Table des Matières

INTRODUCTION GENERALE 19

CHAPITRE I : BIBLIOGRAPHIE

I. LA METALLURGIE DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 25

I.1. CRISTALLOGRAPHIE 25
I.2. ALLIAGES A BASE DE TITANE 27
I.3. PHASES ET MICROSTRUCTURES 34
I.4. ALLIAGES ETUDIES 42

II. VIEILLISSEMENT DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 44

III. INFLUENCE DES PHENOMENES D'OXYDATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES 45

IV. COMPORTEMENT EN OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 49

IV.1. SYSTEME TI-O 49
IV.2. FORMATION ET CROISSANCE DES COUCHES D'OXYDE SUR LES ALLIAGES A BASE DE TITANE 54
IV.3. DISSOLUTION ET DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LES ALLIAGES A BASE DE TITANE 61
IV.4. MECANISMES GLOBAUX 69

V. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION 76

V.1. TEMPERATURE/TEMPS 76
V.2. ENVIRONNEMENT : AZOTE ET VAPEUR D'EAU 76
V.3. CYCLAGE THERMIQUE 82

VI. INFLUENCE DU MATERIAU SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION 84

VI.1. COMPOSITION 84
VI.2. MICROSTRUCTURE 94
VI.3. ETAT DE SURFACE 95

VII. MODELISATION DE LA THERMODYNAMIQUE ET DES CINETIQUES D'OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 96

VII.1. MODELISATION DES PHENOMENES D'OXYDATION 97
VII.2. MODELISATION DES PHENOMENES D'OXYDATION ET IMPACT SUR LES PROPRIETES MECANIQUES . 98

SYNTHESE 100

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

I. MATERIAUX 105

I.1. ALLIAGES INDUSTRIELS 105
I.2. MICROSTRUCTURES MODELES 111

II. MOYENS EXPERIMENTAUX 114

II.1. BANC D'OXYDATION ISOTHERME SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE ET HUMIDE 114
II.2. BANC D'OXYDATION CYCLIQUE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE ET HUMIDE 119
II.3. THERMOBALANCE 122
II.4. BANC D'OXYDATION HORIZONTAL SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE 123

III. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX 124

III.1. ANALYSES STRUCTURALES 124
III.2. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES 126
III.3. ANALYSES CHIMIQUES 128
III.4. MICRODURETE 131

CHAPITRE III : EFFET DES PARAMETRES MATERIAUX SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION ISOTHERME

I. EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE LA PROPORTION DE PHASES DES ALLIAGES SUR LEUR COMPORTEMENT EN OXYDATION 135

I.1. OXYDATIONS ISOTHERMES DU TA6V AB, DU TI17 ET DU TI6242S SOUS FLUX D'AIR HUMIDE 135
I.2. CONTRIBUTION DE LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE 152

II. EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 162

II.1. CAS DE L'ALLIAGE TA6V 162
II.2. CAS DE L'ALLIAGE TI17 172
II.3. CAS DE L'ALLIAGE TI6242S 173
II.4. EFFET DE L'OXYDATION SUR LA MICROSTRUCTURE 178

SYNTHESE 180

CHAPITRE IV : EFFET DES PARAMETRES ENVIRONNEMENTAUX SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION ISOTHERME

I. EFFET DE L'AZOTE DE L'AIR 184

I.1. OXYDATION A 400 °C DES ALLIAGES TA6V AB, TA6V B ET TI17 185
I.2. OXYDATION A 650 °C DE L'ALLIAGE TI6242S 190
I.3. EFFET D'UN CHARGEMENT EN AZOTE AVANT OXYDATION 220

II. EFFET DE LA VAPEUR D'EAU 225

II.1. OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE TA6V AB, TA6V B ET TI17 A 400 °C 225
II.2. OXYDATION DE L'ALLIAGE A BASE DE TITANE TI6242S A 650 °C 229

III. EFFET DU CYCLAGE THERMIQUE 235

SYNTHESE 238

CHAPITRE V : MODELISATION DES CINETIQUES D'OXYDATION

I. MODELISATION EMPIRIQUE DES CINETIQUES D'OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 245

I.1. PRESENTATION DE LA MODELISATION EFFECTUEE DANS L'ETUDE PRECEDENTE 245
I.2. CAS DE L'ALLIAGE TI6242S 249
I.3. CAS DE L'ALLIAGE TA6V ET DU TI17 264

II. MODELISATION DE LA DIFFUSION ET DE LA DISSOLUTION DE L'OXYGENE AU SEIN DE L'ALLIAGE TI6242S 269

SYNTHESE 276

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 279

ANNEXES 283

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 291

Figures

Figure 1 : a. Photographie de l'ensemble moteur-mât moteur-aile et b. Vue éclatée d'un mât moteur et des pièces faites en alliages à base de titane pour l'A380 19
Figure 2 : Système de prélèvement d'air (gauche) et turbomachine (droite) [1] 20

Figure I-1 : Structures cristallines du titane : a. Hexagonale pseudo-compacte α et b. Cubique centrée β (d'après [7]) 26
Figure I-2 : Transformation allotropique β (cc) → α (hc) (d'après [10]) 26
Figure I-3 : Influence de la concentration en éléments d'alliages sur les diagrammes de phase (d'après [11]) 27
Figure I-4 : Diagramme de phases Ti-Al (d'après [15]) 28
Figure I-5 : Diagramme de phases Ti-V (d'après [17, 18]) 29
Figure I-6 : Diagramme de phases Ti-Cr (d'après [17, 18]) 30
Figure I-7 : Diagramme de phase Ti-Zr (d'après [22]) 30
Figure I-8 : Classes d'alliages à base de titane en fonction du rapport $[Mo]_{éq}/[Al]_{éq}$ 31
Figure I-9 : Images : a. en microscopie optique (M.O.) de la phase β_m (d'après [30]) et b. en microscopie électronique à balayage (MEB) de la phase β_t (d'après [31]) 34
Figure I-10 : Images M.O. : a. α_{GB} discontinue dans l'alliage TA6V (d'après [34]), b. α_{GB} continue et α_{WGB} dans un alliage α+β (d'après [35]) 35
Figure I-11 : Images en M.O. : a. d'une colonie de lattes α_{WI}, b. de la morphologie en panier tressé des lattes α_{WI} (d'après [10]) 36
Figure I-12 : Image en M.O. de la morphologie α_{pn} dans l'alliage TA6V (d'après [36]) 36
Figure I-13 : Image en microscopie électronique à transmission (MET) de la phase α_s (d'après [7]) .. 37
Figure I-14 : Images en M.O. de : a. la phase α' dans l'alliage TA6Zr5D mis en solution à 1050 °C puis trempé à l'eau ($V_r \approx 60$ °C/s) (d'après [44]) et de b. la phase α'' dans l'alliage Ti6246 mis en solution à 950 °C pendant 1h puis trempé à l'eau (d'après [45]) 38
Figure I-15 : Microstructures : a. Lamellaire (phase α = phase sombre, phase β = phase claire) (d'après [56]), b. Equiaxe (phase α = phase claire, phase β = phase sombre) (d'après [36]), c. Duplex ou bimodale (d'après [57]) 40
Figure I-16 : Schéma du traitement d'homogénéisation dans le domaine β [9] 41
Figure I-17 : Schéma du traitement de mise en forme dans les domaines α-β et β (d'après [9]) 42
Figure I-18 : Evolution des températures d'utilisation des alliages à base de titane au cours du temps [58, 59] 43
Figure I-19 : a., d. et g. Observations en coupe en microscopie optique des alliages de titane après 10 h sous air du laboratoire à 810 °C, b., e., h. profils de concentrations en éléments réalisés en microsonde électronique des alliages de titane après 10 h et c., f. et i. profils de microdureté après 3 à 10 h à 810 °C 46

Figure I-20 : Evolution des propriétés en traction et de la dureté Vickers pour des alliages binaires Ti-O, Ti-N, Ti-C en fonction de la teneur en éléments interstitiels O, N et C (d'après [75]) 47
Figure I-21 : Courbes de fatigue de l'alliage Ti-4,5Al-3V-2Fe-2Mo oxydé à 775 °C a. sous atmosphère 3N-Ar et b. sous différentes atmosphères pendant 10,8ks soit 3 heures [68] 48
Figure I-22 : Diagramme de phases du système Ti-O (d'après [2]) 49
Figure I-23 : Diagramme de phases du système a. Zr-O [121] 54
Figure I-24 : Diagramme d'Ellingham-Richardson pour les principaux couples métal-oxyde où l'énergie libre standard de formation des oxydes est tracée en fonction de la température et correspondance avec les pressions partielles en oxygène et les ratios H_2/H_2O et CO/CO_2 d'équilibre [122] 55
Figure I-25 : Observations au MEB de la couche d'oxyde formée sur a. du titane CP après 24h à 790 °C sous oxygène ($\boldsymbol{PO2}$ = 0,14 bar) (d'après [128]) et sur b. du TV2 après 80h à 850 °C sous oxygène ($\boldsymbol{PO2}$ = 0,13 bar) (d'après [16]) 57
Figure I-26 :Schéma de la formation d'une couche poreuse stratifiée de dioxyde de titane TiO_2 (d'après [129]) 58
Figure I-27 : Pressions partielles d'oxygène d'équilibre entre l'oxyde et le métal en fonction de la température [130] 59
Figure I-28 : Schéma du mécanisme de croissance des couches de rutile et d'alumine pour le TA6V oxydé sous air entre 650 et 850 °C [131] 60
Figure I-29 : Observations au microscope optique de l'α-case correspondant a. à la zone « blanche » (TA6V oxydé 500 heures à 700 °C) [134], b. à une transformation locale de phase β en phase α (TA6V oxydé 30 min à 1050 °C) [135] et c. à une microstructure inchangée composée de phase α et β (Ti6242S oxydé 500 heures à 700 °C) [134] 62
Figure I-30 : Positions des atomes de titane (Ti) et des atomes d'oxygène sur des sites octaédriques (o), hexaédrique (h) et crowdion (c) dans la maille hexagonale compacte de la phase α-Ti [141] 65
Figure I-31 : Diagramme d'Arrhenius pour les coefficients de diffusion de l'oxygène et du titane [57, 134, 142, 144-146] 68
Figure I-32 : Profondeurs d'α-case en fonction du temps lors de l'oxydation à 500, 593 et 700 °C des alliages a. TA6V et b. Ti6242S [147] 69
Figure I-33 : Diagramme schématique des cinétiques d'oxydation du titane sous oxygène (environ 1 atm) (d'après [148]) 69
Figure I-34 : Modèle d'oxydation parabolique impliquant la formation d'un oxyde et la dissolution d'oxygène dans le métal selon Wagner [152] 71
Figure I-35 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques pour l'alliage TA6V 74
Figure I-36 : Diagramme d'Arrhenius pour les constantes paraboliques pour l'alliage Ti17 74
Figure I-37 : Diagramme d'Arrhenius pour les constantes paraboliques pour l'alliage Ti6242S 75
Figure I-38 : Diagramme d'Arrhenius pour les constantes paraboliques pour le titane CP et les alliages TA6V, Ti17 et Ti64242S 76
Figure I-39 : Diagramme de phase Ti-N [161] 77
Figure I-40 : Diagramme de stabilité du système Ti-N-O à 500 °C [164] 78
Figure I-41 : Courbes de prises de masse du TA6V et effet du cyclage (d'après [159]) 83

Figure I-42 : Variations de masse de différents alliages à base de titane sous air à 750 °C en conditions a. quasi-isotherme (retraits toutes les 170 heures environ pour les pesées) et b. cyclique [130] 84
Figure I-43 : Courbes de gain de masse du T35, Ti-1,65Al, Ti-3Al et Ti-5Al sous air à 550 °C (d'après [136]) 85
Figure I-44 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système Ti-Al-N-O (d'après [136]) 86
Figure I-45 : Coupe transverse au MEB de la couche d'oxyde duplexe formée sur l'alliage TiCr11 après 400 heures à 650 °C (d'après [162]) 88
Figure I-46 : Courbes de variations de masse lors de l'oxydation entre 550 et 850 °C ($\boldsymbol{PO2}$ = 0,13 bar) du titane CP (---) et de a) l'alliage TV2 (—) et de b) de l'alliage TV15 (—) (d'après [16]) 91
Figure I-47 : Variations de masse de l'alliage IMI 834 de microstructures duplexe α+β ST-AC-A (lignes continues) et lamellaire β ST-AC-A (lignes en pointillés) (d'après [138, 193]) 95
Figure I-48 : Influence de l'état de surface sur les courbes de prises de masse pour l'alliage 685 (d'après [159]) 96

Figure II-1 : Gamme thermomécanique appliquée au TA6V 106
Figure II-2 : Gamme thermomécanique appliquée au Ti17 106
Figure II-3 : Gamme thermomécanique appliquée au Ti6242S 107
Figure II-4 : Observations de la microstructure de l'alliage TA6V traité αβ a. en MO et b. en MEB (BSE) 110
Figure II-5 : Observations de la microstructure de l'alliage TA6V traité β a. en MO et b. en MEB (BSE) 110
Figure II-6 : Observations de la microstructure de l'alliage Ti17 a. en MO et b. en MEB (BSE) 110
Figure II-7 : Observations de la microstructure de l'alliage Ti6242S a. en MO et b. en MEB (BSE) .. 110
Figure II-8 : a., b. et c. Traitements thermiques A, B et C ; d., e. et f. Microstructures obtenues après les traitements A, B et C pour l'alliage Ti17 (Micrographies réalisées par Nicolas Maury à l'Institut Jean Lamour) 112
Figure II-9 : Traitements thermiques et microstructures associées pour l'alliage Ti6242S 113
Figure II-10 : Banc d'oxydation isotherme sous atmosphère contrôlée et humide 116
Figure II-11 : a. Saturateur en vapeur d'eau. b. Module de chauffage 116
Figure II-12 : Schéma du module de refroidissement 117
Figure II-13 : Support en alumine et échantillons (vue du dessus) 117
Figure II-14 : Banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlée et humide 120
Figure II-15 : a. Porte-échantillon en alumine et b. Profil de température le long du porte-échantillon (TC : thermocouple) 120
Figure II-16 :Cycle de température pour les essais menés à 400, 430 et 450 °C 121
Figure II-17 : Thermobalance Setaram TAG24S 123
Figure II-18 : Schéma du banc d'oxydation sous atmosphère contrôlée 124
Figure II-19 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique [202] 130
Figure II-20 : Photographie de la sonde atomique utilisée 130

Figure III-1 : Variations de masse des alliages TA6V αβ et Ti17 après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 400 et 450 °C 136
Figure III-2 : Variations de masse des alliages TA6V αβ, Ti17 et Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 650 °C pendant 5000 heures 138
Figure III-3 : Photographies des échantillons (20x20x2 mm^3) de TA6V αβ, Ti17 et Ti6242S après oxydation de 100, 250 et 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 138
Figure III-4 : Analyses DRX du TA6V αβ et du Ti17 oxydés 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 °C et 450 °C 139
Figure III-5 : Analyses par spectroscopie Raman du TA6V αβ et du Ti17 oxydés 5000 heures à 400 et 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 140
Figure III-6 : Analyses DRX des alliages oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau a. TA6V αβ, b. Ti17 et c. Ti6242S 140
Figure III-7 : Analyses par spectroscopie Raman et de fluorescence du TA6V αβ, Ti17 et Ti6242S oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 141
Figure III-8 : Observations au MEB-FEG de la surface des couches d'oxyde du TA6V αβ et du Ti17 formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 143
Figure III-9: Observations au MEB de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour le TA6V αβ, le Ti17 et le Ti6242S 144
Figure III-10 : Observations en coupe au MEB-FEG des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour le TA6V αβ et le Ti17 145
Figure III-11 : Observations en coupe au MEB des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau des alliages a. TA6V αβ, b. Ti17 et c. Ti6242S 146
Figure III-12 : Evolution des épaisseurs de couches d'oxyde d'après les observations au MEB et MEB-FEG pour les trois alliages en fonction du temps à a. 400 et 450 °C et b. 650 °C 147
Figure III-13 : Profils en microdureté après oxydation du TA6V αβ et du Ti17 pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à a. 400 °C et b. 450 °C 149
Figure III-14 : Profils en microdureté après oxydation du TA6V αβ (losanges et lignes de points), du Ti17 (ronds et lignes en pointillés) et du Ti6242S (triangles et lignes continues) pendant 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 150
Figure III-15 : Proportions des phases présentes aux températures de revenu pour les alliages a. TA6V, b. Ti17 et c. Ti6242S 153
Figure III-16 : Proportions des phases présentes pour l'alliage Ti6242S aux températures de mise en solution a. de 994 °C et b. de 1074 °C 154
Figure III-17 : Proportions des phases présentes pour l'alliage TA6V aux températures d'oxydation de 155

Figure III-18 : Proportions des phases présentes pour l'alliage Ti17 aux températures d'oxydation de 156
Figure III-19 : Proportions des phases présentes pour l'alliage Ti6242S à la température d'oxydation de 156
Figure III-20 : Composition chimique des phases pour les alliages TA6V et Ti17 à 400 et 450 °C (Cas n°1) 158
Figure III-21 : Composition chimique des phases à 650 °C pour les alliages a. TA6V, b. Ti17 et c. Ti6242S (Cas n°1) 159
Figure III-22 : Composition chimique de a. la phase α et b. la phase β à 650 °C pour les alliages TA6V, Ti17 et Ti6242S (Cas n°1) 160
Figure III-23 : Variations de masse de l'alliage TA6V de microstructures duplexe dit « αβ » et lamellaire dit « β » après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 400 et 450 °C 163
Figure III-24 : Variations de masse de l'alliage TA6V de microstructures duplexe dit αβ et lamellaire dit β après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 1000 heures à 650 °C 163
Figure III-25 : Analyses DRX du TA6V αβ et du TA6V β oxydés 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 °C et b. 450 °C 164
Figure III-26 : Analyses par spectroscopie Raman du TA6V αβ et du TA6V β oxydé 5000 heures à 400 et 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 165
Figure III-27 : Analyses en DRX des échantillons oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau a. TA6V αβ et b. TA6V β 165
Figure III-28 : Analyses en spectroscopie Raman et de fluorescence du TA6V αβ et TA6V β oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 166
Figure III-29 : Observations de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pendant 5000 heures au MEB-FEG et à 650 °C pendant 1000 heures au MEB 167
Figure III-30 : Observations en coupe des couches d'oxyde formées après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pendant 5000 heures au MEB-FEG et à 650 °C pendant 1000 heures au MEB 168
Figure III-31 : Evolution des épaisseurs de couches d'oxyde pour les deux microstructures du TA6V en fonction du temps à a. 400 et 450 °C et b. 650 °C 169
Figure III-32 : Profils en microdureté du TA6V αβ et TA6V β après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à a. 400 °C et b. 450 °C pendant 5000 heures et c. 650 °C pendant 1000 heures 170
Figure III-33 : Variations de masse des quatre microstructures lamellaires de l'alliage Ti17 après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 450 °C 173
Figure III-34 : Variations de masse des quatre microstructures de l'alliage Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 650 °C 174

Figure III-35 : Représentation logarithmique des variations de masse des quatre microstructures de l'alliage Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 650 °C 175
Figure III-36 : Observations en coupe au MEB des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour les quatre microstructures de Ti6242S 176
Figure III-37 : Profils en microdureté après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau des microstructures duplexe (triangles), équiaxe (carrés), lamellaire grossière (ronds) et lamellaire fine (losanges) après a. 1000 heures et b. 5000 heures à 650 °C 177
Figure III-38 : Observations en coupe au MEB d'une zone proche de l'interface oxyde-alliage et à cœur de l'alliage après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour a. le TA6V β après 1000 heures (Profondeur affectée mesurée en dureté = 120 µm) et b. le Ti6242S après 5000 heures à 650 °C (Profondeur affectée mesurée en dureté = 115 µm) 179

