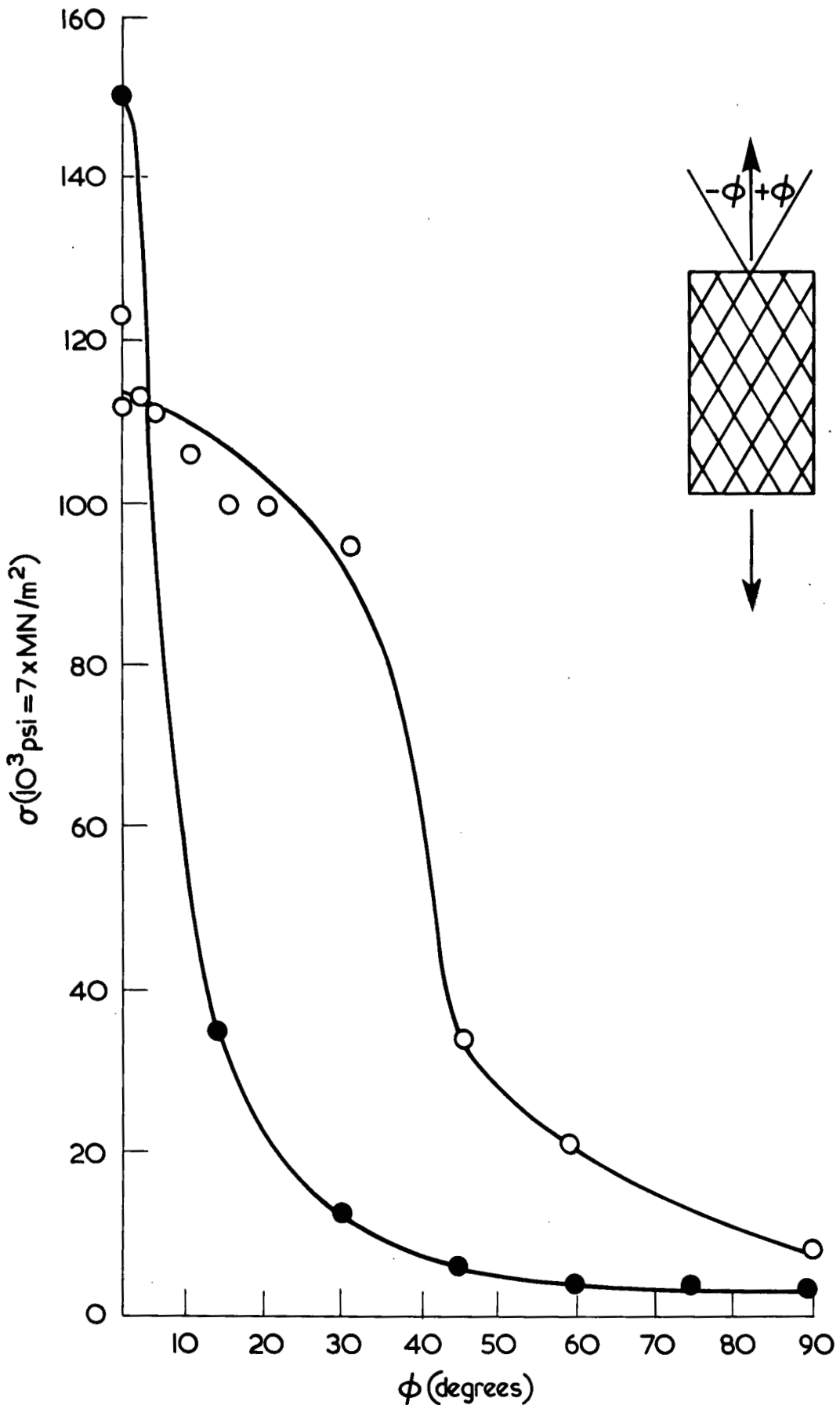


Fig. 5 Variation of composite breaking strength σ with angle ϕ for specimens consisting of a number of alternate layers of parallel fibres. Alternate layers have their component fibres running at angles $+\phi$ and $-\phi$ respectively to the stress axis. Open circles are for an aluminium matrix and full circles for an epoxy resin matrix, both contain glass fibres.

NOUVEAUX CRITERES DE CARACTERISATION ET DE SELECTION
DES ALLIAGES D'ALUMINIUM

par

J. TIGEOT

Directeur Général
Société FORGEAL - Groupe PECHINEY
Issoire - FRANCE

Les alliages d'aluminium restent encore le matériau le plus utilisé pour la fabrication des cellules des avions modernes. En effet même lorsqu'ils sont conçus pour atteindre des vitesses voisines de Mach 2,5, les avions militaires restent suffisamment peu de temps à ces vitesses pour que l'échauffement dû à l'écoulement de l'air mette en cause la tenue des alliages légers. D'autre part dans le cas des avions civils, il est bien connu que le TSS franco-britannique "Concorde" a vu sa vitesse commerciale limitée vers Mach 2,1 précisément pour que les alliages d'aluminium puissent être employés pour la réalisation de sa structure.

Les alliages d'aluminium utilisés le plus généralement sont de l'une des deux familles connues depuis plusieurs décades :

- les alliages aluminium - cuivre - magnésium
- les alliages aluminium - zinc - magnésium - cuivre

la première restant la plus employée, mais perdant progressivement de sa prééminence au profit de la seconde.

Mais si les alliages employés sont connus pour la plupart depuis de nombreuses années, des efforts incessants sont employés pour les améliorer de façon instantanément modeste mais à terme régulière et pour mieux connaître leurs servitudes d'emploi de façon à permettre aux constructeurs de cellules de tirer un meilleur parti des alliages mis à leur disposition par les métallurgistes.

Dans un exposé nécessairement limité, nous verrons successivement les tentatives faites pour :

- améliorer les caractéristiques mécaniques classiques des alliages : charge de rupture, limite d'élasticité, allongement
- mieux apprécier la tendance des alliages à une rupture fragile
- mieux connaître leur comportement à la corrosion
- déterminer leur tenue à la fatigue

ALLIAGES CUIVRE - MAGNESIUM

Désignation		Composition chimique **										Nature	Etat	Caractéristiques moyennes indicatives *					
		Cu	Mg	Zn	Ni	Mn	Ti	Fe	Si	Sens des fibres ou travers long pour les tôles				Sens perpendicu- laire aux fibres					
U.S.A.	Désigna- tion na- tionale													LE 0,2 hb	R hb	A %	LE 0,2 hb	R hb	A %
2017	France A-U4G	3,5	0,5	-	-	0,3	-	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	26	42	18	25	41	11
		4,5	1,0	0,2	0,05	0,8	0,2	0,5	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	30	42	13			
2024	France A-U4G1	3,7	1,2			0,5								30	47	19	29	42	11
		4,7	1,8	0,1	0,05	0,9	0,2	0,5	0,4	0,5	0,4	0,4	0,4	33	45	12	36	39	5
2014	France A-U4SG	3,9	0,2			0,4								42	48	11	41	47	7
		4,8	0,8	0,2	0,05	1,2	0,2	0,5	1,2	0,5	1,2	0,5	1,2	44	49	9	46	49	5
2618	France A-U2GN	1,8	1,2			0,8								40	47	10	38	44	7
		2,7	1,8	0,1	1,4	0,2	0,2	1,4	0,25	0,9	1,4	0,25	0,25	42	46	9	40	45	7
	France A-U6MGT	5,5	0,2			0,2	0,05	0,4	0,2	0,05	0,2	0,3	0,1	41	47	7	40	45	4
		6,5	0,4	0,05	0,05	0,4	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3							

* Valeurs arrondies

** Chiffre supérieur = valeur minimale

Chiffre inférieur = valeur maximale

1. AMELIORATION DES CARACTERISTIQUES MECANIQUES USUELLES

A partir des formules déjà éprouvées, les efforts pour améliorer les caractéristiques mécaniques usuelles ont porté soit sur des retouches de composition par modification des proportions des principaux éléments d'addition soit par adjonction de nouveaux éléments d'addition soit par ajustement des traitements thermiques.

Les tableaux ci-contre donnent pour les deux familles, celle au cuivre-magnésium et celle au zinc-magnésium-cuivre, les principaux alliages utilisés dans les pays occidentaux et des valeurs indicatives de leurs caractéristiques mécaniques dans le cas de demi-produits courants.

On peut à leur sujet noter les points suivants :

1.1 Alliages aluminium-cuivre-magnésium

Il s'agit des alliages de la série 2 000 de l'Aluminum Association.

Les tentatives pour améliorer les alliages du type 2024 ou 2014 par addition d'éléments nucléants augmentant le durcissement structural et donc les caractéristiques de rupture, par exemple l'argent, le lithium, le cadmium, se sont soldées par des échecs.

Dans le cas de l'argent, le gain de caractéristiques obtenu -de 2 à 4 kg/mm²-, n'a pas compensé l'augmentation du prix de l'alliage entraîné par le coût élevé de l'élément d'addition.

Dans le cas du cadmium, les conditions de fonderie et de transformation en usine ont été rendues nettement plus difficiles.

Enfin, dans le cas du lithium d'une part les conditions de fonderie ont été fortement compliquées et de plus la tenue des alliages à la corrosion a été fortement amoindrie.

Ainsi on a vu rapidement disparaître aux U.S.A. l'alliage X 2020 dont la composition comportait :

cuivre = 4,0 - 5,0 % lithium = 0,9 - 1,7 % cadmium = 0,10 - 0,35 % manganèse = 0,3 - 0,8 %

En fait, si on met à part l'alliage A-U2GN développé en France et en Grande-Bretagne pour la construction du Concorde et dont de nombreuses publications ont déjà parlé, la seule tentative de développement d'un nouvel alliage dans cette famille porte en France sur l'A-U6MGT. Cet alliage a une tenue à chaud au moins égale à celle de l'A-U2GN, est moins fragile et permet d'obtenir sur pièces matricées trempées à l'eau bouillante donc dépourvues de tensions des caractéristiques supérieures à celles de l'A-U2GN. Par contre, cet alliage ne se prête pas à la fabrication de tôles épaisses tractionnées, livrées à l'état T651, car sa cinétique de revenu entraîne du fait de la traction une baisse de caractéristiques à l'état 651 par rapport à l'état T6. Par suite les caractéristiques de l'A-U6MGT T651 sont inférieures à celles de l'A-U2GN T651 pour lequel la traction entre trempe et revenu a un effet bénéfique sur les caractéristiques.

Enfin, il faut noter qu'en U.R.S.S., une tentative a été faite pour améliorer les alliages au cuivre par addition de cadmium et de lithium. Ainsi l'alliage VAD 23 (1) a pour composition :

cuivre = 4,9 - 5,8 % manganèse = 0,4 - 0,8 % lithium = 1,0 - 1,4 % cadmium = 0,1 - 0,25 %

Il aurait une charge de rupture de 54 kg/mm² à la température ordinaire et une charge de rupture en 1 000 h et à 200° C de 14 kg/mm².

Il est curieux de noter que cet alliage, de composition très voisine de celle de l'alliage X 2020 abandonné pour les raisons déjà indiquées aurait été retenu par les Soviétiques pour la construction du TSS TU 144 au lieu de l'alliage AK4-1, identique à l'A-U2GN. !

1.2 Alliages aluminium-zinc-magnésium-cuivre

Du fait d'une certaine réserve vis-à-vis de leur tenue à la corrosion sous tension, les alliages de cette famille n'ont été largement utilisés dans la construction aéronautique que depuis une dizaine d'années, et leur développement a été favorisé par la mise au point des traitements de revenu en deux temps, correspondant aux états T73. Il est juste de noter d'ailleurs qu'un simple revenu à haute température peut conduire à des résultats analogues.

Le plus répandu de ces alliages est celui contenant environ zinc = 5,8 %, magnésium = 2,5 %, cuivre = 1,5 %, avec des variantes autour de cette composition principale. Ce sont l'alliage US 7075, le français A-Z5GU, l'italien Zergal 3.

ALLIAGES ZINC - MAGNESIUM - CUIVRE

Désignation		Composition chimique **										Etat	Caractéristiques moyennes indicatives *					
U.S.A.	Pays	Désignation nationale	Cu	Mg	Zn	Ag	Cr	Mn	Ti	Fe	Si		Sens des fibres ou travers long pour les tôles			Sens perpendiculaire aux fibres		
													LE 0,2 hb	R hb	A %	LE 0,2 hb	R hb	A %
7075	France	A-Z5GU	1,2 2	2,1 2,9	5,1 6,1		0,18 0,40	0,30	0,20	0,7	0,50	47 42 50	53 49 56	11 10 10,6	43 40 50	51 46 51	7 8 3	
7049	France	A-Z8GU	1,2 2	1,8 3,2	7 8,5		0,1 0,35	0,7	0,2	0,5	0,4		60 56	8 10	51 47	58 54	4 6	
7079	France	A-Z4GU	0,40 0,8	2,9 3,7	3,8 4,8		0,10 0,25	0,30	0,10	0,40	0,30	45	52	10	43	50	5	
	Allemagne	A-Z74	0,60	2,10	5,50	0,25	0,10											
	France	A-Z5GUAg	1,20	2,70	6,60	0,40	0,25	0,1	0,10	0,40	0,40	47	53	11	45	52	8	
	URSS	V.93	0,8 1,2	1,6 2,2	6,5 7,5	-	-	-	-	0,15 0,40		44	48	6	43	48	3,5	

* Valeurs arrondies

** Chiffre supérieur = valeur minimale
Chiffre inférieur = valeur maximale

Une amélioration importante de cet alliage a résulté d'une addition de 0,3 % d'argent qui a permis à l'alliage ainsi modifié l'A-274 d'obtenir, après le double revenu adoucissant qui améliore la tenue à la corrosion sous tension, des caractéristiques comparables à celles de l'alliage sans argent n'ayant subi qu'un simple revenu. Mis au point par OTTO FUCHS (3), utilisé par BOEING à partir de ses avions 727, cet alliage est en cours de développement en France par l'ensemble des forgerons et sera utilisé pour certaines parties des avions en cours de lancement, par exemple l'Airbus A 300 B.

Comme l'addition d'argent entraîne une augmentation certaine du coût de l'alliage, plus modérée d'ailleurs au stade de la pièce matricée dont la plus value de fabrication est importante, une autre solution pour obtenir des caractéristiques élevées consiste dans le recours à des alliages plus chargés en éléments d'addition. C'est ainsi que KAISER a récemment préconisé pour la confection d'éléments de train d'atterrissage l'alliage 7049 qui n'est autre que l'alliage normalisé depuis longtemps en France sous la désignation A-Z8GU. Des essais du Groupe PECHINEY ont confirmé qu'effectivement des traitements de double revenu appliqués à cet alliage permettaient d'obtenir sur celui à l'état T73, des caractéristiques mécaniques comparables à celle de l'A-274 et à coup sûr une meilleure ductilité que celle de l'état T6.

Il est intéressant de noter le développement parallèle en U.R.S.S. de l'alliage V.93 de composition intermédiaire entre celles de l'A-Z5GU et de l'A-Z8GU et dans lequel le chrome et le manganèse ont été remplacés par une addition systématique de fer, de l'ordre de 0,3 %.

Traité par double revenu (120° C + 170° C), cet alliage serait coulable sous forme de gros lingots (jusqu'à un diamètre de 1,1 m), serait peu sensible à la corrosion sous tension, aurait une excellente trempabilité parce que ne contenant ni chrome, ni manganèse. Enfin, son excellente forgeabilité expliquerait que les grosses pièces matricées de l'Antonov 22 dont certaines pèsent jusqu'à 5 tonnes soient réalisées en cet alliage.

1.3 L'alliage au magnésium-lithium

Un survol rapide des alliages à usage aéronautique ne serait pas complet sans une mention des alliages au magnésium ou au silicium-magnésium dont l'utilisation est toutefois limitée en raison du niveau de leurs caractéristiques mécaniques.

Une tentative très originale en U.R.S.S. réside dans le développement de l'alliage 01420 (2) qui contient 5,3 % de magnésium et 2,1 % de lithium.

Les caractéristiques mécaniques seraient environ :

$$R = 46 \text{ kg/mm}^2 \quad E_{0,2} = 34 \text{ kg/mm}^2 \quad A = 11 \%$$

Elles peuvent paraître modestes mais il faut tenir compte du fait que l'addition de lithium entraîne une diminution notable de la densité par rapport à celle d'un alliage tel que le 2014 qui contient du cuivre :

$$d = 2,47 \text{ g/cm}^3 \text{ au lieu de } d = 2,78 \text{ g/cm}^3$$

de sorte que le rapport charge de rupture/densité est meilleur pour l'alliage russe 01420. Celui-ci a en plus un module d'élasticité de 7 500 kg/mm² de sorte qu'au total il permet, suivant les pièces, un gain de poids de 12 % à 20 % par rapport à l'alliage 2014.

Par ailleurs, cet alliage serait soudable et aurait une excellente tenue à la corrosion puisqu'il ne serait pas nécessaire de le plaquer avec de l'aluminium.

Des premiers essais en France et aux U.S.A. ont confirmé les assertions soviétiques mais ont montré les problèmes posés par l'élaboration et la coulée de cet alliage sous forme de plaques ou billettes de grand format bien que les Soviétiques affirment le couler en billettes de diamètre 800 mm.

2. LA RECHERCHE D'UNE MEILLEURE TENACITE

Le processus de rupture d'une structure comporte deux phases distinctes et successives, d'abord l'initiation d'une fissure de taille critique qui est fonction de la contrainte appliquée et à partir de laquelle dans une seconde phase se produit la propagation rapide et brutale de la fissure à travers la structure.

L'expérience montre qu'il serait vain d'escompter trouver des conditions de service qui évitent à plus long terme l'initiation d'une fissure à partir d'une rayure, d'une pique de corrosion, d'une trace de choc ... et son premier développement plus ou moins lent par fatigue. Mais ce qu'on cherche à éviter, c'est la propagation très rapide sinon instantanée au cours du deuxième stade. C'est pourquoi la fragilité ou la tenacité d'un alliage à usage aéronautique sont appréciés par le biais de la résistance à la propagation instantanée de criques au cours d'un essai sur un échantillon comportant une crique d'initiation.

Nous ne reprendrons pas ici la théorie moderne de la propagation des fissures, élaborée par Griffith puis Irwin et qui montre qu'on peut caractériser la résistance d'un matériau à la propagation rapide d'une fissure par l'un des deux coefficients :

- G_{1c} , énergie de propagation de la fissure en régime de déformation plane
- K_{1c} , facteur critique d'intensité de contrainte

Ces deux coefficients sont d'ailleurs reliés entre eux et au module d'élasticité par la relation

$$K_{1c}^2 = EG_{1c}$$

La comparaison des coefficients G_{1c} et K_{1c} de deux matériaux n'a toutefois un sens pratique que dans la mesure où il s'agit de matériaux de même nature et de niveau de résistance voisin. Pour des matériaux de charge de rupture R et de module d'élasticité E différents, il vaut mieux utiliser les critères $\frac{EG_{1c}}{R^2}$ ou $\frac{K_{1c}}{R}$

En effet, on sait que dans le cas d'une tôle comportant une fissure de longueur $2a$ perpendiculaire au sens de l'effort exercé par traction, on a

$$K = \sigma \sqrt{\pi a} \quad (\sigma \text{ contrainte moyenne de la tôle})$$

$$\text{d'où} \quad \frac{K^2}{R^2} = \frac{\sigma^2}{R^2} \pi a$$

Or les bureaux d'études travaillent en général avec $\frac{\sigma}{R}$ constant (imposé par les règlements de calcul). On peut donc dire que la sécurité du matériau sera d'autant plus grande que les rapports $\frac{K_{1c}^2}{R^2}$ ou $\frac{EG_{1c}}{R^2}$ seront plus grands puisque ces rapports sont proportionnels à la longueur critique de la fissure.

En fait, il est difficile de définir une éprouvette pour la mesure de G_{1c} ou K_{1c} et il faut délimiter exactement la part d'hypothèse faite pour passer du résultat brut de l'essai à la valeur du coefficient qu'on se propose de mesurer. Il en résulte une prolifération des méthodes d'essais qu'il est impossible d'examiner et de critiquer en détail dans le cadre de cet exposé.

Notre propos sera simplement, en rappelant sommairement la méthode utilisée, de citer quelques résultats pratiques marquants, acquis au cours des dernières années.

2.1 Essais du Service Technique Aéronautique Français (1963 - 1965)

DOUILLET et autres (4) ont utilisé pour éprouvette un barreau de section carrée de 150 x 20 x 20 sur lequel ils ont amorcé, au crayon électrique, une fissure qu'ils ont développée au vibrophore par fatigue en flexion plane, avant de rompre le barreau par flexion statique lente.

A partir de cet essai très simple, ils ont de façon approchée, par une méthode basée sur le concept d'énergie de propagation, calculé G_{1c} pour un certain nombre de matériaux (5) et en particulier pour l'A-U4SG et l'A-U2GN (2618).

Matériau		Forme	R kg/mm ²	G_{1c} kg/m	$\frac{EG_{1c}}{R^2}$
A-U4SG	2014	barre filée	56	4,5	9
A-U4SG	2014	tôle (long)	50	2,2	6,3
A-U4SG	2014	tôle (travers)	50	1,2	3,5
A-U2GN	2618	tôle (long)	43	1,8	7,0
A-U2GN	2618	tôle (travers)	43	1,4	5,4

Ils ont en particulier montré dans ce cas que le classement par G_{1c} seul ne suffit pas puisque la tôle d'A-U2GN malgré un G_{1c} plus faible présente une sécurité d'emploi supérieure à celle en A-U4SG.

2.2 Essais Alcoa 1966 - 1969

Pour une approche plus fondée sur le plan théorique du coefficient G_{Ic} , les chercheurs de l'Alcoa et en particulier KAUFMANN et autres (6) (7) ont utilisé la méthode d'essai reprise par le Comité E.24 de l'A.S.T.M. (part. 31 - Mai 1968).

Dans cette méthode, on soumet l'éprouvette entaillée et fissurée préalablement par fatigue soit à une traction lente soit à une flexion lente entre deux appuis fixes. Dans les deux cas, on enregistre les efforts de déformation en fonction de l'écart des lèvres de l'entaille.

Un facteur de concentration conventionnel est alors défini à partir du diagramme d'enregistrement en traçant sur ce diagramme une demi-droite OA tangente à la courbe à l'origine et une demi-droite OB faisant avec la première un angle dont la pente est de 5 % inférieure à celle de la droite OA. L'ordonnée du point P_Q intersection de OB avec la courbe permet, à partir d'une formule complexe basée sur la mécanique linéaire des ruptures, de calculer le coefficient K_Q considéré comme détermination conventionnelle du coefficient K_{Ic} .

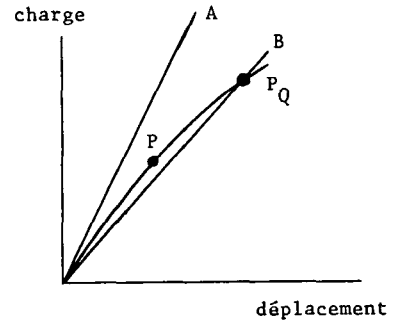


Fig. 1

Appliquant méthodiquement à de très nombreux alliages industriels d'aluminium cette méthode délicate que seul un laboratoire de recherche peut mettre en oeuvre, KAUFMANN et son équipe ont montré que :

- a/ pour tous les alliages testés sous des formes ou états divers, les points de mesure dans un diagramme (K_{Ic} , R) se disposent de part et d'autre d'une droite représentant K_{Ic} comme fonction linéaire décroissante de la charge de rupture, comme le montre la figure 2.
- b/ les points représentatifs de K_{Ic} pour les alliages de la série 7xxx dans les états T6 ou assimilés sont généralement au-dessus de la droite moyenne alors que les points représentatifs de K_{Ic} pour les alliages de la série 2xxx à l'état T6 sont généralement en-dessous de celle-ci.
- c/ de même les points représentatifs de K_{Ic} dans la série 7xxx sont plus bas pour les états T7 ou assimilés (T73, T76 ...) que pour les états T6.
- d/ de même les états T3 ou T4 pour les alliages 2xxx donnent des valeurs de K_{Ic} situées au-dessus de celles correspondant aux états T6 ou T8.

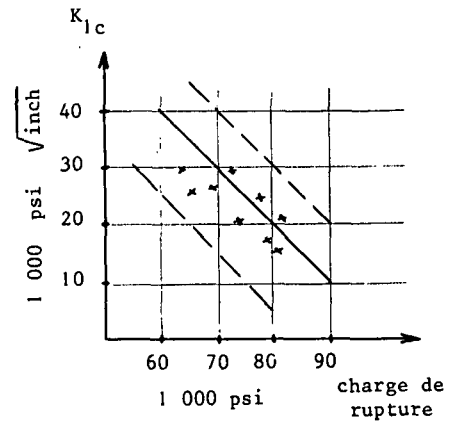


Fig. 2

2.3 L'essai Phymet de résilience sur éprouvette fissurée par fatigue

Cet essai permet au même titre que l'essai de traction sur éprouvette entaillée ou l'essai de déchirement sur éprouvette Kahn, de rendre compte de la résistance d'un métal à la propagation des criques sans toutefois permettre le calcul de G_{Ic} ou K_{Ic} .

L'essai consiste à définir une énergie de rupture par flexion par choc E_{co} absorbée par un barreau (de 55 x 10 x 10 mm par exemple) comportant une fissure infiniment petite, qu'on peut comparer à l'énergie de rupture E_{nc} du même barreau non fissuré.

En faisant varier pour un certain nombre d'éprouvettes la profondeur de la fissure préalable créée par fatigue au fond d'une entaille mécanique, on peut tracer la courbe donnant pour chaque éprouvette l'énergie de rupture E_c en fonction de la profondeur de la fissure. L'extrapolation de la courbe donnant E_c permet de déduire E_{co} .

La différence $E_{nc} - E_{co}$ permet d'apprécier grossièrement l'énergie emmagasinée par la déformation plastique généralisée de l'éprouvette lors de l'essai sans fissuration préalable.

Cet essai est facile à mettre en oeuvre puisqu'il suffit d'une petite machine de fatigue en flexion et d'un mouton pendule et avec dix éprouvettes, on détermine de façon assez approchée E_{co} .

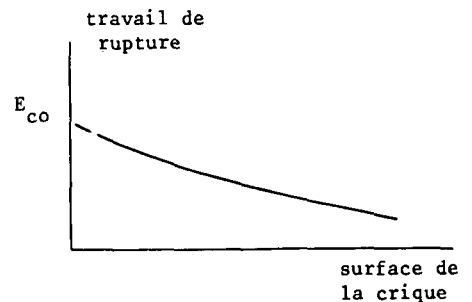


Fig. 3

Fidèle, il est sensible à des variations de :

- a/ la composition

Ainsi, sur des tôles laminées à chaud de 11 mm, on mesure dans le sens long :

- sur 1'A-U4G1 (2017) - T4	$E_{CO} = 105 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 15 \text{ kg x cm}$
- sur 1'A-U2GN (2618) - T6	$E_{CO} = 30 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 15 \text{ kg x cm}$
- sur 1'A-Z5GU (7075) - T6	$E_{CO} = 27 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 24 \text{ kg x cm}$

b/ l'état structural

Ainsi sur des tôles en 2017 de 60 mm, on obtient :

- à l'état T351	$E_{CO} = 25,5 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 5,4 \text{ kg x cm}$
- à l'état T651	$E_{CO} = 11 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 2,2 \text{ kg x cm}$

c/ l'épaisseur des produits

Par exemple, sur des tôles en A-U2GN (2618) - T651, on a relevé :

- à l'épaisseur 40 mm	$E_{CO} = 30,4 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 5,2 \text{ kg x cm}$
- à l'épaisseur 60 mm	$E_{CO} = 29,6 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 5,9 \text{ kg x cm}$
- à l'épaisseur 80 mm	$E_{CO} = 18,8 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 3,6 \text{ kg x cm}$

Après cette approche fragmentaire de quelques méthodes d'appréciation de la tenacité des alliages, il faut se souvenir en conclusion que toute tentative de détermination rigoureuse des coefficients G_{IC} ou K_{IC} se traduit par la mise au point d'une méthode longue et délicate, du domaine du Laboratoire de Recherches plus que du Laboratoire de Contrôle Industriel. Seules ressortent du domaine de ces derniers des méthodes plus approximatives tel l'essai Physmet qui permettent des classements de matériaux entre eux mais ne fournissent d'enseignements directement exploitables par les Bureaux d'Etudes ou les Services de Maintenance.

3. LE COMPORTEMENT A LA FATIGUE

Un point très précis et qui reste encore d'actualité a été fait en 1966 par G. SERTOOUR sur les problèmes relatifs à la fatigue des alliages d'aluminium.

Les efforts de recherche depuis lors semblent avoir visé la meilleure détermination d'une part de la limite de fatigue, définie comme asymptote de la courbe de Wöhler et d'autre part de la vitesse de propagation des criques de fatigue pour des sollicitations correspondant à la portion intermédiaire de la même courbe de Wöhler.

3.1 Détermination de la limite de fatigue

Certains ont longtemps discuté de l'existence d'une limite de fatigue pour les alliages légers, arguant du fait qu'avec des essais poussés jusqu'à 10^8 alternances, très souvent on ne décelait aucune tendance asymptotique à la courbe de Wöhler. En fait, avec les machines de fatigue dont on disposait, par exemple les vibrophores à fréquence 150 Hertz, des essais à 10^8 et 10^9 alternances duraient respectivement 11 jours 14 heures et 3 mois 26 jours. Ce dernier chiffre rendait industriellement exorbitant la détermination sûre d'une limite de fatigue à 10^9 alternances.

Il y a un peu plus de deux ans est apparu sur le marché en France une machine de fatigue par ultra-sons dans laquelle des vibrations longitudinales de fréquence 20 000 hertz sont engendrées dans une éprouvette de petite dimension par un générateur de vibrations ultrasonores.

Le profil -une chaînette- et les dimensions de l'éprouvette sont déterminées par le calcul pour que l'éprouvette vibre en demi-onde et que la contrainte maximale située au noeud de la vibration soit dans le plan médian.

Avec une telle machine, des essais à 10^8 et 10^9 alternances ne durent plus que 1 heure 27 minutes et 13 heures 30 minutes. 10^{10} alternances ne représentent plus que 5 jours 15 heures.

Des essais comparatifs effectués au Centre de Recherches de Voreppe de PECHINEY (9) avec une telle machine et un vibrophore, poussés jusqu'à 10^8 alternances ont montré que dans le domaine $10^6 - 10^8$ alternances, la machine à ultra-sons conduisait à des résultats beaucoup moins dispersés que ceux du vibrophore et qu'à 10^8 alternances les limites de fatigue déterminées sur les deux machines étaient voisines comme le schématise la figure 4.

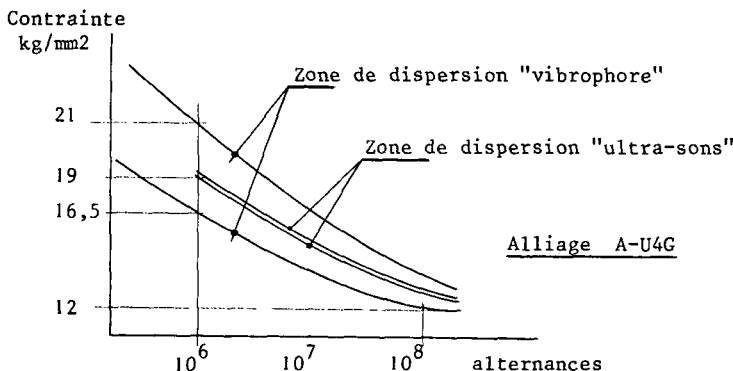


Fig. 4

La rapidité de la machine à ultra-sons la rend parfaitement adaptée à la détermination des limites de fatigue. Par contre, en-dessous de quelques centaines de milles d'alternances, qui ne représentent que dix ou quinze secondes de temps de fonctionnement, cette machine est imprécise. Elle ne peut donc servir à l'étude du domaine intermédiaire de la courbe de Wöhler.

3.2 Mesure de la vitesse de propagation des criques de fatigue

Le stade intermédiaire de la courbe de Wöhler qui couvre une durée variant de 10^2 à 10^5 cycles est très intéressant car c'est celui où fonctionne la majorité des pièces. La vitesse de propagation de la fissure a alors un grand intérêt car il importe de savoir si la crique se propagera rapidement ou lentement afin de pouvoir la détecter en temps utile.

Dans ce domaine, la déformation plastique est entièrement localisée dans des bandes de déformation à l'échelle submicroscopique et lorsque la fissure se propage, la déformation se localise à l'extrémité de celle-ci suivant deux petites zones situées généralement à 45 % par rapport à l'axe de l'effort.

La mécanique des ruptures permet alors de calculer l'état de contrainte en fond de fissure. Ainsi faisant correspondre aux contraintes maximale et minimale au cours du cycle de fatigue deux facteurs de concentration K_{max} et K_{min} , de nombreux chercheurs ont montré que si $2a$ est la longueur de la fissure, N le nombre d'alternances, on a :

$$\text{vitesse de fissuration } \frac{d2a}{dN} = f(\Delta K) \quad \text{avec } \Delta K = K_{max} - K_{min}$$

PARIS a proposé une loi simple de la forme $\frac{d2a}{dN} = \rho (\Delta K)^u$

En pratique, mesurant sur une éprouvette de fatigue de 100 mm de largeur, 250 mm de longueur, 2 mm d'épaisseur, percée d'un trou central de 2 mm, et montée sur un vibrophore, COUPRY et DEVELAY (10) de PECHINEY ont déterminé en fonction du rapport de la contrainte maximale σ_{max} (égale à 10 fois la contrainte minimale) à la charge de rupture, la vitesse moyenne de propagation d'une fissure de fatigue entre 5 et 20 mm.

Ils ont obtenu les courbes de la figure 5.

On constate qu'il y a une grande différence entre les alliages et qu'en particulier les alliages A-25GU (7075) se distinguent très fâcheusement alors que l'A-U6MGT a un comportement très favorable.

A partir des mêmes résultats, COUPRY et DEVELAY ont cherché à retrouver la loi de PARIS. En fait sur la figure 6, les courbes $\frac{d2a}{dN} = f(\Delta K)$ devraient être des droites si la loi était exacte. Elles n'en ont que l'allure générale.

4. LE COMPORTEMENT A LA CORROSION

Les préoccupations des milieux aéronautiques en matière de corrosion des alliages légers portent essentiellement sur la tenue à la corrosion sous tension de ces alliages et sont en ce domaine en évolution permanente.

Jusqu'à présent en effet, surtout en Europe, les essais de corrosion sous tension étaient conçus de façon statique. Le plus souvent on immergeait dans un milieu corrosif approprié, une eau de mer artificielle ou une solution de bichromate de soude par exemple, une série d'éprouvettes mises par un dispositif approprié (pinces de l'Alusuisse, poids...) en tension sous un effort conventionnel (en France 80 % de la limite d'élasticité). Au bout d'un certain nombre de jours, en général 30, on comptait le nombre et le pourcentage d'éprouvettes rompues ou s'il n'y avait pas eu de rupture, on appréciait par un essai de traction sur chaque éprouvette le pourcentage moyen de perte de charge de rupture imputable à la corrosion sous tension.