Figure IV-1 : Variations de masse des échantillons de TA6V et de Ti17 oxydés à 400 °C sous flux d'air synthétique et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar 185
Figure IV-2 : Application de la loi parabolique complète au cas du Ti17 oxydé 100 heures à 400 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar 186
Figure IV-3 : Analyses en DRX du TA6V αβ oxydé 100 heures à 650 °C a. sous flux d'air synthétique et b. sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar 187
Figure IV-4 : Analyses par spectroscopie Raman du TA6V αβ oxydé 100 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique (courbe bleue) et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar (courbe orange) 188
Figure IV-5 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 °C pendant 100 heures sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar . 189
Figure IV-6 : Variations de masse des échantillons de Ti6242S oxydés à 650 °C sous flux d'air synthétique et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar (Estimé=estimation du gain de masse sans écaillage, Cf. Annexe 5) (l'effet de la poussée d'Archimède pendant le chauffage a été corrigé sur les courbes d'ATG) 191
Figure IV-7 : Analyses en DRX du Ti6242S oxydé 100 heures à 650 °C a. sous flux d'air synthétique et b. sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar 193
Figure IV-8 : Analyses du Ti6242S oxydé 100 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique (courbe bleue) et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar (courbe orange) en spectroscopies a. Raman et b. de fluorescence 193
Figure IV-9 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 100, 250 et 1000 heures sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar 194
Figure IV-10 : Observations en coupe aux MEB et MEB-FEG (mode BSE) des couches d'oxyde formées sur le Ti6242S après oxydation à 650 °C pendant 100, 250 et 1000 heures sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar 196

Figure IV-11 : Evolution de l'épaisseur des couches d'oxyde mesurées au MEB et MEB-FEG en fonction du temps et de l'atmosphère pour le Ti6242S oxydé à 650 °C 197
Figure IV-12 : Profils de concentration en oxygène obtenus par microsonde après oxydation du Ti6242S à 650 °C sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar 198
Figure IV-13 : Evolution de la profondeur de la zone enrichie en oxygène d'après les profils en microsonde en fonction du temps et de l'atmosphère d'oxydation de l'alliage Ti6242S à 650 °C..... 199
Figure IV-14 : Gains de masse globaux et associés à l'oxyde et à la dissolution de l'oxygène déduits des données microsonde, du gain de masse totale (symboles pleins) et d'après les épaisseurs d'oxyde mesurées au MEB (symboles vides) à 650 °C pour l'alliage Ti6242S 200
Figure IV-15 : Comparaison des épaisseurs mesurées au MEB avec celles évaluées à partir des gains de masse obtenus par différence du gain de masse total et de celui associé à la dissolution (déduit des données microsonde) en fonction de l'atmosphère d'oxydation à 650 °C, pour le Ti6242S 201
Figure IV-16 : Profils en microdureté Vickers après oxydation du Ti6242S à 650 °C sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar 203
Figure IV-17 : Diagramme de stabilité du système Ti-N-O [164] 205
Figure IV-18 : Observations au MET de l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures a. sous flux d'air synthétique et b. sous flux de 20%O_2-80%Ar 206
Figure IV-19 : Observations au MET de l'alliage Ti6242S à cœur après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures a. lame complète et b. zoom sur la zone encadrée en orange 206
Figure IV-20 : Observations au MET de la surface externe de l'oxyde et de l'interface oxyde-alliage pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures a.et c. sous flux d'air synthétique et b. et d. sous flux de 20%O_2-80%Ar 207
Figure IV-21 : a. Observations au MET de l'interface oxyde-alliage et b. profil de composition chimique réalisé en EDX pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique 207
Figure IV-22 : a. Observations au MET de l'interface oxyde-alliage et b. profil de composition chimique réalisé en EDX pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar 208
Figure IV-23 : Spectres des témoins pour le titane, l'azote et le nitrure de titane TiN 209
Figure IV-24 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux des échantillons oxydés à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique et de 20%O_2-80%Ar 209
Figure IV-25 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique 210
Figure IV-26 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 100 heures sous N_2+Ar/H_2 210
Figure IV-27 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 100 heures sous flux de N_2+Ar/H_2 puis ayant été poli et oxydé sous flux d'air synthétique pendant 100 heures à 650 °C 210
Figure IV-28 : Observations au MEB-FEG (mode SE) des pointes fabriquées par FIB et analysées en sonde atomique tomographique 212

Figure IV-29 : Analyses en sonde atomique de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique a. Schéma de la pointe avec la composition moyenne (%at), b. Profils en éléments chimiques dans le sens long de la pointe et c. zoom des profils et cartographies en éléments..... 215
Figure IV-30 : Analyse en sonde atomique d'une zone contenant la phase β de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique a. Schéma de la pointe avec la composition moyenne, b Profils en éléments chimiques dans le sens long de la pointe et cartographies en éléments 217
Figure IV-31 : Analyse en sonde atomique de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar a. Schéma de la pointe avec la composition moyenne, b. Profils en éléments chimiques dans le sens long de la pointe et c. zoom des profils et cartographies en éléments..... 219
Figure IV-33 : Variations de masse suite aux chargements en azote et oxydations à 650 °C de l'alliage Ti6242S (N_2+air = oxydation sous air après une exposition sous N_2 et un léger polissage, idem pour N_2-Ar/H_2) 221
Figure IV-34 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 100 heures et sous flux d'air synthétique précédé ou pas d'un chargement en azote (N_2+air synthétique = oxydation sous flux d'air synthétique d'un échantillon préalablement traité sous N_2 puis légèrement poli, idem pour N_2-Ar/H_2) 222
Figure IV-35 : Profils de microdureté obtenus sur l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C a. après chargement en azote et après oxydation sous20%O_2-80%Ar à 650 °C pendant 100 heures et b. après oxydation sous flux d'air synthétique de 100 heures à 650 °C avec et sans chargement en azote préalable.... 223
Figure IV-36 : Variations de masse des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 oxydés à 400 °C jusqu'à 100 heures sous flux d'air synthétique sec (lignes) et sous flux d'air synthétique humide (symboles) 226
Figure IV-37 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 °C pendant 100 heures sous flux d'air synthétique sec et humide..... 228
Figure IV-38 : Variations de masse de l'alliage Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique + 5 % de vapeur d'eau jusqu'à 1000 heures à 650 °C (l'effet de la poussée d'Archimède pendant la chauffe est corrigé sur les courbes d'ATG) 229
Figure IV-39 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées sur le Ti6242S après oxydation à 650 °C pendant 100, 250 et 1000 heures sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique humide 231
Figure IV-40 : Observations en coupe des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures a. sous flux d'air synthétique sec au MEB-FEG (mode BSE) après découpe au FIB et b. sous flux d'air synthétique humide au MEB (mode BSE)..... 232
Figure IV-41 : Profils en microdureté Vickers après oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique humide 233
Figure IV-42 : Profils de concentration en oxygène obtenus par microsonde après oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique humide 233
Figure IV-43 : Variations de masse en isotherme (lignes continues) et en cyclage thermique (lignes pointillées) sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau des alliages TA6V et Ti17 à..... 236

Figure IV-43 : Schéma de synthèse des phases formées lors de l'oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique 238
Figure IV-44 : Schéma de synthèse des phases formées lors de l'oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar 239

Figure V-1 : Schéma récapitulatif de la démarche adoptée pour établir le modèle 247
Figure V-2 : Variation de masse pour l'alliage Ti6242S équiaxe oxydé sous air ventilé (four Nabertherm Airbus) d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques déterminés entre 500 et 625 °C 248
Figure V-3 : Evolution de la profondeur affectée en microdureté Vickers en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S équiaxe oxydé sous air ventilé d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques déterminés entre 500 et 625 °C 248
Figure V-4 : Evolution des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S équiaxe oxydé à 625 °C sous air ventilé d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques à 625 °C 249
Figure V-5 : Représentation log-log des variations de masse lors de l'oxydation à 650 °C a. sous flux de 20%O_2-80%Ar, sous flux d'air synthétique pendant 1000 heures et sous flux d'air synthétique humide pendant 5000 heures de l'alliage Ti6242S duplex et b. sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures des quatre microstructures du Ti6242S 251
Figure V-6 : Représentation log-log des épaisseurs de couches d'oxyde sur l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures, d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures 252
Figure V-7 : Représentation log-log des profondeurs affectées déterminées par microdureté pour l'alliage Ti6242S lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures, d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures 252
Figure V-8 : Représentation log-log des profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées par microsonde pour l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C de 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar, d'air synthétique et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau 253
Figure V-9 : Représentation parabolique des variations de masse lors de l'oxydation à 650 °C a. sous flux de 20%O_2-80%Ar et d'air synthétique pendant 1000 heures de l'alliage Ti6242S duplex et b. sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures des quatre microstructures du Ti6242S 254
Figure V-10 : Représentation parabolique des épaisseurs de couches d'oxyde sur l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures,d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures 255
Figure V-11 : Représentation parabolique des profondeurs affectées mesurées par microdureté pour l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures, d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures 255

Figure V-12 : Représentation parabolique des profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées par microsonde pour l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C de 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar, d'air synthétique et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau 256
Figure V-13 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux variations de masse pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme) 258
Figure V-14 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux épaisseurs de couches d'oxyde pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme) 258
Figure V-15 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux profondeurs affectées en microdureté pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme) 259
Figure V-16 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées par microsonde pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme) 259
Figure V-17 : Variation de masse pour l'alliage Ti6242S d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques à 625 °C (données étude Airbus-CIRIMAT) et 650 °C 262
Figure V-18 : Evolution des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques à 625 et 650 °C 263
Figure V-19 : Evolution de la profondeur affectée en microdureté Vickers en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques entre 500 et 650 °C 263
Figure V-20 : Représentation log-log des variations de masse des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5% de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C 264
Figure V-21 : Représentation log-log des épaisseurs de couches d'oxydes des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C 265
Figure V-22 : Représentation parabolique des variations de masse des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C 265
Figure V-23 : Représentation parabolique des épaisseurs de couches d'oxydes des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C 266
Figure V-24 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux variations de masse pour l'alliage TA6V 267
Figure V-25 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux variations de masse pour l'alliage Ti17 268
Figure V-26 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux épaisseurs de couches d'oxyde pour l'alliage TA6V 268
Figure V-27 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux épaisseurs de couches d'oxyde pour l'alliage Ti17 269

Figure V-28 : Profil de la concentration en oxygène mesurée par microsonde électronique et profil de microdureté Vickers pour le Ti6242S oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique ($D=1,1.10^{-16}$ m²/s) 271
Figure V-29 : Profil de la concentration en oxygène mesurée par microsonde électronique et profil de de microdureté Vickers pour le Ti6242S oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar ($D=7,7.10^{-17}$ m²/s) 271
Figure V-30 : Corrélation entre les valeurs de dureté (profil 1 : carrés, profil 2 : ronds) et les teneurs en oxygène (bleu clair : fit profil microsonde 1, bleu foncé : fit profil microsonde 2) pour un échantillon oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique 273
Figure V-31 : Corrélation entre les valeurs de dureté (profil 1 : triangles, profil 2 : losanges) et les teneurs en oxygène (orange clair : fit profil microsonde 1, orange foncé : fit profil microsonde 2) pour un échantillon oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux de20%O_2-80%Ar 273
Figure V-32 : Comparaison des profils de concentration en oxygène expérimentaux et obtenus à partir de la relation dureté-teneur en oxygène pour les atmosphères sous flux d'air synthétique et de 20%O_2-80%Ar 274
Figure V-33 : Diagramme d'Arrhenius correspondant aux coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'azote au sein de la phase α, de la phase β, du dioxyde de titane et des alliages TA6V et Ti6242S 275

Figure A-1 : Schéma d'un profil de concentration en oxygène obtenu par microsonde électronique. 283
Figure A-2 : Observations au MEB-FEG de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 286
Figure A-3 : Observations en coupe au MEB-FEG des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau 287

Tableaux

Tableau I-1 : Composition des principaux alliages à base de titane (%mass. sur la ligne blanche et %at. sur la ligne bleue) 33
Tableau I-2 : Structure et paramètres de maille des phases présentes dans les alliages à base de titane 39
Tableau I-3 : Principales propriétés des alliages étudiés [61, 62] 44
Tableau I-4 : Caractéristiques des solutions solides du système Ti-O [77] 50
Tableau I-5 : Caractéristiques des sous-oxydes de titane 50
Tableau I-6 : Caractéristiques de l'oxyde Ti_3O_2 [85] 50
Tableau I-7 : Caractéristiques des monoxydes de titane TiO 51
Tableau I-8 : Caractéristiques des oxydes supérieurs 52
Tableau I-9 : Caractéristiques des phases de Magneli 52
Tableau I-10 : Caractéristiques des variétés polymorphiques du dioxyde de titane TiO_2 53
Tableau I-11 : Comparaison des quantités d'oxygène dissous dans le métal ($O_{S.S.}$) et participant au gain de masse globale (O_{tot}) après 435h à 700 °C sous air et sous oxygène (d'après [136, 137]) 63
Tableau I-12 : Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le titane α (d'après [142]) 66
Tableau I-13 :Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le titane β (d'après [142]) 67
Tableau I-14 :Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le dioxyde de titane TiO_2 (d'après [142]) 67
Tableau I-15 : Paramètres matériaux et environnementaux utilisés pour l'oxydation des alliages à base de titane reportés dans la littérature 75

Tableau II-1 : Température de transus β des différents alliages 107
Tableau II-2 : Composition chimique moyenne obtenue par EDX (% massique et atomique) 108
Tableau II-3 : Teneurs en éléments légers obtenues par IGA et limites de détection (ppm massique et atomique) 108
Tableau II-4 : Proportions de phases α et β pour les alliages du projet 111
Tableau II-5 : Proportions de phases α et β pour les différentes microstructures de Ti6242S 113
Tableau II-6 : Matrice d'essais pour les oxydations isothermes longues durées 118
Tableau II-7 : Matrice des essais de cyclage longues durées 122

Tableau III-1 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour les trois alliages (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\Delta \boldsymbol{mStotal}$ par pesée$\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\Delta \boldsymbol{mSdissolution}$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ divisé par $\Delta \boldsymbol{mStotal}$) 151

Tableau III-2 : Coefficients de partage des éléments chimiques entre les phases α et β aux températures d'oxydation (rapport α/β) calculés par Thermo-Calc avec la base de données Calphad TTTi3 dans le cas 3 161
Tableau III-3 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour les deux microstructures de TA6V (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\Delta \boldsymbol{mStotal}$ par pesée$\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\Delta \boldsymbol{mSdissolution}$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ divisé par $\Delta \boldsymbol{mStotal}$)..... 172
Tableau III-4 : Epaisseurs des couches d'oxyde formées pour les quatre microstructures de Ti6242S après 5000 h d'oxydation à 650 °C, d'après les observations au MEB 176
Tableau III-5 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour les quatre microstructures de Ti6242S oxydés à 650 °C pendant 5000 heures (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\Delta \boldsymbol{mStotal}$ par pesée$\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\Delta \boldsymbol{mSdissolution}$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ divisé par $\Delta \boldsymbol{mStotal}$)..... 178

Tableau IV-1 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour les TA6V et le Ti17 à 400 °C..... 186
Tableau IV-2 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour le Ti6242S à 650 °C sous air synthétique et sous le mélange 20%O_2-80%Ar 191
Tableau IV-3 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour le Ti6242S à 650 °C - Effet d'un chargement en azote avant oxydation..... 221
Tableau IV-4 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour les TA6V et le Ti17 à 400 °C après 100 heures..... 226
Tableau IV-5 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour le Ti6242S à 650 °C sous flux d'air synthétique sec et humide..... 230
Tableau IV-6 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène à partir des données de microsonde électronique pour l'alliage Ti6242S pour les atmosphères air synthétique sec et humide après 1000 heures à 650 C ($\Delta \boldsymbol{mStotal}$ par pesée, $\Delta \boldsymbol{mSdissolution}$ par microsonde, $\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ par différence des deux précédents et proportion oxyde $\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ divisé par $\Delta \boldsymbol{mStotal}$) 234
Tableau IV-7 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde à partir des épaisseurs d'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour l'alliage Ti6242S pour les atmosphères air synthétique sec et humide après 1000 heures à 650 C (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\Delta \boldsymbol{mStotal}$ par pesée$\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\Delta \boldsymbol{mSdissolution}$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\Delta \boldsymbol{mSoxyde}$ divisé par $\Delta \boldsymbol{mStotal}$)..... 234

Tableau V-2 : Cinétiques de variations de masse $\Delta \boldsymbol{mS}$ pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pour les trois atmosphères et les quatre microstructures *(la loi entre parenthèses correspond à une cinétique pour laquelle le caractère parabolique n'est pas démontré)* 256

Tableau V-3 : Cinétiques d'épaisseurs de couches d'oxyde **eox** pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pour les trois atmosphères *(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)* 257
Tableau V-4 : Cinétiques de profondeurs affectées par la microdureté **PHV** pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pour les trois atmosphères sous flux de 20%O_2-80%Ar et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau *(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)* 257
Tableau V-5 : Cinétiques de profondeurs de dissolution d'oxygène mesurée par microsonde **Pmicrosonde** pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar et d'air synthétique *(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)* 257
Tableau V-6 : Lois d'Arrhenius et cinétiques établies pour le Ti6242S pour les variations de masse, les épaisseurs de couches d'oxyde et les profondeurs affectées par microdureté pour des températures comprises entre 500 et 625 °C [160]. Les constantes paraboliques $\boldsymbol{kp}$ pour les variations de masse sont en mg²/cm⁴/h et en µm²/h pour la microdureté. L'épaisseur est exprimée en µm. Le temps $\boldsymbol{t}$ et la température $\boldsymbol{T}$ sont respectivement en heure et en K. 260
Tableau V-7 : Composition chimique moyenne du Ti6242S de cette étude et de l'étude précédente entre Airbus et le CIRIMAT (% massique et atomique) 262
Tableau V-8 : Cinétiques paraboliques des variations de masse $\Delta\boldsymbol{mS}$ pour les alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 oxydés à 400 et 450 °C sous air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau (100-5000 heures) 266
Tableau V-9 : Cinétiques d'épaisseurs de couches d'oxyde **eox** pour les alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 oxydés à 400 et 450 °C sous air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau (1000-5000 heures) *(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)* 266

Introduction générale

Soumis à des exigences économiques et écologiques de plus en plus sévères, le secteur aéronautique a besoin de moteurs toujours plus performants, notamment via des taux de dilution[1] plus importants. Cela nécessite une augmentation du diamètre extérieur de la nacelle et ainsi une diminution de l'espace entre le moteur et l'aile. La conception des mâts moteurs doit alors être modifiée pour les rendre plus compacts. Cela entraine une augmentation des températures en service vues par les pièces du mât moteur et cela génère des problèmes de tenue à l'oxydation, au vieillissement et aux sollicitations mécaniques. De plus, afin de satisfaire les objectifs d'allégement des structures aéronautiques, Airbus Operations SAS s'intéresse au remplacement de nombreuses pièces actuellement en alliages à base de nickel par des pièces en alliages à base de titane. En effet, les alliages à base de titane, de par leurs bonnes propriétés mécaniques et leur faible densité, sont des candidats très intéressants et sont d'ailleurs très utilisés au niveau du mât moteur (Figure 1). Leurs applications se sont considérablement étendues pour le dernier programme Airbus A350 (14% du poids de l'avion contre 8% pour l'A380), des trains d'atterrissage aux ailes ou encore au fuselage, en raison de leur bonne compatibilité avec les composites polymères renforcés en fibres de carbone qui représentent 54% du poids de l'avion. Des problématiques similaires quant à la diminution de masse et l'augmentation des températures de fonctionnement sont retrouvées pour les matériaux qui constituent les systèmes d'air fabriqués par Liebherr Toulouse Aerospace (LTS) (Figure 2). Pour cette application, l'utilisation des alliages à base de titane constitue une voie d'amélioration intéressante compte tenu de leur haute résistance spécifique en température en comparaison aux alliages à base d'aluminium.

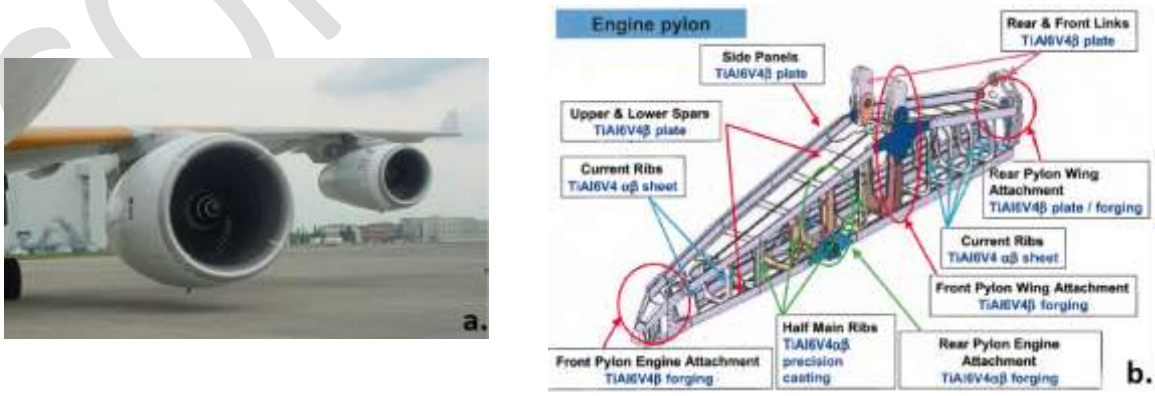


Figure 1 : a. Photographie de l'ensemble moteur-mât moteur-aile et b. Vue éclatée d'un mât moteur et des pièces faites en alliages à base de titane pour l'A380

[1] Taux de dilution : rapport entre la masse d'air du flux froid et celle du flux chaud

CONFIDENTIEL

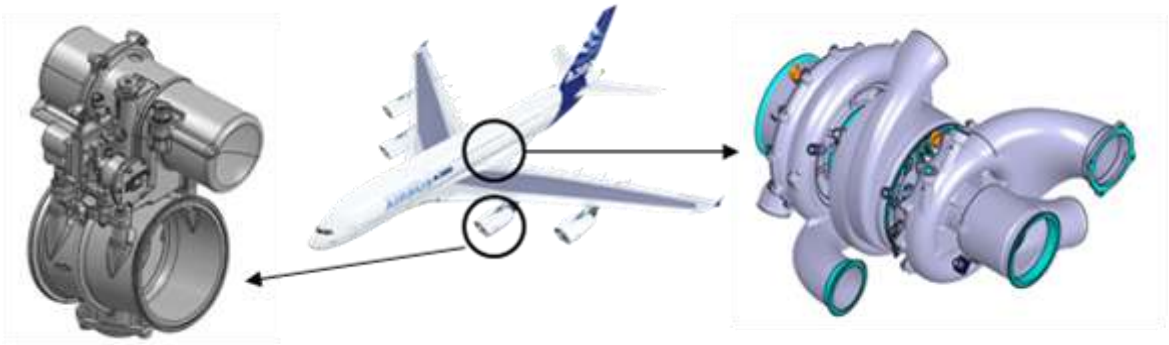


Figure 2 : Système de prélèvement d'air (gauche) et turbomachine (droite) [1]

Afin de répondre à ces demandes industrielles, un projet collaboratif soutenu par l'Agence National de la Recherche (ANR) a vu le jour pour étudier la DUrabilité des Structures aéronautiques en alliages de TItane (DUSTI) en conditions de fonctionnement. En raison de leurs applications dans ce secteur, les alliages à base de titane TA6V, Ti17 et Ti6242S, élaborés par Aubert et Duval, ont été sélectionnés pour ce projet dont les objectifs sont de caractériser et de comprendre les phénomènes métallurgiques ayant lieu au sein des alliages étudiés en lien avec les sollicitations environnementales et mécaniques de service et ainsi déterminer les microstructures optimales pour les applications souhaitées. Entre autres, l'étude porte sur les phénomènes d'oxydation, les mécanismes de vieillissement et les évolutions microstructurales ainsi que sur les propriétés mécaniques, notamment la fatigue. Les couplages qui découlent de ces trois aspects ont également été étudiés. Les acteurs industriels Airbus Operations SAS (Toulouse, France), Airbus Group Innovation (Toulouse, France), Liebherr Toulouse Aerospace (Toulouse, France) et Aubert & Duval (Pamiers, France) se sont donc associés au travers de trois thèses et d'un post-doctorat aux laboratoires de recherche de l'Institut P' (Poitiers, France) pour les aspects mécaniques afin de déterminer les mécanismes d'endommagement, à l'Institut Jean Lamour (Nancy, France) pour l'étude du vieillissement et de l'évolution microstructurale des alliages à base de titane et au CIRIMAT (Site ENSIACET, Toulouse, France) pour le comportement en oxydation et pour les propriétés mécaniques affectées par la dissolution d'oxygène.

Cette thèse, issue de la collaboration entre le CIRIMAT et Airbus Operations SAS, se concentre sur le comportement en oxydation et les phénomènes de dissolution de l'oxygène au sein des alliages à base de titane qui en découlent. En effet, lors de l'exposition en température du titane pur et de ses alliages, il y a formation d'une couche d'oxyde en surface et également une dissolution importante d'oxygène au sein du matériau, qui peut atteindre 33 % at. dans la phase α du titane pur [2]. Cette dissolution entraine la modification de certaines propriétés mécaniques sous la surface : une augmentation significative de la dureté du matériau, une diminution de l'allongement à rupture, une augmentation de la limite élastique et du module d'Young. La perte de ductilité est un problème important. Elle a par exemple été observée après une oxydation du Ti6242S entre 500 et 650 °C pour des durées de quelques centaines d'heures à quelques milliers d'heures [3, 4]. Cette thèse étudie donc en particulier le phénomène de dissolution d'oxygène afin de le prédire grâce à la modélisation des cinétiques d'oxydation qui permettront à terme d'anticiper les abattements sur les propriétés

CONFIDENTIEL

mécaniques. Dans ce but et afin d'être le plus représentatif possible des conditions en service, des essais ont été réalisés à différentes températures en isotherme et en cyclage thermique. Différentes atmosphères ont également été choisies pour mettre en évidence l'effet des espèces présentes dans l'atmosphère telles que l'azote et la vapeur d'eau. Enfin, l'influence de la composition chimique et de la microstructure des alliages a également été étudiée pour répondre aux objectifs globaux.

Une revue bibliographique décrit la métallurgie du titane et de ses alliages ainsi que leur comportement en oxydation en prenant en compte l'effet de certains paramètres liés au fonctionnement en service et également au matériau. L'ensemble des modèles déjà existants permettant de prédire ces phénomènes d'oxydation est également présenté. Une description des matériaux étudiés ainsi que des moyens expérimentaux et des techniques de caractérisation utilisés dans cette thèse sont décrits dans une deuxième partie. L'étude de l'influence de paramètres intrinsèques au matériau sur le comportement en oxydation longue durée des trois alliages à base de titane commence par la détermination des cinétiques d'oxydation à 400, 450 et 650 °C. Par comparaison de ces cinétiques mais également des couches d'oxydes formées et des zones de dissolution de l'oxygène, l'effet potentiel de la composition chimique et de la microstructure est discuté. Les résultats concernant l'étude de l'influence de l'environnement, en particulier celui de l'azote et de la vapeur d'eau, sur le comportement en oxydation des alliages à base de titane TA6V, Ti17 et Ti6242S sont décrits dans une quatrième partie. A partir de l'ensemble des résultats obtenus précédemment, des modèles analytiques sont établis afin de prédire les cinétiques d'oxydation globales mais également celles en lien avec la croissance de la couche d'oxyde et l'évolution de la profondeur affectée par la dissolution de l'oxygène pour des conditions de temps-températures-atmosphères non étudiées. Une conclusion générale de cette étude ainsi que des perspectives sont finalement présentées.

CONFIDENTIEL

Chapitre I : Bibliographie

Table des matières

I. LA METALLURGIE DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 25

I.1. CRISTALLOGRAPHIE 25
I.2. ALLIAGES A BASE DE TITANE 27
I.3. PHASES ET MICROSTRUCTURES 34
I.4. ALLIAGES ETUDIES 42

II. VIEILLISSEMENT DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 44

III. INFLUENCE DES PHENOMENES D'OXYDATION SUR LES PROPRIETES MECANIQUES 45

IV. COMPORTEMENT EN OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 49

IV.1. SYSTEME TI-O 49
IV.2. FORMATION ET CROISSANCE DES COUCHES D'OXYDE SUR LES ALLIAGES A BASE DE TITANE 54
IV.3. DISSOLUTION ET DIFFUSION DE L'OXYGENE DANS LES ALLIAGES A BASE DE TITANE 61
IV.4. MECANISMES GLOBAUX 69

V. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION 76

V.1. TEMPERATURE/TEMPS 76
V.2. ENVIRONNEMENT : AZOTE ET VAPEUR D'EAU 76
V.3. CYCLAGE THERMIQUE 82

VI. INFLUENCE DU MATERIAU SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION 84

VI.1. COMPOSITION 84
VI.2. MICROSTRUCTURE 94
VI.3. ETAT DE SURFACE 95

VII. MODELISATION DE LA THERMODYNAMIQUE ET DES CINETIQUES D'OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 96

VII.1. MODELISATION DES PHENOMENES D'OXYDATION 97
VII.2. MODELISATION DES PHENOMENES D'OXYDATION ET IMPACT SUR LES PROPRIETES MECANIQUES . 98

SYNTHESE 100

I. La métallurgie des alliages à base de titane

Le titane est le quatrième élément métallique le plus abondant dans la croûte terrestre après l'aluminium, le fer et le magnésium. Il est présent sous la forme de minerais dont les principaux sont le rutile (TiO_2) et l'ilménite ($TiFeO_3$). Le rutile constitue la forme naturelle du dioxyde de titane composée majoritairement de TiO_2 et d'impuretés métalliques telles que le fer ou le manganèse et est présent en Australie et au Brésil par exemple. L'ilménite est un mélange d'oxydes de fer et de titanate, composés d'oxydes de titane, contenant au maximum 30 % de titane. Il est donc bien moins pur mais beaucoup plus répandu que le rutile. Il se trouve notamment aux Etats-Unis, au Canada et en Chine [5, 6].

Le titane fut découvert en 1791 par le révérend William Gregor qui trouva un élément inconnu possédant des propriétés magnétiques dans les sables noirs de la Côte de Cornouailles en Angleterre. Cependant, ce n'est qu'en 1975 que le chimiste allemand Martin Heinrich Klaproth analysa la forme rutile et identifia un oxyde d'un élément inconnu déjà observé par Gregor. Klaproth le nomma « titane » en référence aux « Titans » de la mythologie grecque. Malgré les tentatives répétées pour isoler l'élément métallique de l'oxyde, c'est seulement vers la fin de la première moitié du 20e siècle qu'un procédé industriel fut mis au point par Wilhelm Justin Kroll en utilisant du tétrachlorure de titane ($TiCl_4$) et du magnésium. Actuellement, ce procédé demeure presque inchangé et porte le nom de « Procédé de Kroll » [7].

I.1. Cristallographie

Le titane pur présente une transformation allotropique à 882 °C. Cette température est appelée température de transus β (T_β). En-dessous de cette température, le titane est sous la forme α de structure hexagonale pseudo-compacte (a = 0,295 nm et c = 0,468 nm à température ambiante) (Figure I-1.a). Le rapport c/a vaut 1,587 et est inférieur à la valeur théorique d'une structure hexagonale compacte, égale à 1,633. Au-dessus de 882 °C et jusqu'à la température de fusion (1670 °C), le titane est sous la forme β de structure cubique centrée (a = 0,332 nm à 900 °C) (Figure I-1.b). Les trois types de plans les plus denses de la phase α sont le plan basal (0002), les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$ et les plans pyramidaux $\{10\bar{1}1\}$. Les axes a_1, a_2 et a_3 sur la Figure I-1.a correspondent aux directions denses d'indices $\langle 11\bar{2}0\rangle$. Pour la structure cubique centrée, les plans les plus denses sont les plans d'indices {110} et les directions denses sont ⟨111⟩ (Figure I-1.b) [7].

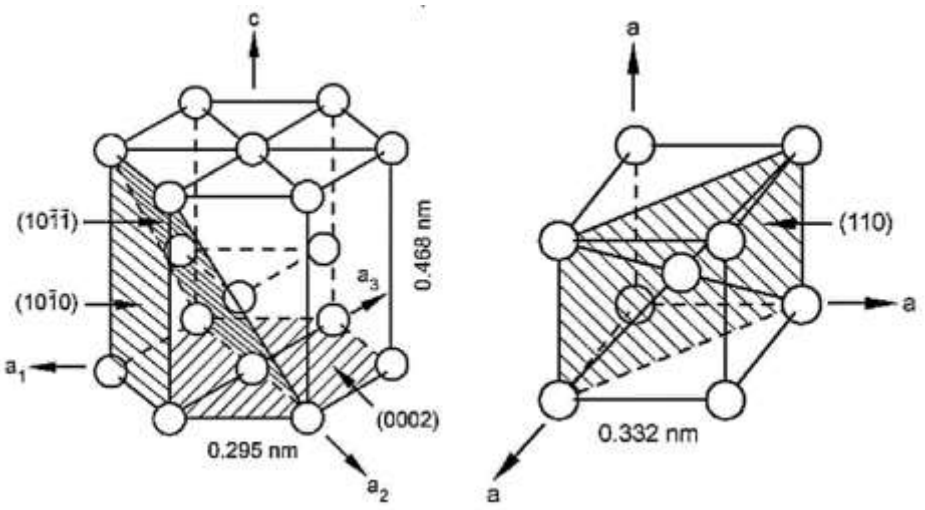


Figure I-1 : Structures cristallines du titane : a. Hexagonale pseudo-compacte α et b. Cubique centrée β (d'après [7])

La transformation allotropique (Figure I-2) du titane présente les caractéristiques d'une transformation martensitique selon le mécanisme proposé par Burgers pour le zirconium [8]. La relation d'orientation cristallographique entre ces deux phases est nommée Relation de Burgers et donne les correspondances de plans et de directions suivantes : $(110)_\beta$ // $(0001)_\alpha$ et $[111]_\beta$ // $[11\text{-}20]_\alpha$. La transition de la forme cubique centrée β à la forme hexagonale pseudo-compacte α peut se faire par un faible déplacement (inférieur à une distance interatomique) de quelques atomes et par un léger réarrangement de ceux-ci, sans aucune diffusion. Un mécanisme de cisaillement avec germination athermique intervient toujours lors de cette transformation. D'après la Relation de Burgers, une rotation de 5,26° dans le plan (110) de la phase β est nécessaire pour obtenir le réseau hexagonal de la phase α [9]. Deux sens de rotation sont possibles. Il en découle deux orientations différentes de la phase α, appelées variants. Compte tenu de l'existence de six plans {110} dans la structure cubique centrée, il existe douze variants hexagonaux d'orientations distinctes de celles de la phase mère. Inversement, la phase α peut générer six variants de la phase β.

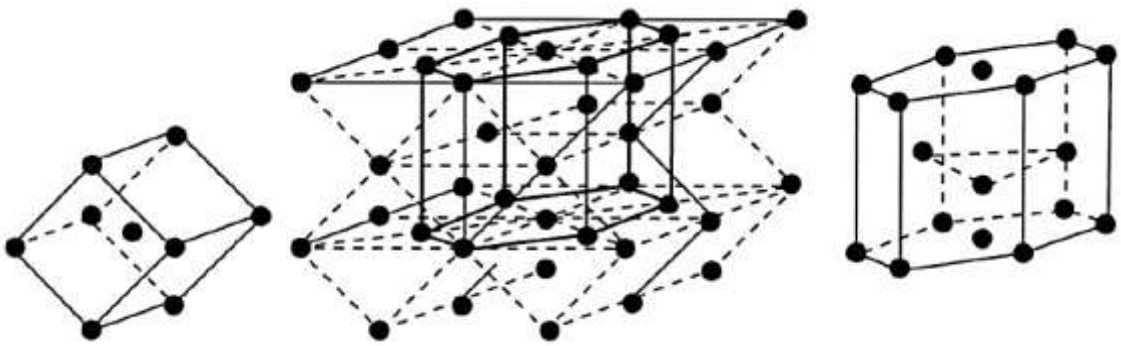


Figure I-2 : Transformation allotropique β (cc) → α (hc) (d'après [10])

I.2. Alliages à base de titane

I.2.a. Eléments d'alliages

La température de transformation allotropique T_β dépend de la composition de l'alliage de titane. L'ajout d'éléments d'alliage entraîne la formation d'un domaine biphasé α+β (Figure I-3). Les éléments α-gènes augmentent la température de transus β alors que les éléments β-gènes l'abaissent. Il existe également des éléments dits « neutres » dont la concentration a peu d'influence sur la température de transus β.

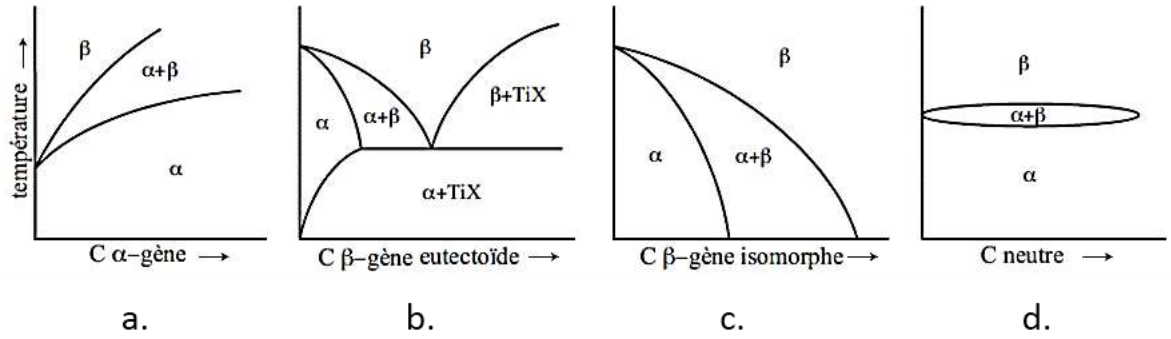


Figure I-3 : Influence de la concentration en éléments d'alliages sur les diagrammes de phase (d'après [11])

Les éléments α-gènes

Parmi les éléments α-gènes, deux catégories sont distinguées suivant qu'ils se placent en insertion ou en substitution dans la maille. L'aluminium (Al) est l'élément d'alliage le plus utilisé car il est l'unique métal qui permet d'augmenter la température de transus β et qui possède une grande solubilité à la fois dans la phase α et dans la phase β [7]. Il est également ajouté en raison de sa faible densité. Il forme avec le titane une solution solide de substitution et augmente le rapport c/a de la maille hexagonale pseudo-compacte α, ce qui limite sa déformation. Cela permet d'améliorer la résistance mécanique mais diminue la ductilité [12]. Sa teneur est souvent limitée à 6-7 % en masse (11 %at) pour éviter la précipitation de l'intermétallique Ti_3Al (Figure I-4) appelé également α_2 et considéré comme une phase fragilisante [13]. Les principaux éléments interstitiels sont l'oxygène (O), le carbone (C) et l'azote (N). Ils sont souvent considérés comme des impuretés inévitablement présentes dans les alliages commerciaux. L'oxygène peut cependant être ajouté volontairement pour augmenter la résistance mécanique [7] en prenant en compte le fait qu'il diminue de manière non négligeable la ductilité des alliages à base de titane [14]. Son influence sur le comportement mécanique des alliages à base de titane sera décrit dans la partie III de ce chapitre. La solubilité de l'oxygène est de 15 % en masse (33 %at) environ dans la phase α et elle est approximativement de 3 % en masse (8 %at.) dans la phase β [2]. L'azote et le carbone présents en forte concentration peuvent précipiter sous forme de

carbures ou de nitrures fragilisants [9]. D'autres éléments comme le bore (B), le germanium (Ge), le gallium (Ga) et quelques terres rares peuvent également être considérés comme α-gènes mais ils sont peu utilisés car ils sont peu solubles dans les phases du titane [7].