De ces diverses façons, on déduisait de manière plus ou moins conventionnelle des taux de corrodabilité sous tension des divers alliages.

Aux U.S.A., la mode des études de mécanique des ruptures d'une part, les difficultés de mise au point pour la fabrication du Boeing SST - 2707 aujourd'hui abandonné, d'un alliage de titane insensible à la corrosion rapide sous tension d'autre part ont conduit les chercheurs à s'intéresser vivement à la vitesse de propagation des criques de corrosion sous tension.

En fait certains théoriciens voulaient déterminer si, dans le cas de destruction des structures par corrosion sous tension, il existait un coefficient limite de concentration de contrainte K_{Isc} analogue au coefficient K_{Ic} dont nous avons déjà parlé à propos des études sur la ténacité. La vérité oblige à dire que l'existence d'un coefficient K_{Isc} est encore actuellement un sujet de controverse.

Par contre, il est intéressant de mentionner ici les essais pragmatiques entrepris chez BOEING par PIPER pour mesurer, même sur des produits industriels, la vitesse de propagation de criques de corrosion sous tension en fonction du coefficient de contrainte K .

L'essai BOEING utilise un barreau entaillé du type de la figure 7 dans lequel une déformation constante est appliquée par un système de boulon et sur lequel on suit la vitesse de propagation de la crique en fonction du temps. On calcule le coefficient de contrainte K en utilisant la formule de BECK, BLACKBURN et SPEIDEL (11) et on trace la courbe représentant la variation de la vitesse de propagation

de la crique en fonction de K.

Cette méthode qui ne considère que la seule propagation de la crique donne une évaluation quantitative du phénomène de corrosion sous tension et non plus un classement comme dans les essais classiques.

Peu de résultats ont été publiés par BOEING en application de cet essai.

Les chercheurs de PECHINEY en étudient actuellement l'exploitation et la figure 8 illustre les résultats obtenus sur un alliage A-Z5G du type 7005 (12). On remarque d'une part la bonne reproductibilité des résultats et d'autre part la grande sensibilité de l'essai au traitement thermique.

On notera enfin que le dessin de l'éprouvette et l'orientation de l'entaille favorisent l'application de cet essai au contrôle du comportement de tôles épaisses à la corrosion sous tension dans le sens travers court qui est précisément le plus défavorable.

5. CONCLUSION

Ce rapide survol des tendances actuelles en matière de caractérisation des alliages légers utilisés pour l'industrie aérospatiale fait ressortir combien actuellement l'effort est porté beaucoup plus sur la recherche d'une élévation des caractéristiques mécaniques classiques des alliages existants que sur la caractérisation de ces mêmes alliages du point de vue de la tenue en service et plus précisément de leur aptitude à propager des criques de fatigue, de corrosion sous tension ou de rupture fragile.

La raison majeure réside dans l'évolution du mode de conception des cellules. Celles-ci étaient réalisées autrefois en tôles minces et profilés assemblés par rivetage et cette construction était "fail-safe" par nature puisqu'une crique s'arrêtait automatiquement quand elle rencontrait une jonction.

Actuellement, un nouveau mode de construction tend à employer de plus en plus des pièces de grandes dimensions soit matricées soit fraisées dans des tôles épaisses, des blocs forgés étirés ou comprimés. Or dans des pièces de grandes dimensions, les fissures se propagent plus vite que dans des tôles minces ou des profilés.

On comprend alors pourquoi les spécifications publiées par les producteurs font beaucoup moins mention de nouveaux alliages que de nouveaux états de livraison (par exemple T73, T7351, T652 ...) appliqués à des alliages existants, dont à l'extrême la composition a pu être légèrement retouchée, en vue d'améliorer leur comportement dans des structures massives fortement sollicitées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TUMANOV, A. T. (Chief editor), Entsiklopediya sovremennoy tekhniki. Konstruktsionnyye materialy, t. 1 (Encyclopedia of modern technology. Structural materials, v. 1). Moskva, Izd-vo "Sovetskaya Entsiklopediya", 1963.
- (2) Fridlyander, I.N., N.V. Shirayeva, S.M. Ambartsumyan, R.M. Gabidallin, and T.A. Gorokhova. Light-weight corrosion-resistant aluminum-lithium alloys. IN. Fridlyander, I.N. ed. Aluminiyevyye splavy, vyp. 5. Konstruktsionnyye splavy (Aluminum alloys, no. 5 Structural Alloys). Moskva, Izd-vo "Metallurgia" 1968, 42-45
- (3) Brevets allemands DAS 1 180 536 du 12.10.55 - 1 198 570 du 12.8.65 .
- (4) DOUILLET (D) - SERTOOUR (G) - AUVINET (J) - Revue de Métallurgie - 61 - n° 10 (octobre 1964) 877 - 883 - Contribution à l'étude de la propagation des criques dans les alliages à très haute résistance.
- (5) DOUILLET (D) - Revue de Métallurgie - 62 - n° 9 (Septembre 1966) - 725 - 730. Les principales méthodes de mesure de la propagation des criques. Analyse de quelques résultats.
- (6) J.G. KAUFMANN, P.E SCHILLING, F.G. NELSON - Fracture Toughness of Aluminium Alloys - Metals Engineering Quaterly - August 1969, p. 39 à 47
- (7) J.G. KAUFMANN, M. MOLT, Bruchverhalten von Aluminiumlegierungen, Aluminium - 46 - Jahrg. 1970 1 - p. 103 à 115
- (8) G. SERTOOUR, La fatigue des alliages d'aluminium - Aspects physique et technologique. Revue de l'aluminium n° 343 et 344 - juin juillet 1966
- (9) J. COUPRY - Rapport interne PECHINEY - 1968
- (10) J. COUPRY et R. DEVELAY - Rapport interne PECHINEY - 1970
- (11) Rapport BOEING N.A.S. 7 - 489
- (12) D. ADENIS et A. GUILHAUDIS - Rapport interne PECHINEY - 1970

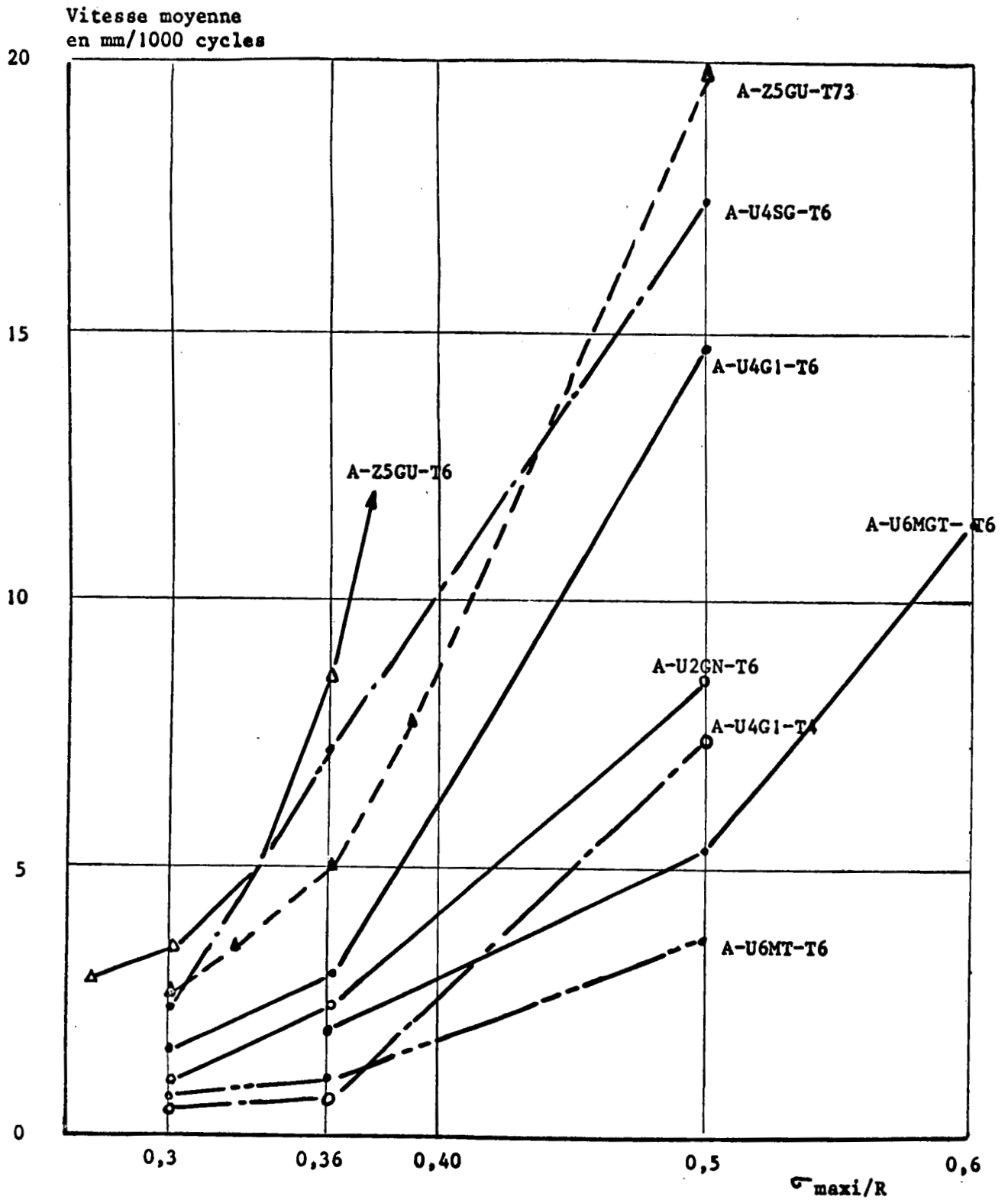


Figure 5 - Vitesse de propagation des criques de fatigue entre 5 et 20 mm

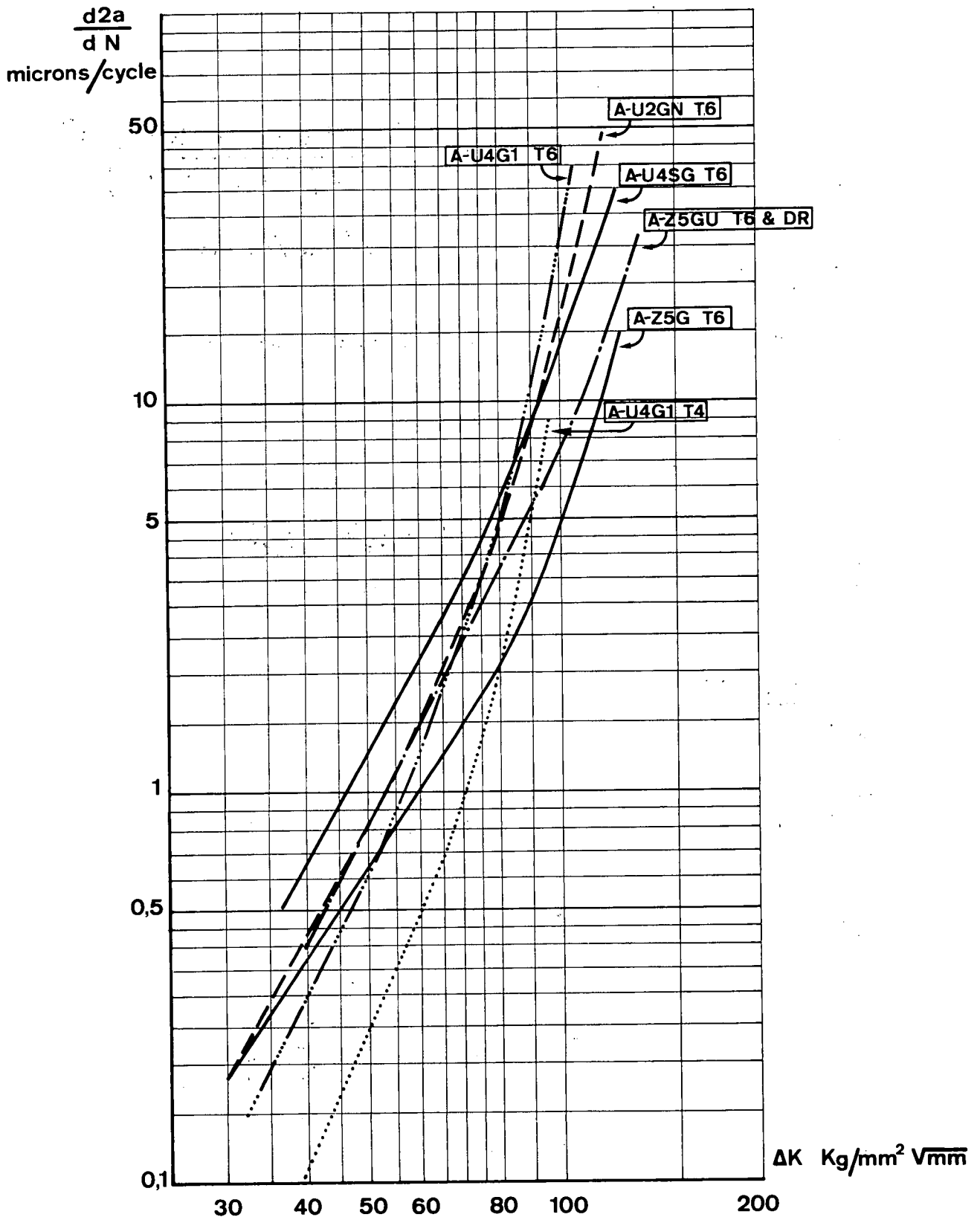
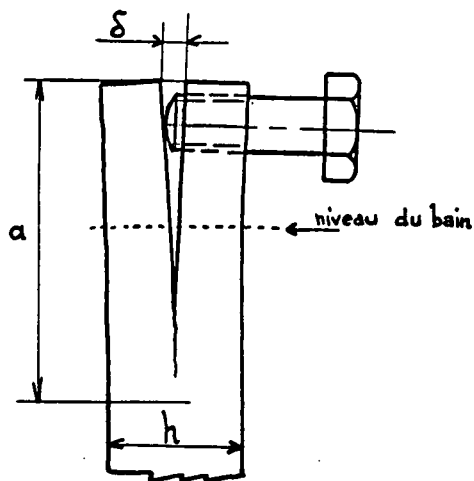


Figure 6 - Evolution de la vitesse de propagation des criques de fatigue en fonction de ΔK



$$K = \frac{\delta E h [3h(a+0,6h)^2 + h^3]^{1/2}}{4 [(a+0,6h)^3 + h^2 a]}$$

E = module d'YOUNG

Figure 7 - Epruvette BOEING de corrosion sous tension

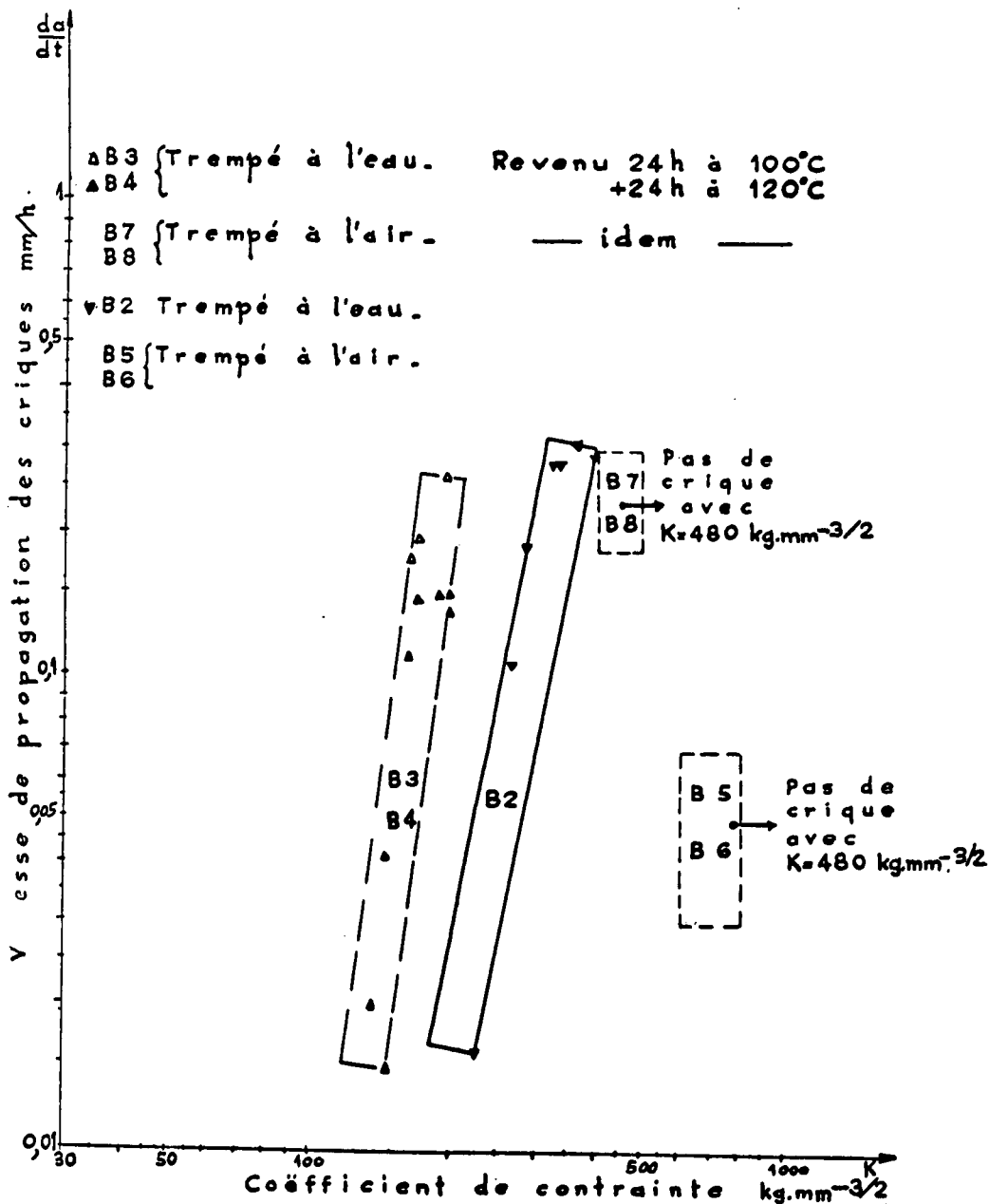


Figure 8 - Application de l'essai BOEING à l'alliage 7005 T4 ou T6

NEW BASIS OF CLASSIFICATION AND
SELECTION OF ALUMINIUM ALLOYS

by

J. TIGEOT

PRESIDENT AND CHIEF EXECUTIVE OFFICER
FORGEAL Company - PECHINEY Group
Issoire - FRANCE

Aluminium alloys are still the material most widely used in modern airframe construction since, even where they are designed to fly at around Mach 2.5, military aircraft do not hold these speeds long enough for the temperature increase due to airflow to affect the performance of the light alloys involved. Additionally, as concerns civil aircraft, it is well known that the commercial speed of the Anglo-French "Concorde" was held down to about Mach 2.1 precisely so that aluminium alloys could be used in its construction.

The aluminium alloys most frequently used fall into one of two classes which have been familiar for some decades, namely :

- (i) aluminium/copper/magnesium alloys, or
- (ii) aluminium/zinc/magnesium/copper alloys

The first class, while still the most widely employed, is gradually losing ground to the second.

However, although most of the alloys used have been known for many years, there is a continuing drive to achieve improvements which, while individually modest in scope, do in the long run combine to ensure regular progress, and also to refine our knowledge of their performance and limitations so that airframe designers can make the most rational use of the alloys available.

We shall, insofar as the scope of this paper permits, review the various attempts to :

- (i) improve the normal mechanical properties of alloys, i.e. tensile strength, limit of elasticity and elongation ;
- (ii) refine assessment of the susceptibility of an alloy to brittle fracture ;
- (iii) obtain greater understanding of corrosion performance : and
- iv) determine fatigue performance.

COPPER/MAGNESIUM ALLOYS

USA	Designation		Composition **										Type	Condition	Average mechanical properties *					
	Country	national designation	Cu	Mg	Zn	Ni	Mn	Ti	Fe	Si	Fibres direction or long transverse direction for sheets				Perpendicular direction to fibres					
											PS 0,2 hb	TS hb			E %	PS 0,2 hb	TS hb	E %		
2017	French	A-U4G	3,5 4,5	0,5 1,0	- 0,2	- 0,05	0,3 0,8	- 0,2	- 0,2	- 0,5	0,4 1,0	drop forging sheets	T4 - T352 T351	26 30	42 42	18 13	25	41	11	
2024	French	A-U4G1	3,7 4,7	1,2 1,8	0,1	0,05	0,5 0,9	0,2	0,2	0,4 0,5	0,4	drop forging sheets	T4 - T352 T351	30 33	47 45	19 12	29 36	42 39	11 5	
2014	French	A-U4SG	3,9 4,8	0,2 0,8	0,2	0,05	0,4 1,2	0,2	0,2	0,5 1,2	0,5 1,2	drop forging sheets	T6 - T652 T651	42 44	48 49	11 9	41 46	47 49	7 5	
2618	French	A-U2GN	1,8 2,7	1,2 1,8	0,1	0,8 1,4	0,2 0,2	0,2	0,2	0,9 1,4	0,15 0,25	drop forging sheets	T61 T652 T651	40 42 42	47 46 45	10 9 7	38 40 41	44 45 44	7 7 5	
	French	A-U6MGT	5,5 6,5	0,2 0,4	0,05	0,05	0,2 0,4	0,05 0,2	0,2	0,3 0,3	0,1	drop forging	T61	41	47	7	40	45	4	

* indicative values

** first number = minimal value

second number = maximum value

1. IMPROVING NORMAL MECHANICAL PROPERTIES

Starting out from tried and tested formulae, efforts to improve the normal mechanical properties of alloys have centred on modifying their composition either (i) by adjusting the ratios of the main additives, (ii) by using other kinds of additives, or (iii) by altering heat treatments.

The accompanying tables list the principal members of the two classes of alloy - i.e. copper/magnesium and zinc/magnesium/copper - used in the West, as well as data providing a guide to mechanical properties of standard types of semi-fabricated products.

The following points are worth noting in this connection :

1.1 Aluminium/copper/magnesium alloys

These refer to the Aluminium Association "Series 2 000" alloys.

Attempts to improve Type 2024 or 2014 alloys by adding elements which promote nucleation, e.g. silver, lithium and cadmium, so as to increase structural hardness and thus enhance tensile properties have proved unsuccessful.

The improvement in properties obtained by adding silver, i.e. from 2 to 4 kg/mm², is outweighed by the increased cost of the alloy.

Addition of cadmium made foundry and shop fabrication operations distinctly more difficult.

Finally, adding lithium made foundry operations considerably less easy and, in addition, alloy corrosion performance fell off sharply.

Thus, X-2020 alloy rapidly dropped out of sight in the USA ; its composition was :

copper	4.0/5.0 %
lithium	0.9/1.7 %
cadmium	0.10/0.35 %
magnesium	0.3/0.8 %

In point of fact, if we leave out A-U2GN alloy which was developed in France and Great Britain for the construction of the Concorde and has already been discussed on numerous occasions, the only French attempt to develop a new alloy in this class has involved A-U6MGT. The latter has a high-temperature performance at least equivalent to that of A-U2GN, is less brittle, and A-U6MGT drop forgings quenched in boiling water - and hence stress-free - exhibit properties superior to those obtained with A-U2GN. This alloy does not, however, lend itself to the fabrication of thick drawn plate to the T651 specification since its tempering kinetics are such that the traction process results in inferior properties in the 651 as compared to the T6 condition. Hence, the properties of A-U6MGT T651 alloy are inferior to those of A-U2GN T651, where traction between the quenching and tempering processes has a beneficial effect.

Finally, it should be noted that an attempt has been made in the USSR to improve copper alloys by adding cadmium and lithium. Thus, VAD 23 (1) alloy has the composition below :

copper	4.9/5.8 %
magnesium	0.4/0.8 %
lithium	1.0/1.4 %
cadmium	0.1/0.25 %

It is said to have a tensile strength of 54 kg/mm² at ambient temperature and a breaking stress of 14 kg/mm² after 1000 hours at 200° C.

It is surprising to note that this alloy, which has a composition very close to that of the X 2020 alloy rejected on the grounds stated earlier, is understood to have been chosen by the Russians for the construction of the super-sonic TU 144 in preference to AK4-1 alloy, which is identical with A-U2GN !

1.2 Aluminium/zinc/magnesium/copper alloys

Due to some misgivings with regard to their stress corrosion performance, the alloys in this class have come to be widely used in aircraft construction only within the last decade or so, a development which has been favoured by the introduction of two-stage tempering processes which meet the T73 specifications. It is only fair to point out that a single-stage high-temperature tempering process can give the same type of result.

The most widely used alloy of this class has the approximate composition : zinc = 5.8 %, magnesium = 2.5 %, copper = 1.5 %, and variants about this basic formulation, i.e. the US 7075, French A-Z5GU and Italian Zergal 3 alloys.

This formulation has been substantially improved by the addition of 0.3 % of silver. The A-Z74 alloy thus obtained, after undergoing the two-stage tempering process to improve stress corrosion performance, exhibits properties comparable to those of the alloy containing no silver and which has been subjected to a single-stage tempering process only. This alloy was developed by Otto Fuchs (3) and has been used for Boeing aircraft as from their 727. It is now being worked on by the entire French forging industry and will be used for some components of aircraft now being introduced, e.g. the A 300 B Airbus.

Since the addition of silver involves a definite increase in the cost of the alloy - which is in fact less pronounced in the case of drop forgings, where the extra cost of fabrication is a substantial factor - an alternative method of obtaining enhanced properties is to turn to alloys containing more additives. Hence, Kaiser have recently advocated the construction of undercarriage components in 7049 alloy, which is none other than the alloy long familiar in France under the designation A-Z8GU. Tests by the Pechiney Group have confirmed that two-stage tempering processes will in fact give this alloy, in the T73 condition, mechanical properties which are comparable to those of A-Z74 and, without exception, ductility superior to the T6 condition.

It is of interest to note the parallel development in the USSR of V.93 alloy with a composition intermediate between A-Z5GU and A-Z8GU and in which chromium and manganese have been replaced by iron added at the rate of approximately 0.3 %.

This alloy, treated by a two-stage tempering process (120° C + 170° C), is said to be castable in large ingots (diameter up to 1.1 m), have little susceptibility to stress corrosion, and exhibit excellent hardenability due to the absence of chromium and manganese. Finally, it is understood that the major drop forgings used for the Antonov 22, some of which weigh up to 5 tons, are produced in this alloy because of its excellent forging characteristics.

1.3 Magnesium/lithium alloy

No brief survey of alloys for aeronautical applications would be complete without reference to magnesium or silicon/magnesium alloys, even though the latter suffer from the limitations imposed by their mechanical properties.

A novel approach in the USSR has been the development of O1420 alloy (2), which contains 5.3 % of magnesium and 2.1 % of lithium.

The mechanical properties are reported to be :

$$TS = 46 \text{ kg/mm}^2 \quad PS_{0.2} = 34 \text{ kg/mm}^2 \quad E = 11 \%$$

While these values may appear modest, it should be borne in mind that the addition of lithium yields a significant reduction in density as compared to an alloy such as 2014, which contains copper, i.e. :

$$d = 2.47 \text{ g/cm}^3 \text{ as against } d = 2.78 \text{ g/cm}^3$$

and thus the breaking stress/density ratio favours the Russian O1420 alloy. Additionally, its modulus of elasticity is 7,500 kg/mm², so that, depending on the type of component involved, there is a total weight saving of 12 % to 20 % as compared to 2014 alloy.

The alloy is also reported to be weldable and have excellent corrosion performance in that cladding with aluminium is claimed to be unnecessary.

First tests in France and in the USA, while confirming the Russian claims, have pointed to the problems involved in producing and casting this alloy as large billets or plates, although the Russians reportedly cast 800 mm diameter billets.

2. THE SEARCH FOR IMPROVED TENACITY

The failure of a structure involves two separate, consecutive phases : firstly, initiation of a critical-size crack, as determined by the applied stress, followed by the sudden and rapid propagation of the crack through the structure.

Experience demonstrates the futility of hoping to obtain operating conditions which would further retard crack initiation due to scoring, corrosion pitting, impact, etc. - followed by the initial development, at some variable rate, caused by fatigue. The real aim, however, is to prevent the very rapid, if not instantaneous, second-phase propagation of the crack. Hence, the brittleness or tenacity of an alloy for aeronautical applications are assessed in terms of resistance to instantaneous crack propagation by testing a specimen comprising an initiating crack.

This presentation will not set out the modern theory of crack propagation developed by Griffith, and subsequently by Irwin, according to which the resistance of a material to fast crack propagation can be characterised by one of two factors, namely :

- (i) G_{1c} = the crack propagation energy under conditions of plane distortion ; or
- (ii) K_{1c} = the critical intensity factor

These two factors are in fact related to each other and to the modulus of elasticity by the expression :

$$K_{1c}^2 = EG_{1c}$$

Comparison of the values of G_{1c} and K_{1c} for any two materials can, however, be of practical significance only for materials of the same nature and with similar resistance values. Where their tensile strengths (R) and modulus of elasticity (E) differ, it is preferable to use the ratios :

$$\frac{EG_{1c}}{R^2} \quad \text{ou} \quad \frac{K_{1c}}{R}$$

since it is known that where a plate comprises a crack of length $2a$ at right angles to the direction of the tensile stress we have :

$$K = \sigma (\pi a)^{1/2} \quad (\sigma = \text{mean stress for the plate})$$

whence
$$\frac{K^2}{R^2} = \frac{\sigma^2}{R^2} \pi a$$

Now, design offices generally work with $\frac{\sigma}{R}$ constant (as required by the regulations governing design). Hence, it can be said that the safety level for the relevant material will increase with the ratios

$$\frac{K_{1c}^2}{R^2} \quad \text{or} \quad \frac{EG_{1c}}{R^2} \quad \text{since the latter are proportional to the critical length of the crack.}$$

In fact, it is difficult to define a test piece for the determination of G_{1c} or K_{1c} and it is necessary to make accurate allowance for the assumption involved in deriving the value of this factor from the actual test result. This has led to a profusion of test methods. It is not feasible to examine and discuss these in detail within the scope of this presentation, which will confine itself to quoting a number of striking practical results obtained within the last few years and briefly outlining the methods used.

2.1 Tests carried out by Service Technique Aéronautique Français (1963 - 1965)

DOUILLET et alia (4) used as their test piece a 150 x 20 x 20 square-section bar on which a crack was initiated with the electric engraving pencil and then developed on the Vibrophore by plane-flexion fatigue before the test bar was broken by slow static bending.

Starting with this very simple test, and using a method based on the concept of energy of propagation, they calculated the approximate values of G_{1c} for a number of materials (5), including A-U4SG and A-U2GN (2618) alloys.

Material	Form	R kg/mm ²	G_{1c} kg/m	$\frac{EG_{1c}}{R^2}$
A-U4SG 2014	Extruded rod	56	4.5	9
A-U4SG 2014	Plate (length)	50	2.2	6.3
A-U4SG 2014	Plate (transverse)	50	1.2	3.5
A-U2GN 2618	Plate (length)	43	1.8	7.0
A-U2GN 2618	Plate (transverse)	43	1.4	5.4

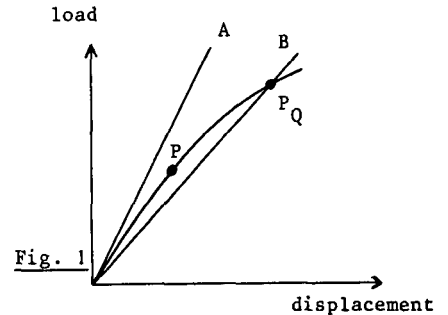
They showed, inter alia, that in this case classification by means of G_{1c} alone is not sufficient since A-U2GN plate, despite a lower G_{1c} value, is safer to use than A-U4SG.

2.2 Alcoa tests (1966 - 1969)

A more theoretically-based approach to the value of G_c was made by Alcoa research workers, in particular Kaufmann et alia (6, 7), using the test method adopted by the ASTM E.24 Committee (part. 31 - May 1968).

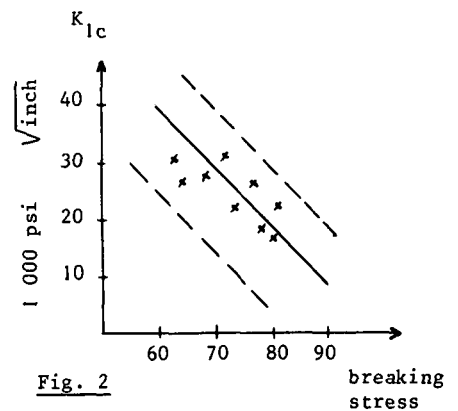
In this method, the test piece is first notched and cracked by fatigue and then subjected either to slow traction or slow bending between two fixed supports. In both cases, the stress loading is plotted against the distance separating the lips of the notch.

A conventional concentration factor is then derived from this plot (fig. 1) by drawing (i) the straight line OA which is the tangent to the curve at the origin and (ii) the straight line OB which makes an angle with OA such that the slope of OB is less by 5% than that of OA. The ordinate of the point P_Q at which OB cuts the curve is then determined and a complex formula based on the linear mechanics of fractures is used to calculate the factor K_{Ic} , which is taken as the conventional determination of K_{Ic} .



By applying this method - which requires great care and can only be employed by research laboratories - to a large number of industrial alloys Kaufmann et alia showed that :

- a/ for all the forms or conditions of alloys tested, when K_{Ic} is plotted against R the experimental points lie on either side of a straight line showing K_{Ic} as a decreasing linear function of the breaking stress (fig. 2).
- b/ the points representing K_{Ic} for alloys in the 7xxx series in the T6 or analogous condition generally lie above the median line, while those representing K_{Ic} for alloys in the 2xxx series and the T6 condition generally lie below this line.
- c/ Similarly, the points representing K_{Ic} in the 7xxx series are lower for the T7 or analogous (T_{73} , T_{76} , etc.) condition than for the T6 condition.
- d/ Again, 2xxx alloys in the T3 or T4 conditions give K_{Ic} values which lie above those obtained for the T6 or T8 conditions.



2.3 Physmet impact test on fatigue-cracked test pieces

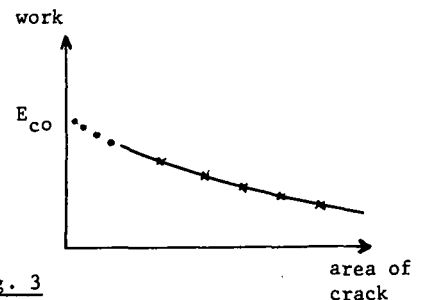
Like the notched-bar tensile test or the Kahn rip test, the Physmet test measures resistance to crack propagation. It does not, however, enable G_{Ic} or K_{Ic} to be calculated.