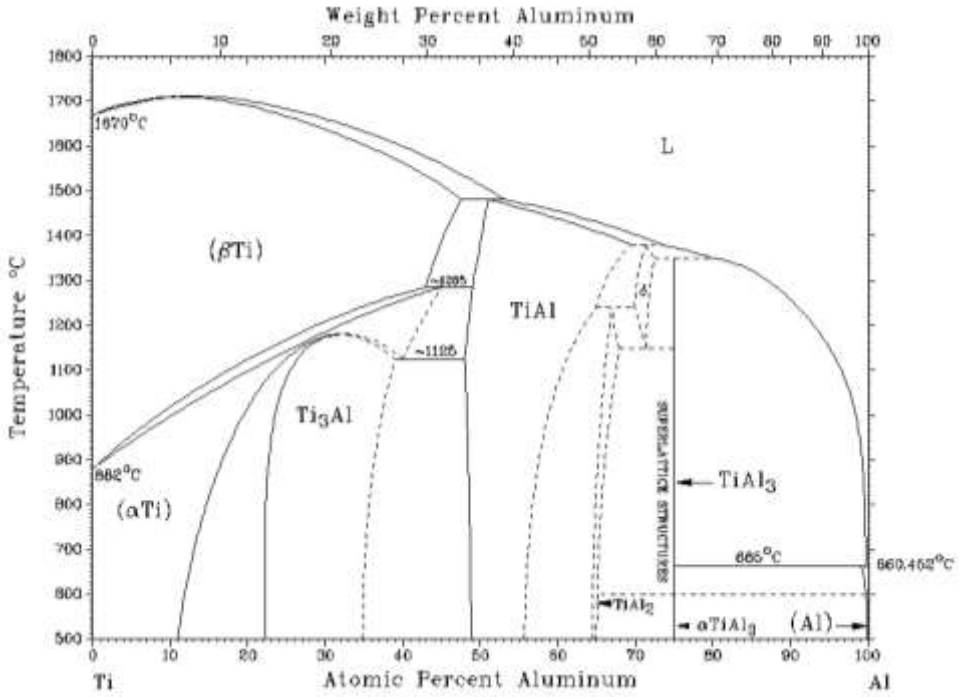


Figure I-4 : Diagramme de phases Ti-Al (d'après [15])

Les éléments β-gènes

Les éléments β-gènes peuvent être classés en deux catégories distinctes : les isomorphes et les eutectoïdes (Figure I-3b. et c.). Les éléments isomorphes sont miscibles en toute proportion dans la phase β et permettent de la stabiliser à la température ambiante s'ils sont présents en quantité suffisante [7, 10]. Les plus couramment utilisés sont le molybdène (Mo), le vanadium (V) et le niobium (Nb). Le molybdène permet d'améliorer un certain nombre de propriétés telles que la résistance mécanique, la ductilité, le fluage à moyenne température. Son effet sur la tenue à l'oxydation est encore incertain, il sera discuté dans la partie VI.1 de ce chapitre. Le vanadium, quant à lui, abaisse la tenue en oxydation [16]. Sa teneur est limitée à 20 % en masse (11 %at.) dans les alliages pour que la phase β ne soit pas complétement stabilisée (Figure I-6). De plus, il réduit le rapport c/a lorsqu'il est en solution dans la phase α et a donc tendance à fragiliser des alliages riches en aluminium [9]. Le tantale (Ta) et le rhénium (Re) sont également des éléments isomorphes mais en raison de leur forte densité ils sont peu voire pas du tout utilisés [7]. Tous ces éléments se placent en solution solide de substitution [11].

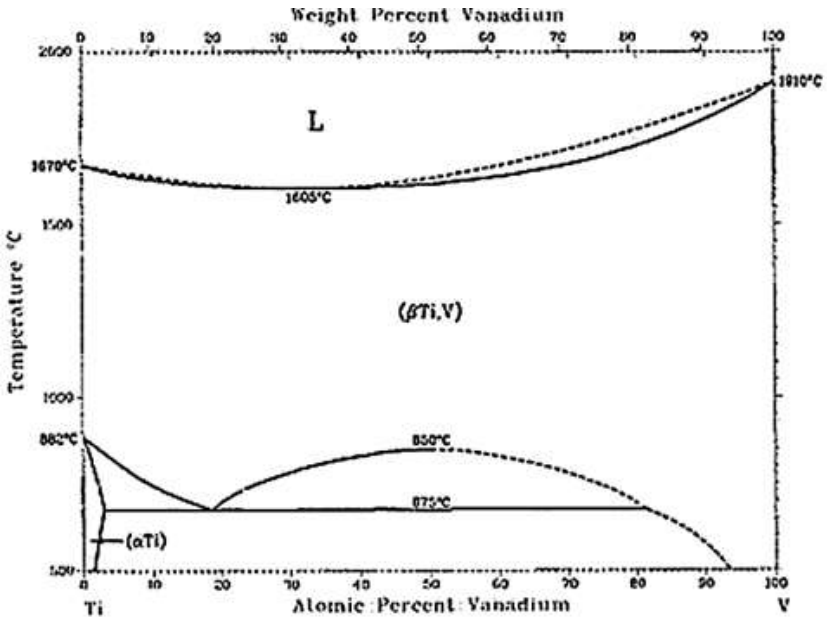


Figure I-5 : Diagramme de phases Ti-V (d'après [17, 18])

Les éléments eutectoïdes ont, quant à eux, une solubilité limitée dans la phase β et peuvent former des précipités de type intermétallique [11]. Les plus couramment utilisés dans les alliages à base de titane sont le fer (Fe), le chrome (Cr) et le silicium (Si). Le fer abaisse fortement la température de transus β, permettant ainsi de travailler à des températures plus basses. Son principal intérêt est qu'il améliore le compromis entre la résistance mécanique, la ductilité et le fluage à moyenne température [9]. Le chrome est un élément avec un fort pouvoir β-gène qui augmente la résistance. Sa teneur ne doit pas excéder 4-5 % en masse (3-4 %at) afin d'éviter la formation de précipités intermétalliques $TiCr_2$ (Figure I-6), responsables d'une baisse importante de la ductilité [7]. Le silicium augmente la tenue en oxydation pour de faibles ajouts [19],[20] et au fluage par précipitation de siliciures. Sa teneur est souvent limitée à 1 % en masse (1-2 %at) pour éviter une trop forte diminution de la ductilité [9, 14]. Il existe d'autres éléments eutectoïdes qui sont utilisés pour des applications marginales tels que le manganèse (Mn), le tungstène (W), le nickel (Ni), le cuivre (Cu), le palladium (Pd) et le bismuth (Bi). Le cobalt (Co), l'or (Au), l'argent (Ag), le platine (Pt), le béryllium (Be), le plomb (Pb) et l'uranium (U) font également partie de cette catégorie mais ne sont pas utilisés dans les alliages à base de titane. Un dernier élément est qualifié d'élément eutectoïde, il s'agit de l'hydrogène. Contrairement aux autres précédemment cités qui s'insèrent dans le réseau du titane par substitution, l'hydrogène est un interstitiel. Sa présence influence fortement les propriétés mécaniques principalement par la précipitation d'hydrures qui augmentent la limite d'élasticité et diminuent la ductilité [7, 21].

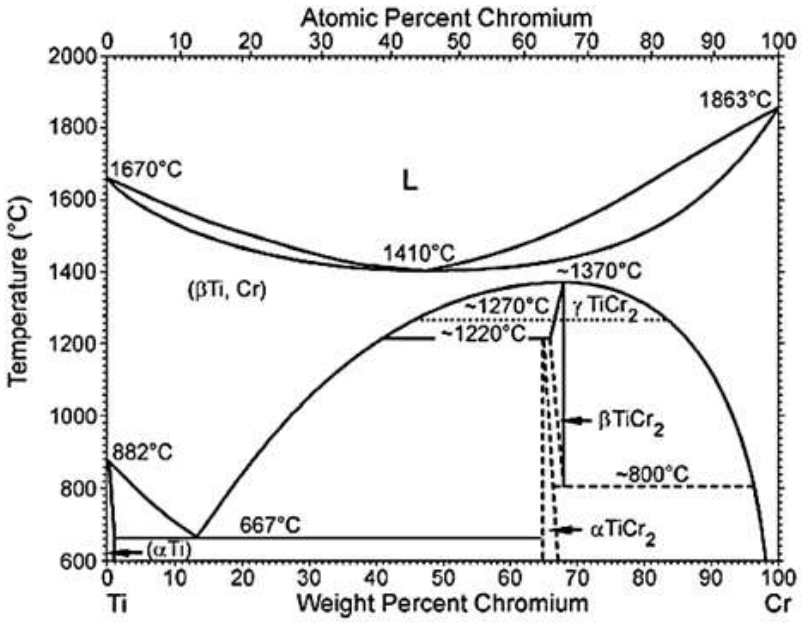


Figure I-6 : Diagramme de phases Ti-Cr (d'après [17, 18])

Les éléments neutres

Parmi les éléments neutres, les principaux sont le zirconium (Zr), l'étain (Sn) et le hafnium (Hf). Le zirconium (Figure I-7) et le hafnium sont isomorphes, c'est-à-dire qu'ils sont complétement solubles dans les phases α et β et les durcissent. A l'inverse, l'étain est un élément eutectoïde qui a une solubilité limitée et qui durcit seulement la phase α. L'étain et le zirconium sont souvent considérés comme des éléments α-gènes car le zirconium a des propriétés chimiques proches du titane α et l'étain peut remplacer l'aluminium dans la phase Ti_3Al. De plus, l'étain agit comme un élément α-gène en présence d'aluminium [7].

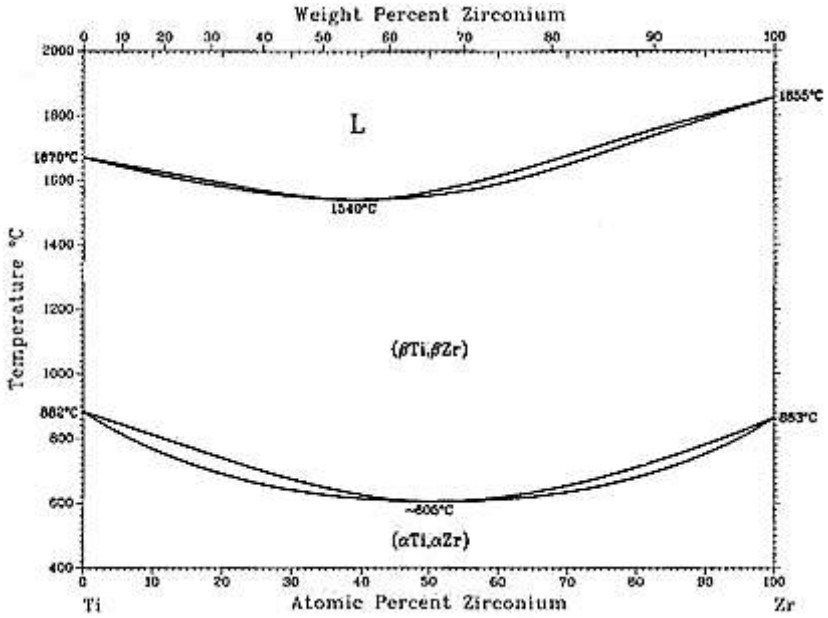


Figure I-7 : Diagramme de phase Ti-Zr (d'après [22])

I.2.b. Classification des alliages à base de titane

Les alliages à base de titane sont classés en cinq catégories suivant les quantités de phases α et β présentes à la température ambiante : α, quasi-α, α-β, quasi-β et β. Cette classification est basée sur les proportions d'éléments α-gènes et β-gènes déterminées via le calcul des concentrations équivalentes en aluminium $[Al]_{éq}$ et en molybdène $[Mo]_{éq}$ respectivement. L'effet des éléments α-gènes et notamment la comparaison de leur pouvoir durcissant en solution a été traduit par Rosenberg [23] grâce à l'Equation I-1. En ce qui concerne les éléments β-gènes, un équivalent en molybdène a été établi [24] à partir de valeurs des systèmes binaires et des concentrations minimales pour conserver la phase β à température ambiante (Equation I-2).

$$[Al]_{éq}\ (\%\ massique) = [Al] + \frac{[Zr]}{6} + \frac{[Sn]}{3} + 10[O] \qquad \textbf{Equation I-1}$$

$$[Mo]_{éq}(\%massique) = [Mo] + \frac{[Ta]}{5} + \frac{[Nb]}{3{,}6} + \frac{[W]}{2{,}5} + \frac{[V]}{1{,}5} + 1{,}25[Cr] + 1{,}25[Ni] \ldots \qquad \textbf{Equation I-2}$$

$$\ldots + 1{,}7[Mn] + 1{,}7[Co] + 2{,}5[Fe]$$

A partir des concentrations $[Al]_{éq}$ et $[Mo]_{éq}$, des valeurs bornes ont été définies pour permettre la classification des alliages [9]. Elle est basée sur le rapport $\frac{[Mo_{éq}]}{[Al_{éq}]}$ (Figure I-8).

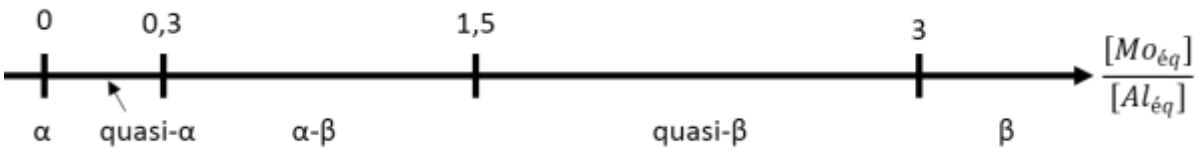


Figure I-8 : Classes d'alliages à base de titane en fonction du rapport $[Mo]_{éq}/[Al]_{éq}$

Les alliages α et quasi-α

Les alliages dits α regroupent les alliages à base de titane dits commercialement purs (CP) qui diffèrent seulement par leurs teneurs en fer et en oxygène ainsi que les alliages stabilisés par les éléments α-gènes. Ces alliages ne contiennent que très peu voire pas de phase β (2-5 %vol). Ils sont caractérisés par une faible réponse aux traitements thermiques [7]. Ils présentent également une bonne soudabilité et une bonne résistance au fluage jusqu'à 650 °C [10].

Les alliages quasi-α tels que le Ti6242S contiennent une faible fraction de phase β à l'équilibre (moins de 10 %). Ils sont principalement utilisés pour des applications à hautes températures car ils présentent d'excellentes propriétés en fluage et une haute résistance mécanique [7].

Les alliages α+β

Les alliages α+β sont les alliages les plus couramment utilisés, le plus populaire étant le TA6V. Ils sont constitués de phase α et de phase β dont les proportions sont fonction de la composition chimique de l'alliage. Ils peuvent être composés de martensite si le matériau est trempé à partir d'une température supérieure à celle du transus β. Compte tenu du domaine de stabilité étendu de ces alliages, il est possible d'obtenir une grande diversité de microstructures et par conséquent de propriétés. Ils possèdent un bon compromis entre les différentes propriétés mécaniques telles que la ductilité ou la résistance mécanique [11, 25].

Les alliages β et quasi-β

Les alliages quasi-β sont situés à la frontière des domaines α+β/β [26] et peuvent être parfois classés avec la catégorie des alliages α+β, comme c'est le cas pour l'alliage Ti17, en raison de leur teneur en phase α relativement élevée [7]. Ils présentent notamment une grande résistance mécanique à l'ambiante ainsi qu'une excellente forgeabilité [27].

La caractéristique principale des alliages β est qu'ils ne se transforment pas en martensite lors d'un refroidissement rapide depuis le domaine β [7]. Ils sont de plus en plus utilisés pour leur haute limite d'élasticité, leur faible module d'élasticité [26] et leur formabilité supérieure à celle des autres classes d'alliages [7, 11]. Un exemple de cette catégorie d'alliage est le Béta C.

La composition des principaux alliages à base de titane est listée dans le Tableau I-1 [27].

Tableau I-1 : Composition des principaux alliages à base de titane (%mass. sur la ligne blanche et %at. sur la ligne bleue)

Nom	Al	O	V	Mo	Nb	Fe	Cr	Si	Zr	Sn	T_β (°C)	$[Al]_{éq}$*	$[Mo]_{éq}$*	$[Mo]_{éq}/[Al]_{éq}$
α														
Grade 1		0,18				0,2					890	-	-	-
		0,54				0,17						-	-	-
Grade 2		0,25				0,3					915	-	-	-
		0,74				0,26						-	-	-
Grade 3		0,35				0,3					920	-	-	-
		1,04				0,26						-	-	-
Grade 4		0,40				0,5					950	-	-	-
		1,19				0,43						-	-	-
Ti-5-2,5	5									2,5	1040	5,83	0	-
	8,67									0,99		-	-	-
Quasi-α														
IMI 685	6			0,5				0,25	5		1025	6,83	0,50	0,07
	10,4			0,24				0,42	2,57			-	-	-
IMI 834	5,8			0,5	0,7		0,06	0,35	3,5	4	1045	7,7	0,77	0,1
	10,3			0,25	0,36		0,06	0,60	1,84	1,61		-	-	-
IMI 829	5,5			0,3	1			0,3	3	3,5	1015	7,17	0,58	0,08
	9,73			0,15	0,51			0,51	1,57	1,41		-	-	-
Ti6242S	6			2				0,1	4	2	995	7,33	2,00	0,27
	10,6			0,99				0,17	2,09	0,80		-	-	-
α-β														
TA6V	6		4								995	6,00	2,67	0,44
	10,2		3,6									-	-	-
IMI 550	4			4				0,5		2	955-975**	4,67	4,00	0,86
	7,1			2,0				0,9		0,8		-	-	-
Ti6246	6			6					4	2	940	7,33	6,00	0,82
	10,8			3,0					2,1	0,8		-	-	-
Quasi-β														
Ti17	5			4			4		2	2	890-910**	6,00	9,00	1,50
	8,9			2,0			3,7		1,1	0,8		-	-	-
β														
Ti-15-3-3-3	3		15				3			3	760	4,00	13,75	3,44
	5,4		14,2				2,8			1,2		-	-	-
Beta III				11,5					6	4,5	750	2,50	11,50	4,60
				6,5					3,6	2,0		-	-	-
Beta C	3		8	4			6		4		720-730**	3,67	16,83	4,59
	5,5		7,7	2,0			5,7		2,2			-	-	-

* Valeurs calculées grâce aux équations 1 et 2
** Données différentes suivant les auteurs

I.3. Phases et microstructures

I.3.a. Les phases

Dans les alliages à base de titane les deux phases principales sont les phases α et β. Elles se déclinent sous différents noms afin de rendre compte de la composition chimique, de la morphologie, de la stabilité et de leur histoire thermomécanique [9, 10, 28].

La **phase β primaire, β_p,** correspond à la phase β stable à haute température ($T>T_\beta$). Elle génère une microstructure équiaxe dont la taille des grains dépend de la température : plus la température est élevée plus les grains sont gros. Lorsque la température est inférieure au transus β, cette phase n'est plus stable mais la structure équiaxe de ces grains conditionne la formation des autres phases en respectant les relations de Burgers. Cette architecture est qualifiée **d'ex grains β** (Figure I-9.a).

Rencontrée hors équilibre, la phase β est susceptible de se transformer ou d'être modifiée par traitement thermique à une température inférieure à la T_β. On la note **β_m** pour remarquer sa **nature métastable**. Elle peut être retenue à l'ambiante, avec sa composition chimique locale restée proche de celle des hautes températures, suite à des refroidissements modérés ou lents.

Lorsque la **phase β est stable à l'ambiante, on la note β_s**. Elle est stabilisée grâce à une forte concentration en éléments β-gènes, par exemple une concentration minimale de 15 % en masse en vanadium [29]. Elle se forme suite à des refroidissements lents et ne peut être modifiée par traitements thermiques à une température inférieure au transus β.

Si la phase β se transforme lors de refroidissements lents à partir du domaine α+β, cela donne lieu à une structure biphasée contenant des lattes de phase α dans une matrice de phase β. Cette microstructure est parfois appelée **β transformée « β_t »** par abus de langage (Figure I-9.b).

La phase **β résiduelle** correspond à la phase β intergranulaire quand la phase α est très connectée [28].

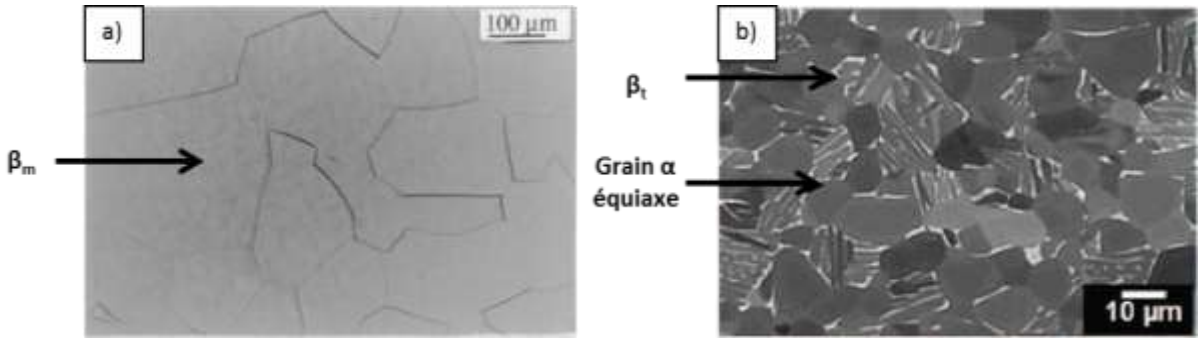


Figure I-9 : Images : a. en microscopie optique (M.O.) de la phase β_m (d'après [30]) et b. en microscopie électronique à balayage (MEB) de la phase β_t (d'après [31])

La **phase α primaire, α_p,** est formée à haute température lors de traitements de mise en solution dans le domaine α+β. Elle peut exister sous forme équiaxe ou aciculaire.

Pour des températures proches du transus β, elle peut germer aux joints des grains β lors de refroidissements modérés ou lents. Cette morphologie est appelée **phase α aux joints de grain, α_{GB}** (Grain Boundary) (Figure I-10). Les joints de grain constituent des sites de germination préférentiels compte tenu de la faible force motrice de germination à ces températures [9, 11]. Elle croit par diffusion en rejetant les éléments β-gènes dans la matrice et forme un liseré plus ou moins continu le long du joint de grain [31]. Son épaisseur et sa continuité dépendent de la vitesse de refroidissement et de la composition de l'alliage [32].

A partir de cette précipitation, la phase α primaire dite de **Widmanstätten aux joints de grain α_{WGB}** (Widmanstätten Grain Boundary) (Figure I-10.b) germe et croit sous forme de lattes vers le centre du grain β en respectant des relations d'orientations privilégiées avec la phase β. Les groupements de lamelles de phase α_{WGB} sensiblement parallèles et ayant la même orientation de Burgers [33] sont appelés colonies. Cette précipitation s'accompagne du rejet des éléments β-gènes qui vont pouvoir stabiliser à température ambiante la phase β mère entre les lattes [9].

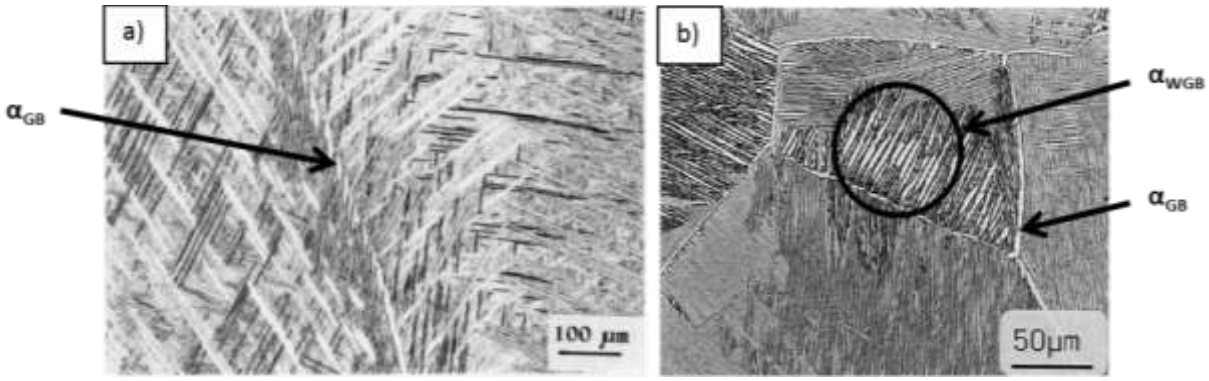


Figure I-10 : Images M.O. : a. α_{GB} discontinue dans l'alliage TA6V (d'après [34]), b. α_{GB} continue et α_{WGB} dans un alliage α+β (d'après [35])

La phase α primaire peut également germer à l'intérieur des grains β sur des sites tels que des dislocations. Elle est alors appelée la phase α dite de **Widmanstätten intragranulaire α_{WI}**. Elle forme des lattes soit parallèles, constituant ainsi des colonies de même orientation (Figure I-11.a), soit enchevêtrées suivant quelques orientations privilégiées dites « en panier tressé » souvent désorientées de 60° (Figure I-11.b). Cette phase α_{WI} respecte les relations de Burgers avec la matrice β. La largeur des lattes dépend de la durée des traitements thermiques et de la vitesse de refroidissement [9].

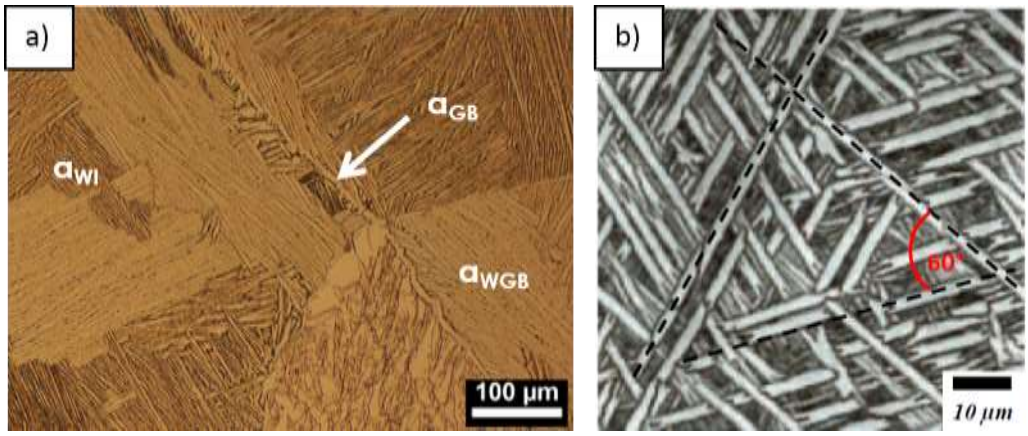


Figure I-11 : Images en M.O. : a. d'une colonie de lattes α_{WI}, b. de la morphologie en panier tressé des lattes α_{WI} (d'après [10])

Lorsque la phase α est obtenue après un traitement mécanique suivi d'un traitement thermique dans le domaine α+β, elle présente une morphologie équiaxe (Figure I-12) et est appelée phase **α primaire nodulaire,** notée α_{pn}. La déformation plastique appliquée lors du traitement mécanique permet de briser les lattes de phase α formées préalablement afin que les débris puissent coalescer et recristalliser sous forme de nodules lors du traitement thermique. La taille de ces nodules dépend de la durée et de la température du traitement thermique réalisé [9].

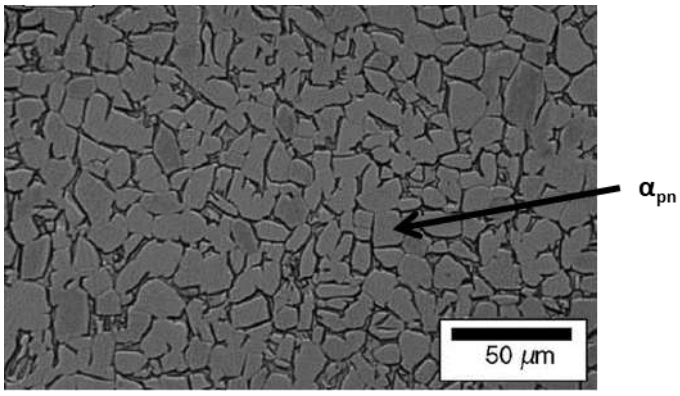


Figure I-12 : Image en M.O. de la morphologie α_{pn} dans l'alliage TA6V (d'après [36])

La **phase α est appelée « secondaire », α_s,** lorsqu'elle précipite dans la matrice β (Figure I-13) lors d'un refroidissement modéré ou lent depuis le domaine α+β suite au traitement de mise en solution. Elle existe seulement sous la forme aciculaire et sa taille, qui dépend de la vitesse de refroidissement, est inférieure à celle des précipités primaires, car elle se forme ultérieurement.

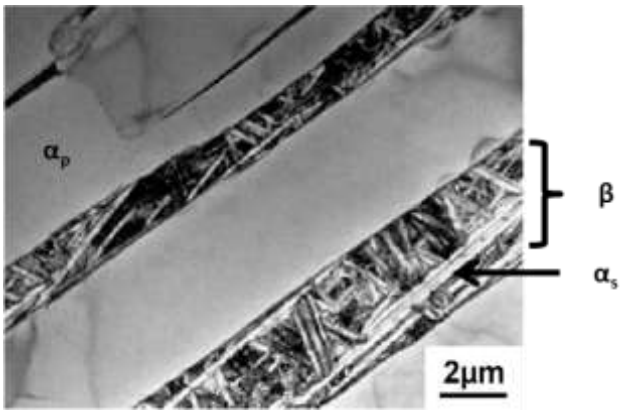


Figure I-13 : Image en microscopie électronique à transmission (MET) de la phase α_s (d'après [7])

Des phases à l'équilibre telles que des **composés intermétalliques d'aluminium, Ti_3Al et TiAl,** peuvent également se former. La phase Ti_3Al, aussi appelée α_2, est la première phase ordonnée du binaire Ti-Al (Figure I-4). Elle précipite lors de revenus entre 500 et 600 °C lorsque la concentration en oxygène est élevée, la limite de solubilité de l'aluminium étant diminuée par la présence d'oxygène dans le titane. La concentration en aluminium dans un alliage est donc souvent limitée à 6-7 % en masse (11 %at) pour éviter la formation de cette phase fragilisante [13]. La phase ordonnée γ-TiAl peut se former pour des concentrations en aluminium élevées et est, elle aussi, néfaste pour la ductilité de l'alliage [9].

Il existe également des phases hors équilibre telles que les phases martensitiques. La première est la **phase α'** [9, 11] (Figure I-14.a) qui se forme lors de refroidissements rapides [37] par un mécanisme mettant en jeu des phénomènes de distorsion et de cisaillement sans diffusion des éléments d'alliage. Cette phase a donc la même composition chimique que la phase β dont elle est issue mais elle possède la structure cristalline hexagonale compacte de la phase α et des paramètres de maille proches de cette dernière [38]. Ainsi, elle présente les mêmes relations d'orientation que la phase α par rapport à la phase β. Dans le cas des alliages quasi-β et β, la forte teneur en éléments β-gènes abaisse la température de début de transformation martensitique en-dessous de la température ambiante. Il n'y aura donc pas formation de phase α' suite à une trempe jusqu'à la température ambiante [39, 40]. La seconde phase martensitique est la **phase α''** de structure orthorhombique [9, 11] (Figure I-14.b), structure intermédiaire entre α et β [40]. Elle présente les relations d'orientations $\{110\}_\beta$ // $\{001\}_{\alpha''}$ et $\langle 111\rangle_\beta$ // $\langle 101\rangle_{\alpha''}$ avec la phase β. La transformation étant rapide, aucune diffusion d'éléments d'alliages n'a lieu. La phase α'' conserve donc la composition chimique de la phase β mère, comme α'. Elle peut être obtenue sous contrainte ou suite à une trempe et est observée majoritairement dans les alliages fortement alliés [41]. Contrairement à la phase martensitique α', elle peut être observée dans les alliages quasi-β grâce à une déformation de la structure β métastable à température ambiante [42, 43].

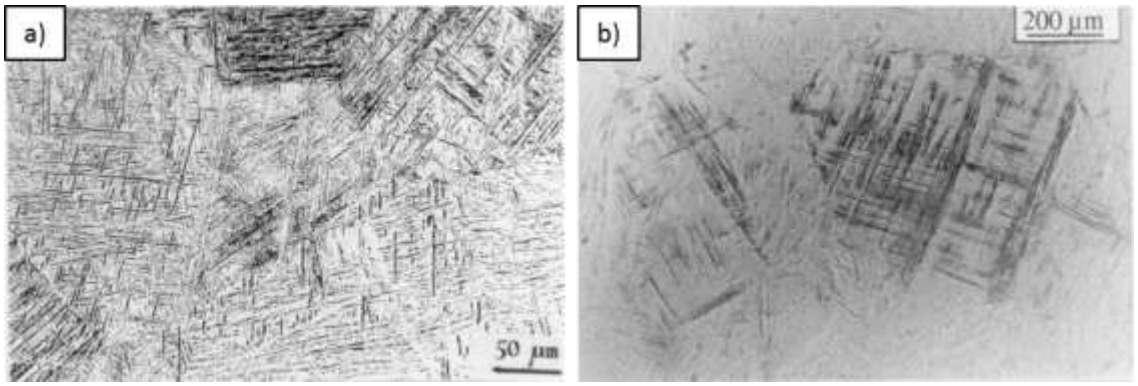


Figure I-14 : Images en M.O. de : a. la phase α' dans l'alliage TA6Zr5D mis en solution à 1050 °C puis trempé à l'eau ($V_r \approx 60$ °C/s) (d'après [44]) et de b. la phase α'' dans l'alliage Ti6246 mis en solution à 950 °C pendant 1h puis trempé à l'eau (d'après [45])

La phase ω peut apparaitre dans différentes conditions dans les alliages à base de titane. En effet, la **phase ω athermique, ω_{ath},** qui précipite de manière athermique lors de la trempe du matériau depuis une température supérieure à la température du transus β, et la **phase ω isotherme, ω_{iso},** qui se forme de manière isotherme lors d'un traitement thermique entre 200 et 500 °C [9, 40]. La phase ω possède une structure cristalline qui présente une symétrie hexagonale de rapport c/a égal à 0,613 et trois atomes par maille situés sur les sites (0,0,0), (⅓,⅔,½), (⅔,⅓,½). Le passage de la phase β à la phase ω_{ath} a lieu sans diffusion et ne peut être évité même avec une vitesse de refroidissement très grande [11, 46]. La phase ω_{ath} a donc la même composition chimique que la matrice β et les relations d'orientations entre ces deux phases sont : $(110)_\beta$ // $(11\bar{2}0)_\omega$ et $[111]_\beta$ // $[0001]_\omega$. La taille des précipités ω_{ath} est de l'ordre de quelques nanomètres [11]. La formation de la phase ω_{iso} est encore mal connue mais il semble qu'elle soit liée à la présence de la phase ω_{ath} qui serait à l'origine de sites de germination privilégiées pour ω_{iso} [47]. La croissance de cette phase s'accompagnerait d'une diffusion à courte distance des éléments d'alliage à mesure qu'elle s'enrichit en titane et rejette les autres éléments [48]. Cette phase existe sous plusieurs morphologies : ellipsoïdale ou cuboïdale [38, 49, 50]. La taille des précipités varie de quelques centaines d'angström en début de transformation [38] à 200nm pour certains alliages [51]. Cette phase joue un rôle important dans la précipitation de la phase α en tant que site de germination préférentiel [49, 52-54].

Le Tableau I-2 récapitule la structure cristalline et les paramètres de mailles des principales phases présentes dans les alliages à base de titane. Les données concernant les oxydes sont récapitulées dans la partie IV.1.

Tableau I-2 : Structure et paramètres de maille des phases présentes dans les alliages à base de titane

Phases	Structure cristalline	Paramètres de maille (Å)		
		a	b	c
Phase α	Hexagonale compacte	2,95	-	4,68
Phase β	Cubique centrée	3,32	-	-
Ti_3Al	Hexagonale compacte	5,77	-	4,62

D'autres phases ont été référencées telles que des :

- Composés eutectoïdes : ils sont issus des réactions entre le titane et les éléments d'alliages et peuvent être lamellaires ou non suivant les systèmes [7, 28].
- Composés intermétalliques : ils peuvent se former lorsque la phase α est saturée en éléments d'alliages (ex : Ti_5Si_3) mais ils ne sont pas toujours observés suivants les systèmes binaires [28].
- Hydrures : différents types d'hydrures peuvent être observés dans la phase α alors qu'un seul type est observé dans la phase β, l'hydrure δ de formule TiH_x (avec $1.59<x<1.94$) [55].
- Siliciures : le silicium est souvent ajouté pour des applications hautes températures. Dans certaines conditions, il aura tendance à précipiter pour former des siliciures de titane et de zirconium [10].
- Dispersoïdes : ils correspondent à des oxydes non solubles dans le titane (Y_2O_3 ou Er_2O_3) et sont utilisés pour augmenter la tenue mécanique des alliages à haute température.
- Phase d'interface : elle est nommée L et est de structure cubique faces centrées. Elle est observée dans certaines conditions à l'interface entre les phases α et β mais son mécanisme de formation est encore très mal connu [10, 28].
- LDI (Low Density Inclusion) ou Hard alpha ou HID (High Intersticial Defect) : elle correspond à des défauts dus à des inclusions exogènes enrichies en éléments α-gènes (N, O) [28].
- HDI (High Density Inclusion) : inclusion de haute densité riche en tungstène [7, 28].
- Beta fleck : zone enrichie en éléments β-gènes [7, 28]

I.3.b. Les microstructures

Compte tenu de la grande diversité de phases et de morphologies que peuvent présenter les alliages à base de titane, les microstructures ont été réparties en trois familles : équiaxe, lamellaire et duplex ou bimodale. L'obtention de ces microstructures est détaillée dans le paragraphe I.3.c.

La **microstructure lamellaire** (Figure I-15.a) correspond à des lamelles de phase α dans une matrice de phase β. Les proportions et les tailles de ces phases dépendent des vitesses de refroidissement et des durées de maintien en température [9].