The test consists of defining the value E_{co} of the energy required to cause failure by flexion due to impact for a test piece (e.g. 55 x 10 x 10 mm) comprising an infinitely small crack and comparing this to the energy E_{nc} which causes failure of an identical non-cracked specimen.

Using a number of test pieces and varying depths of initial crack developed by fatigue at the bottom of an artificial notch, the energy of fracture E_c can be plotted against depth of crack for each test piece and the curve so obtained extrapolated to derive E_{co} .

The value of $E_c - E_{co}$ is a rough approximation to the energy absorbed in the overall plastic deformation of a non-cracked test piece.

The test procedure is simple and merely requires a small flexion fatigue machine and a pendulum ram impact machine. A fair approximation to E_{co} can be obtained with ten test pieces.



The test is reliable and reflects variations in :

a/ Composition

Results obtained for 11 mm hot-rolled plates, in the direction of rolling, were as follows

A-U4G1 (2017) - T4	$E_{co} = 105 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{co} = 15 \text{ kg x cm}$
A-U2GN (2618) - T6	$E_{co} = 30 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{co} = 15 \text{ kg x cm}$
A-Z5GU (7075) - T6	$E_{co} = 27 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{co} = 24 \text{ kg x cm}$

b/ Structural condition

Results obtained for 60 mm 2017 plates were as follows

T 351 condition	$E_{co} = 25.5 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{co} = 5.4 \text{ kg x cm}$
T 651 condition	$E_{co} = 11 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{co} = 2.2 \text{ kg x cm}$

c/ Thickness of materials

For example, using A-U2GN (2618) plates, the following results were obtained :

thickness 40 mm	$E_{CO} = 30.4 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 5.2 \text{ kg x cm}$
thickness 60 mm	$E_{CO} = 29.6 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 5.9 \text{ kg x cm}$
thickness 80 mm	$E_{CO} = 18.8 \text{ kg x cm}$	$E_{nc} - E_{CO} = 3.6 \text{ kg x cm}$

To conclude this fragmentary approach to methods of assessing the tenacity of alloys, it should be stressed that any attempt at rigorous determination of C_{1c} or K_{1c} involves developing a time-consuming and intricate procedure which is more suited to research establishments than plant control laboratories. The only methods suited to the latter are the more approximate procedures such as the Physmet test, which enable materials to be classified with respect to each other but do not furnish data which can be used as such by design offices or servicing departments.

3. FATIGUE PERFORMANCE

The field of aluminium alloy fatigue was accurately reviewed by G. SERTOIR in 1966 and this work is still of current interest.

Research since then appears to have concentrated on the most valid determination of (i) the fatigue limit, defined as the asymptote to the Wöhler curve and (ii) the rate of propagation of fatigue cracks under stress conditions corresponding to the intermediate portion of the curve.

3.1 Determination of fatigue limit

Some workers have long questioned whether light alloys have a fatigue limit, arguing that even where testing was taken up to 10^8 reversals it was frequently impossible to detect any tendency for the Wöhler curve to become asymptotic. In fact, with the fatigue testing machines then available, e.g. 150 c/s Vibrophores, testing to 10^8 and 10^9 reversals took 11 days 14 hours and 3 months 26 days, respectively. This meant that it was not practicable, in terms of industrial control, to carry out accurate determinations of fatigue limits using 10^9 reversals.

A little more than two years ago, an ultrasonic fatigue apparatus made its appearance in the French market. This uses an ultrasonic vibration generator to produce longitudinal vibrations with a frequency of 20 000 c/s in a small test piece.

The form (chain) and dimensions of the test pieces are so designed that the specimen vibrates in the half-wave mode and the maximum stress at the vibration node lies in the median plane.

With this type of machine, testing to 10^8 and 10^9 reversals takes only 1 hour 27 minutes and 13 hours 30 minutes, respectively, and 10^{10} reversals only 5 days 15 hours.

Comparative tests carried out at the Pechiney Research Centre at Voreppe (9) on this type of machine and a Vibrophore, taken up to 10^8 reversals, have shown (i) that over the range 10^6 to 10^8 reversals the results obtained with the ultrasonic apparatus exhibited much lower dispersion than with the Vibrophore, and (ii) that for 10^8 reversals both types of apparatus gave similar values for fatigue limits (cf. fig.4).

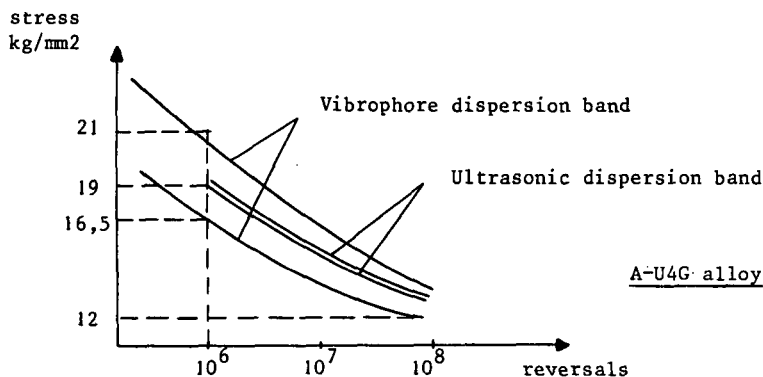


Fig. 4

The rapidity of the ultrasonic method is such that it is perfectly suited to the determination of fatigue limits. Below a few hundred thousand reversals, however - which represents only some ten to fifteen seconds testing time - the machine is inaccurate and hence cannot be used to investigate the intermediate portion of the Wöhler curve.

3.2 Determination of fatigue crack propagation rate

The intermediate portion of the Wöhler curve covering the range from 10^2 to 10^5 cycles is of major interest since it is here that most components operate. Hence, the crack propagation rate is of prime importance since it is essential to determine whether a crack will propagate rapidly or not in order to enable it to be detected in time.

Here, plastic deformation occurs entirely in deformation bands at the sub-microscopic level and, as the crack spreads, is confined to the end of the crack along two small zones normally located at 45° with respect to the stress axis.

Fracture mechanics can then be used to calculate the stress condition at the bottom of the crack. Thus, by relating two concentration factors K_{max} and K_{min} to the maximum and minimum stresses over the fatigue cycle, a number of workers have shown that, if $2a$ denotes the length of the crack and N the number of reversals, the rate of cracking is given by :

$$\frac{d2a}{dN} = f(\Delta K), \quad \text{where } \Delta K = K_{max} - K_{min}$$

Paris has suggested a simple law of the form $\frac{d2a}{dN} = P(\Delta K)^u$

In practice, using a fatigue test piece 100 mm wide, 250 mm long and 2 mm thick, with a 2 mm centrally-drilled hole and mounted on a Vibrophore, two Pechiney workers, Coupry and Develay (10), have plotted the average rate of propagation of a fatigue crack from 5 to 20 mm against the ratio of the maximum stress σ_{max} (i.e. 10 times the minimum stress) to the breaking stress.

Their results are given in Fig. 5 .

It will be seen that there are substantial differences between individual alloys and, in particular, that A-Z5GU (7075) alloys show up very poorly while A-U6MGT performs very satisfactorily.

Coupry and Develay also investigated the fit between their results and Paris's expression. The plots of $\frac{d2a}{dN} = f(\Delta K)$ shown in Fig. 6 should be straight lines if they agree with Paris's law. In fact, they are only approximately linear.

4. CORROSION PERFORMANCE

The aircraft designer's concern with corrosion of light alloys relates mainly to their stress corrosion performance, and requirements in this sphere are in a permanent state of flux.

Hitherto, and particularly in Europe, stress corrosion testing has tended to be of the static type. The method most frequently used has involved a series of test pieces subjected to a conventional level of stress (in France, 80 % of the limit of elasticity) by a suitable means (Alusuisse clamps, weights, etc.) and immersed in an appropriately hostile medium, e.g. artificial sea water or sodium dichromate solution. After a certain period of time, generally 30 days, the number and percentage of fractured pieces are noted or, where no fracture occurs, a tensile test is carried out on each specimen and the average reduction in tensile strength ascribable to stress corrosion is assessed.

This and other tests have been used to determine, in a more or less conventional manner, stress corrosion rates for the relevant alloys.

In the USA, the vogue enjoyed by fracture mechanics research and the difficulties encountered by the Boeing SST 2707 project (which has now been shelved) in developing a titanium alloy not subject to rapid stress corrosion have led workers to display great interest in the rate of propagation of stress corrosion cracks.

Some theoretical studies have in fact attempted to determine whether, where failure of the structure occurs due to stress corrosion, there is a limiting stress concentration factor K_{Isc} analogue tho the K_{Ic} referred to earlier in connection with research on tenacity. In all honesty, it must be said that the existence of this factor K_{Isc} continues to be a subject of controversy.

As against this, it is worth referring at this point to the pragmatic studies undertaken by Piper of the Boeing Company with a view to determining, even on industrial materials, how the rate of propagation of stress corrosion cracks varies with the stress factor K .

The Boeing test uses a notched bar of the type shown in Fig. 7. A constant stress is applied to the test piece and the rate of propagation of the crack is plotted against time. The stress factor K is then calculated from the Beck, Blackburn and Speider equation (11) and the rate of propagation of the crack plotted against K .

This method, which is concerned solely with the propagation of the crack, yields quantitative data on the stress corrosion process as opposed to the comparative data supplied by conventional tests.

Very few results obtained with the test have, however, been published by the Boeing Company.

Pechiney is currently examining this testing procedure and Fig. 8 illustrates results obtained on an A-Z5G alloy of the 7005 type (12). It will be observed that reproducibility of results is good and that results are very susceptible to the heat treatment employed.

Finally, it will be noted that the design of the test piece and the orientation of the notch favour the use of this test to monitor the stress corrosion performance of thick plates in the short transverse direction, which is in fact the least favourable.

5. CONCLUSION

This brief review of current trends in evaluating light alloys used in the aerospace industry emphasises the extent to which present-day work is concerned with attempts to improve the usual mechanical properties of existing alloys rather than with their evaluation in terms of service performance and, more specifically, their tendency to propagate cracks due to fatigue, stress corrosion or brittle fracture.

This is to be explained chiefly by the changed approach to airframe design. Airframes were hitherto constructed of thin sheet and extruded sections riveted together. This design was inherently fail-safe since any cracks would be arrested on reaching a point of junction.

Currently, a new approach to design is making increasing use of large components which are either drop-forged or milled from thick plate, and of drawn or compressed forged units. Where, however, large components are involved, cracks will propagate more rapidly than in the case of thin sheet or extruded sections.

Hence, one can appreciate why producers' specifications lay very much less stress on new alloys than on new delivered characteristics (e.g. T73, T7351, T652, etc.) of existing alloys, where, in extreme cases, compositions may have been slightly modified with a view to improving the performance of highly-stressed major structures.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TUMANOV, A.T. (Chief editor), Entsiklopediya sovremennoy tekhniky. Konstruktsionnyye materialy, t. 1 (Encyclopedia of modern technology. Structural materials, V. 1). Moskva, Izd-vo "Sovetskaya Entsiklopediya", 1963.
- (2) Fridlyander, I.N. N.V. Shirayeva, S.M. Ambartsumyan, R.M. Gabidallin, and T.A. Gorokhova. Light-weight corrosion-resistant aluminum-lithium alloys. IN. Firdlyander, I.N. ed Alumiyevyye splavy, vyp. 5 Konstruktsionnyye splavy (Aluminum alloys, no. 5 Structural Alloys). Moskva, Izd-vo "Metallurgia" 1968, 42-45
- (3) Brevets allemands DAS 1 180 536 du 12.10.55 - 1 198 570 du 12.8.65 .
- (4) DOUILLET (D) - SERTOURE (G) - AUVINET (J) - Revue de Métallurgie - 61 - n° 10 (octobre 1964)
- (5) DOUILLET (D) - Revue de Métallurgie - 62 - N° 9 (Septembre 1966) - 725 - 730. Les principales méthodes de mesure de la propagation des criques. Analyse de quelques résultats.
- (6) J.G. KAUFMANN, P.E. SCHILLING, F.G. NELSON - Fracture Toughness of Aluminium Alloys - Metals Engineering Quaterly - August 1969, p. 39 à 47 .
- (7) J.G. KAUFMANN, M. MOLT, Bruchverhalten von Aluminiumlegierungen, Aluminium - 46 - Jahrg. 1970 1 - p. 103 à 115 .
- (8) G. SERTOURE, La fatigue des alliages d'aluminium - Aspects physique et technologique. Revue de l'Aluminium n° 343 et 344 - juin/juillet 1966 .
- (9) J. COUPRY - Rapport interne PECHINEY - 1968
- (10) J. COUPRY et R. DEVELAY - Rapport interne PECHINEY - 1970
- (11) Rapport BOEING N.A.S. 7 - 489
- (12) D. ADENIS et A. GUILHAUDIS - Rapport interne PECHINEY - 1970

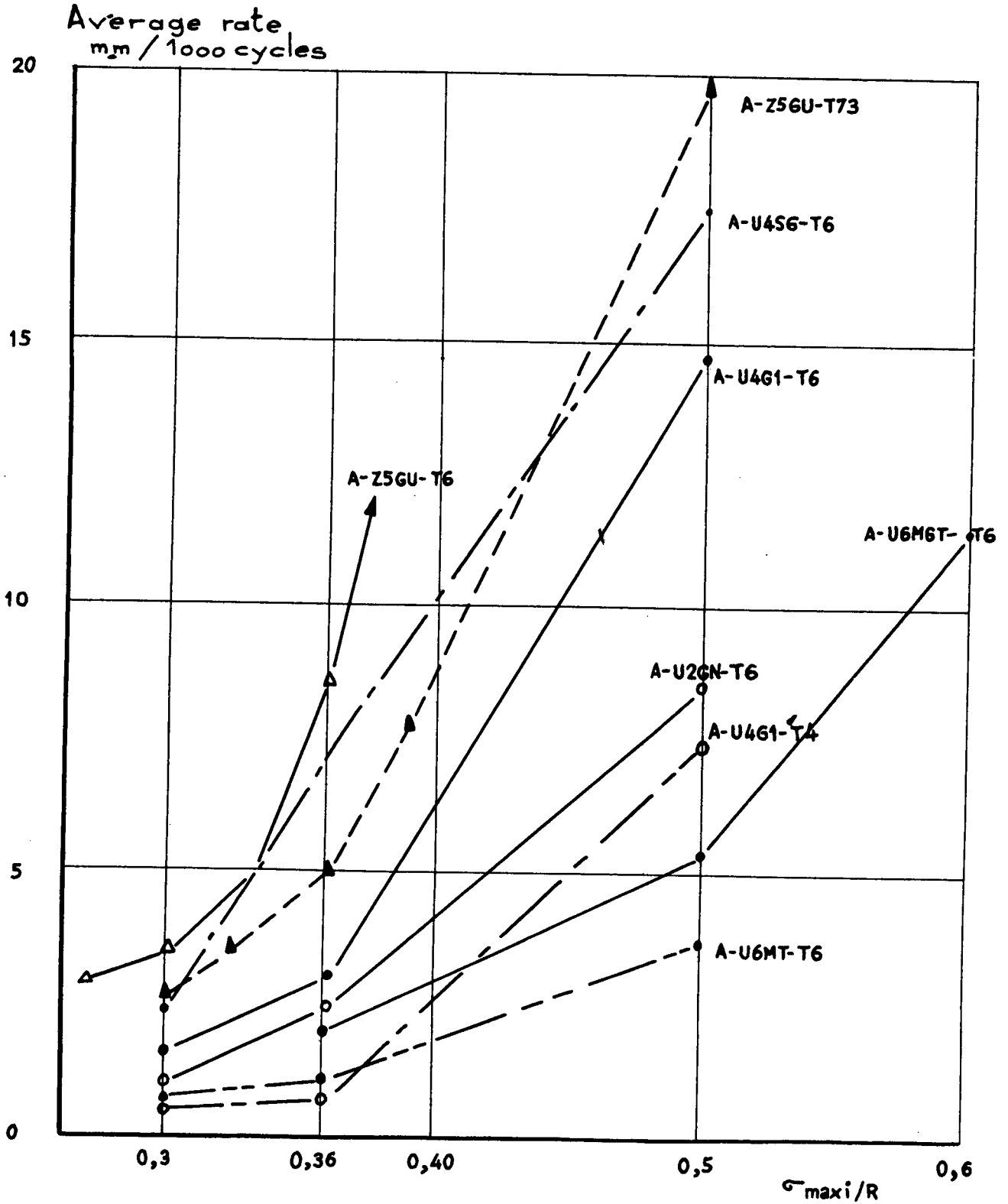


Fig.5 Rate of propagation of a fatigue crack from 5 to 20 mm

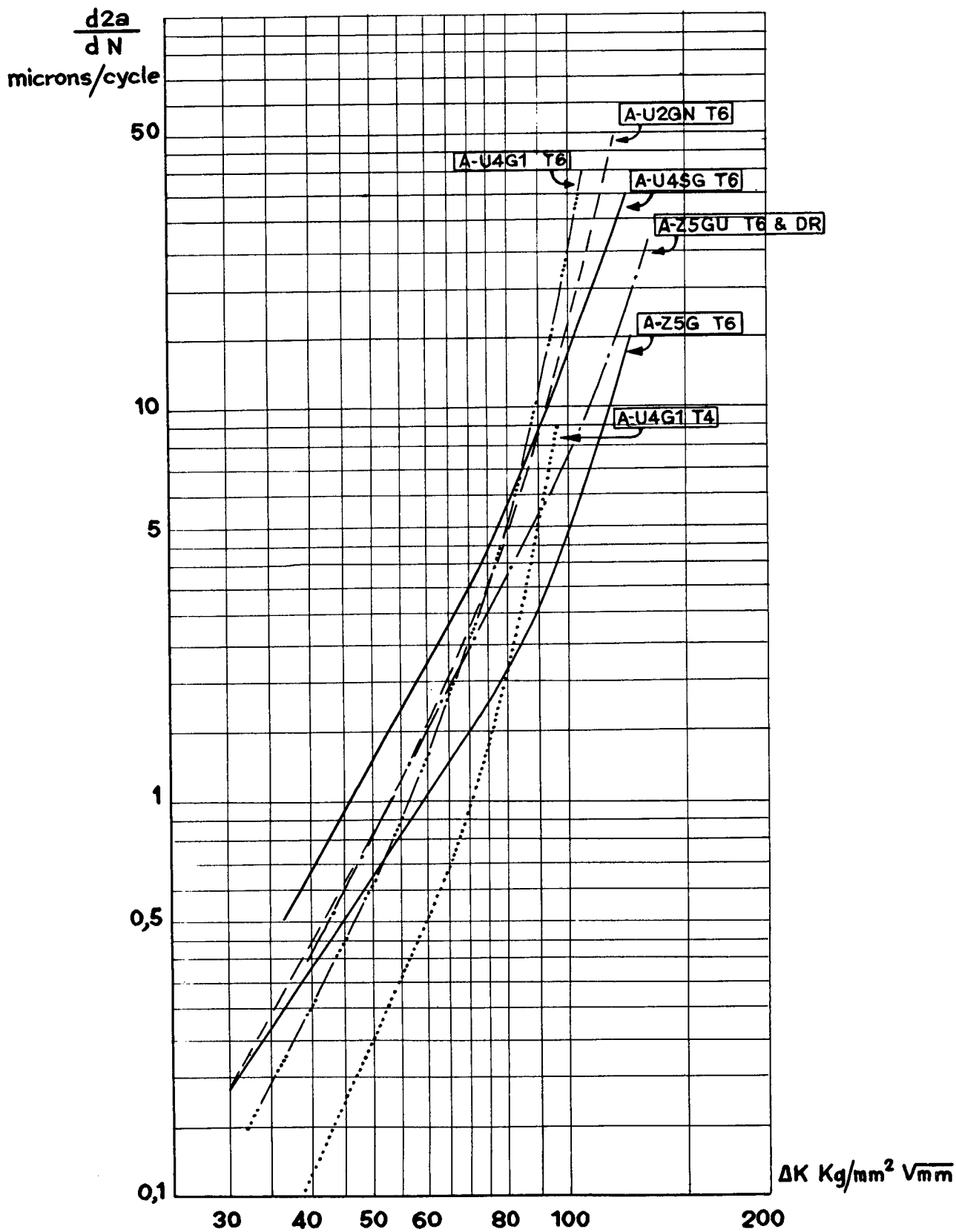
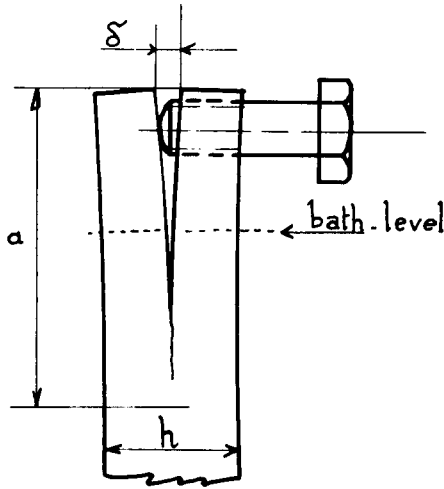


Fig.6 Evolution of fatigue crack propagation rates against ΔK



$$K = \frac{\delta E h [3h(a+0,6h)^2 + h^3]^{1/2}}{4 [(a+0,6h)^3 + h^2 a]}$$

E = YOUNG modulus

Fig.7 Boeing Company test piece of stress corrosion

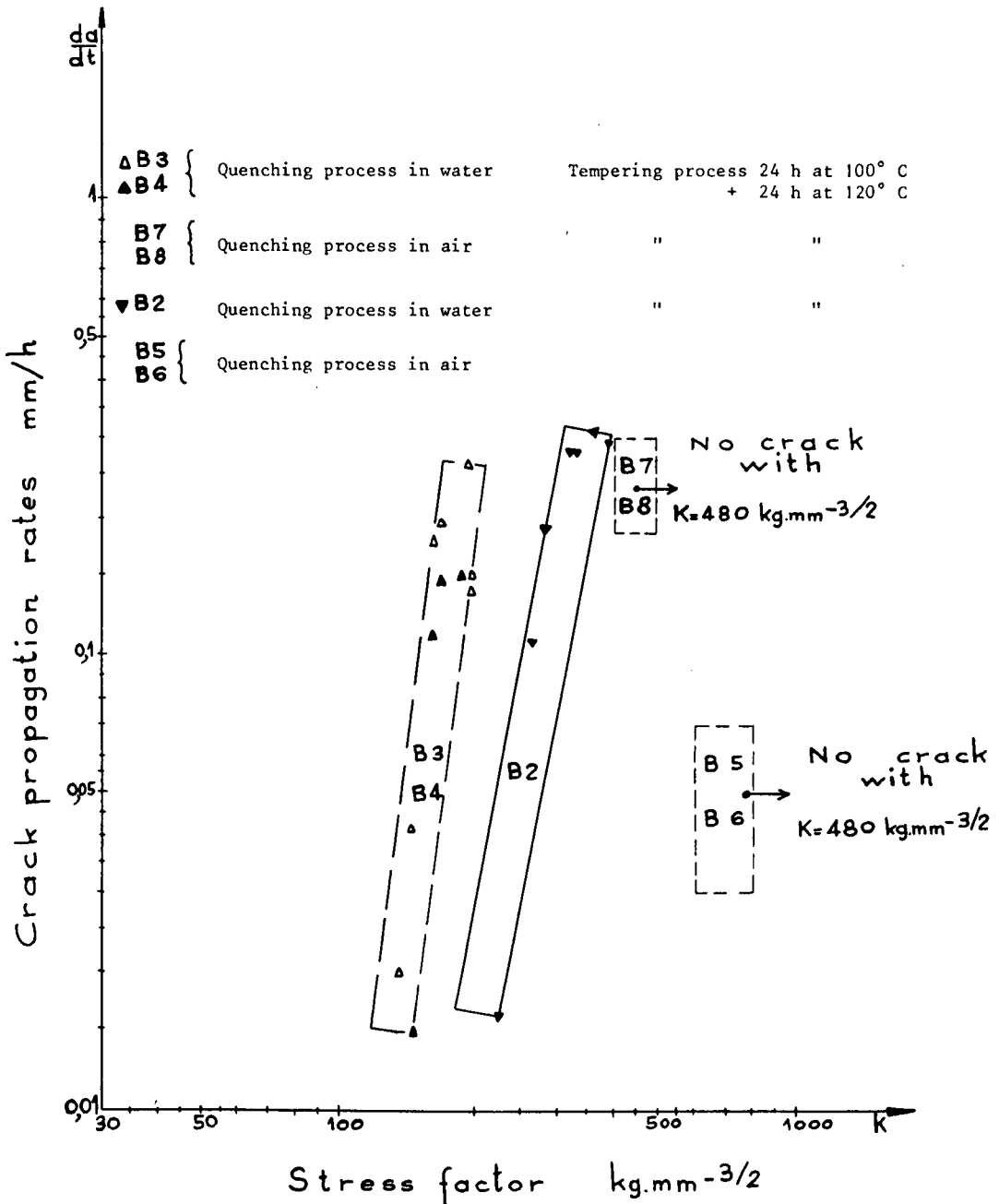


Fig.8 Boeing test application to 7005 T4 or T6 alloy

CARACTERISATION, SELECTION et UTILISATION
des ALLIAGES de TITANE

R. SYRE
 Directeur de Division
 Société TITANIUM GP - TREFIMETAUX GP
 Argenteuil-France

SOMMAIRE

Les alliages de titane se caractérisent par une résistance mécanique spécifique élevée obtenue grâce à l'effet de certains éléments d'addition et de traitements thermiques de trempe et revenu.

La sélection des alliages dans le cas de leurs deux principales applications (cellules et moteurs) est basée sur des critères de caractérisation particulièrement évolués tels que : la résistance à la propagation des ruptures fragiles, la tenue en corrosion sous tension, la résistance à la fatigue, auxquels s'ajoutent, pour le cas des moteurs, la résistance au fluage, la tenue en fatigue oligo-cyclique et la stabilité en service.

Les éléments de liaison (vis-boulons-rivets), les tubes pour canalisations hydrauliques, les pièces coulées sont des cas particuliers.

D'une façon générale la structure micrographique a une influence primordiale sur le niveau de toutes les propriétés d'usage.

L'intérêt majeur de l'utilisation du titane et des alliages à base de titane dans la construction aéronautique et spatiale est évidemment dû à la densité assez faible de ce métal liée à une bonne résistance mécanique d'ensemble. On fixe immédiatement les possibilités générales spécifiques des alliages de titane quand on les compare à celles de leurs deux principaux concurrents, les alliages d'aluminium et les aciers à haute résistance :

TABLEAU I

Caractéristiques spécifiques comparées

Alliage	Densité d	$\sqrt[3]{\frac{E}{d}}$	$\frac{C}{d}$	$\frac{R}{d}$
Acier à 180 hbar	1	1	1	1
Alliage d'Al traité à 50 hbar	0,36	2	0,88	0,83
Alliage de Ti	0,62	1,35		
- Recuit (105 hbar)			1,08	1,0
- Traité à 130 hbar			1,24	1,24

E : module d'élasticité en traction
 C : limite élastique en compression
 R : charge de rupture en traction

D'autres facteurs de base jouent encore en faveur du titane, tels que une résistance à la fatigue toujours élevée, une stabilité thermique généralement très bonne, une résistance intrinsèque à la corrosion remarquable. On notera enfin que l'un de ses concurrents, les alliages d'aluminium, est pratiquement éliminé lorsqu'il s'agit de construire des appareils supersoniques dépassant la vitesse de mach 2,5.

I CARACTERISATION GENERALE DES ALLIAGES DE TITANE

1.1. La formulation des alliages

Le titane présentant une transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ à 882°C, l'addition d'éléments métalliques à une matrice titane permet d'élargir et de stabiliser plus ou moins fortement le domaine de la phase α ou celui de la phase β - Le tableau ci-dessous résume les positions des éléments convenant comme additions dans les alliages de titane :

TABLEAU II

	Métal	% généralement utilisé	Action
Additions	Al	2 à 7) Éléments stabilisant α)
	Sn	2 à 6	
courantes	V	2 à 20) Éléments stabilisant β)))
	Mo	2 à 20	
	Cr	2 à 12	
	Cu	2 à 6	
	Zr	2 à 8	Renforce à la fois les phases α et β
	Si	0,2,2 à 1	Addition mineure renforçant la résistance au fluage
Additions	Hf	1 à 5	Substitut pour Zr
	Ta	1 à 4) Éléments stabilisant β))
	Nb	1 à 4	
	W	1 à 4	
possibles	Sb	-) Éléments stabilisant α)
	Ge	-	

Il en résulte trois catégories d'alliages, caractérisés par leur structure à la température ordinaire :

- les alliages Alpha (α) contenant une forte majorité d'additions alphas, avec parfois (cas des alliages super-alpha) de faibles additions renforçant la phase β . Ces alliages sont donc presque entièrement constitués de phase α ,
- les alliages Alpha-Bêta qui contiennent à la fois les phases α et β .
- les alliages Bêta (β) constitués principalement de phase β , stable ou métastable.

1.2. Les traitements thermiques

Les structures des alliages $\alpha - \beta$ et β et les compositions propres des phases α et β se modifient évidemment en fonction de la température, ce qui est la base des possibilités de traitement thermique de ces alliages. On peut obtenir un renforcement plus ou moins poussé de la résistance mécanique par chauffage de l'alliage dans le domaine $\alpha - \beta$ ou β , suivi d'un refroidissement plus ou moins brusque et suivi encore éventuellement d'un revenu à température moyenne (400 à 600°C). Le plus souvent, surtout dans le cas des alliages $\alpha - \beta$, il y a lieu de procéder à un refroidissement extrêmement rapide après chauffage, si l'on veut obtenir une réponse optimale au traitement final de revenu.

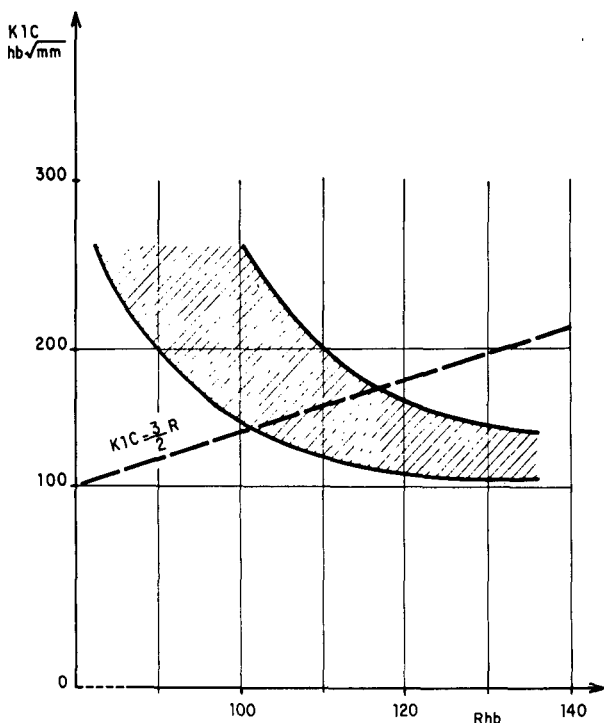
Il est ainsi possible d'amener des alliages de titane, ayant une charge de rupture à l'état recuit (état d'équilibre) de 80 à 100 hbar, jusqu'à des charges de rupture de 115 à 130 hbar, couramment, et même jusqu'à 180-200 hbar.

1.3. La limitation des propriétés d'usage

Mais des limitations dans cette recherche des hautes résistances mécaniques, tant par éléments d'addition que par traitement thermique, apparaissent rapidement lorsque l'on considère les autres propriétés d'usage exigées par les utilisateurs

Elles font intervenir les caractéristiques de ductilité, de fatigue, de résistance à l'initiation ou à la propagation des criques, d'usinabilité, de soudabilité, de résistance à la corrosion sous tension, etc

Par exemple, la résistance à la propagation des criques, caractérisée par le facteur K_{Ic} décroît lorsque la résistance augmente (fig. 1).



Si, comme le souhaitent certains constructeurs, il faut maintenir K_{1C} supérieur à $3/2 R$, un travail très important reste à faire pour amener les alliages à 120-130 hbar dans la zone convenable (figure 1.) On peut atteindre un tel niveau de 120-130 hbar par un nombre quasi infini de combinaisons ; mais si l'on veut rechercher un compromis satisfaisant pour les différentes propriétés d'usage citées ci-dessus, on s'aperçoit que celles-ci sont sous la dépendance directe des structures macro et micrographiques, elles mêmes dépendant fortement des conditions de transformation à chaud et à froid. C'est finalement la combinaison de ces différentes données qui permet la formulation pratique de l'alliage. Et si l'on considère le nombre relativement réduit des alliages de titane actuellement utilisés, en regard du très grand nombre de ceux qui ont été proposés, l'on peut se rendre compte que la conjonction harmonieuse des différentes propriétés est chose particulièrement ardue dans le cas des alliages de titane à haute résistance mécanique.

On reste très loin, dans l'utilisation réelle, des très hautes résistances mécaniques potentielles offertes par certains alliages de titane à traitement thermique. En outre d'autres difficultés pratiques apparaissent, dont les principales sont examinées ci-après.

Figure 1- Titanium Alloys Crack-Propagation Resistance

1.4. Les difficultés dues à la trempe

1.4.1. La distorsion

Le refroidissement rapide (trempe) nécessaire en général avant revenu, provoque le plus souvent une déformation des pièces.

On peut généralement surmonter cette difficulté en profitant de l'opération finale de revenu pour effectuer en même temps une remise en forme (gabaritage), pratiquée en plaçant la pièce dans un montage de forme convenable soumis à une légère pression. Certains alliages, de par leur formulation et leur plus haute température acceptable de revenu, se prêtent mieux que d'autres à cette opération. Par exemple, comme le résume la figure 2., des tôles Ti-6Al-4V ou de Ti-6Al-6V-2Sn ont été pliées puis maintenues sous pression entre matrices plates à des températures variant de 540 à 650°C. On note qu'à la température de revenu de 590°C, qui est sa température de revenu recommandée, l'alliage Ti-6Al-6V-2Sn est plané en 10 minutes, tandis que le Ti-6Al-4V n'est pas du tout plané après 240 minutes à 540°C (conditions normales de revenu de cet alliage).