La **microstructure équiaxe** (Figure I-15.b) est constituée de grains α équiaxes dans une matrice β sous la forme β résiduelle [9].

La **microstructure duplex ou bimodale** (Figure I-15.c) est une combinaison des deux microstructures précédentes. Elle correspond à des grains α équiaxes et des lamelles de phase α dans une matrice β [7].

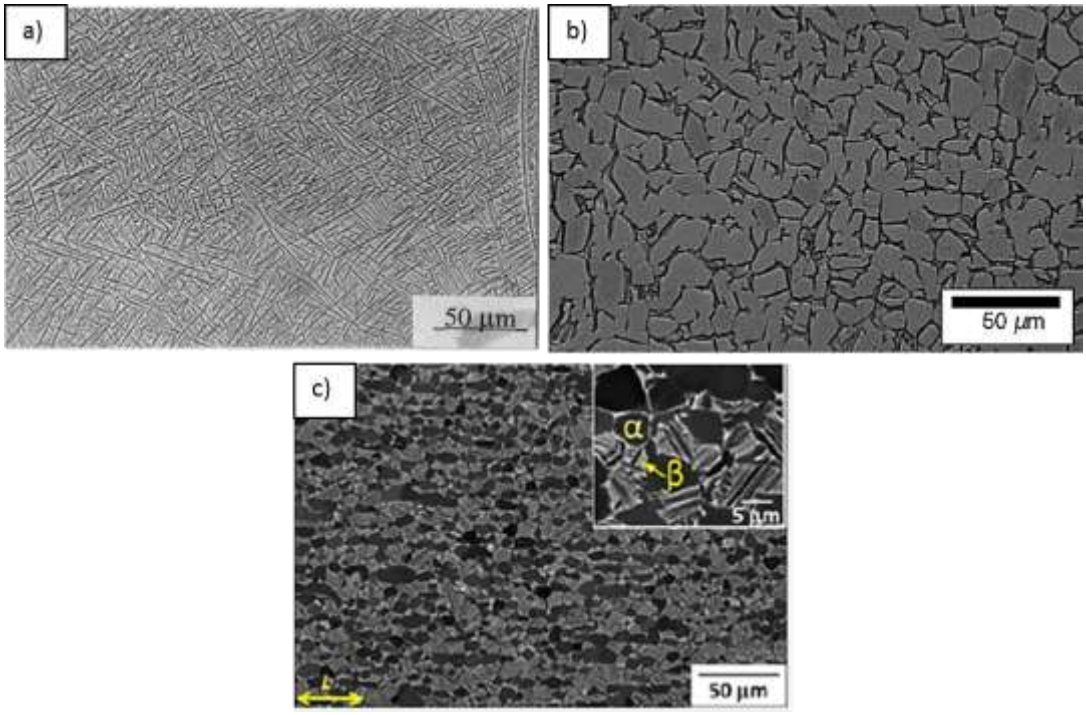


Figure I-15 : Microstructures : a. Lamellaire (phase α = phase sombre, phase β = phase claire) (d'après [56]), b. Equiaxe (phase α = phase claire, phase β = phase sombre) (d'après [36]), c. Duplex ou bimodale (d'après [57])

I.3.c. Les traitements thermomécaniques

Dans ce paragraphe, une attention particulière est portée au procédé de forgeage qui a été utilisé pour l'obtention des alliages étudiés dans le projet. Les traitements thermiques associés afin d'obtenir les microstructures présentées précédemment sont également décrits [7, 9].

Avant toute étape de mise en forme, un traitement d'homogénéisation est souvent réalisé dans le domaine β. La durée et la température de ce traitement dépendent des alliages. Il comprend généralement un palier de 20 à 30 heures à environ 200 à 400 °C au-dessus de la température de transus β. Ces paramètres conditionnent la taille des grains β qui constitueront les ex-grains β, soit le squelette de la microstructure à température ambiante. A la suite de ce palier, un refroidissement très rapide favorise la formation des phases martensitiques alors qu'un refroidissement modéré ou lent

promeut l'apparition de la phase α lamellaire de type primaire et secondaire, dont la largeur croit lorsque la vitesse de refroidissement diminue (Figure I-16).

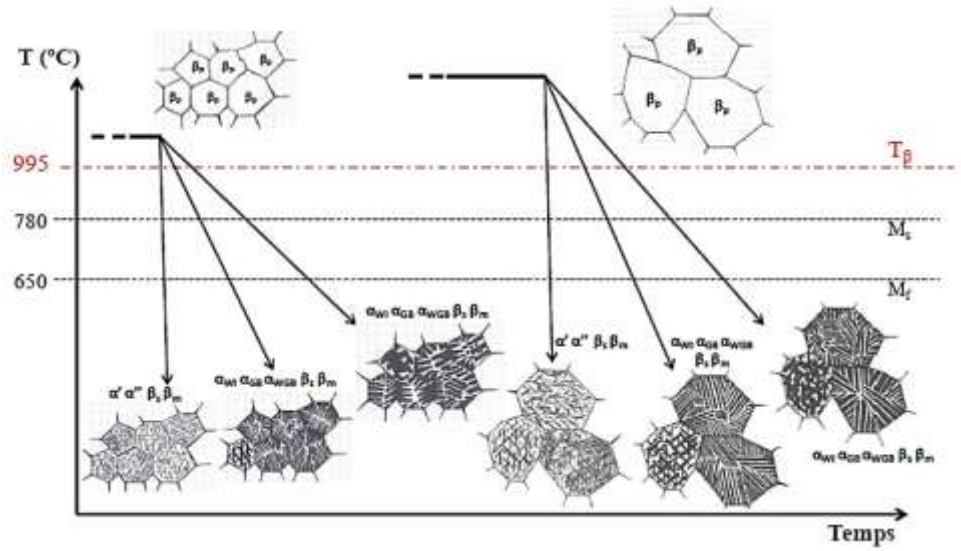


Figure I-16 : Schéma du traitement d'homogénéisation dans le domaine β [9]

Une déformation plastique est ensuite appliquée. Dans ce projet, le forgeage à chaud a été choisi pour la mise en forme des alliages. Ce procédé est le plus utilisé malgré son coût élevé en raison des bonnes propriétés qu'il confère aux alliages. Il existe deux méthodes de forgeage différentes : en matrice fermée et en matrice ouverte. Le choix est fait en prenant en compte le degré de contrôle de la microstructure et le facteur économique. La première étape est l'opération d'ébauchage qui consiste à créer une pièce avec le ratio forme/aspect désiré. Elle est suivie par plusieurs autres opérations de forgeage d'ébauchage et par une étape de finition pour donner la forme finale. A la fin de chaque étape, un traitement thermique est réalisé. Le nombre d'étapes est déterminé par la taille et la complexité de la pièce finale et par l'usinabilité de l'alliage. Ce forgeage peut être mené dans le domaine β ou le domaine α+β en fonction de la microstructure souhaitée. Dans le domaine β, cette déformation est réalisée sur une microstructure équiaxe de grains β et permet la diminution de leur taille. Le refroidissement appliqué ensuite favorise la formation de la phase α de type primaire et secondaire comme après le traitement d'homogénéisation. Il en résulte une **microstructure lamellaire.** Dans le cas d'un forgeage réalisé dans le domaine α+β, le corroyage est effectué sur une microstructure composée de grains équiaxes β et de grains constitués de lamelles de phase α dans une matrice β dits grains β_t. Certaines lamelles de phase α sont ainsi cassées et peuvent alors former des nodules de phase α primaire appelés α_{pn}, si le refroidissement est suffisamment lent. Si l'ensemble des lamelles est morcelé, la **microstructure** obtenue est **équiaxe** puisque la phase α est seulement sous la forme de nodules dans une matrice de phase β. Les lamelles qui n'ont pas été brisées croissent pendant le refroidissement et de nouvelles germent dans les zones où seule la phase β est présente afin de former

des grains β_t. Il en résulte ainsi une **microstructure duplexe** composée de nodules et de lamelles de phase α dans une matrice de phase β.

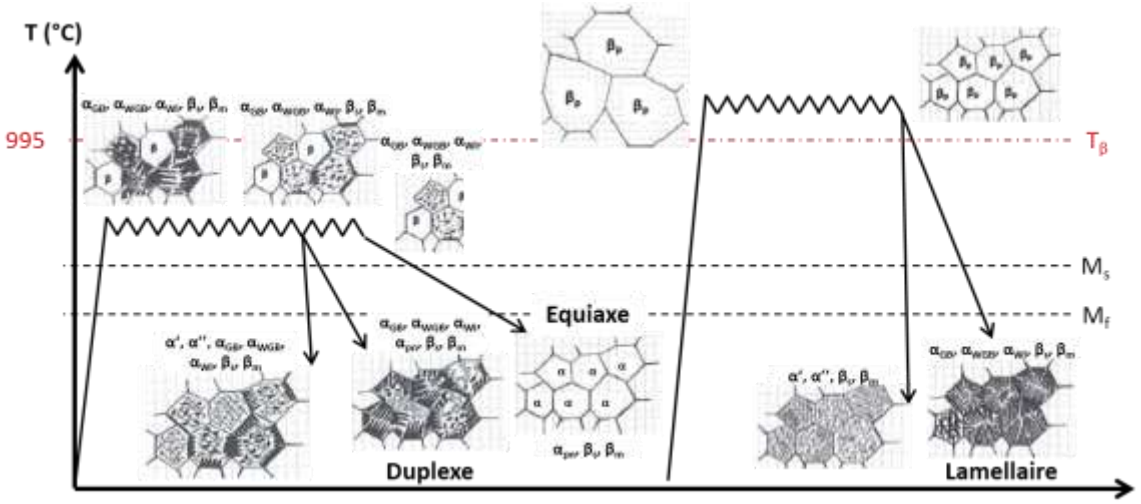


Figure I-17 : Schéma du traitement de mise en forme dans les domaines α-β et β (d'après [9])

Une fois les étapes de forgeage terminées, un revenu est généralement réalisé à haute température dans le domaine α+β suivi d'un second à plus basse température. Le premier a pour objectif de stabiliser la microstructure en permettant la dissolution des fines aiguilles de phase α lorsqu'elles sont présentes ainsi que la diffusion des éléments d'alliage permettant la croissance des nodules et/ou des lamelles de phase α selon les microstructures. Le second permet de transformer les phases martensitiques résiduelles dues aux refroidissements précédents et de relâcher les contraintes induites principalement par le traitement de mise en forme ainsi que par les traitements thermiques associés.

I.4. Alliages étudiés

Les alliages de titane ont connu un développement important après la Seconde Guerre mondiale (Figure I-18), notamment aux Etats-Unis où de nombreux programmes ont été financés par le gouvernement. Ces projets ont mené à l'installation d'usines de production d'éponges de titane. Des installations similaires ont également vu le jour en Europe, en Russie et au Japon [7].

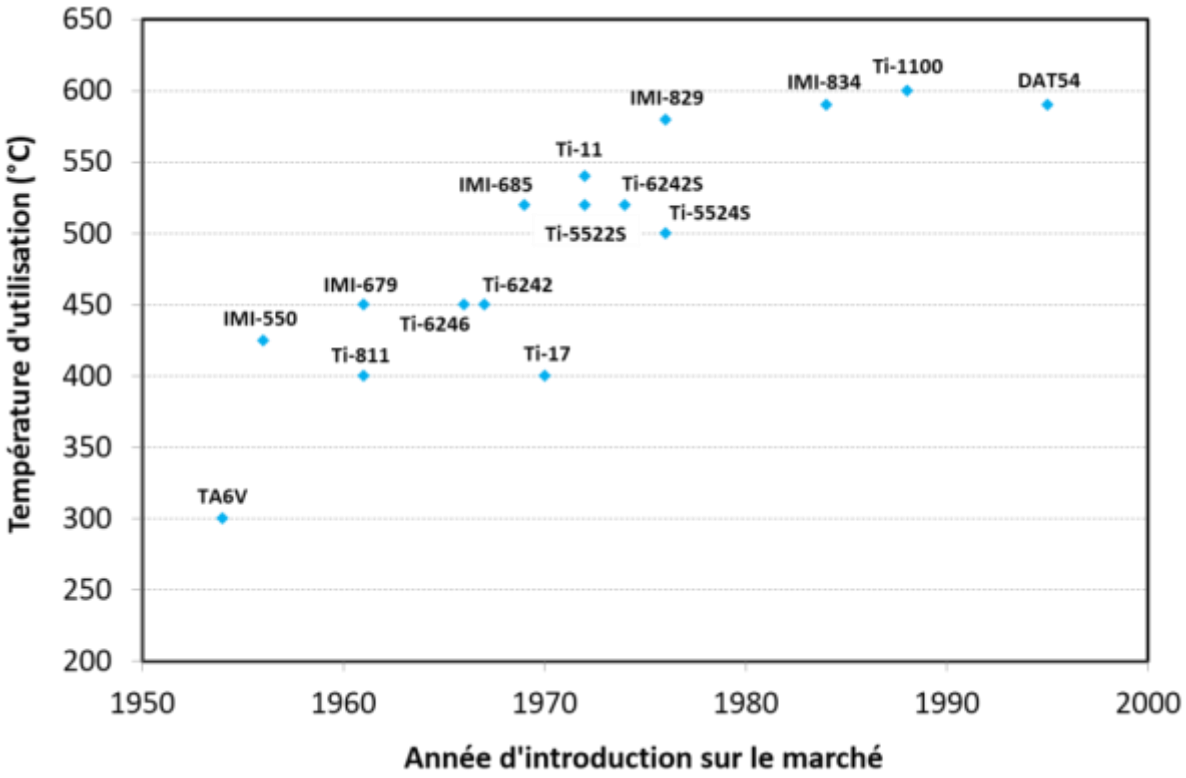


Figure I-18 : Evolution des températures d'utilisation des alliages à base de titane au cours du temps [58, 59]

Le TA6V est l'alliage à base de titane le plus utilisé, c'est particulièrement le cas dans le domaine aéronautique en raison de ses excellentes propriétés mécaniques et de sa faible densité. Il est apparu aux Etats-Unis en 1954 et a constitué une avancée majeure pour les alliages à base de titane. Le Ti17 a également été mis au point aux Etats-Unis au début des années 1970 afin d'être utilisé pour les compresseurs des moteurs pour des températures d'utilisation allant jusqu'à 400 °C [59, 60]. Le Ti6242S a été créé en 1970 pour des applications à des températures élevées jusqu'à 520 °C. Tous ces alliages sont principalement utilisés pour des pièces situées au niveau du mât moteur et dans le moteur.

Le Tableau I-3 récapitule les propriétés principales des alliages à base de titane étudiés : TA6V, Ti17 et Ti6242S.

Tableau I-3 : Principales propriétés des alliages étudiés [61, 62]

Propriétés	TA6V	Ti17	Ti6242S
Densité ($g.cm^{-3}$)*	4,42	4,65	4,54
Température de transus β (°C)	996 ± 14	890,5 ± 15	995 ± 15
Coefficient d'expansion thermique ($mm^{-1}.°C^{-1}$)**	$9,0.10^{-6}$	$9,7.10^{-6}$	$7,7.10^{-6}$
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)*	6,6	-	6,92
Chaleur spécifique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)*	580	-	460
Limite d'élasticité à 0,2% (Mpa)*	827-1068	1034-1241	895-955
Résistance à la traction (Mpa)*	895-1137	1103-1241	1004-1045
Module d'Young (GPa)*	107-122	110-113	114
Coefficient de poisson	0,31		

*Valeurs à température ambiante (20-25 °C)
**Valeurs moyennes entre 0 et 100 °C

II. Vieillissement des alliages à base de titane

En service, les pièces en alliages à base de titane sont soumises à des températures qui, à terme, sont susceptibles d'entrainer des évolutions microstructurales. La microstructure étant un paramètre déterminant pour les propriétés mécaniques, la durabilité des pièces peut être remise en cause. Il apparait donc essentiel de connaitre les évolutions microstructurales des alliages à base de titane utilisés lors d'expositions en température pour des longues durées. Cependant, il existe très peu d'études qui traitent du vieillissement sur de longues durées. L'essentiel de la littérature sur le vieillissement (« ageing ») concerne les traitements de revenus réalisés à la fin des gammes thermomécaniques. Ils ne sont donc pas représentatifs des durées vues en service.

Deux études ont été menées sur le vieillissement et ses conséquences sur les propriétés mécaniques de l'alliage quasi-α Ti-1100 (Ti-6Al-2,9Sn-4,2Zr-0,39Mo-0,41Si en %mass.) de microstructure lamellaire après exposition pendant au moins 1000 heures à 593 °C sous air du laboratoire [63, 64]. Pour l'analyse microstructurale, les échantillons ont été polis et attaqués chimiquement et pour les essais de traction, les éprouvettes ont été usinées dans le cœur du matériau pour retirer la couche affectée par l'oxygène. Elles font état d'une précipitation de la phase cohérente Ti_3Al et de précipités incohérents de siliciures $(TiZr)_6Si$. La phase Ti_3Al précipiterait préférentiellement au sein de la phase α alors que les siliciures seraient retrouvés aux interfaces des lamelles α. Bien que les siliciures jouent un rôle, les précipités de Ti_3Al seraient les principaux responsables d'une augmentation de la limite élastique et d'une diminution de la ductilité, propriétés dépendantes de la température à laquelle sont menés les essais de traction Le vieillissement aurait également une influence sur la fissuration en fatigue dont la vitesse de propagation serait diminuée à la température de vieillissement et augmentée à température ambiante. Une autre étude menée sur l'alliage quasi-α IMI 829 appelé aussi Ti5331S (Ti-5,5Al-0,3Si-3,5Sn-3Zr-1Nb-0,3Mo) de microstructure lamellaire a révélé une baisse de ductilité à température ambiante suite à une exposition de minimum 1000 heures à 575 °C sous air de laboratoire [65]. Cependant, ce phénomène a été attribué à la présence des

siliciures de type $(TiZr)_2Si$, et non aux précipités Ti_3Al également présents, contrairement aux études précédentes. Il apparait que les mécanismes mis en jeu ne sont pas clairement connus. Il faut noter qu'une des études sur le Ti1100 a montré, par mesure de la dureté, qu'il fallait 1000 heures à 593 °C pour que la stabilité métallurgique soit atteinte [59]. Ainsi, tout essai mécanique réalisé pour des courtes durées de vieillissement pourrait être influencé par les cinétiques de précipitation et ne serait donc pas représentatif de comportements à long terme.

Une étude a également été menée sur l'alliage α-β Ti-6-22-22 (Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr) exposé à 450, 450 et 650 °C pendant 8, 500 et 1000 heures sous argon [66]. Il faut noter qu'aucune information n'est donnée concernant l'élimination de la zone affectée par l'oxygène avant les caractérisations microstructurales et mécaniques. Bien que les essais de vieillissement soient menés sous argon, les impuretés au sein de ce dernier peuvent suffire à oxyder l'alliage. Dans cette étude, la présence de phases Ti_3Al et ω a été observée pour tous les vieillissements. Des phases de laves $(Ti,Zr)Cr_2$ ont aussi été trouvées après 500 heures à 450 et 550 °C ainsi que des siliciures de type $(TiZr)_5Si$ ou $(TiZr)_6Si$ après 500 heures à 550 °C et 650 °C. Il résulte de cette précipitation une diminution significative de la ductilité, quel que soit le vieillissement, et de la ténacité à 450 et 550 °C. En revanche, à 650 °C, la ténacité ne semble pas être modifiée sûrement en raison de l'absence de phases laves qui joueraient un rôle majeur avec la phase Ti_3Al. Il faut remarquer qu'une fois encore l'influence de ces précipités n'est pas clairement établie.

Une autre étude a été menée très récemment dans le cadre du projet DUSTI sur l'alliage quasi-β Ti17 à 450 °C pendant 10000 heures sous air du laboratoire d'exposition [67]. Elle a permis de mettre en évidence un durcissement de l'alliage lors du vieillissement ainsi qu'une diminution de la résistance à la propagation de fissure à température ambiante. Ces phénomènes sont apparus plus prononcés entre 0 et 1000 heures d'exposition qu'entre 1000 et 10000 heures. Les auteurs ont attribué la localisation de la contrainte au niveau des interfaces des lamelles à la précipitation des phases Ti_3Al et ω dans ces zones, comme il a été vu dans d'autres études.

Il apparait clairement qu'il existe un manque de données concernant les cinétiques de précipitation de ces phases et leurs influences sur les propriétés mécaniques de ces alliages. Il semble néanmoins que ces phases soient plutôt défavorables à la durabilité des pièces.

III. Influence des phénomènes d'oxydation sur les propriétés mécaniques

L'oxygène est un élément d'alliage qui peut être ajouté volontairement afin d'augmenter la résistance mécanique [7]. Il est connu pour augmenter un certain nombre de propriétés mécaniques telles que la rigidité, la limite élastique, la résistance à la fatigue [68] ou au fluage [69]. Cependant, l'ajout d'oxygène a un effet néfaste sur la ductilité [14].

A l'échelle atomique, la dissolution de l'oxygène entraine une modification des paramètres de maille des phases du titane. En effet, une augmentation du paramètre a mais surtout du paramètre c a été constatée dans le cas du titane α [70-72]. Pour la phase β, une étude a montré une diminution du paramètre de maille mais aucune explication n'a été apportée [70].

Une conséquence de cette dissolution d'oxygène est l'augmentation de la dureté locale de l'alliage. Plusieurs études [70, 71, 73, 74] ont montré ce phénomène dont une réalisée sur des alliages de titane dont un commercialement pur TA2, un alliage β Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al appelé TB5 et un alliage αβ Ti-6,5Al-3,5Mo-1,5Zr-0,3Si noté TC11 qui a montré un gradient de dureté proche de l'interface oxyde-alliage après 10 heures à 850 °C [70]. Une analyse en microsonde électronique a révélé un enrichissement en oxygène dans cette zone, preuve du caractère durcissant de cet élément (Figure I-19). Une étude réalisée sur deux alliages Ti-6Al-2V et Ti-2Al-16V simulant respectivement les phases α et β du Ti-6Al-4V a montré que le pouvoir durcissant de l'oxygène était le même pour les deux phases [73].

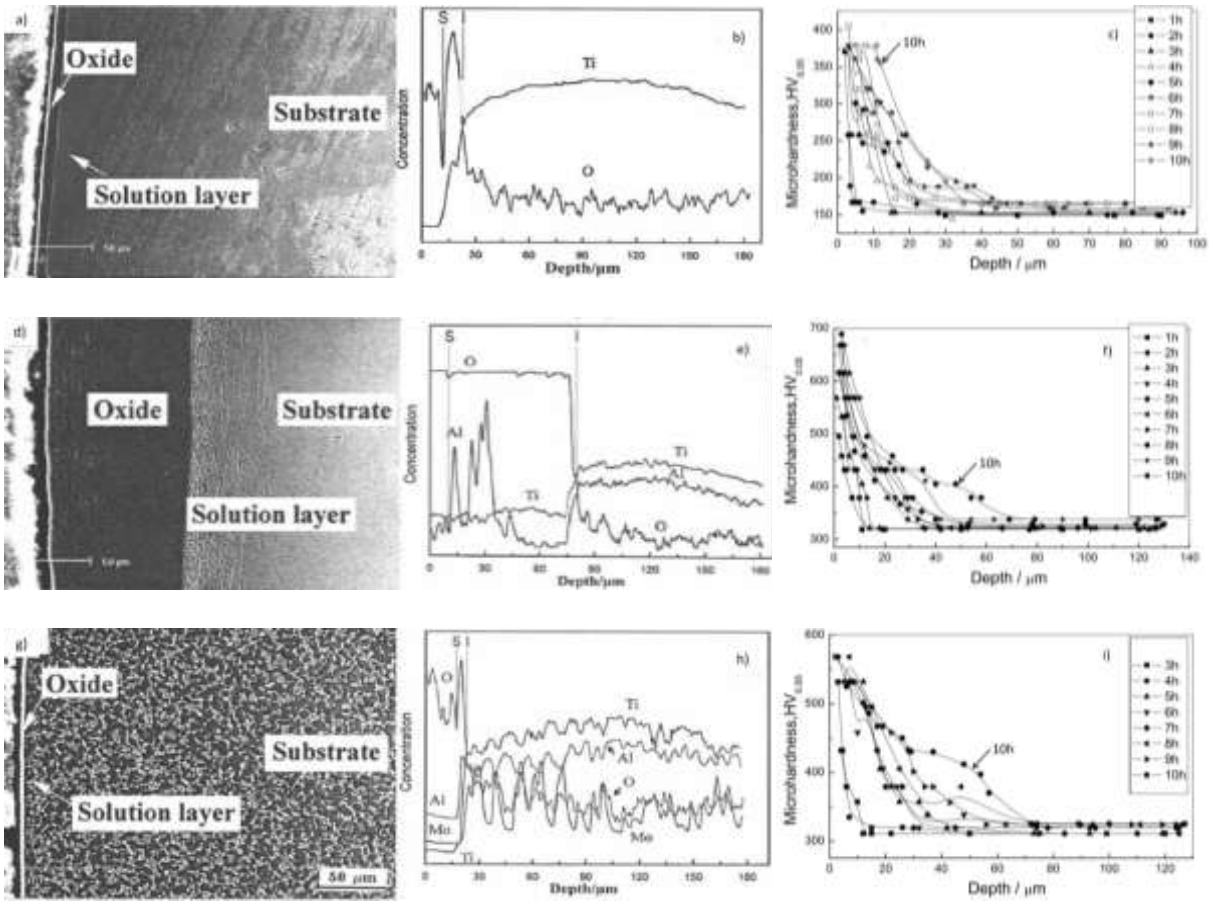


Figure I-19 : a., d. et g. Observations en coupe en microscopie optique des alliages de titane après 10 h sous air du laboratoire à 810 °C, b., e., h. profils de concentrations en éléments réalisés en microsonde électronique des alliages de titane après 10 h et c., f. et i. profils de microdureté après 3 à 10 h à 810 °C a., b., c. TA2, d., e., f. TB5 et g., h., i. TC11 (d'après [70])

L'oxygène peut également modifier d'autres propriétés comme il est souvent constaté lors d'essais de traction. En effet, de nombreuses études ont montré que la dissolution de l'oxygène au sein des alliages de titane entrainait une augmentation de la limite élastique et du moule d'Young ainsi qu'un fort abaissement de la ductilité [68, 75]. Une étude des propriétés en traction et de la dureté Vickers a été menée sur des binaires Ti-O, Ti-N et Ti-C de grande pureté [75]. Elle confirme ce qui a été dit précédemment et montre qu'à concentration égale l'azote durcit davantage le titane que l'oxygène et le carbone, ce dernier durcissant moins que l'oxygène (Figure I-20). Cette zone affectée par l'oxygène est souvent le lieu d'amorçage et de propagation de fissures [76]. Si la couche d'oxyde et cette zone de dissolution sont retirées avant la réalisation de nouveaux essais, les propriétés mécaniques sont alors très proches de celles du matériau non oxydé et non vieilli [76]. Les écarts résiduels peuvent être dus au vieillissement de l'alliage et, en particulier, à la précipitation de la phase Ti_3Al ou de siliciures [76], par exemple, suite à des expositions longues durées à hautes températures (Cf. partie II de ce chapitre).

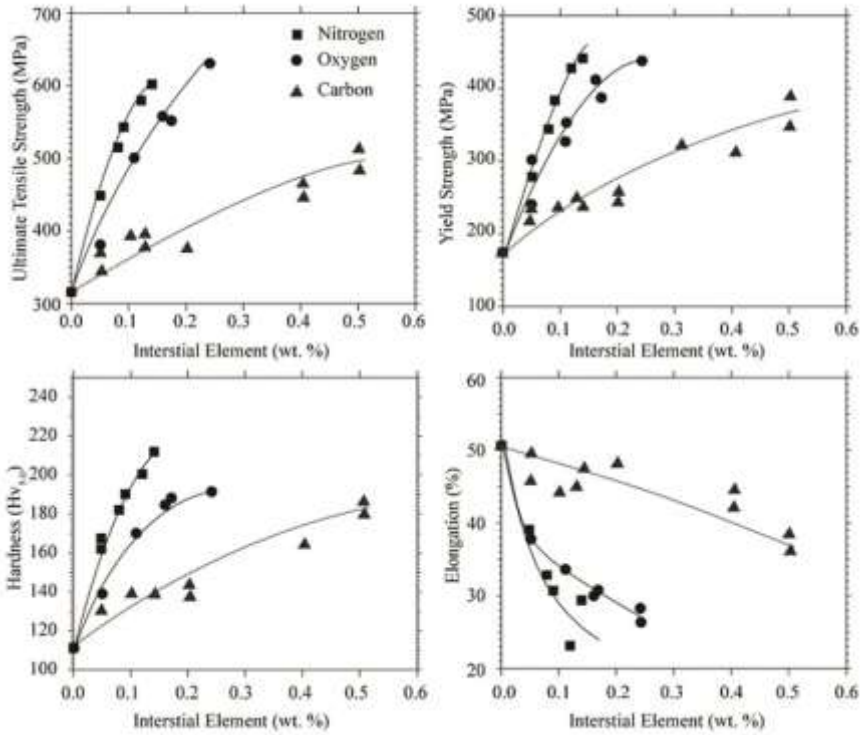


Figure I-20 : Evolution des propriétés en traction et de la dureté Vickers pour des alliages binaires Ti-O, Ti-N, Ti-C en fonction de la teneur en éléments interstitiels O, N et C (d'après [75])

Concernant les propriétés en fatigue, il a aussi été constaté qu'elles pouvaient être diminuées à cause de ce phénomène de dissolution d'oxygène. Une étude [68] réalisée sur un alliage Ti-4,5Al-3V-2Fe-2Mo en fatigue par flexion (25Hz) a montré une baisse de la résistance à 775 °C, qui s'accentue avec le temps et qui est attribuée à la présence de la zone enrichie en oxygène (Figure I-21-a.). En effet, les essais ont été réalisés dans plusieurs atmosphères, à savoir 5N-Ar et 3N-Ar où la teneur en

oxygène est respectivement de 5 ppm et 0,2 ppm. Il a été constaté que moins l'atmosphère contient de l'oxygène, moins les propriétés sont affectées. De plus, lorsque la zone enrichie en oxygène est retirée par décapage (pickling), les propriétés sont celles du matériau ne présentant pas de dissolution en oxygène (Figure I-21-b.).

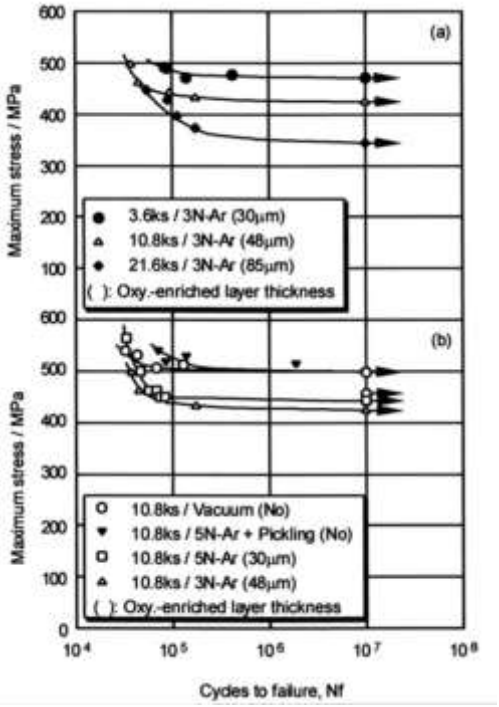


Figure I-21 : Courbes de fatigue de l'alliage Ti-4,5Al-3V-2Fe-2Mo oxydé à 775 °C a. sous atmosphère 3N-Ar et b. sous différentes atmosphères pendant 10,8ks soit 3 heures [68]

Les propriétés en fluage des alliages à base de titane peuvent également être modifiées. Une étude menée sur l'alliage IMI834 pour des températures d'essais comprises entre 600 et 650 °C sous air [69] a montré que cette zone enrichie en oxygène pouvait expliquer la baisse significative de l'allongement à rupture qui augmente avec le temps. En effet, cette zone serait à l'origine de fissures transgranulaires qui se propageraient au sein du matériau pour des contraintes inférieures à 250 MPa.

Il apparait clairement que l'oxydation des alliages de titane et plus particulièrement la dissolution de l'oxygène, entraine des modifications des propriétés mécaniques. Il est donc essentiel de connaitre et prédire les phénomènes d'oxydation qui interviennent en service afin de les prendre en compte dans le dimensionnement mécanique des pièces aéronautiques.

IV. Comportement en oxydation des alliages à base de titane

IV.1. Système Ti-O

Afin de comprendre les phénomènes survenant lors de l'oxydation des alliages à base de titane ainsi que les phases formées, il est nécessaire de commence par étudier le système binaire Ti-O (Figure I-22). Il comprend un grand nombre de phases décrites par la suite et d'équilibres dont les principaux sont indiqués sur la Figure I-22 [2, 77]. Certaines zones de ce diagramme restent encore mal connues et plusieurs versions du diagramme existent, notamment en ce qui concerne les phases Ti_3O, Ti_2O et Ti_6O [78-80]. Les températures notées T_β et T_f correspondent respectivement à la température de transus β et à la température de fusion.

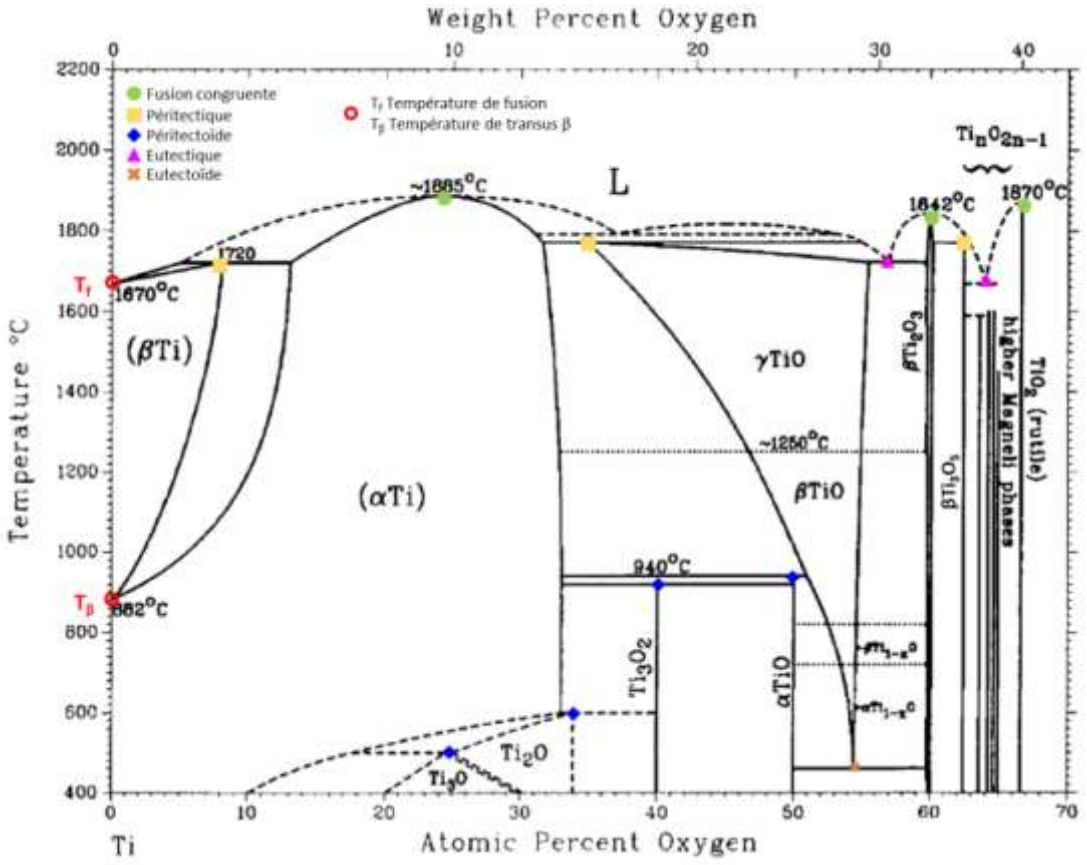


Figure I-22 : Diagramme de phases du système Ti-O (d'après [2])

Les solutions solides

Le titane possède une grande affinité avec l'oxygène. De plus, la solubilité de l'oxygène peut atteindre 33 %at. dans la phase α aux basses températures (600 °C) et 8 %at. dans la phase β à 1720 °C (Tableau I-4). Cette importante dissolution de l'oxygène au sein de ces phases est déterminante pour l'oxydation du titane et de ses alliages.

Tableau I-4 : Caractéristiques des solutions solides du système Ti-O [77]

Phases	(α-Ti)	(β-Ti)
Gamme de composition en O %at.	0-33	0-8
Symbole de Pearson	hP2	cI2
Groupe d'espace	$P6_3/mmc$	Im3m
Structure	Mg	W

Les sous-oxydes

Le titane et l'oxygène peuvent former des sous-oxydes aux basses températures qui correspondent à des phases ordonnées à partir de la structure hexagonale compacte et de formule Ti_2O, Ti_3O et Ti_6O (Tableau I-5). L'oxygène occupe les sites octaédriques, ce qui entraine un réarrangement de la structure de la solution solide [77]. Leur domaine de stabilité thermique est encore mal connu à ce jour, en particulier pour Ti_6O qui n'apparait pas sur le diagramme et dont les caractéristiques ne sont pas clairement établies.

Tableau I-5 : Caractéristiques des sous-oxydes de titane

Sous-oxydes		Ti_2O	Ti_3O	Ti_6O
Références		[81-84]	[83, 84]	[77]
Gamme de composition en O %at.		~25 à 33,4	~20 à ~30	-
Symbole de Pearson		hP3	hP~16	-
Groupe d'espace		P-3m1	P-31c	-
Structure		Anti-CdI_2	-	-
Paramètres de maille	**a (Å)**	2,9593	5,1411	5,0600
	c (Å)	4,8454	9,5334	9,4800

L'oxyde Ti_3O_2

Cet oxyde, aussi désigné δ dans la littérature, semble seulement se former en-dessous de 800-900 °C. Sa structure est hexagonale, ordonnée et de stœchiométrie idéale pour 40 %at en oxygène (Tableau I-6).

Tableau I-6 : Caractéristiques de l'oxyde Ti_3O_2 [85]

Sous-oxyde		Ti_3O_2
Composition O %at.		40
Symbole de Pearson		hP~5
Groupe d'espace		P6/mmm
Structure		-
Paramètres de maille	**a (Å)**	0,49915
	c (Å)	0,28794

Monoxydes TiO

Dans le domaine séparant la solution solide (α-Ti) de l'oxyde β-Ti_2O_3, des monoxydes de titane de type TiO peuvent apparaitre (Tableau I-7). La forme haute température γ-TiO possède un large domaine d'homogénéité qui s'étend de 34,5 %at à 55,5 %at en oxygène pour des températures voisines de 1720 à 1770 °C. Il s'agit d'une phase à l'équilibre qui est remplacée par la phase β-TiO à partir de 1250 °C environ. Cet oxyde correspond à une superstructure cubique de la stœchiométrie idéale TiO. La forme basse température α-TiO a un très faible domaine d'homogénéité. Pour des températures comprises entre 720 et 820°C, une forme de transition β-$Ti_{1-x}O$ possédant une structure apparentée à celle de α-TiO apparait pour des teneurs en oxygène proche de 54,5 %at. Pour des températures inférieures, la forme α-$Ti_{1-x}O$ est susceptible de se former.