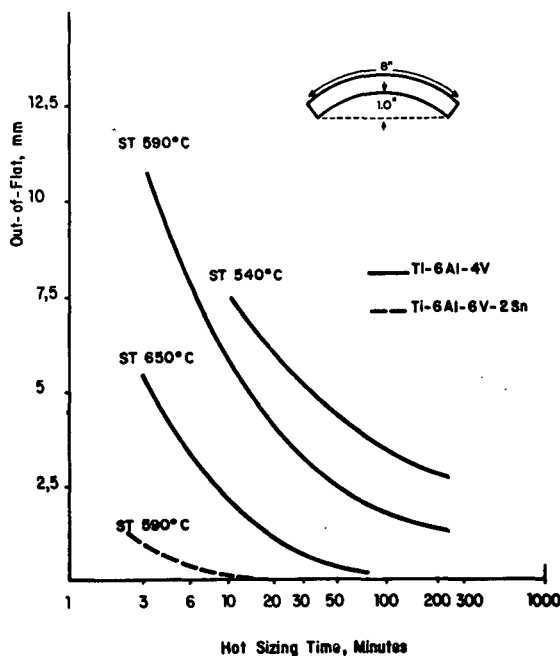


Figure 2- Removing Out-of-Flatness

1.4.2. La mauvaise trempabilité

Le coefficient de conductibilité thermique du titane est faible ; il en résulte une "trempabilité" assez mauvaise des alliages de titane, en ce sens que l'on ne pourra obtenir, dans le cas d'une pièce épaisse, un refroidissement rapide à coeur et qu'en conséquence le durcissement par le revenu final ne se produira plus au delà d'une certaine distance à partir de la surface. On ne pourra donc obtenir une homogénéité convenable des caractéristiques mécaniques dans l'ensemble de la pièce que si l'épaisseur de celle-ci reste en dessous de certaines limites, qui sont assez basses. Devant cet inconvénient, on est donc conduit à considérer des formulations d'alliages qui permettent :

- soit d'améliorer la trempabilité - c'est par exemple le cas du Ti-6Al-6V-2Sn qui constitue un progrès par rapport au Ti-6Al-4V (figure 3.)
- soit d'offrir une très haute résistance mécanique dans le simple état d'équilibre (état recuit) - c'est le cas de dérivés du Ti-6Al-6V-2Sn qui à l'état recuit possèdent une résistance équivalente à celle du Ti-6Al-4V trempé revenu - c'est également le cas de certains alliages β stables à température ordinaire.
- soit d'obtenir une bonne réaction au revenu final tout en ayant subi après chauffage à haute température un refroidissement relativement lent (cas encore du Ti-6Al-6V-2Sn) voire même très lent. Dans cette voie, on conçoit que si l'on augmente la quantité d'éléments stabilisant β , on obtiendra effectivement des alliages peu sensibles à la vitesse de refroidissement (fig. 3). On arrive ainsi aux alliages dits "bêta métastables", qui font actuellement l'objet de très nombreuses recherches et qui ont par exemple comme composition : 12 Mo - 6 Zr - 4 Sn (alliage Bêta III), ou 8 V - 6 Cr - 4 Mo - 3 Al - 4 Zr (alliage 38644). La limitation de section n'existe plus, de même d'ailleurs que la distorsion au traitement thermique ou à l'usinage (le niveau des tensions internes est très bas). En outre les alliages β présentent en général, avant revenu, un intervalle de plasticité à température ordinaire beaucoup plus notable que dans le cas des alliages α - β . Mais là encore il est nécessaire de concevoir de judicieux compromis, car une trop grande quantité d'éléments stabilisant β accroît la densité, diminue le module d'élasticité et abaisse la température au-dessus de laquelle l'alliage devient instable thermiquement en service.

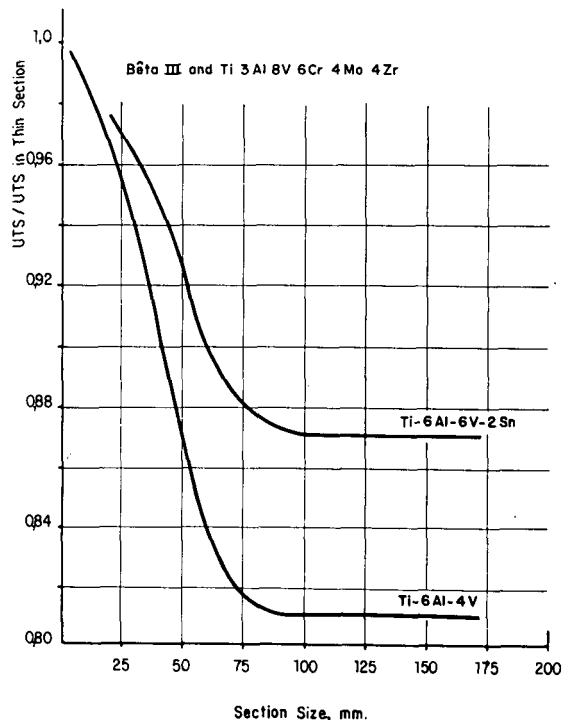


Figure 3- Titanium Alloys Hardenability

1.5. Les problèmes de forgeage et de matricage

Pour l'instant plus de 80 % des alliages entrant dans la construction aéronautique sont encore des alliages du type α - β . Pour de tels alliages la pratique de forgeage courante est de terminer cette transformation en imposant un degré de corroyage important (d'au moins 30 %) dans une zone de température inférieure à celle du transus β , donc ne dépassant pas en pratique 930°C. On obtient ainsi une structure fine équiaxe contenant de 30 à 80 % de phase α primaire (figure 4.), ce qui a été considéré comme une condition nécessaire pour garantir un compromis harmonieux des caractéristiques d'usage satisfaisant les utilisateurs.

Toutefois la conformation dans la zone α - β nécessite des pressions très élevées (50 à 80 kg/mm²), qui deviennent encore plus importantes dès que la température décroît quelque peu. Il en résulte que le forgeage ou le matricage dans le domaine α - β implique le plus souvent de nombreux réchauffages ; mais également la surface projetée des pièces réalisables en alliage de titane avec une presse donnée est nettement plus faible que celle que l'on pourrait obtenir avec l'acier ; et surtout la surface projetée des plus grandes pièces que l'on puisse obtenir en alliage de titane avec les presses les plus puissantes disponibles ne dépasse guère 1,8 m².

On ne peut guère penser réaliser de grandes pièces par usinage dans la masse de grands plateaux laminés, comme cela se pratique dans le cas des alliages d'aluminium, car l'opération d'usinage des alliages de titane reste chère à tous points de vue. On peut par contre penser à obtenir de grandes pièces en assemblant de plus petites pièces par boulons, rivets, soudage, et même liaison par diffusion à chaud sous pression. Mais ces solutions sont coûteuses et parfois inadmissibles.

Un moyen de résoudre le problème a été ces dernières années préconisé par les forgerons : c'est tout simplement d'élever suffisamment la température de réchauffage pour que les pressions nécessaires à la déformation s'écroutent vers 20 à 30 kg/mm². Avec une même presse on peut ainsi obtenir des pièces de surface 2 à 3 fois plus grande. Mais on fait alors passer l'alliage dans la zone β , (d'où le nom de forgeage β donné à l'opération). Le réchauffage en phase β d'un alliage $\alpha - \beta$ non accompagné de corroyage provoque un grossissement de grain et des changements de structure (figure 5a.) qui sont peu souhaitables. Le forgeage en phase β doit donc toujours normalement comporter un degré de corroyage important (30 à 40 %) afin de modifier le plus fortement possible la structure initiale de réchauffage en β . Dans ces conditions (figure 5b.), on obtient, par rapport à un forgeage dans la zone $\alpha - \beta$, des caractéristiques mécaniques assez voisines : la ductilité est un peu plus faible, la résistance à la propagation des criques (K_{1C}) est légèrement meilleure ; quant à l'influence sur la résistance à la fatigue et à la corrosion sous tension, elle reste encore très controversée.

Beaucoup de points sont encore à éclaircir dans ce domaine nouveau du forgeage β et les utilisateurs n'ont pas jusqu'à présent accepté cette pratique pour la réalisation des pièces de structures.

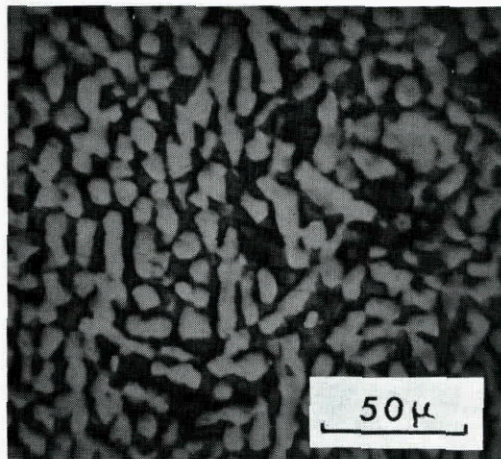


Figure 4- Ti-6Al-4V. Equiaxed $\alpha + \beta$ Structure

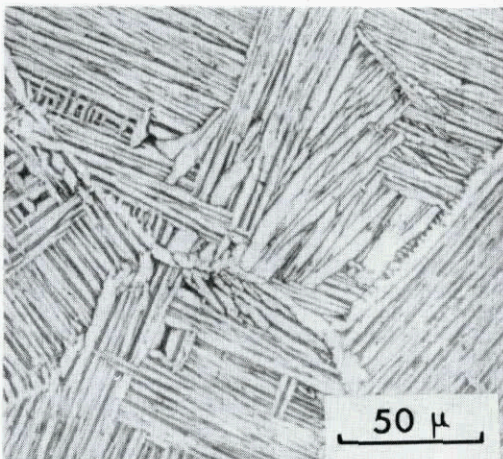


Figure 5a- Ti-6Al-4V. Heated in the β zone

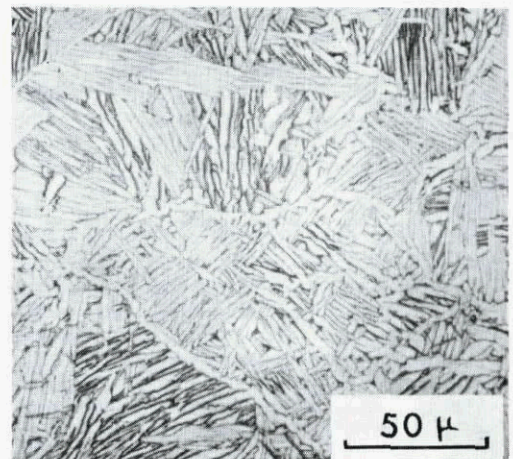


Figure 5b- Ti-6Al-4V. Heated and forged in the β zone

1.6. Les problèmes de formage

Les diverses opérations de formage sur les alliages les plus utilisés tels que le Ti-6Al-4V, ou le Ti-6Al-6V-2Sn ou le Ti-5Al-2,5Sn (alliage α , soudable) ne peuvent être effectuées avec succès qu'à température élevée (600 à 800°C).

De telles pratiques sont d'un coût élevé : il est nécessaire de disposer de matrices chauffées ou chauffantes ainsi que de fours de réchauffage de grandes dimensions ; il est nécessaire également de procéder à des opérations de nettoyage (décapage ou usinage) après formage pour éliminer les couches de surface contaminées par le réchauffage à haute température.

Pour tenter d'éviter cette sérieuse sujétion, des formulations d'alliages particuliers ont été étudiées pour obtenir une capacité de déformation acceptable à température ordinaire. Deux voies principales se sont dégagées :

TABLEAU III

Capacité de formage à température ordinaire
des alliages de titane

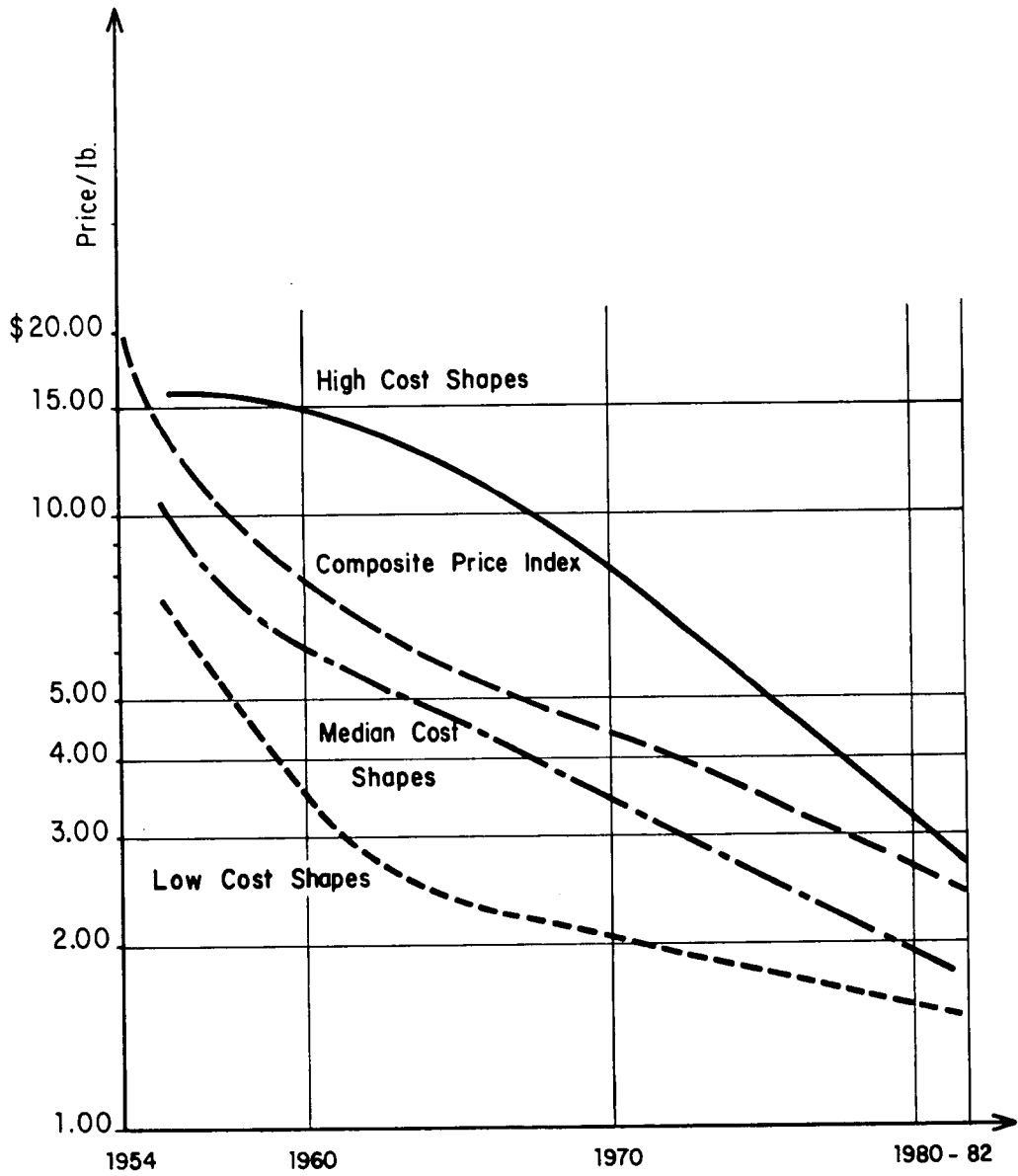
Alliage	Etat	Profondeur d'emboutissage possible (essai type Erichsen) (valeurs relatives)
Ti-6Al-4V	Recuit	1
Ti-6Al-6V-2Sn	Recuit	1,2
Ti-5Al-2,5Sn	Recuit	1,2
Ti-3Al-2,5V	Recuit	1,5
Ti-2Cu	Trempé	2,5
Ti-bêta	Trempé	2,0
Acier inox	Demi-dur	2,0

- Alliages α - β beaucoup moins chargés en éléments d'addition, tels que Ti-3Al-2,5V ou Ti-2Cu. Le premier alliage se forme et s'utilise à l'état recuit. Le deuxième alliage présente la formabilité maximale à l'état trempé, mais la séquence trempe-formage peut être suivie d'un revenu durcissant. Cependant tous ces alliages ont une résistance mécanique assez faible, environ moitié de celle du Ti-6Al-4V.
- Alliage β Les alliages du type β , tels que le Bêta III, présentent pour avantage d'avoir dans l'état trempé une bonne formabilité à température ordinaire ; mais en outre, par un traitement de revenu appliqué après trempe et formage, ils acquièrent une résistance mécanique au moins égale à celles des alliages α - β . Les avantages présentés par ce type d'alliage justifient donc les nombreuses études de développement actuellement en cours chez les producteurs comme chez les utilisateurs.

1.7. Les problèmes de coût

On ne peut nier que le titane a été considéré jusqu'à maintenant comme un matériau cher, que ce soit dans sa production, dans sa transformation ou dans sa mise en oeuvre. Mais les progrès continus effectués dans ces différents domaines pour améliorer les productivités et réduire les coûts de fabrication, conjointement au fait que la masse globale de titane produit est en constante augmentation, ont permis d'arriver aujourd'hui à des prix très raisonnables pour la plupart des demi-produits mis à la disposition des utilisateurs (figure 6.). Mais, de façon caractéristique, c'est au niveau du passage du demi-produit à la pièce terminée que le problème du coût est le plus aigu. Il est vital pour l'avenir du titane que les constructeurs de cellules puissent arriver dans tous les cas à un buy-to-fly de 3/1 et même de 2/1.

TITANIUM MILL SHAPES PAST & FUTURE TRENDS OF BASE PRICES



- FIGURE 6 -

La figure 7, obtenue d'après de récents résultats américains, reflète le coût d'une pièce finie (matricée - usinée) en fonction du rapport poids de la pièce finie poids de billette forgée utilisée ; c'est à dire de la mise en oeuvre métal. L'alliage de titane est toujours plus coûteux, au poids (mais n'oublions pas sa faible densité) que l'acier ou l'alliage d'aluminium. Pour réduire cet écart il est donc de la plus haute importance d'améliorer constamment la mise en oeuvre métal.

Pour jouer dans ce sens, on abandonnera par exemple l'usinage d'une pièce dans un bloc forgé, pour l'usiner dans une pièce matricée approchant de plus en plus les cotes de la pièce finie, et on pourra aller jusqu'à supprimer l'usinage en utilisant des matricés à la cote finie. Dans le cas de pièces trop complexes, on pourra les décomposer en pièces unitaires plus simples, donc plus faciles à obtenir économiquement, que l'on assemblera par différentes méthodes évoquées précédemment. Si malgré tout on ne peut faire autrement que de perdre un certain poids de métal, on fera en sorte que ces déchets soient récupérés le plus soigneusement possible pour pouvoir les valoriser au maximum en recyclage direct à la fusion des lingots. Toutes ces différentes solutions font l'objet de recherches et de progrès constants.

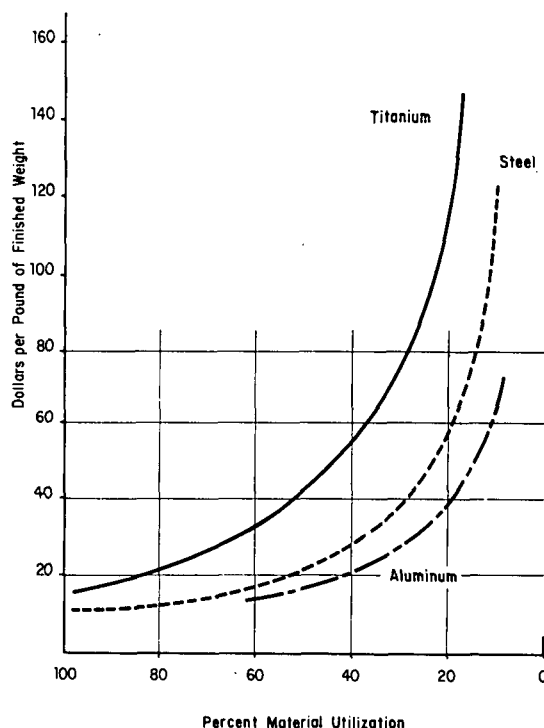


Figure 7- Utilization Rate and Cost

2. SELECTION DES ALLIAGES DE TITANE POUR LA CONSTRUCTION DES CELLULES D'AVION

Dans la construction des cellules, les propriétés d'usage qu'il y a lieu de prendre en considération, indépendamment de la résistance mécanique propre, sont principalement :

- la résistance à la rupture fragile
- la susceptibilité à la corrosion sous tension
- la résistance à la fatigue
- dans une moindre mesure, la tenue sous des effets combinés de fatigue et fluage (point que nous considérerons plus spécialement dans le chapitre relatif aux moteurs)

Deux grandes notions orientent la conception moderne des cellules d'avion :

- la notion de fail-safe, où l'on admet qu'une pièce peut se fissurer jusqu'à une certaine limite. Elle met en jeu la résistance à la propagation des criques.
- la notion de safe-life, où l'on s'interdit de voir s'initier une crique. Cette notion joue surtout dans le calcul des pièces vitales d'hélicoptères et elle met en jeu la résistance propre à la fatigue.

Nous examinerons comment les alliages de titane se comportent vis à vis de ces différents critères et les raisons de leur sélection possible dans ce type de construction.

2.1. La résistance à la propagation des ruptures fragiles

On sait que de ce point de vue les matériaux peuvent être qualifiés en particulier par le facteur critique d'intensité de contrainte K_{Ic} . Le tableau ci-après situe le principal alliage de titane, Ti-6Al-4V dans l'échelle des K_{Ic} :

TABLEAU IV

Résistance à la propagation des criques

Alliage	Charge de rupture R hbar	K_{Ic} hb $\sqrt{\text{mm}}$	$\frac{K_{Ic}}{R} \sqrt{\text{mm}}$	$\left(\frac{K_{Ic}}{R}\right)^2 \text{ mm}$
Acier traité	180	285	1,60	2,5
Maraging	190	400	2,10	4,5
Alliage Al-Cu-Mg-Si				
- sens long	50	120	2,4	6
- sens travers	50	85	1,7	3
Ti-6Al-4V recuit	100	280	2,8	7,5

On voit que l'alliage de titane Ti-6Al-4V recuit présente une valeur de K_{Ic} excellente, ce qui est bien entendu un atout majeur de choix pour la construction des cellules.

Mais nous avons vu que les producteurs de titane cherchent continuellement, en jouant sur les compositions et les traitements thermiques, à présenter des alliages ayant une résistance mécanique de plus en plus élevée. Malheureusement l'augmentation de la résistance mécanique s'accompagne le plus souvent d'une chute de K_{1c} (voir figure 1.), comme le montre le tableau ci-dessous.

TABLEAU V

Valeurs de K_{1c} pour divers alliages de titane

Alliage	Etat	R hb	K_{1c} hb $\sqrt{\text{mm}}$	$\frac{K_{1c}}{R} \sqrt{\text{mm}}$	$\left(\frac{K_{1c}}{R}\right)^2 \text{ mm}$
Ti-6Al-4V	Recuit Trempe-Revenu	100	280	2,8	7,5
Ti-6Al-6V-2Sn	Recuit	105	260	2,5	6,3
	Trempe(1)-Revenu	125	140	1,1	1,2
	Trempe(2)-Revenu	115	240	2,1	4,3
X-Ti-6-6-2	Recuit	125	220	1,8	3,4
Alliage Bêta	Trempe-Revenu	125	300	2,4	5,7

(1) Trempe rapide

(2) Trempe douce

Cette chute de K_{1c} concomitante avec l'augmentation de R est relativement grave si l'on considère que, compte tenu du mode de calcul des structures, la longueur de la crique provoquant la rupture fragile catastrophique sous la contrainte est directement proportionnelle à $(K_{1c}/R)^2$.

Pour des raisons de sécurité, nous l'avons déjà dit, certains constructeurs n'admettent pas que K_{1c}/R soit inférieur à $3/2\sqrt{\text{mm}}$. Si l'on veut maintenir la position prépondérante des alliages de titane eu égard à ce critère, il s'avère nécessaire de définir avec précision les compositions, les traitements thermiques et surtout les états structuraux les mieux adaptés. C'est à notre avis la partie la plus difficile dans la mise au point de nouveaux alliages de titane à hautes caractéristiques mécaniques, car il ne s'agit pas seulement d'obtenir de bonnes valeurs de K_{1c} au détriment d'autres propriétés : par exemple nous avons vu plus haut que la structure résultant du forgeage en phase β était en général favorable du point de vue K_{1c} , mais qu'une telle structure était présumée défavorable du point de vue résistance à la fatigue.

2.2. La susceptibilité à la corrosion sous tension

Nous n'insisterons pas sur l'importance de ce facteur.

Si l'on a pu dire jusqu'à très récemment que le titane et les alliages de titane n'étaient pas susceptibles à la corrosion sous tension, il y a lieu à présent de réviser ce jugement et d'examiner très soigneusement les conditions d'environnement en service. Ceci est d'autant plus nécessaire lorsque l'on considère les alliages de titane à hautes caractéristiques mécaniques. Notons au passage que le problème est cependant moins aigu que dans le cas des aciers à haute résistance.

2.2.1. Milieux aqueux

En présence d'eau de mer l'alliage Ti-6Al-4V recuit ne voit pas sa résistance à la fatigue modifiée et sa tenue en corrosion sous tension est remarquable lorsque l'on opère sur éprouvettes lisses. Par contre il présente une certaine sensibilité lorsque l'on opère les essais de CST sur éprouvettes précriquées - on peut l'expliquer par le fait que dans ce dernier cas la couche d'oxyde naturelle protectrice a été rompue, ce qui provoque l'initiation de la fissure dans le métal sous jacent. Pour chiffrer ce comportement on est ainsi amené à définir un coefficient K_{1sc} , analogue à K_{1c} , mais rendant compte de la longueur de crique critique maximale admissible dans tel ou tel milieu corrosif. Pour le Ti-6Al-4V ce coefficient est d'environ 60 % de K_{1c} en présence d'eau de mer à la température ordinaire ce qui reste encore fort acceptable, comme le montre le tableau ci-dessous.

TABLEAU VI

Coefficients de contrainte critique

Alliage	Type	K_{1c} hb $\sqrt{\text{mm}}$ (dans l'air)	K_{1sc} hb $\sqrt{\text{mm}}$	
			dans l'eau distillée	dans l'eau de mer
Ti-3Al-13V-11Cr	β	350	285	250
Ti-6Al-4V	α - β	260	245	160
Ti-5Al-2,5Sn	α	400	225	145
Ti-8Al-1Mo-1V	super α	155	130	70

Après bien des théories et des controverses, il semble que l'on puisse donner les lois générales suivantes quant au comportement des alliages de titane sous tension dans les milieux aqueux :

- la teneur en hydrogène de l'alliage n'a pratiquement pas d'influence,
- la présence d'ions hydrogène dans l'environnement aqueux ne joue qu'un rôle très faible ; elle ne peut que modifier légèrement le phénomène de base de la corrosion sous tension du titane, qui est une réaction électrochimique au niveau d'une couche monomoléculaire d'halogénure de titane absorbée à la surface de l'extrémité de la crique,
- les structures α sont très sensibles à la CST,
- dans les alliages α - β , la susceptibilité à la CST apparaît pour des teneurs en Aluminium (élément alphasène) de 5 % et s'accroît avec la teneur en Aluminium. On a pu associer ce phénomène aux réactions d'ordre qui peuvent se développer dans les alliages Ti-Al chargés en Aluminium, mais il semble plus valablement pouvoir être relié à la formation de groupements planaires d'amas de dislocations, d'autant plus nombreux que la teneur en Al est plus élevée, qui présentent une très faible résistance à la rupture transgranulaire,
- les structures du type β ou β transformé en α' ont une bonne résistance à la CST. En conséquence l'addition de stabilisants β (Mo-V-Nb-Ta) diminuent la susceptibilité à la CST des alliages α - β .

2.2.2. Milieux non aqueux

Il est connu d'autre part que les alliages de titane peuvent être sujets à des phénomènes de CST en présence de certains milieux (liquides ou vapeurs) non aqueux : fréons, trichloréthylène, méthanol, propane, tétrachlorure de carbone, skydrol (fluide hydraulique), etc...

Le danger n'apparaît :

- qu'au dessus d'une certaine contrainte
- qu'au dessus d'une certaine température
 - . 20°C pour les fréons
 - . 150°C pour certains fluides hydrauliques
 - . 250°C pour le chlorure de sodium

Vis à vis d'un fluide donné, les différents alliages n'ont pas la même sensibilité. Il est difficile de dégager des lois très précises. Disons cependant que les alliages les plus sensibles sont ceux α ou super α , tandis que les alliages α - β (avec une limite de 6 % d'aluminium) et les alliages β sont très nettement moins sensibles.

Voici par exemple le comportement comparé de différents alliages en présence de Na Cl :

TABLEAU VII

Corrosion sous tension

Alliage	Type	Contrainte (hbar) pour une tenue de plus de 100 h à	
		290°C	430°C
Bêta III	β	60	-
Ti-4Al-3Mo-1V	α - β	59	34
Ti-6Al-4V	α - β	52	25
Ti-5Al-2,5Sn	α	21	14
Ti-8Al-1Mo-1V	Super α	18	13

On dispose de beaucoup de renseignements disparates mais l'on manque encore de règles générales permettant de situer le niveau de risque que l'on peut accepter.

Indubitablement le problème existe, mais il se pose avec beaucoup moins d'acuité que dans le cas des aciers. Les constatations effectuées à ce jour ont suscité une certaine prudence dans la mise en oeuvre des alliages de titane, mais bien des mesures restrictives prises sous le coup de résultats particuliers de laboratoire ont pu être rapportées lorsque la pratique a montré un risque quasi nul.

2.3. La résistance à la fatigue

Les alliages de titane, et tout particulièrement celui qui est le plus souvent utilisé, le Ti-6Al-4V, présentent une résistance à la fatigue remarquablement bonne, comme on peut le voir dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU VIII
 Résistance à la fatigue

Alliage	f/R	$\frac{R - R_{0,2}}{R} \%$
Alliage d'aluminium	0,25 - 0,30	6 - 8
Maraging	0,35	5 - 7
Acier à 180 hbar	0,40	22
Acier à 120 hbar	0,45	20
Ti-6Al-4V	0,55	4

f : limite de fatigue
 R : charge de rupture
 R_{0,2} : limite élastique

La base de cet excellent comportement relatif est à rechercher dans les facultés de consolidation du titane à l'extrémité de la toute première initiation de la fissure de fatigue. Pour les métaux en général on a tenté de lier cette faculté de consolidation au rapport $\frac{R - R_{0,2}}{R}$; mais on voit

au tableau ci-dessus que ce rapport n'est pas un critère d'explication pour le cas du titane. Et l'on peut dire que l'on reste toujours à la recherche d'un bon critère de consolidation qui rendrait compte de la très bonne résistance du titane à l'initiation de la crigue.

D'autre part le titane n'est pas plus sensible à l'effet d'entaille que les autres métaux ; il suit la loi générale :

$$f_e = f_l / K_t$$

f_e : résistance à la fatigue sur éprouvette entaillée avec un coefficient de concentration de contrainte de K_t -
 f_l : résistance à la fatigue sur éprouvette lisse -

Comme pour les autres métaux également, l'état de surface joue un rôle extrêmement important sur la résistance du titane à l'initiation.

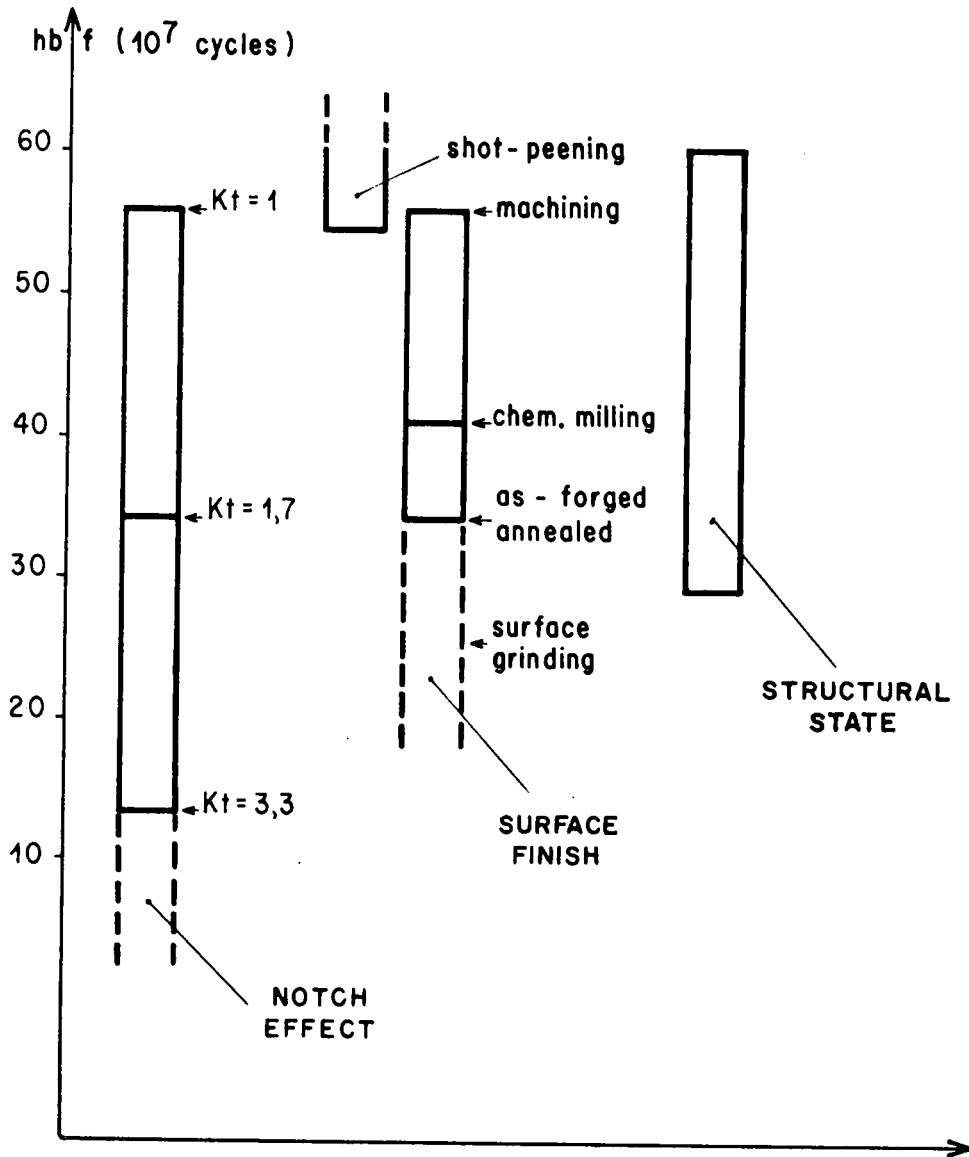
Contrairement à ce que l'on aurait pu penser, la rectification du titane n'est pas bénéfique (sauf si elle est effectuée dans des conditions très particulières encore insuffisamment bien précisées) mais peut faire au contraire chuter de 90 % la résistance à la fatigue. Le problème des états de surface des pièces en titane est à considérer avec la plus grande attention et l'utilisateur doit bien connaître quelles sont les opérations dangereuses qu'il doit surveiller. Bien heureusement les traitements de grenailage de la surface, sous leurs diverses variantes, apportent un remède sûr et bien plus efficace encore dans le cas du titane que pour les autres métaux.

Les principes de base permettant de guider la solution sont résumés dans la figure 8.

Il faut ajouter que les traitements de surface modifiant la nature ou la structure de la surface ne sont à employer qu'avec la plus grande prudence et qu'après une étude approfondie de leur influence, car ils ont en général un effet néfaste plus ou moins prononcé sur la résistance à la fatigue.

Mais un facteur capital dans la résistance à la fatigue des alliages de titane est l'état structural dépendant lui-même de toutes les conditions (température - degré de corroyage) antérieures de la transformation et des traitements thermiques appliqués. Quelles sont les structures acceptables et celles qui ne le sont pas ? une tendance est d'accorder la préférence à une structure fine équiaxe contenant nettement plus de 50 % de phase α primaire ; mais l'obtention d'une telle structure impose une transformation à des températures relativement basses dans le domaine α - β, difficilement praticable en forgeage ou matriçage. Le forgeage en phase β a donné des résultats parfois bons, parfois mauvais et l'on est encore loin de maîtriser les différents aspects de l'influence de l'état structural. Et si l'on veut bien penser que l'état structural final d'un alliage de titane dépend de toute son histoire antérieure, il apparaît que l'on ne pourra fixer de façon précise les relations résistance à la fatigue - état structural (comme d'ailleurs les relations entre l'état structural et d'autres propriétés importantes) qu'en étudiant les structures de façon beaucoup plus fine et détaillée qu'on ne l'a fait jusqu'à présent.

FATIGUE STRENGTH OF Ti-6-4 ANNEALED



- FIGURE 8 -

2.4. Situation actuelle et future

La position des alliages de titane vis à vis des principaux critères de sélection est donc bonne et s'améliore de façon continue au fur et à mesure que s'affirment les connaissances sur cette classe relativement nouvelle d'alliages.

C'est donc très logiquement que le titane a pris une position relativement croissante dans le poids des cellules, comme le montre la figure 9.

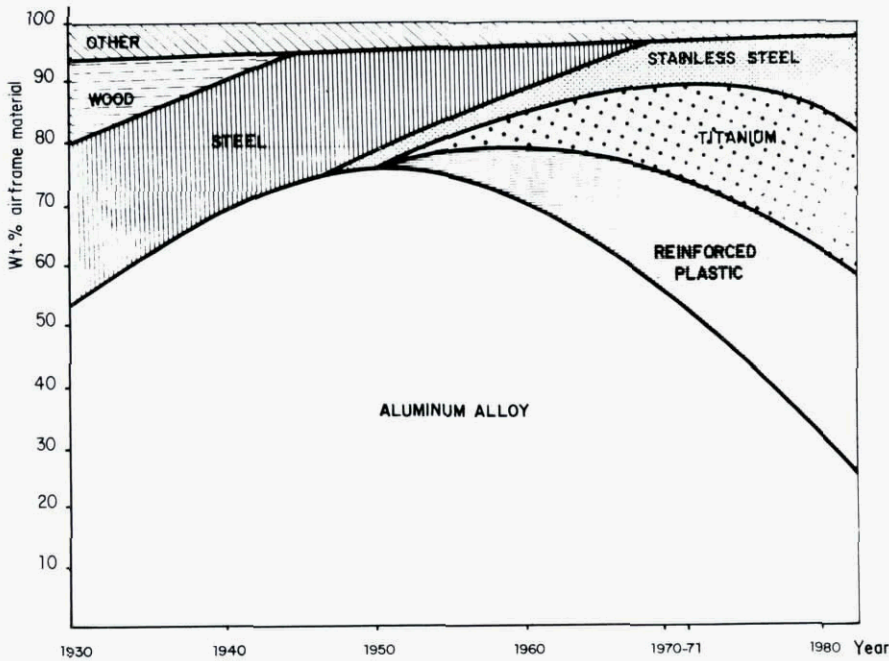


Figure 9- Contributions of Materials to Airframe Weight

Pour ne citer que les principaux avions, les poids des parties en titane des cellules sont les suivantes :

TABLEAU IX

Poids de titane dans les cellules

Avions	Poids net total de la cellule (t)	Poids de titane		Poids de 1/2 produits en titane mis en oeuvre (t)	Buy-to-Fly	
		t	%			
Militaires	F4B	11	0,65	6	1,9	2,9
	F111	15,5	1,2	8	3,1	2,6
	F14	18	5,4	30	15,0	2,8
	F15	18	7,0	40	19,0	2,7
	C5A	90	5,4	6	16,0	3,0
	YF12A	-	-	95	-	-
Commerciaux	<u>Subsoniques</u>					
	B 707	-	0,20	-		
	B 737	-	0,45	-		
	B 727	-	0,60	-		
	B 747	150	8,2	5,5		
	DC 10	120	5,5	4,5		
	L 1011	-	4,5	-		
	<u>Supersoniques</u>					
	Concorde	60	1,2	2		
	Tu 144	75	6,2	8		
B 2707	85	72	85	220	3,0	

* non compris les boulons et les rivets

On ne peut trouver meilleure sanction de l'intérêt des alliages de titane qu'en relevant l'accroissement du poids de titane utilisé dans les avions modernes commerciaux, où la lutte contre les métaux concurrents est non seulement d'ordre technique mais tout aussi bien d'ordre économique. (Le cas de B-2707 est particulier : de fait de la température atteinte en vol par la cellule - supérieure à 200°C-, la concurrence des alliages d'aluminium n'existe plus).

Les données que l'on peut obtenir sur les prototypes d'avions commerciaux en cours de construction ou en projet montrent également une tendance très nette à une utilisation toujours plus importante (en valeur relative) du titane.

3 SELECTION DES ALLIAGES DE TITANE DANS LA CONSTRUCTION DES MOTEURS

Lorsque l'on considère le cas du moteur, le facteur densité, qui est une des caractéristiques du titane, joue un rôle encore plus considérable que dans le cas des cellules. En effet les calculs de toutes les pièces tournantes font intervenir la densité à la puissance 2 ou 3, ce qui accentue l'avantage du titane par rapport à ses concurrents. En outre l'allègement d'une partie des pièces tournantes (aubes du compresseur) entraîne un effet de boule de neige : les efforts subis par les disques supportant les ailettes sont plus faibles ; on peut ainsi réduire leur section, donc leur poids - de même pour les arbres portant les disques, les paliers supportant les arbres, etc. - Par exemple pour un étage de compresseur on obtient les poids suivants :

TABLEAU X

Poids d'un étage de compresseur

Solution	Poids aubes kg	Poids disque kg	Poids total kg
Tout acier	18	30	48
Aubes titane - disques acier	10	23	33
Tout titane	10	13	23

L'emploi du titane permet de diviser le poids total par 2,08, alors que le rapport des densités Acier/Titane est de 1,73.

Un autre facteur déterminant (que nous examinerons en détail plus loin) est la résistance mécanique à chaud : si la tenue à chaud du titane a pu paraître à priori décevante eu égard à sa température élevée de fusion, des alliages ont été progressivement mis au point pour permettre des utilisations jusqu'à 500 - 550°C, ce qui est fort suffisant pour la plus grande partie des compresseurs.

Avec de tels atouts, il n'est pas étonnant que dès ses débuts, le titane ait été utilisé en très grande quantité pour la réalisation des compresseurs des moteurs d'avion ce qui a eu 2 conséquences capitales :

- l'industrie du titane a pu réellement démarrer sur des bases réalistes et saines grâce à cet appel en masse pour la construction des compresseurs,
- la puissance des moteurs a pu progresser de façon considérable grâce à l'utilisation de compresseurs en titane.

Les critères de sélection des alliages de titane pour cet emploi sont à la base ceux déjà explicités pour le cas des cellules, mais bien entendu, il s'en ajoute bien d'autres dus aux conditions particulières de fonctionnement ; et parmi ces derniers nous pensons que les 3 critères principaux à considérer sont :

- la tenue mécanique aux températures élevées,
- la tenue à la fatigue oligo-cyclique,
- la stabilité en service.

3.1. La tenue mécanique aux températures élevées

La figure 10 situe, en tant que première approximation générale, la position des alliages de titane par rapport aux autres matériaux en considérant simplement la variation de la charge de rupture spécifique en fonction de la température. Cette position est excellente. L'alliage de titane est cependant attaqué sur deux fronts :

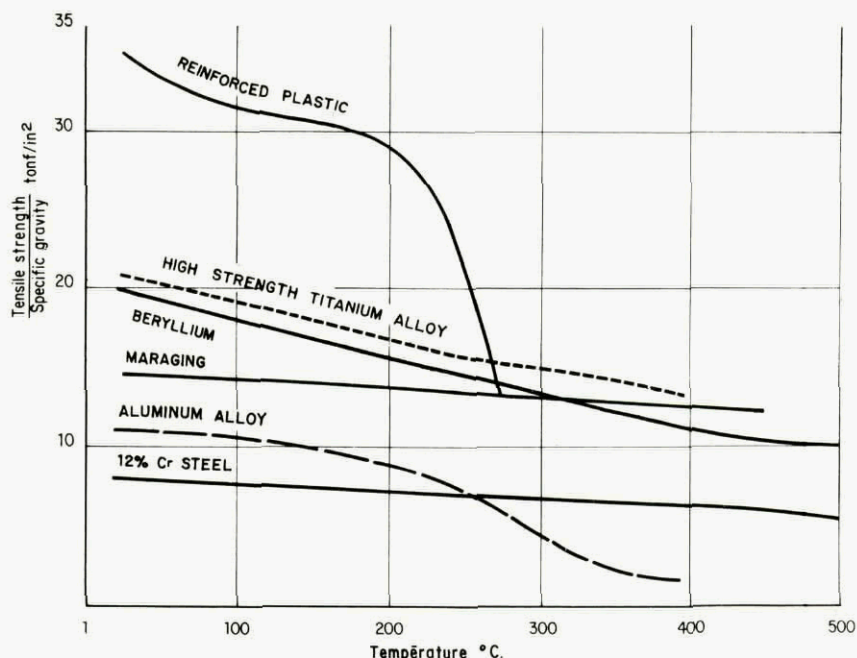


Figure 10-
Specific Strength
of various Materials

- du côté des basses températures, les concurrents sont : le béryllium (pour lequel de nombreux problèmes graves restent à résoudre) et les plastiques renforcés par fibres (qui ne sont cependant pas encore à un stade où l'on puisse garantir une fiabilité suffisante)

du côté des hautes températures, par les alliages à base de nickel, qui peuvent prendre une position relative d'autant plus importante que dans les moteurs modernes la température dans les derniers étages haute pression devient de plus en plus élevée (on parle de 700-800°C, et même 900-1000°C).

Dans les étages basse pression et moyenne pression c'est l'alliage Ti-6Al-4V qui est pratiquement le seul utilisé.

Pour les étages haute pression les producteurs ont fourni depuis fort longtemps et fournissent toujours des efforts considérables afin de mettre au point des alliages de titane présentant une tenue mécanique à chaud de plus en plus élevée.

Une première observation fut que les premiers alliages alpha, comme par exemple le Ti-5Al-2,5 Sn, voyaient leurs caractéristiques mécaniques chuter beaucoup moins vite avec l'élévation de la température que les alliages alpha-bêta.

Une première génération d'alliages résistant à chaud dits "alliages super- α " fut donc basée sur cette constatation et se caractérise par de hautes teneurs en éléments alphas et plus particulièrement en aluminium. Ce furent par exemple les alliages : Ti-5Al-5Sn-5Zr, Ti-7Al-12Zr, Ti-7Al-4Mo, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. Vis à vis du critère majeur de caractérisation dans ce domaine, à savoir la résistance au fluage, tous présentaient des performances intéressantes. Mais cette exagération dans les teneurs en aluminium conduisit à de graves déboires, tant sur le plan structural pur (nous l'avons vu dans le chapitre précédent) que sur le plan de la tenue en service de longue durée (ce que nous verrons plus loin). Seul de tous ces alliages, le Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo a pu être considéré comme viable et se trouve encore utilisé très largement aux Etats-Unis.

Pour améliorer la situation (c'est-à-dire tenter d'obtenir une meilleure résistance au fluage que celle du Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo dans le domaine 480°C - 550°C ou plus) les producteurs ont conçu une 2ème génération d'alliages (où nous nous trouvons actuellement) en se basant sur les principes suivants :

- ne pas exagérer dans le durcissement par solution solide d'éléments alphas,
- trouver une compensation par un durcissement par précipitation eutectoïde. De ce point de vue les éléments qui ont été reconnus les plus actifs, sont : le silicium et le tungstène,
- favoriser au maximum la formation de la dispersion par une transformation mécanique dans le domaine β et par un revenu de précipitation pratiqué après une mise en solution dans le domaine β suivie d'une trempe.

La deuxième génération d'alliages résistant au fluage est donc basée sur des compositions α : (5-6 %) Al (2-6) Sn (2-5) Zr (1-2) Mo avec additions de 0,2 à 1 % de Si ou W.

La figure 11 résume dans un diagramme du type Larson-Miller, les propriétés de tenue au fluage de ces différentes générations d'alliages et montre les progrès accomplis.

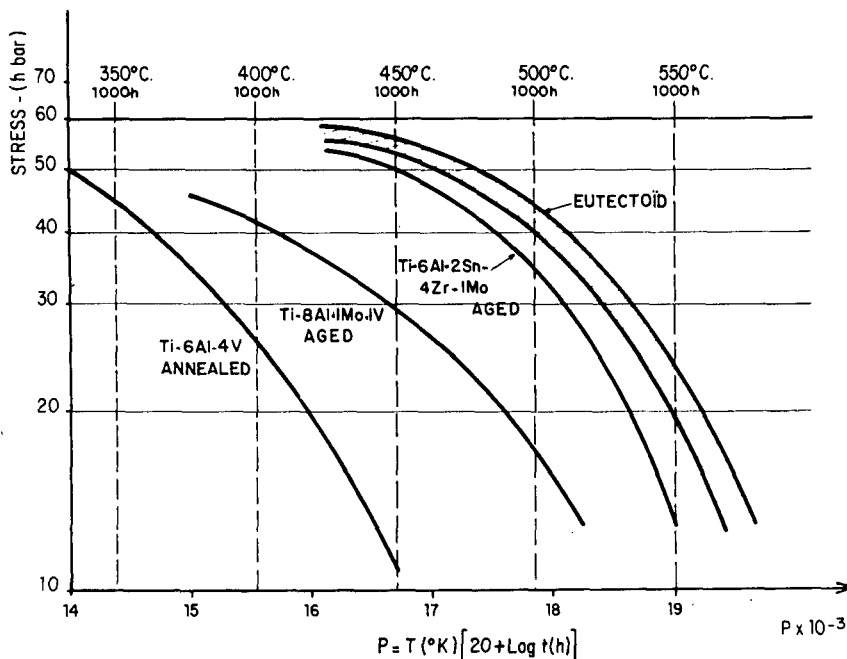


Figure 11-
 Titanium Alloys - 0,2 % Creep
 Deformation

3.2. La tenue en fatigue oligo-cyclique

Dans l'utilisation pratique du compresseur, certaines parties de celui-ci et plus spécialement certaines parties des disques sont soumises à un phénomène particulier de fatigue qui se caractérise par la superposition de 2 types de sollicitations :

- sollicitations de fluage se traduisant par une déformation plastique,
- sollicitations de fatigue à périodes relativement longues, d'origine mécanique et thermique, liées aux changements de régime et surtout aux cycles "arrêt-démarrage" du moteur.

L'expérience montre qu'il y a dans ces conditions rupture par fatigue après un faible nombre de cycles, souvent inférieur à 20 000.

On sait déjà qu'en fatigue pure les alliages voient généralement leur endurance diminuer lorsque la fréquence devient plus faible. Cet effet néfaste du cycle lent risque d'être accentué, dans le cas du compresseur, par les phénomènes de fluage et parfois d'oxydation qui s'y superposent.

Il est donc très important de caractériser le comportement des alliages et des alliages de titane entre autres, vis à vis de ce type de sollicitation dit de fatigue lente ou fatigue oligo-cyclique, comportement qui devient de plus en plus un critère de sélection essentiel pour les constructeurs.

La figure 12 résume les résultats obtenus en France par la SNECMA dans les études de ces phénomènes. Ces courbes donnent, pour l'alliage Ti-6Al-4V, l'alliage Ti-6Al-5Zr-1W (qui est un alliage de titane plus spécialement adapté pour la résistance au fluage aux températures élevées) et les meilleurs aciers utilisables pour la réalisation de disques de compresseurs, la résistance spécifique à la fatigue lente (avec entaille- $K_t = 2,9$) après 10^4 cycles en fonction de la température.

On note qu'au-dessus d'une certaine température, ce sont les courbes représentatives de la contrainte spécifique donnant un allongement de fluage de 0,2 % en 300 h qui prennent la place des précédentes, car le phénomène du fluage pur devient prépondérant.

On peut voir d'après cette figure que l'alliage courant Ti-6Al-4V est supérieur aux meilleurs aciers jusqu'à un peu plus de 300°C et que ce n'est qu'au-delà de 520°C que l'alliage spécial de titane perd sa prépondérance.

Ce critère de fatigue lente apparaît donc très important pour la caractérisation aux températures basse et moyenne. De plus en plus les constructeurs de moteurs le considèrent comme le principal critère mécanique à prendre en considération pour dessiner les pièces des compresseurs. On peut dire que tout nouvel alliage proposé qui ne se placerait pas au-dessus des précédents dans ce type d'essai n'a guère de chance d'être retenu.

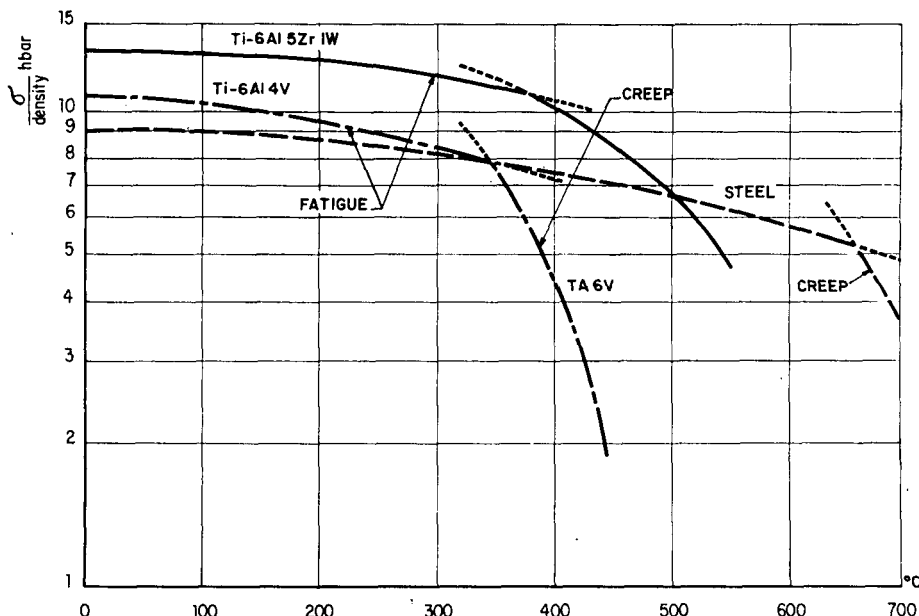


Figure 12-
 Low-Cycle Fatigue Strength
 (10^4 Cycles)

3.3. La stabilité en service

Mis en service à température élevée pendant de longues durées, l'alliage va recevoir un apport important d'énergie qui ne sera pas sans le modifier plus ou moins profondément. D'autre part, il ne va pas rester sans réagir avec son environnement.

Un nouveau critère de choix apparaît ; la stabilité en fonction du temps et de la température de service. Parmi de nombreux autres, 2 facteurs sont particulièrement à examiner :

3.3.1. La stabilité des caractéristiques mécaniques

Sous l'effet de la température, et encore plus sous l'effet combiné de la température et des contraintes en service, les alliages peuvent ne pas être stables et avoir tendance à se fragiliser. Cette fragilisation est quasi nulle pour les alliages Ti-6Al-4V ou Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. Mais elle peut prendre une importance aiguë dans le cas de certains alliages résistant aux températures élevées pour les raisons suivantes :

- si l'alliage contient une trop forte teneur en Al, nous avons déjà indiqué qu'il est instable et se fragilise sous contrainte par suite soit de formation de structures ordonnées, soit par rassemblement de dislocations en structures planes. La température accélère ces phénomènes et rapidement l'alliage perd toute plasticité,
- si l'alliage contient des précipités d'eutectoïdes, il est également instable par la nature même de cette structure due à un traitement thermique de revenu. En cours de service cette structure va poursuivre son évolution thermique et donner généralement des phases du type ω extrêmement fragiles.

Les deux solutions trouvées jusqu'ici pour améliorer la tenue à chaud sont donc malheureusement du plus mauvais effet pour maintenir la stabilité de l'alliage.

On conçoit donc que les utilisateurs accordent leur plus grande attention à évaluer la stabilité thermique des alliages de titane résistant à chaud. De nombreux alliages ont été présentés avec une très bonne tenue au fluage, mais ils n'ont pu être utilisés par suite de leur trop forte fragilisation en service. L'eutectoïde à base W ou W-Si semble être le plus mauvais de ce point de vue. Mais également l'eutectoïde à base Si ou Mo-Si pose encore de sérieux problèmes aux motoristes.

Une autre limite aux alliages eutectoïdes est que, si la température s'élève encore (au-dessus de 550°C par exemple) le précipité (instable par nature) va évoluer jusqu'à se dissoudre de plus en plus dans la matrice. Son effet durcissant disparaît donc avec lui et la résistance au fluage s'écroule. Pour étendre le domaine d'utilisation possible des alliages de titane vers les plus hautes températures et gagner des étages en remplacement des alliages à base nickel, il faut donc envisager d'autres solutions. Les producteurs n'en sont en ce moment qu'au stade de la recherche pure. Deux voies peuvent être suivies :

- le durcissement par dispersion de composés insolubles et thermiquement stables, même à haute température. Le problème est de les introduire dans la matrice titane de façon à obtenir une répartition tout à la fois fine et homogène,
- le renforcement par fibres. Nous n'insisterons pas sur tous les problèmes pratiques à surmonter (s'ils peuvent l'être) dans ce cas avant d'arriver à une solution industrielle.

Le gain de 100°C en température de service au-delà de 550°C pose donc pour les alliages de titane des problèmes incomparablement plus ardues que n'en a posé le gain de 100°C au-delà de 450°C.

3.3.2. La réactivité avec l'environnement

a) oxydation

En présence d'oxygène ou tout simplement d'air, les alliages de titane réagissent en surface en s'oxydant et se nitrurant, d'autant plus que la température s'élève. On peut cependant, estimer que jusqu'à 450°C la réaction est négligeable. Au-delà, il y a indubitablement à tenir compte de ce phénomène d'oxydation d'allure linéaire qui d'une part fait naître une couche d'oxyde fragile en surface et d'autre part, du fait de la diffusion de l'oxygène, provoque des modifications importantes et néfastes de la structure de l'alliage. Au-delà de 550°C, il n'est plus possible de négliger ce phénomène.

On n'a pas beaucoup, jusqu'ici, recherché d'éléments d'addition qui introduits dans l'alliage, pouvaient améliorer de façon profonde la tenue de l'alliage vis à vis de l'oxydation. Il a fallu résoudre auparavant bien d'autres problèmes ; on peut d'ailleurs se demander si de tels éléments existent. On s'oriente plutôt vers l'utilisation de revêtements protecteurs (soit du type métallique, soit du type oxyde, nitrure, carbure). Mais si l'on veut bien songer à toutes les conditions auxquelles doit répondre un revêtement protecteur pour être considéré comme fiable, un énorme domaine nouveau de recherches s'ouvre pour l'avenir.

b) corrosion

Les premiers étages des compresseurs sont particulièrement bien placés pour absorber au moment du décollage ou de l'atterrissage, des fluides corrosifs, tels que l'eau de mer, ce qui se traduit par des dépôts de chlorure de sodium sur les pièces. Ainsi qu'il a été dit au chapitre précédent, la température joue un rôle important dans la tenue à la CST des alliages de titane. C'est pourquoi, pour les applications dans les moteurs, la tenue en corrosion sous tension en présence de sels et en fonction du temps, de la température et de la contrainte a été fortement étudiée. Voici par exemple la figure 13 qui résume le bon comportement de l'alliage Ti-6Al-4V recuit. Les alliages bêta sont également très résistants à la corrosion sous tension en présence de NaCl. Il n'en est pas tout à fait de même pour les alliages super- α et α -eutectoïdes.

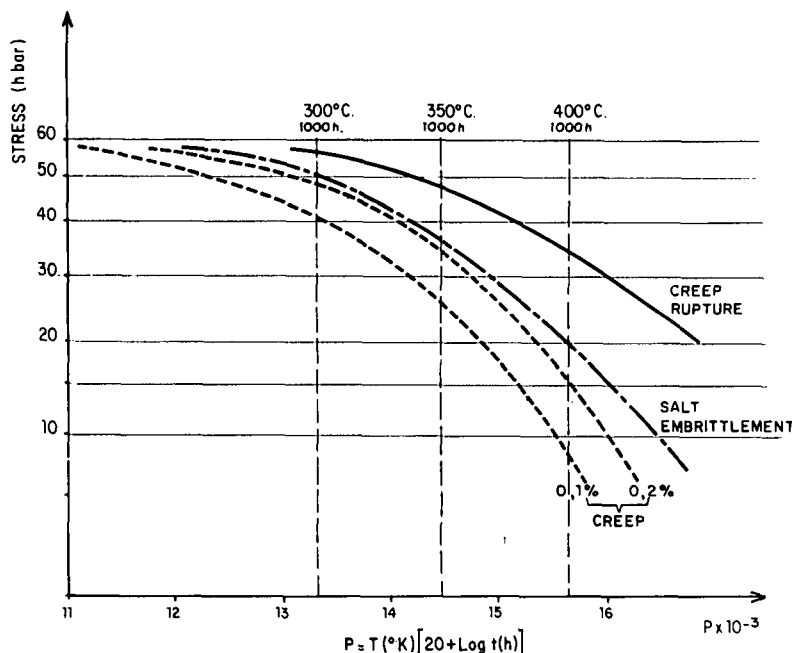


Figure 13-
 Annealed Ti-6Al-4V.
 Stress-Time-Temperature
 Relationship

3.4. Situation actuelle et future

Nous l'avons déjà dit, les fabricants de moteurs ont été les premiers gros clients de l'industrie du titane et consommaient, dans les débuts, 80 % de la production. Ce pourcentage a diminué au fur et à mesure des années (du fait du développement d'autres applications et en particulier dans les cellules), mais les tonnages absolus n'ont fait que croître car pratiquement tous les moteurs ont la majeure partie de leur compresseur réalisée en alliage de titane.

Le remplacement de pièces en acier par des pièces en titane entraîne évidemment un coût plus élevé du matériel. Mais on estime qu'un gain de 1 kg sur le poids du moteur entraîne une économie de 220 à 450 dollars dans le bilan d'exploitation de l'appareil durant la vie du moteur, ce qui justifie amplement l'utilisation du titane.

La figure 14 donne les variations relatives au cours des années des poids des différents matériaux utilisés dans les moteurs. On voit l'importance prise par le titane, encore que les calculs soient établis sur l'ensemble du poids du moteur alors que le titane intervient uniquement dans la partie avant (compresseur).

Le tableau ci-dessous donne quelques exemples d'utilisation du titane dans les moteurs modernes :

TABLEAU XI

Poids de titane dans les moteurs modernes

Avion	Moteur	Poussée t	Poids total t	Poids de titane dans le compresseur	
				t	%
B 707	JT 3 D	8,1	1,9	0,7	90
C 5 A	TF 39	18,5	3,2	1,1	90
B 747-DC 10	JT 9 D	22	3,7	1,2	80
SST	GE 4	27	5	0,7	60

Pour le proche avenir on peut estimer qu'en valeur relative l'utilisation du titane dans les moteurs va légèrement diminuer, du fait que l'augmentation des puissances conduit à des températures fort élevées, dans les derniers étages de compresseur que l'on réalise alors en alliages à base de nickel. Mais l'on peut espérer qu'avant la fin de cette décennie une nouvelle génération de matériaux résistant à chaud à base de titane (fort probablement du type matrice titane renforcée par dispersion) aura été mise au point et amènera un nouveau bond dans les pourcentages d'emploi.

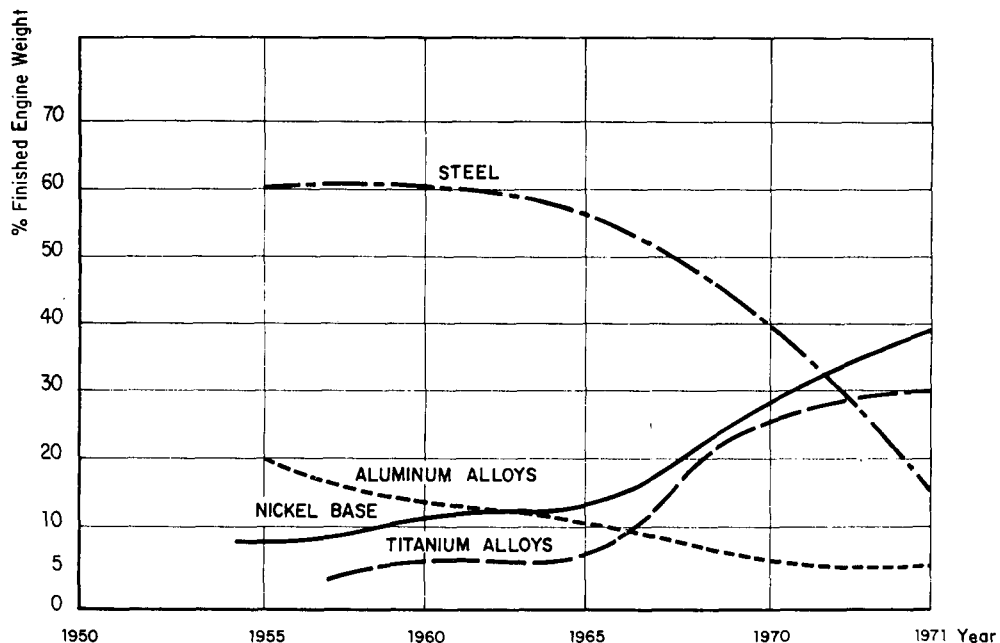


Figure 14- Trends in the use of Materials for Engines

4. UTILISATIONS PARTICULIERES

Bien que nous ayons particulièrement insisté sur l'utilisation du titane dans les cellules ou dans les moteurs, nous ne voulons pas manquer de signaler qu'en fait le titane est présent dans toutes les autres parties des véhicules.

Le cas du train d'atterrissage, bien qu'ayant quelques impératifs particuliers, peut se rattacher à celui des cellules. Nous dirons simplement que la plus grosse pièce jamais réalisée en alliage de titane (Ti-6Al-4V) et montée sur un avion commercial est la poutre principale du train d'atterrissage du B 747, qui pèse avant usinage, 1800 kg.

Parmi une foule d'autres applications, deux méritent plus particulièrement d'être citées :

- le cas des éléments de liaison (vis, boulons, rivets),
- le cas des tubes de canalisations hydrauliques.

4.1. Les éléments de liaison

4.1.1. Vis et boulons

Très rapidement l'intérêt des alliages de titane pour cette application a été reconnu. Indépendamment de sa résistance spécifique, l'alliage de titane a une très bonne résistance à la fatigue avec entaille (cas des filets) et un rapport R_C/R élevé et voisin de 0,8.

La progression des performances a marché de pair avec la mise au point des alliages pour la construction des cellules : Ti-6Al-4V recuit, Ti-6Al-4V trempé et revenu ($R_C = 70$ hbar), Ti-6Al-6V-2Sn recuit, Ti-6Al-6V-2Sn trempé et revenu ($R_C = 80$ hbar). Les tendances modernes portent sur 2 points :

- utilisation de boulons en Ti-6Al-4V trempés à partir du domaine bêta ; par rapport aux pièces traitées normalement (c'est-à-dire trempées à partir du domaine $\alpha-\beta$), on obtient sur boulons un gain de résistance mécanique, un meilleur comportement vis à vis de l'effet d'entaille, (les mêmes boulons cassent après 20 h de maintien sous une contrainte de 150 hbar dans le cas du traitement β et après seulement 15 h de maintien sous 130 hbar dans le cas du traitement $\alpha-\beta$) et une meilleure tenue à la fatigue.
- utilisation d'alliages du type bêta qui peuvent apporter 2 avantages : possibilité de former la tête du boulon par frappe à froid dans l'état trempé (alors que dans le cas des alliages $\alpha-\beta$ la tête doit être formée par matriçage à chaud) ; obtention de R_C élevées (90 à 130 hbar) par revenu ultérieur.

Deux difficultés mineures sont à signaler :

- la tendance bien connue au grippage du titane -
Le remède consiste en un traitement de surface du titane et de gros progrès apparaissent actuellement. Il est encore cependant rare de voir utilisé le couple boulon titane-écrou titane ; l'écrou reste généralement en acier ou monel -
- la tendance à l'apparition de couple de corrosion dans les contacts titane-aluminium.
Elle est cependant très faible. Certains constructeurs laissent le titane nu ; d'autres plus prudents, protègent le titane soit par une simple oxydation anodique (qui prise en tant que support d'un lubrifiant joue également un rôle d'anti-grippant) soit par un cadmiage, soit plus récemment par un aluminage (quelques cas de corrosion sous tension extrêmement brutale due à la présence de cadmium sur Ti-6Al-4V ayant été décelés).

La boulonnerie des avions modernes est donc en alliages de titane pour la plus grande part. Par exemple dans le C5A, sur 2,2 millions de boulons et vis, 1,5 million sont en alliage de titane, procurant un gain de poids de 4,5 tonnes ; plus de 5 tonnes de vis et boulons en titane sont prévus dans la construction du SST américain.

Pour bénéficier pleinement des avantages procurés par l'utilisation des boulons en titane, il faut bien sûr revoir la conception de la structure. En effet, comme dans le cas des moteurs, l'allègement initial joue en boule de neige (fig.15) ; (1) gain de poids propre dû au remplacement des boulons Al ou acier par des boulons en Ti de plus faible diamètre (gain de poids propre, 1 t dans cas C 5 A) - (2) ailes de cornières moins larges du fait des plus petits diamètres des boulons (gain de 0,2 t dans C 5 A) - (3) une configuration particulière de la boulonnerie permet d'améliorer notablement la résistance à la fatigue des assemblages (gain de 25 %), ce qui autorise donc de réduire les épaisseurs des membrures et revêtements en aluminium (gain de poids : 3,3 t dans le C 5 A).

4.1.2. Rivets

Bien des solutions diverses ont été proposées dans la conception du rivet en titane. Mais il n'en reste pas moins que la plus grosse consommation portera toujours sur le rivet monobloc, avec une première tête formée en usine, et pouvant être posé à température ordinaire sur le chantier de construction de l'avion. Ce problème (qui consiste donc à obtenir une R_C élevée tout en maintenant une très bonne plasticité afin que la 2ème tête puisse être formée à froid sans criques) est difficile et les producteurs de titane l'ont attaqué vigoureusement.

* R_C = résistance au cisaillement - R = résistance en traction

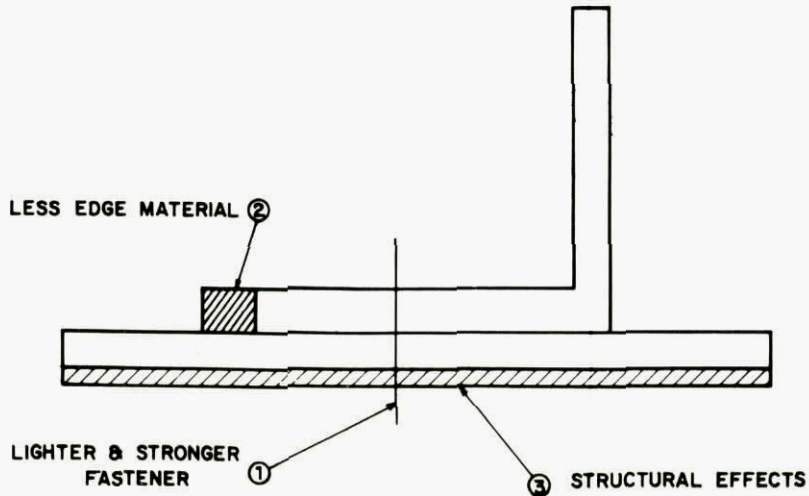


Figure 15- Weight Saving on C-5A Structure due to Fastener System used

Un premier cas typique est celui du Concorde où, pour obtenir un allègement notable, il y avait lieu de remplacer les rivets en Monel ($R_C = 38$ hbar) dans le rivetage de structures en alliages d'aluminium. Le problème a été résolu par les efforts conjoints d'un producteur français de titane qui a mis au point une qualité spéciale de titane non allié, et de l'utilisateur qui a conçu une configuration particulière du rivet adaptée au titane. Devant ce succès, il est probable que l'utilisation du rivet en titane va s'étendre rapidement aux autres avions, car le gain de poids reste toujours la préoccupation dominante du constructeur.

Une deuxième génération doit dès maintenant être mise au point sur le proche avenir, afin de pouvoir appliquer le rivetage titane aux structures en acier et en titane. Mais dans ce cas, des R_C de 50 à 70 hbar sont nécessaires, l'exigence d'une bonne plasticité à température ordinaire étant par ailleurs maintenue. On peut penser que la solution réside dans l'utilisation d'alliages du type bêta dans l'état trempé ou trempé et sur-revenu ; la plasticité est néanmoins marginale et il est probable que si l'on ne veut pas négliger le bénéfice dû à cette catégorie de rivet, il sera nécessaire de modifier quelque peu les conditions classiques de pose (la plasticité instantanée des alliages à haute résistance diminuant fortement dans le cas de vitesses élevées de déformation).

4.2. Les tubes pour canalisation hydrauliques

Dans ce type d'application, il est facile à priori de pouvoir remplacer les aciers : des alliages de titane à moyenne résistance ($R : 60$ à 80 hbar) et à bonne plasticité, de la classe α - β (tels que Ti-3Al-2,5V ou Ti-2Cu) sont bien adaptés.

Cependant, ce n'est qu'actuellement que l'on assiste à un développement (qui, comme pour les rivets, peut prendre une grande ampleur), ce qui est dû à ce que les critères de sélection sont à juste titre extrêmement sévères ; les principaux sont :

- très bonne plasticité : le tube doit pouvoir subir des formages (pliage, évasement), poussés,
- très bonne résistance à la fatigue sous pression interne. Bien des échecs ont été rencontrés. Etant donné les faibles épaisseurs de paroi (1 à 0,4 mm) il est nécessaire de fournir un matériau parfaitement sain dans sa masse et d'un état de surface extrêmement soigné. Le fabricant de tubes doit donc mettre au point des techniques de production extrêmement affinées et fiables,
- très bonne stabilité structurale à haute température ; le tube est en effet soumis à des températures proches du transus β au cours des opérations de brasage sur les raccords et ses propriétés initiales ne doivent pas être altérées à la suite de ce chauffage.

Malgré toutes ces difficultés les progrès qui viennent d'être effectués permettent d'indiquer que ce champ d'application est maintenant ouvert aux alliages de titane.

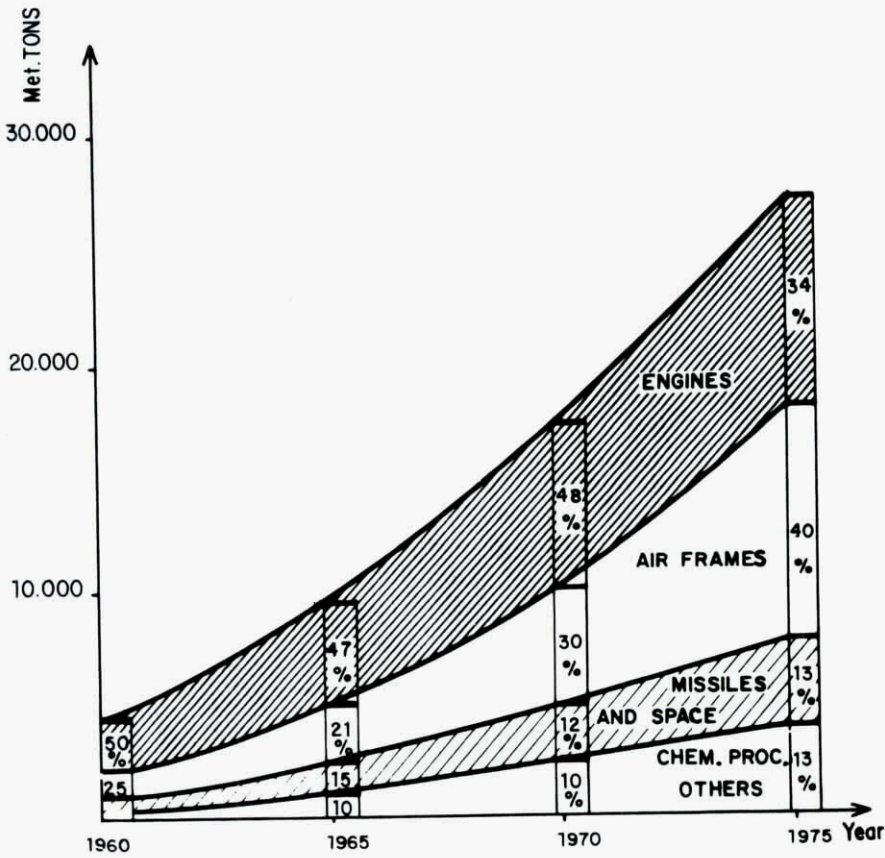


Figure 16 - USA
 Titanium Mill Product
 Shipments

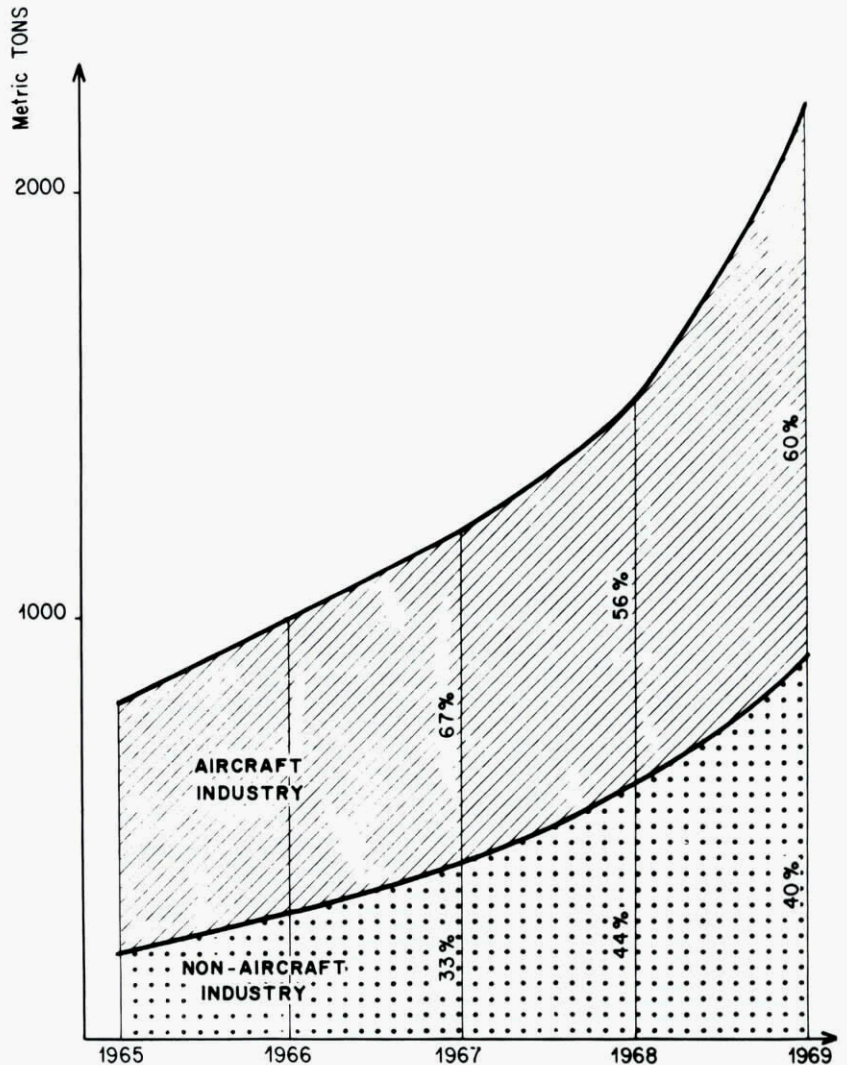


Figure 17 - EUROPE
 Titanium Mill Product
 Shipments

5. LE PROBLEME DES PIECES COULEES

Il n'est pas possible de parler des applications du titane en aéronautique sans évoquer le cas des pièces coulées. L'attrait pour ce type de pièces est considérable, surtout dans le cas du titane, car le passage direct du métal fondu à la pièce prête à l'emploi, supprime toutes les pertes coûteuses en métal et en heures de travail supportées actuellement depuis la transformation du lingot jusqu'à l'usinage final de la pièce.

La lecture des revues techniques qui citent des productions de pièces coulées en titane de l'ordre d'une centaine de tonnes par an tant aux Etats-Unis qu'en Union Soviétique pourrait laisser penser que le problème est résolu ou presque. En fait il n'en est rien, la quasi totalité de cette production étant destinée à l'industrie chimique.

Mais l'on ne peut dire, malgré les efforts énormes entrepris depuis bientôt 10 ans dans les 2 pays cités ci-dessus, que la pièce coulée en titane soit capable jusqu'à présent de répondre aux critères sévères de caractérisation des pièces de structure.

Etant donné le prix au kilogramme relativement élevé des pièces coulées en titane (ce qui est dû aux techniques complexes et presque encore artisanales mises en oeuvre pour leur production) le premier souhait est de pouvoir utiliser la pièce telle quelle, avec le minimum d'opérations ultérieures, et en tout cas sans usinage. Du point de vue des cotes, des techniques de coulée du titane en cire perdue ont été mises au point. Mais sans grand risque d'être contredit, on peut affirmer que ces pièces coulées en titane n'ont pas un état de surface acceptable pour le constructeur : ou bien, le fondeur a coulé "chaud" (s'il le peut) pour bien faire venir sa pièce, mais alors le titane réagit avec le moule, d'où des couches superficielles très contaminées inadmissibles métallurgiquement et trop coûteuses à éliminer par un quelconque procédé d'usinage chimique ou électrochimique. Ou bien le fondeur a coulé "froid" à la limite de la température de solidification (c'est le cas général) et la surface présente alors des défauts rédhibitoires tels que manques, replis, gouttes froides, etc.

Acceptant d'être moins sévère du point de vue économique et admettant que, par telle ou telle méthode d'usinage, l'on élimine la couche de surface, il faut encore examiner ce que vaut métallurgiquement le titane coulé en soi. Les évaluations qui ont été faites jusqu'ici ont porté sur la mesure de caractéristiques simples en traction ou en fatigue. Comparativement au métal corroyé, les résultats ne sont pas mauvais, encore que la plasticité présente quelque déficience. Mais les quelques rares données que l'on possède sur la caractérisation beaucoup plus élaborée (telle que nous l'avons vu pour les cellules ou les moteurs) de cette qualité sont assez peu encourageantes. Les producteurs se sont bornés jusqu'ici à utiliser les mêmes compositions classiques d'alliages de transformation (Ti-5Al-2,5Sn - Ti-6Al-4V, principalement), sans trop rechercher des formulations spéciales adaptées à ce type de mise en forme. C'est probablement une erreur. Mais un problème de fiabilité générale, inhérent à tout métal coulé, se pose de toute façon et l'expérience est encore trop réduite pour pouvoir conclure. La pièce coulée en titane pour utilisation en aéronautique n'est pas encore condamnée et l'avantage économique évident qu'elle pourrait amener justifie toujours les investissements de recherches qui sont faits de toute part. Mais l'enthousiasme s'effrite au fur et à mesure que les années passent.

6. CONCLUSIONS GENERALES

Nouveau venu dans la famille des métaux à usages aéronautiques, le titane doit pour gagner sa place dans des applications de haute technicité, satisfaire à de sévères critères de sélection. Mais en peu de temps, grâce à la masse des informations accumulées rapidement sur son comportement, il a pu prendre une position importante et parfois essentielle dans l'industrie aéronautique mondiale.

La fig. 16 permet de se rendre compte des tonnages de demi-produits utilisés aux Etats-Unis, qui sont en accroissement moyen de 10 % par an et de la part extrêmement importante prise par les applications dans l'aéronautique.

En Europe la situation est différente, tant dans le total des tonnages utilisés que dans leur répartition (fig. 17).

Les raisons de ce succès sont dues à la grande versatilité que procurent les alliages de titane pour répondre à tel ou tel ensemble de spécifications toujours complexes et aussi à la très grande fiabilité de leurs performances en service.

Ce que l'on peut également dégager du point de vue caractérisation est l'influence absolument dominante de l'état structural sur les propriétés d'usage. L'étude de ces microstructures a été poussée très loin aux Etats-Unis et l'on dispose maintenant de moyens d'analyse qui permettent de les caractériser de façon très précise. Et si jusqu'à présent c'est le choix de la composition de l'alliage qui était le principal critère pour obtenir un niveau donné de propriétés, il apparaît que dans l'avenir on aura de plus en plus tendance, pour satisfaire les exigences diverses des constructeurs, à baser les spécifications sur des microstructures bien précises obtenues par des techniques de transformations spécifiques à chacune.

Références

- (1) "The Science, Technology and Applications of Titanium" - Proceedings of an International Conference - London - 21 - 24 May 1968. Edited by R.I. JAFFEE and N.E. PROMISEL, Pergamon Press, 1970.
- (2) "Applications related Phenomena in Titanium Alloys" - Los Angeles Symposium - 18 - 19 April 1967. ASTM Special Technical Publication n° 432 (1968).
- (3) "Choix des matériaux entrant dans la construction des cellules d'avions" - G. SERTOUR (Société Nationale Aérospatiale) - Présentation de Séminaire - Sept. 1970.
- (4) "Structural Alloys : Favorites retain their Lead" - C.M. PIERCE et al. (AFSC Mat. Lab.) - Astronautics and Aeronautics, July 1970, p. 62-71.
- (5) "Titanium" - S. von MATEFN et F.E. WEIL (Standford Research Institute), Long Range Planning Service Report n° 335, nov. 1967.
- (6) "Choix des matériaux pour disques de compresseurs d'après les essais de fatigue lente" - J. THIERY et al. (SNECMA) - Aéronautique et Astronautique, vol. 6, n° 22, 1970, p. 40-46.
- (7) "Air transport - a changing scene" - Sir G. EDWARDS (British Aircraft Corp) - Metals and Materials, vol. 4, n° 8, 1970, p. 323-329.
- (8) "Texture Strengthening of Heat-treated alpha-beta Titanium Alloys" - F.A. CROSSLEY (Lockheed) - Los Angeles, March 1969, ASM - T.P., W9-8.3.
- (9) "Effect of beta Working on 6Al-4V Titanium Alloys" - J.M. Van ORDEN et al. (Lockheed) - Detroit October 1968, ASM - TR D8-24.3.
- (10) "Stress-corrosion Susceptibility of Titanium Alloys in Aqueous Environment" - T.L. MACKAY (Mc DONNELL DOUGLAS Cy) - Los Angeles, March 1969, ASM T.P. W9-9-3.
- (11) "Titanium Growth through Alloy Development in the Next Ten Years" - D.A. WRUCK (Titanium Metal Corporation), Lecture to New York Chapter of ASM, 1968.
- (12) "Recent Advances in Metallic Aerospace Materials" - K.S. JEPSON (U.K. Ministry of Technology) - Metals and Materials, April 1969, p. 115-126.
- (13) "Mise au point des alliages de titane pour l'industrie aéronautique" Mrs M.K. Mac QUILLAN (Imperial Metal Industries), Séminaire de Toulouse, 1967.
- (14) "The Role of Materials in Flight Propulsion Systems" - E.F. BRADLEY et al., (Pratt and Whitney Aircraft), Journal of Metals, October 1970, p. 25-30.
- (15) "Des alliages pour l'aéronautique" - J. DECROIX et L. SERAPHIN (Ugine Kulhmann) - La Recherche, n° 7, Déc. 1970, p. 623-630.
- (16) "Titanium's Role in Superjet Engines" - W.M. GARCIA et al. (General Electric Co) - Metal Progress, March 1969, p. 65-68.
- (17) "Materials Aspects of Advanced Jet engines" - H.E. GRESHAM (Rolls Royce Ltd) Metals and Materials, Nov. 1969, p. 433-442.
- (18) "Beta III Titanium for Fasteners" - J.B. GUERNSEY (Crucible Colt Ind.), Los Angeles, March 1970, ASM-TP W70-17.3.
- (19) "Beta Heat Treatment of Ti-6Al-4V Fasteners" - R.G. SHERMAN (Valley Bolt Corp) - Los Angeles, March 1969, ASM-TP W9-8.5.
- (20) "Advancements in the Fabrication Technology of Titanium for the C5-A" - K.R. WHITE (Lockheed) - Detroit, October 1968, ASM-TR D8-26.2.
- (21) "Alliages de Titane résistant au fluage" - R. TRICOT et L. SERAPHIN (Ugine Kulhmann) - Annales du Salon du Bourget - 5 juin 1969.
- (22) "Position industrielle actuelle de quelques métaux spéciaux" - R. SYRE et R. MOLINIER (Titanium GP - Tréfinétaux GP) - Mécanique, février 1969, p. 17-25.
- (23) "Le Titane - Techniques de mise en oeuvre" - R. SYRE et R. MOLINIER, et al. (Titanium GP - Tréfinétaux GP), Matériaux et Techniques, juin 1970, p. 177-184; sept. 1970, p. 261-266.

CHARACTERIZATION, SELECTION and USE
of TITANIUM BASE ALLOYS

R. SYRE
 Directeur de Division
 Société TITANIUM GP - TREFIMETAUX GP
 Argenteuil-France

SUMMARY

The advantages of titanium alloys are based primarily on their mechanical property/density ratio developed by addition of alloying elements and heat treatments.

Alloy selection for the two major applications (airframes and jet-engines) is based on stringent characterization criteria, such as fracture toughness, stress-corrosion resistance and fatigue strength, in addition to creep resistance, low-cycle fatigue strength and thermal stability for jet engine design.

Fasteners, hydraulic tubings and castings provide new areas of application for titanium.

Engineering properties will in every case vary strongly with the alloy microstructure.

—————

The major advantage of using titanium and titanium-base alloys in aircraft of course derives from the relatively low density of this metal, combined with its good general mechanical properties. This shows up clearly when comparisons are drawn between titanium alloys and their two main competitors, i. e. aluminium alloys and high strength steels, with respect to their main specific structural properties :

TABLE I
 Comparison of Specific Properties

Alloy	Density d	$\sqrt[3]{\frac{E}{d}}$	$\frac{C}{d}$	$\frac{R}{d}$
Steel (180 hbar)	1	1	1	1
Aluminium Alloy (50 hbar)	0.36	2	0.88	0.83
Titanium Alloy	0.62	1.35		
- Annealed (105 hbar)			1.08	1.0
- Heat-treated (130 hbar)			1.24	1.24

E : Tensile modulus
 C : Compressive yield strength
 R : Ultimate tensile strength

Other basic factors which favour titanium alloys are superior fatigue strength, generally good thermal stability and remarkably high inherent corrosion resistance. Finally, it should be noted that one competitor, namely aluminium alloy, is virtually ruled out for high-Mach supersonic aircraft.

I. GENERAL CHARACTERIZATION OF TITANIUM ALLOYS

1.1. Alloy formulation

Unalloyed titanium transforms allotropically from β to α at 882°C on cooling. Addition of metallic elements broadens the α or the β field and stabilizes one or other of the two phases. The following table summarizes the effects of most of the elements usually selected as titanium-alloying additives :

TABLE II

	Metal	Range %	Effect
Current alloying elements	Al	2 à 7) α Stabilizers
	Sn	2 à 6	
	V	2 à 20) β Stabilizers
	Mo	2 à 20	
	Cr	2 à 12	
	Cu	2 à 6	
	Zr	2 à 8	α and β strengthener
Si	0.2 à 1	Minor addition improving creep resistance	
Possible alloying elements	Hf	1 à 5	Substitute for Zr
	Ta	1 à 4) β Stabilizers
	Nb	1 à 4	
	W	1 à 4	
	Sb	-	α Stabilizers
Ge	-		

Three main categories of titanium alloys can be obtained, characterized by their microstructure at room temperature :

- the alpha-alloys, containing α stabilizing elements, sometimes containing (e.g. the so-called super-alpha-alloys) minor additions strengthening the remaining part of the beta phase - Such alloys therefore consist almost entirely of the low temperature α phase,
- the alpha-beta alloys, containing both structures in significant amounts,
- the beta-alloys, consisting mostly of the beta phase, stable or metastable.

1.2. Heat Treatments

The alpha beta and beta alloy structures, and the specific compositions of the α and β phases, vary with temperature ; this is the base condition for response to heat treatment of such alloys. A variable degree of mechanical strengthening effect is obtained by heating the alloy at an elevated temperature within the α - β or β field, cooling to room temperature and aging at temperatures in the range 400-600°C - In most alloys, and specially the α - β alloys, cooling after solution treating must involve a rather drastic quench to ensure the optimum response to the subsequent aging treatment.

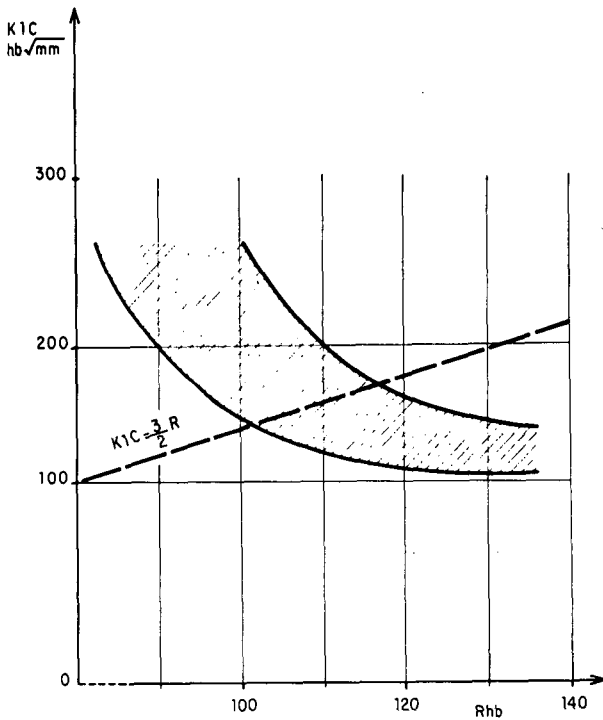
In this way, titanium alloys with a UTS of 80-100 hbar in the annealed condition (stable condition) can commonly be brought up to a UTS of 115-130 hbar, and even 180-200 hbar.

1.3. Limitations due to engineering properties

In this search for higher mechanical resistances, however, by adding alloying elements and by heat treatment, limitations very soon appear when the other engineering properties required by the aircraft industry are considered.

The metallurgist must allow for many other properties, such as ductility, fatigue strength, notch resistance, crack initiation and propagation resistance, weldability, machinability, stress-corrosion resistance, etc...

For instance, crack propagation resistance, generally characterized by the stress intensity factor K_{Ic} decreases as the strength increases via heat treatment - (fig. 1)



Some airframe designers want to keep K_{Ic} greater than $3/2 R$, which is a severe requirement, and one can see from Fig. 1 that a lot of work still needs to be done to place the 120-130 hbar alloys in the relevant zone. A UTS level of 120-130 hbar can be obtained by a variety of alloying and heat treating combinations. But, in the search for a satisfactory compromise with respect to the various engineering properties mentioned above it appears clearly that they depend directly upon the macro- and micro-structures of the alloy which, themselves closely depend upon the thermal, mechanical, and thermomechanical hot and cold working processes involved. Finally, it is the combination of these various limitations which dictates the actual formulation of the alloy.

It can be seen, from the relatively small number of titanium alloys in use to day as compared to the variety of those which have been proposed, that a harmonious combination of the various properties required is not an easy problem to solve, and that more extensive studies of the relationships between structure and related properties will probably be required to produce the answers for the limiting values of the properties in the future.

Present alloy strengths remain far lower than the potentially very high strengths which could be obtained with some heat treatable compositions. Furthermore, other difficulties are encountered in practice, some of which are detailed later.

Figure 1-Titanium Alloys Crack-Propagation Resistance

1.4. Difficulties due to the quench process

1.4.1. Distorsion

The very rapid cooling (water or oil quench) from the solution-treatment temperature, necessary for good subsequent aging, generally causes distorsion of the parts. Very often this can be overcome by hot-sizing concurrently with aging, the parts being clamped into shaped dies at low pressure. Some alloys, by virtue of their composition and higher normal aging temperature, respond better to hot-sizing treatment. For instance, as shown in Fig. 2. Ti-6Al-4V and Ti-6Al-6V-2Sn sheets were bent at room temperature and then heated under die pressure to various temperatures. It emerges that, at its normal aging temperature (590°C), the Ti-6Al-6V-2Sn alloy is virtually flattened after only 10 minutes, while Ti-6Al-4V alloy is still out-of-flat after 240 minutes at 540°C, which is its normal aging cycle.

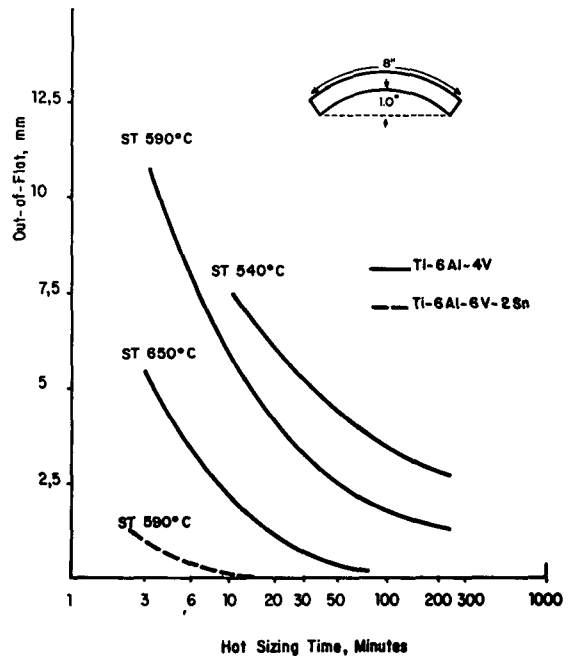


Figure 2 - Removing Out-of-Flatness

1.4.2. Hardenability

Titanium exhibits poor thermal conductivity ; this explains the limited hardenability of titanium alloys, since it will be impossible, for thick sections, to attain a very rapid cooling rate during quenching and, therefore, to achieve the aged properties. Satisfactorily uniform mechanical properties will not be obtained throughout the part unless its thickness is below certain limits, which are generally low. To overcome this difficulty for thick sections, special alloy formulations can be envisaged, with a view:

- either to improving hardenability ; e. g. Ti-6Al-6V-2Sn alloy is better than Ti-6Al-4V alloy (see Fig. 3)
- or to offering very high strength in the equilibrium state (annealed condition), e. g. Ti-6Al-6V-2Sn alloy, which, in the annealed condition, competes in strength with Ti-6Al-4V in the STA condition, and, also, some beta alloys, which are stable at room temperature.
- or to obtaining a good aging response after relatively slow cooling following the solution treatment (this can be used for the Ti-6Al-6V-2Sn alloy) or even after quite slow cooling. In this way, it is conceivable that increasing the amount of beta-stabilizing elements will give alloys which are not sensitive to the cooling rate, since the change from β to α phase will occur, not on cooling to room temperature (Fig. 3), but only on further aging. Such alloys are called "metastable beta"; a variety of research programs have been undertaken on this category of alloys. Typical compositions are : 12Mo-6Zr-4Sn (Beta III alloy) or 8V-6Cr-4Mo-3Al-4Zr (38644 alloy). The thickness no longer constitutes a limitation ; the same applies to distortion after heat-treatment or during machining (the level of internal stresses is low, due to slow cooling). Furthermore, in the solution-treated condition, the range of deformation capacity at room temperature is far wider for the beta alloys than for the α - β alloys. But, here again, it is necessary to keep to a judicious compromise in limiting the amount of the beta-stabilizing elements, since they tend to increase the density, lower the modulus of elasticity, and reduce temperature stability.

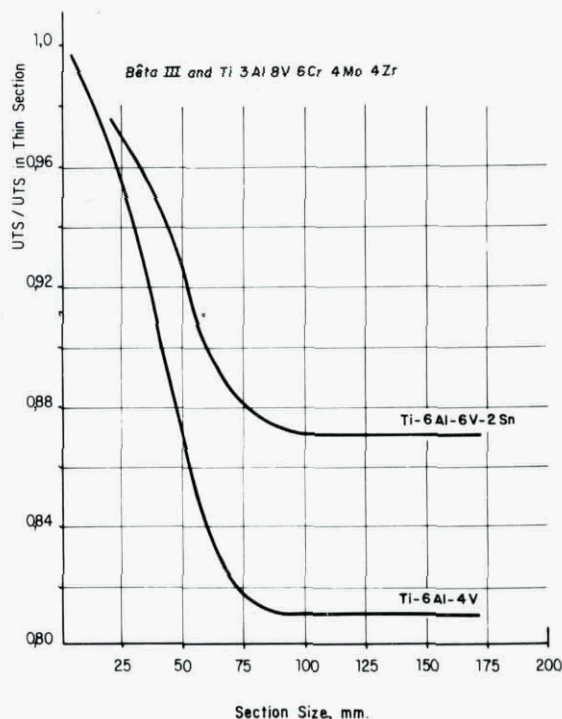


Figure 3 - Titanium Alloys Hardenability

1.5. Forging and close die forging problems

More than 80 % of the alloys used in the aircraft industry still fall into the α - β category. For such alloys, the current forging practice is to finish the forging operation with a substantial amount of deformation (at least 20 %) at a temperature below the β transus, i. e. less than 930°C in practice. This gives a fine equiaxed structure, containing 30 to 80 % of primary α phase (Fig. 4), which has been considered as a necessary requirement for a good compromise between the engineering properties acceptable to customers.

However, shaping in the α - β temperature zone requires rather high pressures (50 to 80 kg/mm²), which increase still further as soon as the temperature decreases somewhat during forging. Forging or close die forging in the α - β temperature zone thus very often involves numerous reheating stages ; also, the surface area of the parts which can be forged in titanium alloy with a given press is far smaller than for steel ; moreover the surface area of the largest titanium alloy pieces obtainable with the most powerful present-day presses does not exceed 1.8 m².

One cannot envisage producing major or sophisticated items by machining large, thick rolled plates, as it is done for aluminium alloys, for machining of titanium alloy is still an expensive operation in every respect. More probably, large items could be produced by assembling smaller and simpler components by bolting, riveting, welding, or even hot diffusion bonding. Such solutions are, however, costly and, in some case, not permissible.

One way of solving this problem of large items was proposed a few years ago, i.e. by simple raising the heating temperature, when the forging pressure falls sharply to 20-30 kg/mm². With a given press, surface areas two to three times larger can be forged. But the alloy transforms almost entirely to the β phase (this process is thus termed beta-forging). When an α - β alloy has been heated in the beta zone without subsequent deformation, unacceptable grain coarsening and microstructural changes occur (Fig. 5a). Therefore, beta forging must normally involve major deformation of the material (30 to 40 %), to modify the basic beta microstructure as far as possible. If this is done, then, as (Fig. 5b) compared to normal α - β forging, beta forging gives rather similar mechanical properties ; tensile ductility is somewhat lower, fracture toughness (K_{1c}) is usually higher ; the effect on fatigue strength and stress-corrosion susceptibility is not clear and is still a matter of debate.

Outside this broad picture, however many details still have to be cleared up in the field of beta forging, and in many cases this practice is only reluctantly accepted by aircraft designers.

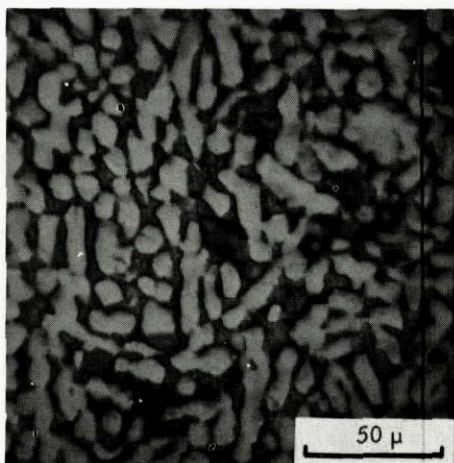


Figure 4-Ti-6Al-4V. Equiaxed α + β Structure

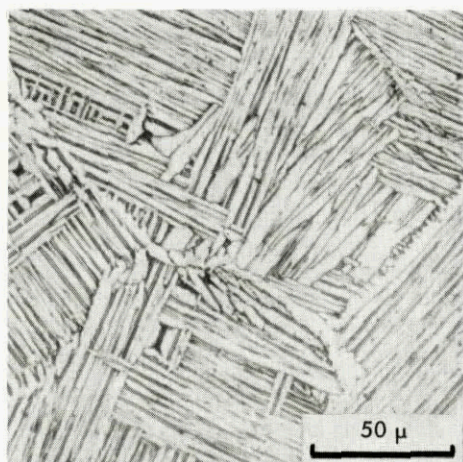


Figure 5a- Ti-6Al-4V. Heated in the β zone

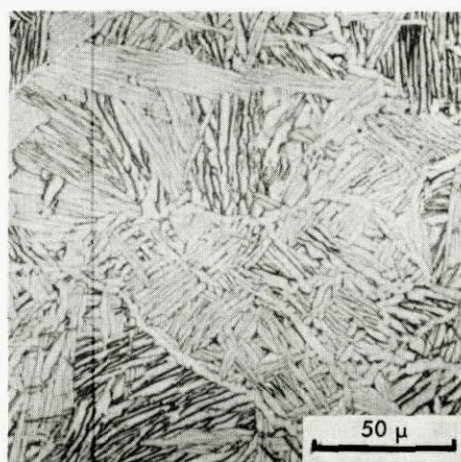


Figure 5b- Ti-6Al-4V. Heated and forged in the β zone

1.6. Forming problems

The various forming operations on the main titanium alloys such as Ti-6Al-4V or Ti-6Al-6V-2Sn or Ti-5Al-2,5Sn (weldable α alloy) can be performed successfully only at elevated temperature (500 to 800°C).

This is expensive : special tooling, heated or heating dies and large furnaces are necessary ; also the parts must be cleaned (by pickling or machining) to eliminate the contaminated layer due to exposure to air at the heating and forming temperatures, which again costs money.

In an effort to avoid these serious problems, special alloy compositions have been envisaged to give acceptable formability at room temperature. Two main routes have been explored :

TABLE III

Cold formability of titanium alloys

Alloy	Condition	Compared cup height (Erichsen test)
Ti-6Al-4V	Annealed	1
Ti-6Al-6V-2Sn	Annealed	1.2
Ti-5Al-2,5Sn	Annealed	1.2
Ti-3Al-2.5V	Annealed	1.5
Ti-2Cu	Solution treated	2.5
Ti-beta	Solution treated	2.0
Stainless steel	Half-hard	2.0

- α - β alloys with smaller amounts of alloying elements, such as Ti-3Al-2.5V or Ti-2Cu. The first of these is formed and used in the annealed condition. The second exhibits its optimal formability in the solution-treated condition, but can be further hardened by an aging heat-treatment following the forming operation. However this category of alloys has rather poor strength, about half that of the Ti-6Al-4V.

- β alloys beta alloys, such as Beta III, possess the outstanding advantages of good cold formability in the solution-treated condition and being amenable to very high strength, equal or superior to that of current α - β alloys, by aging after solution treating and forming. They would no require hot-forming equipment. These factors are important enough to warrant the many R and D programs under way in the U.S.A. and Europe.

1.7. Cost problems

One cannot deny that titanium has hitherto been considered an expensive material, as regards both its production and primary or final fabrication. But continuous progress has been, and is being, made to improve efficiencies and cut fabrication costs ; meanwhile, the total amount of titanium produced yearly is constantly increasing so that the cost of most of the semi-finished products delivered to the aircraft industry is now reasonably acceptable, (Fig. 6).

But, significantly, secondary fabrication from the semi to the finished component is the most difficult cost problem. It seems vital to the future of titanium for airframe producers, whatever the event, to obtain a buy-to-fly ratio of 3/1, or even 2/1.

TITANIUM MILL SHAPES PAST & FUTURE TRENDS OF BASE PRICES

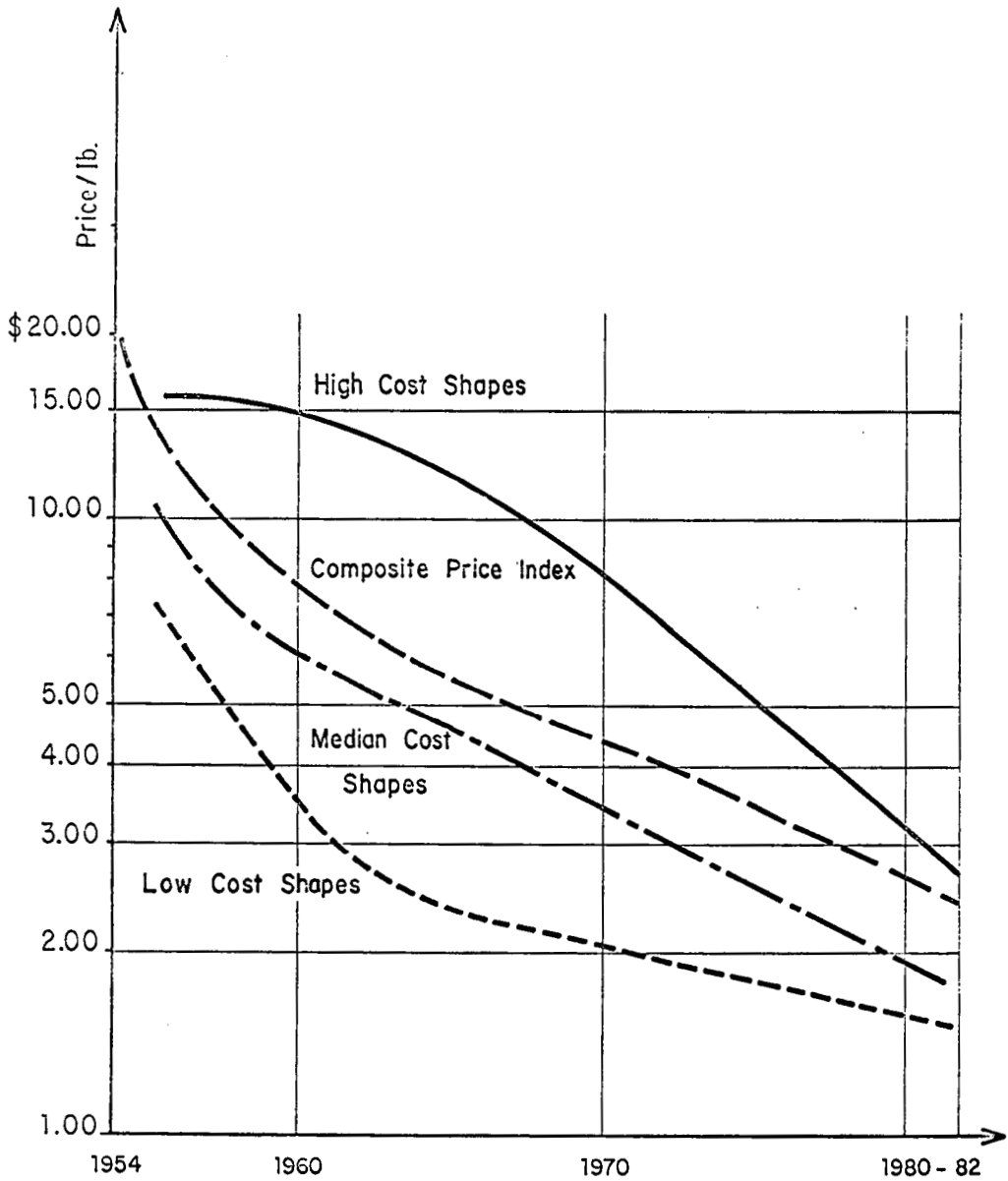


FIGURE 6-

Figure 7, derived from recent American results, shows the cost per pound of a finished part (machined forging) against the percentage of the forging billet used in the final component. The titanium alloy part is more expensive per pound (but let us not forget its low density), than steel or aluminium alloy. To reduce the gap, it is of the utmost importance constantly to improve the yield. In this way, machining parts from forged blocks would gradually die out and be replaced by machining from closed die forgings, the shape of which would as far as possible approach the shape of the finished part and in the long run, by precision forgings. Exceptionally sophisticated parts, if designed, would be built from simpler, and therefore more economic, components by assembling as already mentioned above. If there is no alternative to cutting or machining, material wastage would have to be minimised and scrap recovered very carefully for utilisation in the most cost-effective manner, i. e. direct recycling to the ingot melting stage. Cost reduction is the constant concern of everyone involved in the titanium industry.

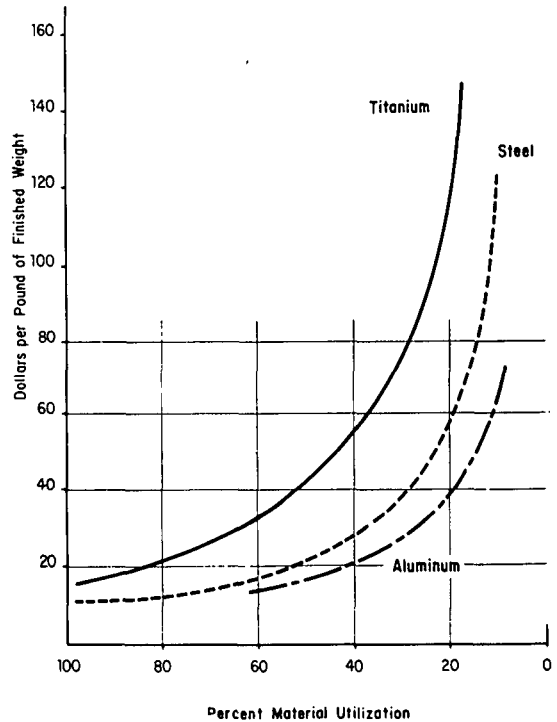


Figure 7-Utilization Rate and Cost

2. TITANIUM ALLOY SELECTION FOR AIRFRAMES

In airframe design, the main engineering properties which have to be considered, apart from actual mechanical strength are :

- fracture toughness
- stress corrosion resistance
- fatigue strength
- behaviour under the combined effects of creep and fatigue, (less important in airframe than in jet engine design, where this problem will be examined in detail).

Two main concepts are considered in airframe design :

- fail-safe behaviour, where it is accepted that a crack can develop up to a given limit. Fracture toughness is the decisive criterion.
- safe-life behaviour, where a crack must not be initiated. This is important in the case of helicopter parts. The fatigue strength, together with the crack initiation behaviour, is the decisive criterion.

The behaviour of titanium alloys with regard to these criteria and the reasons for their potential selection in airframe design will be reviewed later.

2.1. Fracture toughness

As regards fracture toughness, materials can, for example, be characterized on the basis of the critical stress intensity factor, K_{Ic} . In the following table, the popular Ti-6Al-4V alloy is compared with other airframe materials :

TABLE IV
 Crack propagation resistance

Alloy	U.T.S. (R) hbar	K_{Ic} hb $\sqrt{\text{mm}}$	$\frac{K_{Ic}}{R} \sqrt{\text{mm}}$	$\left(\frac{K_{Ic}}{R}\right)^2 \text{mm}$
H.S. Steel	180	285	1.60	2.5
Maraging	190	400	2.10	4.5
Al-base alloy				
- long-	50	120	2.4	6
- transv -	50	85	1.7	3
Ti-6Al-4V annealed	100	280	2.8	7.5

It is seen that Ti-6Al-4V, in the annealed condition, has excellent K_{Ic} and K_{Ic}/R values, which is of course a major advantage for airframe applications.

But, as you know, titanium producers are constantly trying, by modifying compositions and heat-treatment combinations, to increase the strength of their alloys. Unfortunately, fracture toughness generally decreases as the strength increases, as shown in Fig. 1 and the table below.

TABLE V
 Fracture toughness of various titanium alloys

Alloy	Condition	UTS (R) hbar	K_{Ic} hb $\sqrt{\text{mm}}$	$\frac{K_{Ic}}{R}\sqrt{\text{mm}}$	$\left(\frac{K_{Ic}}{R}\right)^2$ mm
Ti-6Al-4V	Annealed STA [⊙] I	100	280	2.8	7.5
		115	200	1.7	2.9
Ti-6Al-6V-2Sn	Annealed STA [⊙] I STA [⊙] II	105	260	2.5	6.3
		125	140	1.1	1.2
		115	240	2.1	4.3
X-Ti-6-6-2	Annealed	125	220	1.8	3.4
Beta type	STA [⊙] II	125	300	2.4	5.7

⊙ STA : solution treated and aged
 I rapid, II slow cooling rate after S.T.

This decrease in fracture toughness, coupled with an increase in strength, is of serious concern in structure design, since the longest permissible crack before catastrophic rupture is proportional to $(K_{Ic}/R)^2$ -

For security reasons, some designers do not accept, as we have already seen, a K_{Ic}/R of less than $3/2 \sqrt{\text{mm}}$. Hence, to conserve the leading position of titanium alloy it is necessary to tailor, very carefully and precisely, compositions, heat-treatments and above all, microstructures. This is, from many points of view, the most difficult factor in the concept of new high-strength titanium alloys, for it would not be useful to obtain high K_{Ic} values if other important properties are impaired : for instance, we have seen that some microstructures obtained after beta forging are generally good for improving K_{Ic} but presumably unacceptable for good fatigue strength.

2.2. Stress-corrosion susceptibility

The importance of this factor in airframe design does not need to be stressed. Up to recently, titanium and titanium alloys have been considered as insensitive to stress corrosion ; but now this opinion has to be seriously revised and the environmental conditions in service must be examined very carefully. This is particularly necessary where high strength titanium alloys are to be used. However, the problem here is less severe than for high strength steels.

2.2.1. Aqueous environments

In salt water, for Ti-6Al-4V alloy in the annealed condition, fatigue strength is not impaired and stress-corrosion resistance is remarkable in tests on smooth specimens. This becomes more sensitive when tests are made on pre-cracked specimens. Roughly speaking this is due to the fact that the protective natural oxide layer has been damaged, permitting initiation of a crack in the base metal. To characterize this behaviour, a stress intensity factor K_{Isc} is designated, similar to K_{Ic} expressing the minimum value of this factor below which no stress corrosion is observed in a given corrosive environment. For Ti-6Al-4V in sea water at room temperature this factor is about 60 % of K_{Ic} , which is relatively good. The following table gives some K_{Isc} values for various categories of titanium alloys.

TABLE VI
 Stress intensity factor

Alloy	Category	K_{Ic} hb $\sqrt{\text{mm}}$ (in air)	K_{Isc} hb $\sqrt{\text{mm}}$	
			in distilled water	in sea water
Ti-3Al-1.5V-11Cr	β	350	285	250
Ti-6Al-4V	α - β	260	245	160
Ti-5Al-2.5Sn	α	400	225	145
Ti-8Al-1Mo-1V	super α	155	130	70

Many theories have been proposed and much debated. It seems however, that to characterize the susceptibility of titanium alloys to stress corrosion cracking in aqueous media, the following general laws are accepted :

- the hydrogen content of the alloy does not influence SCC,
- the effect of the presence of hydrogen ions in aqueous media is merely slightly to modify the basic phenomenon underlying titanium stress corrosion, which is an electrochemical reaction occurring on a monomolecular layer of titanium halide adsorbed at the surface of the crack tip,
- the α structure is very sensitive to SCC,
- in the α - β alloys, the susceptibility to SCC increases with aluminium (α stabilizer) content, once this exceeds 5 %. This effect could be associated with ordering reactions in Al-rich Ti-Al alloys, but seems more likely to be related to the formation of planar groups of dislocation arrays, increasing in number with Al content, and having a lower resistance to transgranular rupture,
- the β or β transformed into α' structures have good resistance to SCC. Increasing the beta stabilizers (Mo-V-Ta-Nb) would therefore decrease the SCC susceptibility of the α - β alloys.

2.2.2. Non-aqueous environments

It is recognized that titanium alloys can be SCC sensitive in non-aqueous environments, e. g. freons, trichlorethylene, methanol, propane, carbon tetrachloride, skydrol (hydraulic fluid) etc.

The danger appears only :

- above a given stress,
- above a given temperature, i. e.
 - 20°C for freons,
 - 150°C for some hydraulic fluids,
 - ca. 250°C for sodium chloride,

For a given medium, sensitivity varies from alloy to alloy. Practical laws are difficult to formulate. However, as for aqueous media, α and super α alloys are generally much more sensitive than α - β alloys (with less than 6 % Al), and β alloys exhibit the best performance. This is illustrated in the following table, giving the threshold stresses for hot-salt cracking in 100 hours for the different categories of titanium alloys.

TABLE VII
Hot-Salt Stress-Corrosion Cracking

Alloy	Category	Threshold stress (hb) for cracking in 100 hr, at	
		290°C	430°C
Beta III	β	60	-
Ti-4Al-3Mo-1V	α - β	59	34
Ti-6Al-4V	α - β	52	25
Ti-5Al-2.5Sn	α	21	14
Ti-8Al-1Mo-1V	Super α	18	13

Much fragmentary data has been obtained, but there are still no general rules for the acceptable level of risk. Undoubtedly there is a problem of SCC, but this is less acute than for steels.

Findings so far have led titanium alloys users to exercise caution ; but many restrictive regulations based on isolated laboratory results, have been withdrawn when, in long-term service, the risk has been shown to be quite non-existent.

2.3. Fatigue Strength

Titanium alloys, and specially the widely used Ti-6Al-4V alloy, have a remarkably good fatigue resistance, as shown in the following table :

TABLE VIII
 Fatigue Strength

Alloy	f/R	$\frac{R - R_{0.2}}{R} \%$
Aluminium alloy	0.25 - 0.30	6 - 8
Maraging	0.35	5 - 7
H.S. Steel (180 hb)	0.40	22
H.S. Steel (120 hb)	0.45	20
Ti-6Al-4V	0.55	4

f : fatigue strength
 R : ultimate tensile strength
 $R_{0.2}$: tensile yield strength (0.2 % proof)

The basic explanation of this excellent relative behaviour lies in the titanium's consolidation ability at the tip of the very first fatigue crack initiation. For metals in general the consolidation ability has been tentatively related to the ratio $\frac{R - R_{0.2}}{R}$; but, as shown in table VIII, titanium is a spe-

cial case and up to now this very good resistance of titanium to crack-propagation has received no really valid explanation.

On the other hand, titanium is no more sensitive to notch effect than other metals and follows the general rule :

$$f_e = f_l / K_t$$

: where f_e is the fatigue strength of a notched specimen with a stress concentration factor K_t , and f_l is the fatigue strength of a smooth specimen.

As for other metals, surface condition plays a very important part in the crack-initiation resistance of titanium.

It is surprising to note that surface grinding of titanium is not at all beneficial to fatigue resistance (unless this surface finishing operation is performed under very special conditions not yet precisely ascertained), but may drastically lower fatigue strength. The surface condition of titanium parts is a problem to be considered with care and every titanium user must know which dangerous operations he has to watch out for. Fortunately the various shot-peening surface conditioning processes offer a reliable remedy which is even more effective for titanium than for other metals.

The basic guiding principles are summarized in Fig. 8.

It must be pointed out that surface treatments which modify the nature or the structure of the surface layer are to be used with caution and only after a thorough evaluation of their influence, since they have generally a detrimental effect on fatigue strength.

The major factor in titanium alloy fatigue strength is the structural condition, itself determined by heat treatments and fabrication procedures (temperature, amount of deformation). Which are the acceptable structures and, which the unacceptable ones ? One tendency is to prefer a fine equiaxed structure containing at least 50 % of the primary alpha phase. This could be obtained by fabrication at rather low temperature within the α - β field, but this is very often not easy in forging or close die forging. Beta forging has given fatigue strengths which can be either good or bad. One has to assume that the final microstructure of a titanium alloy depends on every detail of its fabrication history ; it appears therefore that complete knowledge of the influence of the structure on fatigue strength (as well as on other important properties) will be attained only when structures have been understood in much greater detail than hitherto.

FATIGUE STRENGTH OF Ti-6-4 ANNEALED

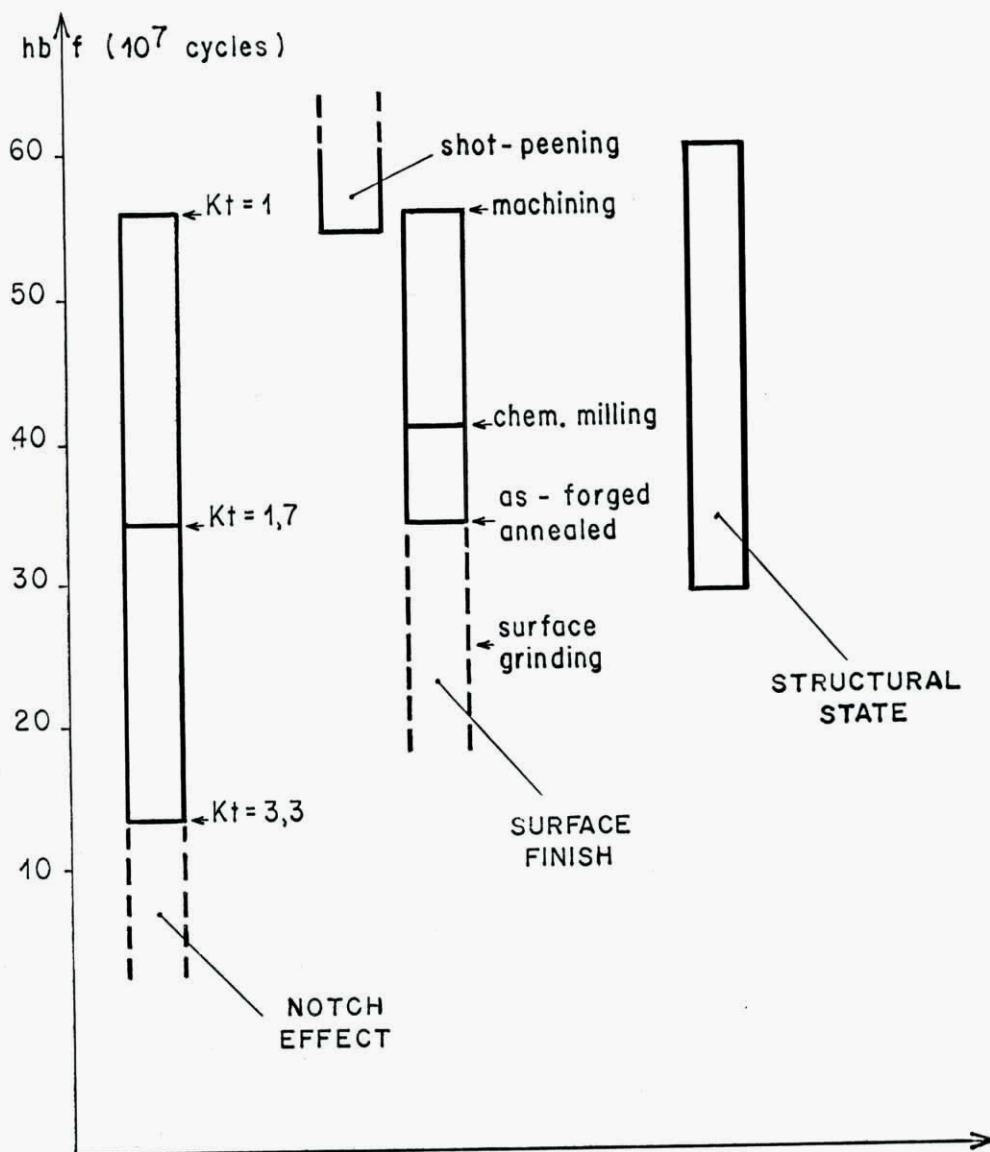


FIGURE 8-

2.4. Present and future position

The response of titanium alloys to the main selection criteria is more than acceptable and improves continuously as a better understanding of this category of alloys is attained.

It is therefore quite logical that the contribution of titanium to airframe weight should have increased from year to year as shown in Fig. 9.

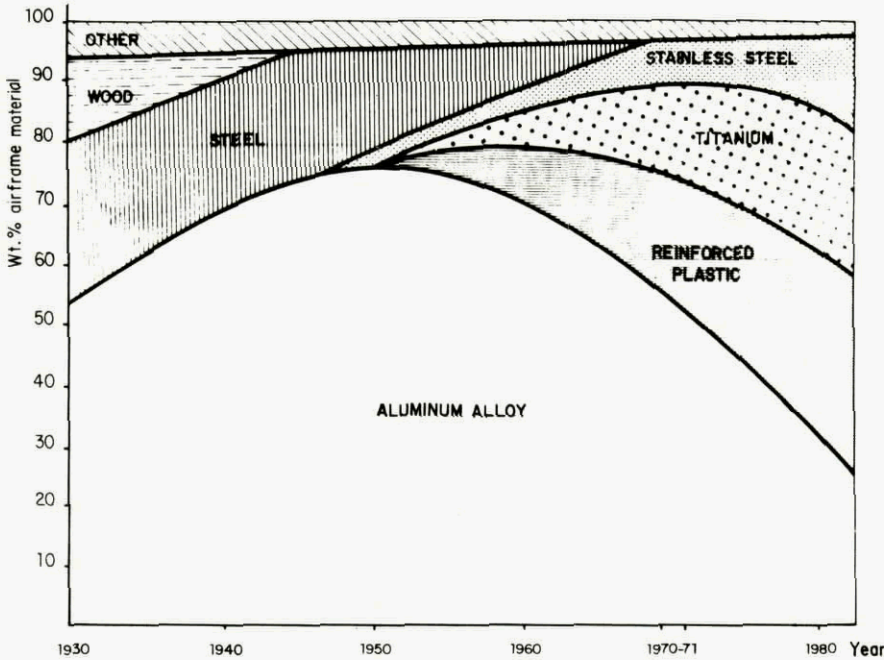


Figure 9-Contributions of Materials to Airframe Weight

Taking only well-known aircrafts, the titanium weights in their airframes are given below.

TABLE IX
 Titanium in Airframes

Aircraft	Airframe weight (t)	Titanium fly-weight [Ⓢ]		Titanium purchase-weight (t)	Buy-to-Fly	
		t	%			
Military	F4B	11	0.65	6	1.9	2.9
	F111	15.5	1.2	8	3.1	2.6
	F14	18	5.4	30	15.0	2.8
	F15	18	7.0	40	19.0	2.7
	C5A	90	5.4	6	16.0	3.0
	YF12A	-	-	95	-	-
Commercial	<u>Subsonic</u>					
	B 707	-	0.20	-	-	-
	B 737	-	0.45	-	-	-
	B 727	-	0.60	-	-	-
	B 747	150	8.2	5.5	-	-
	DC 10	120	5.5	4.5	-	-
	L 1011	-	4.5	-	-	-
	<u>Supersonic</u>					
	Concorde	60	1.2	2	-	-
	Tu 144	70	6.2	8	-	-
B 2707	85	72	85	220	3.0	

Ⓢ Fastener weight not included

Very good proof of the interest of titanium is furnished by the weight used in modern commercial planes, where the fight by titanium against its main competitors is not only technically but also economically based (B 2707 or SST is a special case, the airframe heats up - over 200°C - due to speed, thus excluding the use of aluminium alloy). What is known about the commercial prototypes under construction or design for the future, shows a steady trend towards an increasing percentage contribution by titanium.

3. TITANIUM ALLOY SELECTION FOR JET-ENGINES

In jet-engines, the lower density, which is one of the main advantages of titanium, plays a still more important role than in airframes. Many calculations for rotating parts use density to the power + 2 or + 3, thus improving titanium's position. Lowering the weight of parts such as blades implies a snow-ball effect : the forces on the disks are decreased, enabling their section to be reduced, and hence their weight ; the same is true for shafts, then for bearings, etc. In the case of one compressor stage the weights are :

TABLE X
 Weight of one compressor stage

Solution	Blade weight kg	Disk weight kg	Total weight kg
All steel	18	30	48
Titanium blades - Steel disk	10	23	33
All titanium	10	13	23

The total weight is divided by 2.08 when titanium is used instead of steel, although the density ratio is only 1.73.

Another determining factor (which will be detailed later) is mechanical resistance at elevated temperature. If one considers the high melting point of titanium, its behaviour at elevated temperature is rather disappointing. But special titanium alloys have been progressively developed to allow use up to 500-550°C, which is quite sufficient for the bulk of the compressor. It is therefore not surprising that titanium alloys have, from the outset, been used in large quantities in jet-engine compressors, with two important consequences, i.e. :

- the titanium industry has been able to start up on a realistic and sound basis, thanks to this demand,
- the specific power of the jet-engines has been considerably increased thanks to the use of compressors made from titanium.

The selection criteria of titanium alloys in this case are basically the same as for airframes, but, of course, many others must be included to take account of the special conditions of use. Among them, three must be pointed out, i. e. :

- mechanical resistance at elevated temperature,
- low-cycle fatigue strength,
- stability in service.

3.1. Mechanical resistance at elevated temperature

In Fig. 10 the average specific tensile strength of various possible compressor materials is plotted against temperature, roughly showing the excellent position of titanium alloys. However competitors are appearing on both sides :

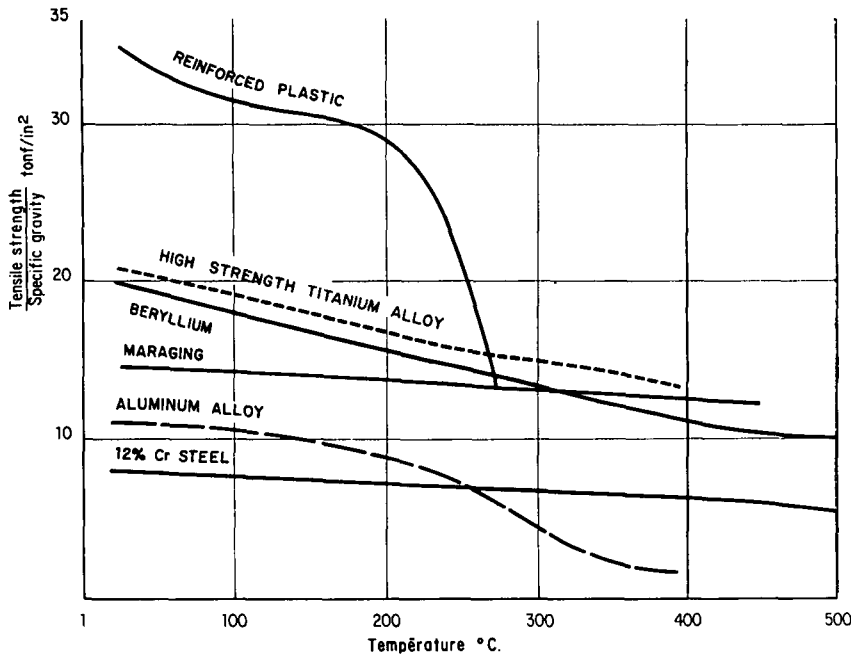


Figure 10-
 Specific Strength
 of various Materials

- on the lower temperature side, competitors are beryllium (for which many very severe problems still remain to be solved) and fiber reinforced plastics (the reliability of which does not yet seem to be completely guaranteed) -
- on the higher temperature side, competitors are nickel-base alloys, which could assume increasing importance since, in the final high pressure stages of modern jet engines compressors, temperatures are climbing steadily (700-800°C and even 900-1000°C).

In the low and medium pressure stages, Ti-6Al-4V alloy is of general use. For high pressure stages titanium producers have made and are continuing to make tremendous efforts to formulate titanium alloys with ever better properties at higher temperatures.

A first observation was that the old α -type alloys, such as Ti-5Al-2.5Sn, lost very little of their tensile strength with increasing temperature, which was not true for the α - β type.

A first generation of heat-resisting alloys, termed "super α alloys" was based upon this fact and is characterized by high levels of α -stabilizers, especially aluminium. For instance, the most popular were : Ti-5Al-5Sn-5Zr, Ti-7Al-12Zr, Ti-7Al-4Mo, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. Considering the major characterization criteria in this area, i. e. creep resistance, all performed well. But this rather over-high aluminium content gives serious trouble from the microstructural point of view (as considered in the preceding chapter) as well as from the point of view of long term service life (as will be seen later). Only one of them, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy, is really acceptable and is still largely used in the U.S.

To improve the picture and to try to achieve better creep resistance than offered by Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo in the temperature range 480-550°C or higher, titanium producers have proposed a second generation of creep-resistant alloys the stage at which we now find ourselves based on the following principles :

- not to overdo things as regards solid solution strengthening through α -stabilizers,
- to compensate by means of eutectoid precipitation strengthening. In this respect, the most active alloying elements are silicon and tungsten,
- to promote, to the utmost, eutectoid dispersion via thermo-mechanical working in the beta field, including solution treating above the beta transus before quenching and aging.

The second generation of creep resistant alloys is therefore based on α compositions : (5-6 %) Al, (2-6) Sn, (2-5) Zr, (1-2) Mo with additions of 0.2 to 1 % of silicon or tungsten or both.

Fig. 11 summarizes, in a Larson-Miller diagram, the creep properties of the various categories of alloys, from which the successive improvements will be seen.

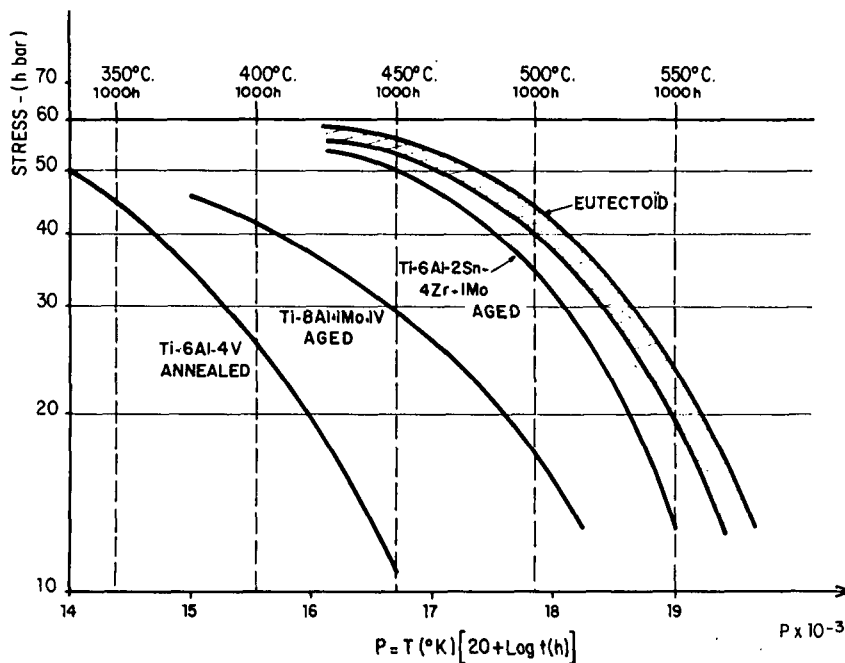


Figure 11 - Titanium Alloys - 0,2 % Creep Deformation

3.2. Low-cycle fatigue strength

During service, some areas of the compressor and more especially some sections of the disks are submitted to a complex fatigue phenomenon, characterized by the superposition of two types of stresses, i. e. :

- creep stresses, giving rise to plastic deformation,
- fatigue stresses, with rather long periods, mechanically or thermally generated, due to changes in the operation rate and mainly to the "stop-start" cycles of the jet-engine.

In practice it is observed that rupture occurs by fatigue after a limited number of cycles, sometimes less than 20 000.

Already, in straight fatigue, alloy life is generally less at lower frequencies. This adverse effect of low-cycle stresses becomes more marked when creep and sometimes oxidation phenomena are superposed, as it is the case in a compressor.

Therefore it appears very important to characterize the behaviour of alloys, and among them titanium alloys, in the case of such stresses, known as low-cycle fatigue, and this is more and more a major selection criterion for the designer. Fig. 12 reports some of the results obtained in France by SNECMA in low-cycle fatigue investigations. The specific resistance to low-cycle fatigue (with a notch coefficient $K_t = 2.9$) after 10^4 cycles is plotted against temperature, for Ti-6Al-4V, Ti-6Al-5Zr-1W-0.2Si (a eutectoid-type titanium alloy more specifically designed for creep resistance at elevated temperature) and the better special steels used in compressors. It can be seen that, below a certain temperature, it is the low-cycle fatigue strength and no longer the creep strength which is the limiting criterion for safe design. Also, it is shown that the current Ti-6Al-4V is superior to the better steels up to about 300°C and that the special heat-resistant titanium alloy ranks first up to about 520°C.

This low-cycle fatigue criterion therefore appears very important for characterization at low and medium temperatures. More and more, jet-engine designers are considering this mechanical criterion as the main one to be taken into account in the case of compressors. It is likely that any new alloy had no chance of being accepted if its low-cycle fatigue properties are inferior to these shown in Fig. 12.

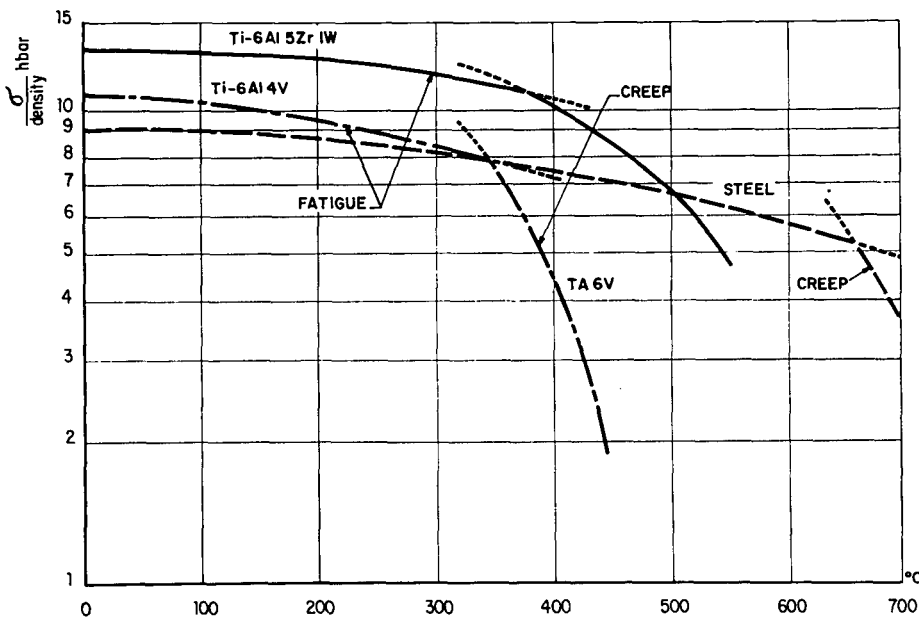


Figure 12 -
 Low-Cycle Fatigue Strength
 (10^4 Cycles)

3.3. Stability in service

When used at elevated temperature for long periods, the alloy absorbs a high quantity of energy, which tends to induce structural changes ; at the same time, more or less evident reactions will take place with the environment. A new selection criterion is appearing, i. e. stability with respect to service time and temperature. Among many others, two factors merit special attention :

3.3.1. Stability of mechanical properties

Under the effect of temperature and, much more, the combined effect of temperature and stress, titanium alloys can be unstable and show a tendency to embrittle. This embrittlement is however insignificant for Ti-6Al-4V or Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, but can have a major detrimental effect on the use of some heat-resisting titanium alloys, for the following reasons :

- if the aluminium content of the alloy is too high, we have already seen that instability proceeds under stress either through ordered structure formation or through dislocation formation into planar groups. The temperature effect accelerates these reactions and the alloy very rapidly loses all of its plasticity. This phenomenon is of course non-reversible,
- if eutectoid precipitates are present, the alloy is also non-stable, since this structure obtained via an aging treatment is basically not thermally stable and, in service, will continue its thermal development and generally give rise to ω - type extremely brittle phases.

It can be concluded that both the solutions presented hitherto with a view to improving the creep strength of titanium alloys are, unfortunately, the worst as regards keeping the alloy thermally stable.

It is therefore understandable that designers want a very careful evaluation of the thermal stability of any creep-resistant titanium alloy. Many alloys have been formulated with enhanced creep properties but have been rejected because of potential high embrittlement in service. The eutectoids based upon W or W-Si seem to be the worst from this point of view ; although less troublesome, eutectoids based on Mo or Mo-Si pose still serious problems for jet-engine designers.

Another limitation on the eutectoid-type alloys is related to the fact that, if the temperature increases further, (above 550°C for instance), the precipitates (basically unstable) will be modified sufficiently to dissolve progressively into the matrix. At this point there is no longer any strengthening effect and creep resistance is drastically reduced. To push titanium alloys possible use towards higher temperature and replace nickel base alloys in the high pressure stages, it is necessary to arrive at other solutions. Titanium producers are following two research routes :

- strengthening by dispersion of compounds which are insoluble and thermally stable even at high temperature. The problem is to introduce them into the titanium matrix while keeping them finely and homogeneously dispersed.
- strengthening by fiber reinforcement. We will not stress the many practical problems to be solved (if possible) before an industrial and reliable solution is achieved.

To gain 100°C of service temperature above 550°C is, for titanium alloy, a much more difficult problem than gaining 100°C above 450°C.

3.3.2. Reactions with the environment

- a) Oxidation - In the presence of oxygen or air, titanium alloy surfaces react through oxidation or nitridation, the more strongly as the temperature increases. Up to 450°C however the reaction is estimated to be negligible. Upwards of this, oxidation phenomenon undoubtedly has to be taken into account ; the rate of which is linear, giving rise to a brittle surface layer and inducing important and harmful changes in the microstructure via oxygen diffusion into the substrate. Above 550°C, this phenomenon can in no event be neglected.

Up to the present, no serious investigations on alloying elements capable of drastically improving oxidation resistance have been carried out. Do such elements exist in fact ? The trend is towards applying protective coatings (either metallic or of the oxide, nitride or carbide type). This is a very broad new research field for the future, since the requirements for a reliable protective coating are extremely severe.

- b) Corrosion - The first stages of the compressor are especially well placed to absorb, during take-off or landing, corrosive fluids, such as sea-water, leaving sodium chloride deposits on the parts. As already seen, temperature plays a very important role in the SCC of titanium alloy. For this reason, the stress-corrosion behaviour due to salts, with respect to time, temperature and stress, is being thoroughly evaluated for jet-engine designing. Fig. 13 shows the acceptable position of the annealed Ti-6Al-4V. Beta alloys also have good resistance to hot-salt SCC. This is not true of super- α and α -eutectoid alloys.

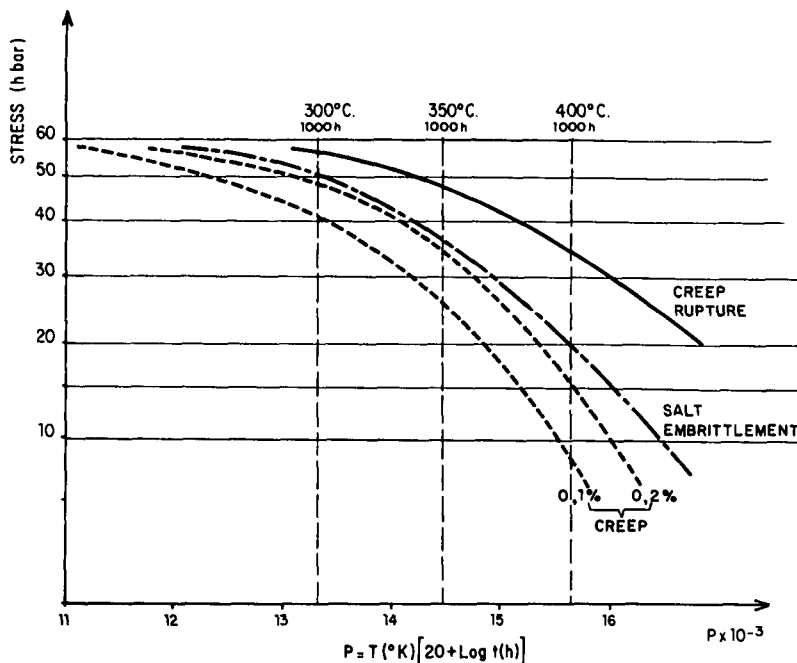


Figure 13 -
 Annealed Ti-6Al-4V,
 Stress-Time-Temperature
 Relationship

3.4. Present and future position

Jet-engine producers were the first real customers of the titanium industry, with an initial consumption of about 80 % of total titanium mill-products production. This percentage has fallen (since other applications have been developed, mainly airframes), but the tonnages themselves have been continuously increasing as, in all modern jet-engines, the bulk of the compressor is built from titanium alloys.

In general, the use of titanium instead of steel increases costs ; but it has been estimated that, over the lifetime of a jet-engine, each kilogram of weight saved in construction is worth 220 to 450 \$ in operating costs. The importance of weight-reduction is emphasized by the extent to which titanium is used.

Fig. 14 shows trends in the use of materials for construction of jet-engines, with increased use of titanium and nickel-alloys at the expense of aluminium and steels. The important role of titanium is also illustrated in the table below.

TABLE XI
 Titanium in modern jet-engines

Aircraft	Jet-engine	Thrust t	Total weight t	Weight titanium in compressor	
				t	%
B 707	JT 3 D	8.1	1.9	0.7	90
C 5 A	TF 39	18.5	3.2	1.1	90
B 747-DC 10	JT. 9 D	22	3.7	1.2	80
SST	CE 4	27	5	0.7	60

In the future, the percentage weight of titanium in modern jet-engines will decrease since advanced technology engines will have higher operating temperatures in the final compressor stages and use more nickel-base alloys. But one can hope that, within the next ten years, a new generation of heat-resisting titanium alloys (most probably of the dispersion-strengthened type) will be developed and a new stride will be made in titanium alloy applications.

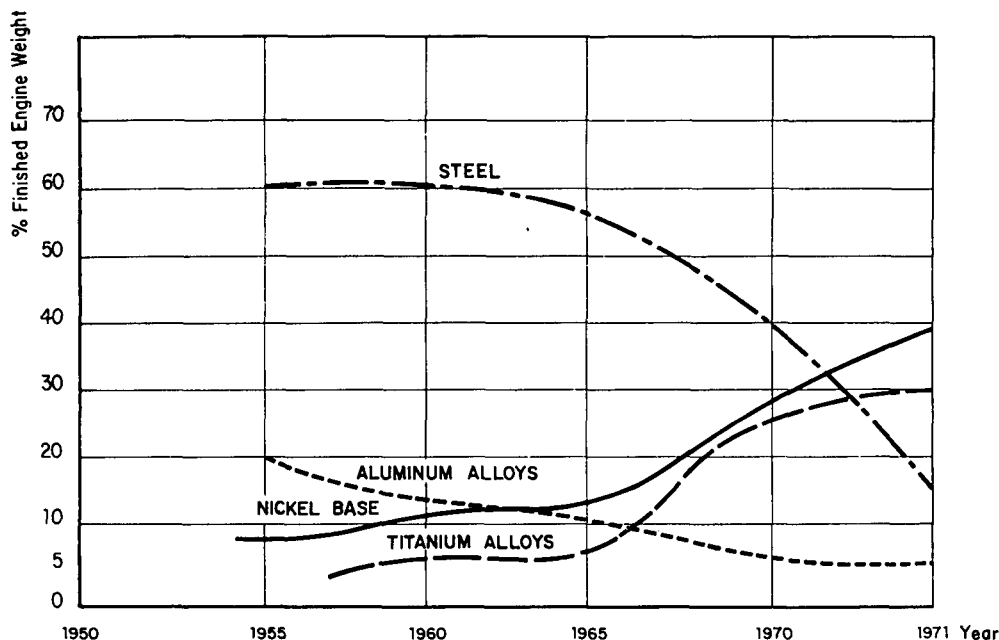


Figure 14 - Trends in the use of Materials for Engines

4. SPECIAL APPLICATIONS

Although particular emphasis has been laid on the use of titanium in airframes or engines, it should not be overlooked that titanium is important to and used in, many other vehicle components.

Landing gear construction has some special requirements, but these are not too different from airframe requirements. There, it may simply be pointed out that the largest titanium part ever forged is the main beam of the B 747 main landing gear, with a rough weight of 1800 kilograms.

Among many applications, two merit special attention, namely :

- fasteners, and
- hydraulic tubing

4.1. Fasteners

4.1.1. Bolts - Interest in titanium alloys for airframe bolts was shown in the very early stages of titanium alloy developments. As well as their specific strength, titanium alloys have good notched fatigue strength (the bolt is threaded) and a high R_c/R^* ratio of about 0.8.

Bolt performance has improved with airframe alloys, i. e. annealed Ti-6Al-4V, STA Ti-6Al-4V ($R_c = 70$ hbar), annealed Ti-6Al-6V-2Sn and STA Ti-6Al-6V-2Sn ($R_c = 80$ hbar).

Present trends follow two main routes, namely :

- the use of beta heat-treated Ti-6Al-4V fasteners. Compared to those given the normal solution treatment in the α - β field, bolts heat-treated in the beta field have superior tensile strength, better notch rupture properties (the beta treated bolt has a life of 20 h before rupture under a constant stress of 150 hbar ; life in only 15 h under 130 hbar stress for the α - β treated bolt) and better fatigue resistance.
- the use of beta alloys, which has two advantages, i. e. the possibility of cold-heading in the solution-treated condition (the α - β alloys must be hot-headed) ; and potentially high shear strength (90 to 130 hbar) after subsequent aging.

Two minor disadvantages should be mentioned :

- the well-known tendency of titanium to galling. The remedy is in the surface treatment and significant improvements are currently on the way. However the titanium bolt + titanium nut combination is still rare and steel or monel nuts are normally coupled with titanium bolts.
- possible electrochemical corrosion between titanium and aluminium in service joints. There are divergences of view regarding this problem. Some designers do not use any protection ; others, more cautiously, employ anodizing (the oxide layer can at the same time act as a support for a lubricant to avoid galling) or cadmium plating, or, more recently, aluminium plating (since very rapid stress-corrosion cracking has in some cases been observed on cadmium plated Ti-6Al-4V).

Bolts in modern aircraft are, for the most part, made from titanium alloys. For instance, in the C5A, there are 1.5 million titanium fasteners out of a total of 2 million fasteners, giving a weight saving of 4.5 tons. More than 5 tons of titanium fasteners will be used in the construction of the American SST.

To derive the full advantage of titanium fasteners, the design of the structure must be completely reconsidered. As in the case of engines, the initial weight saving has a snow-ball effect (Fig.14), i. e. (1) basic weight saving resulting from the difference in fastener weights by replacing aluminium or steel fasteners by smaller-diameter titanium fasteners (weight saving of 1 ton in the C5A), (2) less edge material due to smaller-diameter fasteners (weight saving 0.2 t. in the C5-A) and (3) special fastener designs providing extra joint fatigue life (25 %), thus permitting thinner (and therefore lighter) gauge components to perform with equivalent fatigue life to much heavier structural designs. (weight saving of 3 tons in the C5A).

4.1.2. Rivets - A variety of solutions have been proposed as regards the design of titanium rivets. But, putting fancy aside, bulk rivet will continue to be the major type in use, the first head being formed by the producer and the rivet being installed by cold heading (generally gun driving) in situ. Therefore, a suitable rivet alloy must have as high a shear strength as possible combined with very good plasticity, allowing the head to be formed at room temperature without cracks or defects. This is a very difficult problem, and for a long time no reliably durable rivet alloy has been proposed, despite substantial research efforts.

• R_c = shear strength - R : ultimate tensile strength

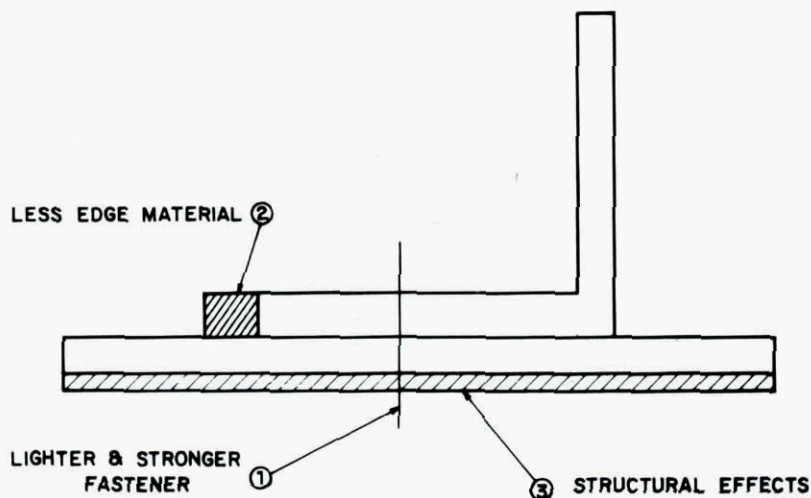


Figure 15 - Weight Saving on C-5A Structure due to Fastener System used

A first approach has been that used for the Concorde, where one way of weight saving was to replace Monel rivets, with 38 hbar shear strength, by titanium rivets to rivet aluminium alloy structures. The problem was solved jointly by a French titanium producer supplying a special quality wire and the aircraft builder designing a rivet shape adjusted to titanium reactions during driving. From this first successful example, the use of titanium rivets is likely to be extended to other aircraft, since weight reduction is of constant concern to the aircraft designer.

A second generation of rivet alloys has to be developed for riveting titanium structures. In this case, shear strengths of 50 to 70 hbar are required, still with good plasticity and formability at room temperature. It seems that a solution is offered by some beta alloys in the solution-treated or solution-treated and overaged conditions. However cold-workability is at the limit for fixing the rivet by conventional gun driving techniques ; if these techniques could be slightly modified, more openings will be available for high strength titanium rivets.

4.2. Hydraulic tubing

For this kind of application it seems at first sight easy to replace steel by titanium. Moderate strength alloys (UTS of 60 to 80 hbar) with good plasticity, of the α - β category (for instance Ti-3Al-2.5V or Ti-2Cu) are well suited to this application.

However it is only now that some development is foreseeable (and, as for rivets, use could grow substantially) since the characterization criteria are extremely severe, and include :

- very good plasticity : the tubing has to accept very advanced forming requirements ;
- very good fatigue resistance, when subjected to cyclic internal pressure. Such tubing has rather low wall thickness (1 to 0.4 mm) and it is necessary to supply a material exhibiting perfect internal soundness and surface condition. The tubing producer must therefore develop highly accurate and reliable fabrication techniques;
- very good structural stability at high temperature : the tubing is subject to heating to near the β transus during the brazing operations and its properties must not subsequently be too greatly altered.

Despite all these difficulties, a growing market for titanium tubing is seen in the aircraft industries .

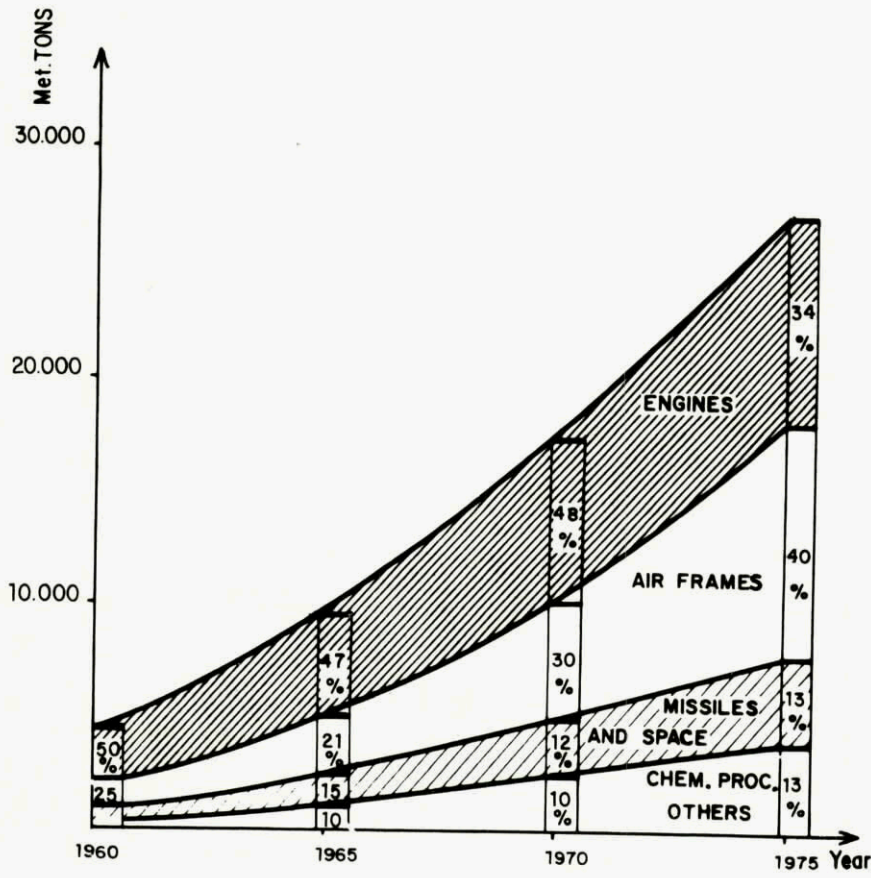


Figure 16 - USA
 Titanium Mill Product
 Shipments

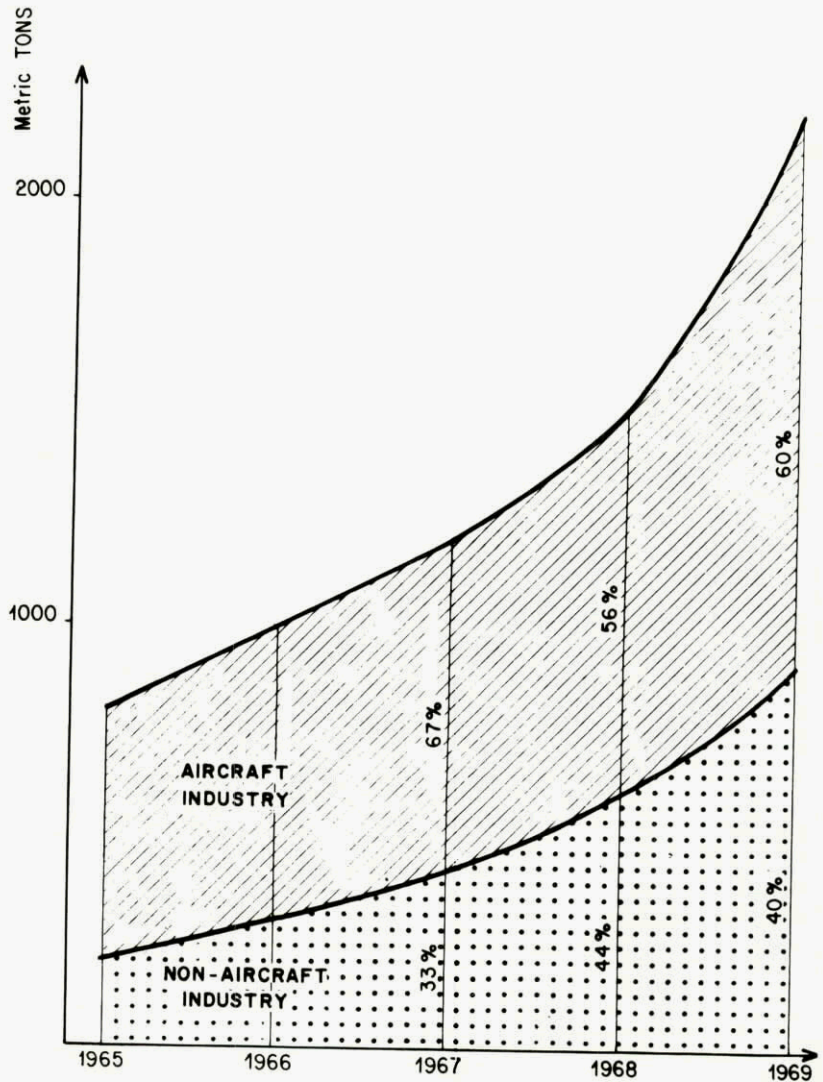


Figure 17 - EUROPE
 Titanium Mill Product
 Shipments

5. TITANIUM CASTINGS

When considering titanium applications in airframes or jet-engines, the problem of titanium castings cannot be overlooked. This kind of part is very attractive, specially in the case of titanium, since there would be no intermediate operation between the molten metal and the part ready for use in the airframe, hence avoiding all the costly losses in metal and working time encountered throughout the classical fabrication procedures, from the rough cast ingot down to the machined part.

References in the literature to the production of castings of about one hundred tons per year in the U.S. and the Soviet Union might suggest that the problem is, or is very nearly, solved. In fact, the majority of this production is for chemical process applications. Despite major research and development efforts in this field in the U.S. and the Soviet Union, titanium castings are not yet ready to meet the various severe characterization criteria for structural components.

The cost per pound of titanium castings is still rather high (they are produced by complex processes which are still at the pilot stage); therefore, it would be highly desirable to use the part as - cast, and in any event without machining. From the dimensional tolerances point of view, lost wax precision castings have a surface condition unacceptable to the aircraft builder. Either the founder has cast "hot" (if he can) with a view to having the liquid titanium fill the mold detail; this enables the titanium to react with the mold material; the parts exhibit a deeply contaminated surface layer which is metallurgically undesirable and too costly to eliminate by a chemical or electrochemical milling process. Or, the founder has cast "cold", just at the freezing temperature, (the general case) and the surface shows severe defects such as cold drops, tears, shrinkage, etc.

It might be supposed that it would be possible by some method to machine out the unwanted surface layer; but what is the metallurgical worth of cast titanium per se? It has not been characterized in great detail except for the simple cases of tensile or fatigue tests. Compared with wrought material, these properties are not too bad, although ductility is somewhat lowered. But when more sophisticated criteria are used, the picture is less encouraging. Casting producers have confined themselves to using the classical wrought alloy compositions (mainly Ti-6Al-4V and Ti-5Al-2.5Sn), not looking for special compositions specially tailored to the casting procedure. This is probably a mistake. However, the problem of general reliability, inherent to every kind of cast metal, has to be faced and too few data are available to give a valid answer. Titanium casting for structural use has not yet been rejected, and its obvious economic advantages still warrant the large-scale research investments made everywhere. But enthusiasm is waning as the years pass.

6. GENERAL CONCLUSIONS

Titanium, one of the latest entrants into the field of metals for aeronautical applications, must without fail meet severe selection criteria to acquire and keep its position. However, the body of data that has been accumulated in a short time in response to materials selection which is becoming more and more complex is being used to advantage in the case of titanium.

Aeronautical structures and engines account for the bulk of titanium applications. Mill-product shipments in the U.S. are shown in Fig. 16, increasing on average by 10 % per year and mainly relating to aeronautical applications.

The situation is slightly different in Europe, as regards both tonnages and their distribution (Fig. 17).

These successful developments are linked to the newly-acquired capabilities of the titanium industry to meet more stringent quality requirements in response to the more sophisticated utilizations being imposed by airframe and engine producers, as well as outstanding reliability.

Another feature in characterization is the drastic influence of the microstructure on engineering properties. A very detailed understanding of these structures is being obtained in the U.S. and very fine analysis procedures are in hand for their accurate definition. In the recent past, choice of composition has been chief criterion for controlling properties. Since more rigid control of microstructures will be possible, it is reported that this will enable microstructures to be specified to fulfil property requirements.

References

- (1) "The Science, Technology and Applications of Titanium" - Proceedings of an International Conference - London - 21 - 24 May 1968. Edited by R.I. JAFFEE and N.E. PROMISEL, Pergamon Press, 1970.
- (2) "Applications related Phenomena in Titanium Alloys" - Los Angeles Symposium - 18 - 19 April 1967. ASTM Special Technical Publication n° 432 (1968).
- (3) "Choix des matériaux entrant dans la construction des cellules d'avions" - G. SERTOUR (Société Nationale Aérospatiale) - Présentation de Séminaire - Sept. 1970.
- (4) "Structural Alloys : Favorites retain their Lead" - C.M. PIERCE et al. (AFSC Mat. Lab.) - Astronautics and Aeronautics, July 1970, p. 62-71.
- (5) "Titanium" - S. von MATERN et F.E. WEIL (Stanford Research Institute), Long Range Planning Service Report n° 335, nov. 1967.
- (6) "Choix des matériaux pour disques de compresseurs d'après les essais de fatigue lente" - J. THIERY et al. (SNECMA) - Aéronautique et Astronautique, vol. 6, n° 22, 1970, p. 40-46.
- (7) "Air transport - a changing scene" - Sir G. EDWARDS (British Aircraft Corp) - Metals and Materials, vol. 4; n° 8, 1970, p. 323-329.
- (8) "Texture Strengthening of Heat-treated alpha-beta Titanium Alloys" - F.A. CROSSLEY (Lockheed) - Los Angeles, March 1969, ASM - T.P., W9-8.3.
- (9) "Effect of beta Working on 6Al-4V Titanium Alloys" - J.M. Van ORDEN et al. (Lockheed) - Detroit October 1968, ASM - TR D8-24.3.
- (10) "Stress-corrosion Susceptibility of Titanium Alloys in Aqueous Environment" - T.L. MACKAY (Mc DONNELL DOUGLAS Cy) - Los Angeles, March 1969, ASM T.P. W9-9-3.
- (11) "Titanium Growth through Alloy Development in the Next Ten Years" - D.A. WRUCK (Titanium Metal Corporation), Lecture to New York Chapter of ASM, 1968.
- (12) "Recent Advances in Metallic Aerospace Materials" - K.S. JEPSON (U.K. Ministry of Technology) - Metals and Materials, April 1969, p. 115-126.
- (13) "Mise au point des alliages de titane pour l'industrie aéronautique" Mrs M.K. Mac QUILLAN (Imperial Metal Industries), Séminaire de Toulouse, 1967.
- (14) "The Role of Materials in Flight Propulsion Systems" - E.F. BRADLEY et al., (Pratt and Whitney Aircraft), Journal of Metals, October 1970, p. 25-30.
- (15) "Des alliages pour l'aéronautique" - J. DECROIX et L. SERAPHIN (Ugine Kulhmann) - La Recherche, n° 7, Déc. 1970, p. 623-630.
- (16) "Titanium's Role in Superjet Engines" - W.M. GARCIA et al. (General Electric Co) - Metal Progress, March 1969, p. 65-68.
- (17) "Materials Aspects of Advanced Jet engines" - H.E. GRESHAM (Rolls Royce Ltd) Metals and Materials, Nov. 1969, p. 433-442.
- (18) "Beta III Titanium for Fasteners" - J.B. GUERNSEY (Crucible Colt Ind.), Los Angeles, March 1970, ASM-TP W70-17.3.
- (19) "Beta Heat Treatment of Ti-6Al-4V Fasteners" - R.G. SHERMAN (Valley Bolt Corp) - Los Angeles, March 1969, ASM-TP W9-8.5.
- (20) "Advancements in the Fabrication Technology of Titanium for the C5-A" - K.R. WHITE (Lockheed) - Detroit, October 1968, ASM-TR D8-26.2.
- (21) "Alliages de Titane résistant au fluage" - R. TRICOT et L. SERAPHIN (Ugine Kulhmann) - Annales du Salon du Bourget - 5 juin 1969.
- (22) "Position industrielle actuelle de quelques métaux spéciaux" - R. SYRE et R. MOLINIER (Titanium GP - Tréfinétaux GP) - Mécanique, février 1969, p. 17-25.
- (23) "Le Titane - Techniques de mise en oeuvre" - R. SYRE et R. MOLINIER, et al. (Titanium GP - Tréfinétaux GP), Matériaux et Techniques, juin 1970, p. 177-184; sept. 1970, p. 261-266.

<p>AGARD Lecture Series No.51 North Atlantic Treaty Organization, Advisory Group for Aerospace Research and Development THE CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF MATERIALS Published May 1971 155 pages</p> <p>The material in this book has been assembled to support a Lecture Series presented by the authors in Oslo (Nor- way), Copenhagen (Denmark), Brussels (Belgium) and Turin (Italy).</p> <p>The papers presented discuss the system approach to the selection and application of materials and then</p> <p>P.T.O.</p>	<p>66.001.8:678.001.8</p>	<p>AGARD Lecture Series No.51 North Atlantic Treaty Organization, Advisory Group for Aerospace Research and Development THE CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF MATERIALS Published May 1971 155 pages</p> <p>The material in this book has been assembled to support a Lecture Series presented by the authors in Oslo (Nor- way); Copenhagen (Denmark), Brussels (Belgium) and Turin (Italy).</p> <p>The papers presented discuss the system approach to the selection and application of materials and then</p> <p>P.T.O.</p>	<p>66.001.8:678.001.8</p>
<p>AGARD Lecture Series No.51 North Atlantic Treaty Organization, Advisory Group for Aerospace Research and Development THE CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF MATERIALS Published May 1971 155 pages</p> <p>The material in this book has been assembled to support a Lecture Series presented by the authors in Oslo (Nor- way), Copenhagen (Denmark), Brussels (Belgium) and Turin (Italy).</p> <p>The papers presented discuss the system approach to the selection and application of materials and then</p> <p>P.T.O.</p>	<p>66.001.8:678.001.8</p>	<p>AGARD Lecture Series No.51 North Atlantic Treaty Organization, Advisory Group for Aerospace Research and Development THE CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF MATERIALS Published May 1971 155 pages</p> <p>The material in this book has been assembled to support a Lecture Series presented by the authors in Oslo (Nor- way), Copenhagen (Denmark), Brussels (Belgium) and Turin (Italy).</p> <p>The papers presented discuss the system approach to the selection and application of materials and then</p> <p>P.T.O.</p>	<p>66.001.8:678.001.8</p>

<p>review the following: high strength steels, ceramic materials, polymeric materials, composite materials, aluminium alloys and titanium alloys.</p> <p>This Lecture Series was organized under the sponsorship of the Structures and Materials Panel and the Consultant and Exchange Programme of AGARD.</p>	<p>review the following: high strength steels, ceramic materials, polymeric materials, composite materials, aluminium alloys and titanium alloys.</p> <p>This Lecture Series was organized under the sponsorship of the Structures and Materials Panel and the Consultant and Exchange Programme of AGARD.</p>
<p>review the following: high strength steels, ceramic materials, polymeric materials, composite materials, aluminium alloys and titanium alloys.</p> <p>This Lecture Series was organized under the sponsorship of the Structures and Materials Panel and the Consultant Exchange Programme of AGARD.</p>	<p>review the following: high strength steels, ceramic materials, polymeric materials, composite materials, aluminium alloys and titanium alloys.</p> <p>This Lecture Series was organized under the sponsorship of the Structures and Materials Panel and the Consultant and Exchange Programme of AGARD.</p>