Tableau I-7 : Caractéristiques des monoxydes de titane TiO

Monoxydes		γ-TiO	β-TiO	α-TiO	β-$Ti_{1-x}O$	α-$Ti_{1-x}O$
Références		[86]	[87]	[88, 89]	[87, 90, 91]	[87, 92]
Gamme de composition en O %at.		34,9 à 55,5	~50	~50	~55,5	~55,5
Symbole de Pearson		cF8	cubique	mC16	oI12	tI18
Groupe d'espace		Fm3m	-	A2/m	I222	I4/m
Structure		NaCl	-	-	-	-
Paramètres de maille	**a (Å)**	-	1,254	5,855 ou 9,355	2,981	6,594 ou 6,632
	b (Å)	-	-	9,340 ou 5,868	9,086	-
	c (Å)	-	-	4,142 ou 4,135	3,986	4,171 ou 4,156
Angle	**β (°)**	-	-	107,53	-	-

Les oxydes supérieurs

Parmi les oxydes supérieurs, il est possible de distinguer Ti_2O_3, Ti_3O_5 (Tableau I-8) et les phases de Magneli Ti_nO_{2n-1} (pour $4 \leq n \leq 10$) (Tableau I-9). L'oxyde Ti_2O_3 possède un domaine d'homogénéité faible autour de 60 %at en oxygène. Il présente une transition à environ 180 °C de αTi_2O_3 à basse température à βTi_2O_3 à haute température. Le mécanisme de transition est encore mal connu.

L'oxyde Ti_3O_5 présente deux formes stables. La forme α-Ti_3O_5 est stable en-dessous de 190 °C et est remplacée par β-Ti_3O_5 stable aux plus hautes températures. La transition a lieu avec une hystérésis de 30 °C [93]. Une troisième phase métastable est susceptible de se former entre 600 et 925 °C : α'-Ti_3O_5. Elle doit son caractère métastable à l'irréversibilité de la transformation α'-Ti_3O_5→α-Ti_3O_5 [94, 95].

Les phases de Magneli ont été étudiées plus superficiellement que les autres phases [96-98].

Tableau I-8 : Caractéristiques des oxydes supérieurs

Oxydes supérieurs		β-Ti_2O_3	α-Ti_2O_3	β-Ti_3O_5	α-Ti_3O_5	α'-Ti_3O_5
Références		[86, 99, 100]	[86, 99, 101, 102]	[93, 94, 103, 104]	[81, 93, 94, 103, 105, 106]	[95]
Gamme de composition en O %at.		59,8 à 60,2	59,8 à 60,2	62,5	62,5	62,5
Symbole de Pearson		hR30	hR30	Monoclinique	mC32	mC32
Groupe d'espace		R-3c	R-3c	-	C2/m	Cc
Structure		αAl_2O_3	αAl_2O_3	-	-	V_3O_5
Paramètres de maille	**a (Å)**	-	[5,160-5,43258]	[9,484-9,90]	[9,752-9,80]	10,120
	b (Å)	-	-	[3,755-3,78]	[3,79-3,8020]	5,074
	c (Å)	-	-	[9,735-10,02]	[9,43-9,452]	9,970
Angles	**α (°)**	-	[56,75-56,80]	-	-	-
	β (°)	-	-	[90,0-91,32]	[91,547-93,11]	138,15

Tableau I-9 : Caractéristiques des phases de Magneli

Phases de Magneli		Ti_4O_7	Ti_5O_9	Ti_6O_{11}	Ti_7O_{13}	Ti_8O_{15}	Ti_9O_{17}	$Ti_{10}O_{19}$
Références		[77, 107-110]	[77, 111]	[77, 109, 110]	[77, 109, 110]	[77, 109, 110]	[77, 109, 110]	[77]
Composition O %at.		63,64	64,29	64,71	65,00	65,22	65,39	65,52
Symbole de Pearson		aP44	aP28	aC68	aP40	aC92	aI52	-
Groupe d'espace		P-1	P-1	A-1	P-1	A-1	P-1	-
Paramètres de maille	**a (Å)**	[5,590-6,918]	[5,569-5,577]	[5,552-5,566]	[5,537-5,54]	[5,5261-5,57]	[5,5241-5,5272]	-
	b (Å)	[7,125-11,142]	[7,117-7,120]	[7,126-7,144]	[7,13-7,312]	[7,10-7,133]	[7,1413-7,1421]	-
	c (Å)	[12,456-20,43]	[8,865-26,32]	[24,07-32,234]	[15,36-38,152]	[37,46-44,060]	[22,2788-50,031]	-
Angles	**α (°)**	[67,63-95,072]	[67,24-97,55]	[66,94-98,5]	[66,70-98,9]	[66,54-97,2]	[66,41-99,26]	-
	β (°)	[57,17-98,33]	[57,04-112,34]	[57,08-120,8]	[57,12-125,5]	[57,18-128,8]	[57,20-130,34]	-
	γ (°)	[91,45-109,68]	[108,50-108,51]	108,5	108,5	[108,51-109,6]	[108,50-108,53]	-

Le dioxyde de titane TiO_2

Il existe cinq variétés polymorphiques du dioxyde de titane TiO_2 : le rutile, l'anatase, la brookite, le TiO_2 II et le TiO_2 III (Tableau I-10) [2, 77]. Les variétés TiO_2 II et TiO_2 III correspondent à des phases hors équilibre observées à haute pression et formées de manière irréversible à partir de l'anatase ou de la brookite. La phase TiO_2 II se forme facilement et est la seule phase haute pression qui peut être retenue après trempe. L'anatase et la brookite sont deux phases hors équilibre observées à basse pression et basse température. Le rutile est la phase condensée stable la plus riche en oxygène à

pression atmosphérique et à toute température. Elle est de ce fait, également la phase formée en surface des alliages à base de titane la plus largement détectée après oxydation.

Tableau I-10 : Caractéristiques des variétés polymorphiques du dioxyde de titane TiO_2

Dioxyde de titane TiO_2		Rutile	Anatase	Brookite	TiO_2 II	TiO_2 III
Références		[101, 112-114]	[101, 106, 113]	[115, 116]	[117-119]	[120]
Composition O %at.		66,7	66,7	66,7	66,7	66,7
Symbole de Pearson		tP6	tI12	oP24	oP12	~hP48
Groupe d'espace		$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	Pbca	Pbcn	-
Structure		rutile	anatase	brookite	αPbO_2	-
Paramètres de maille	**a (Å)**	[4,5929-4,594]	[3,785-3,786]	[9,184-9,25]	[4,515-4,531]	9,22
	b (Å)	-	-	[5,447-5,46]	[5,464-5,497]	-
	c (Å)	[2,95812-2,9591]	[9,514-9,517]	[5,145-5,16]	[4,900-4,939]	5,685

Tout comme le titane, le zirconium et le hafnium appartiennent à la famille IVA et présentent des diagrammes de phase binaires avec l'oxygène très proches (Figure I-23). Une solubilité importante de l'oxygène au sein de ces éléments à savoir de 31 %at. pour le zirconium et de 22 %at. pour le hafnium a également été constatée. Le vanadium, niobium et tantale, faisant partie de la famille VA, possède également une grande affinité avec l'oxygène bien que les solubilités soient inférieures à celles de la famille IVA. En effet, elle est de 16,5 %at. environ pour le vanadium, 9 %at. pour le niobium et 5,7 %at. pour le tantale. Ainsi, des comportements similaires en oxydation et notamment de dissolution d'oxygène au sein de ces métaux peuvent être attendus. Certains résultats obtenus pour le zirconium, qui a été très largement étudié pour ses applications dans l'industrie nucléaire, pourraient être applicables au titane et à ses alliages.

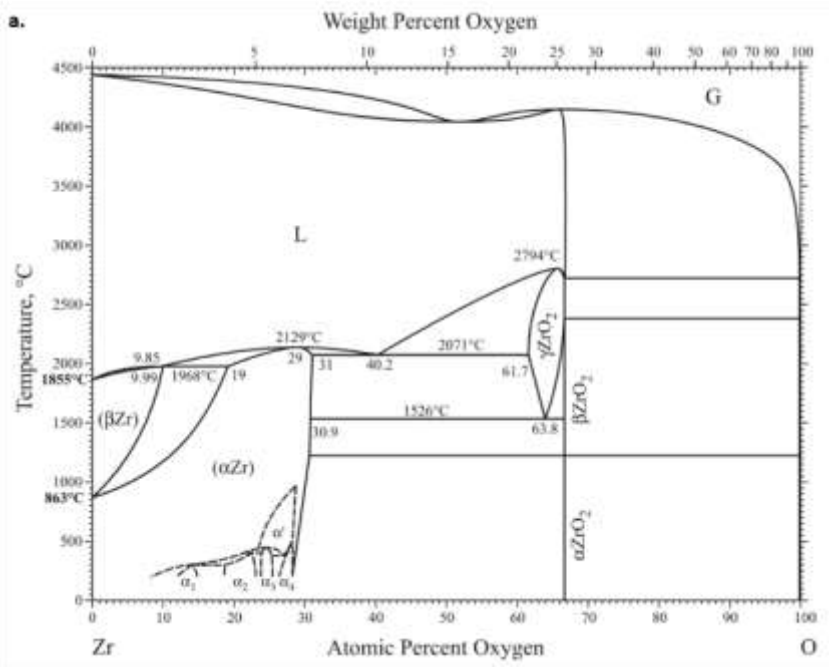


Figure I-23 : Diagramme de phases du système a. Zr-O [121]

IV.2. Formation et croissance des couches d'oxyde sur les alliages à base de titane

IV.2.a. Thermodynamique

La réaction d'un métal M avec l'oxygène de l'atmosphère O_2 conduit à la formation d'un oxyde en surface M_xO_y et peut s'écrire selon Equation I-3. Bien que cette équation décrivant l'oxydation soit simple, de nombreux phénomènes plus ou moins complexes sont susceptibles d'intervenir.

$$\frac{2x}{y}M + O_2 \leftrightarrow M_xO_y \qquad \text{Equation I-3}$$

Pour qu'il y ait formation d'un oxyde en surface, il faut que la pression partielle en oxygène soit supérieure à la pression partielle d'oxygène d'équilibre entre l'oxyde M_xO_y et le métal M. Cela peut être traduit par l'Equation I-4 où P_{O_2} correspond à la pression partielle en oxygène d'équilibre, $\Delta G°(M_xO_y)$ est l'énergie libre standard de formation de l'oxyde, R représente la constante des gaz parfaits et T la température.

$$P_{O_2} \geq \exp\left(\frac{2\Delta G°(M_xO_y)}{yRT}\right) \qquad \text{Equation I-4}$$

Ainsi, il est possible de comparer la stabilité des oxydes des différents métaux grâce au diagramme d'Ellingham-Richardson où sont reportées les énergies libres standards de formation des oxydes (exprimées par moles d'O_2) ainsi que les pressions partielles en oxygène d'équilibre en fonction de la température. Le dioxyde de titane apparait parmi les oxydes les plus stables.

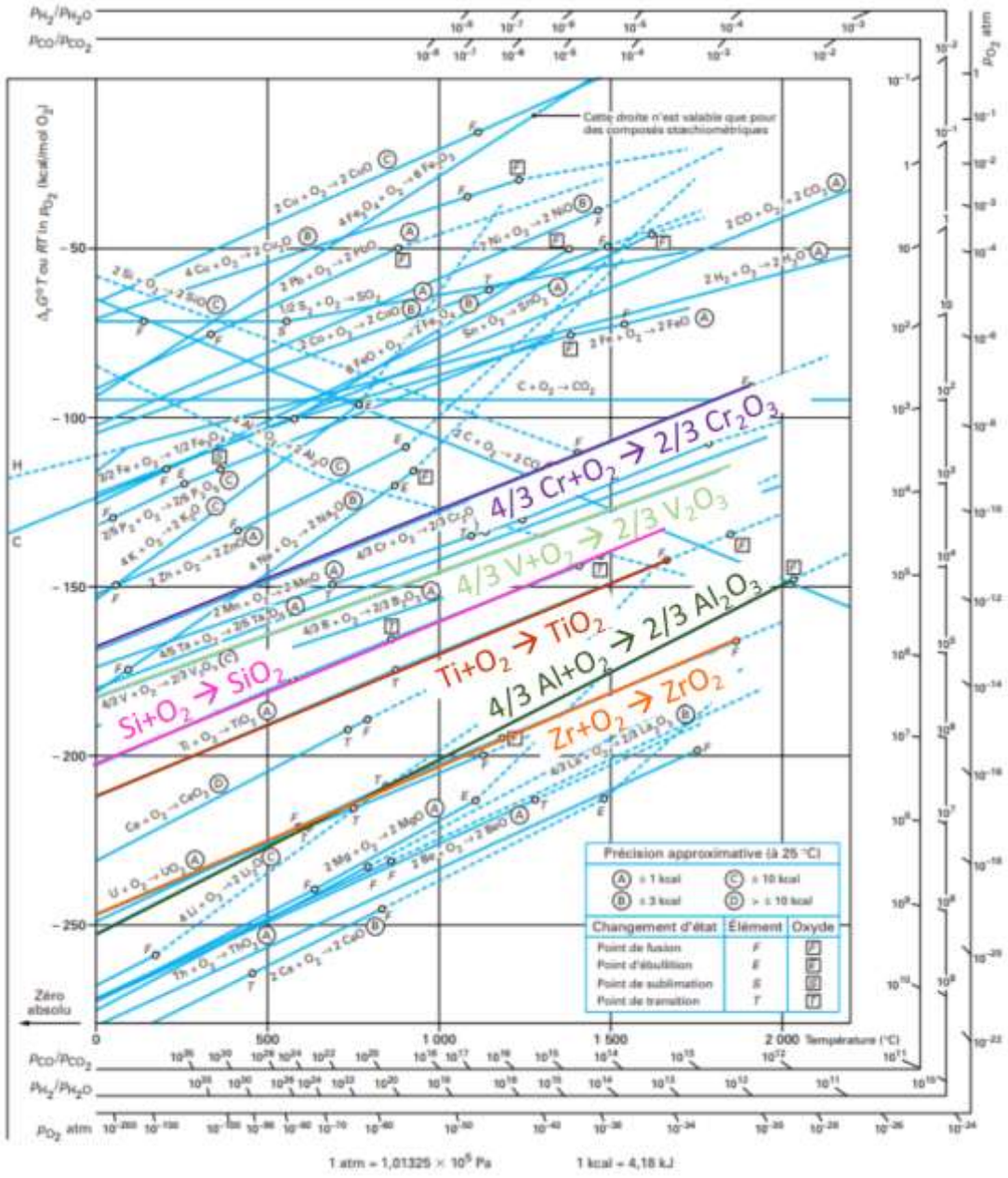


Figure I-24 : Diagramme d'Ellingham-Richardson pour les principaux couples métal-oxyde où l'énergie libre standard de formation des oxydes est tracée en fonction de la température et correspondance avec les pressions partielles en oxygène et les ratios H_2/H_2O et CO/CO_2 d'équilibre [122]

IV.2.b. Composition de la couche d'oxyde

Lorsque le titane est exposé à haute température dans un milieu oxydant, tous les oxydes du diagramme de phase Ti-O (Figure I-22) devraient se former. Cependant, pour des températures inférieures à 1000 °C et pour des pressions proches de la pression atmosphérique, seule la phase TiO_2 rutile est détectée sous oxygène [123]. Des oxydes inférieurs ont été trouvés en faible quantité sous air et sous vapeur d'eau [124]. Dans le cas des alliages à base de titane, le rutile est également le principal oxyde de titane formé [123, 125]. La forme anatase de TiO_2 est également retrouvée mais en quantité moindre. Cette absence d'oxydes autres que TiO_2 pourrait être due au fait que la cinétique de croissance de TiO_2 est plus rapide que sa cinétique de dissolution et inversement pour les autres oxydes d'après Kofstad [123].

Dans le cas d'alliages à base de titane, des oxydes de certains éléments d'addition tels que l'aluminium et le silicium peuvent également se former au sein de la couche d'oxyde comme il sera vu par la suite. En effet, d'après la Figure I-24, ces oxydes sont plus stables (sur métaux purs) que le dioxyde de titane sur le titane.

IV.2.c. Mécanismes et cinétiques de croissance

Le rutile TiO_2 formé lors de l'oxydation du titane et de ses alliages est un semi-conducteur de type n avec un déficit en oxygène dans le sous-réseau anionique, ce qui se manifeste par la présence de lacunes d'oxygène doublement chargées. Cela se traduit par l'équilibre décrit par l'Equation I-5 où O_o correspond à un atome d'oxygène sur un site d'oxygène, $V_{\ddot{O}}$ est une lacune en oxygène doublement chargées positivement, e' est un électron dans la bande de conduction et O_2 est la molécule de dioxygène [126]. La diffusion des lacunes d'oxygène à travers la couche d'oxyde est le processus limitant pour la formation et la croissance de la couche d'oxyde [126]. Comme évoqué précédemment (Partie IV.4.a), il faut cependant noter que la diffusion des cations Ti^{4+} par un mécanisme interstitiel ne serait pas négligeable pour des faibles pressions partielles en oxygène et des températures élevées [127].

$$O_o = V_{\ddot{O}} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \qquad \text{Equation I-5}$$

Stratification du rutile

Lors de l'oxydation du titane commercialement pur et de ses alliages, la couche d'oxyde formée en surface présente généralement une structure en feuillets comme observé sur la Figure I-25 [16, 128].

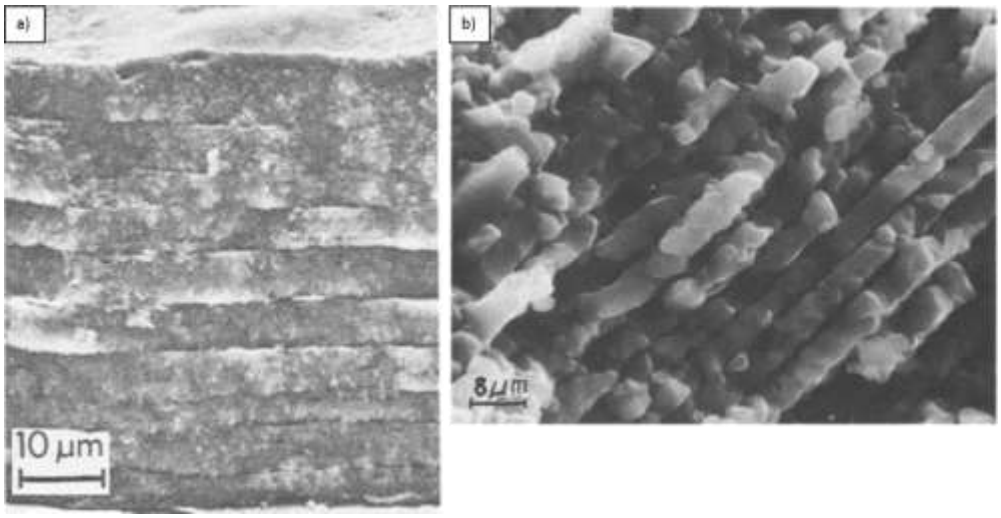


Figure I-25 : Observations au MEB de la couche d'oxyde formée sur a. du titane CP après 24h à 790 °C sous oxygène (P_{O_2} = 0,14 bar) (d'après [128]) et sur b. du TV2 après 80h à 850 °C sous oxygène (P_{O_2} = 0,13 bar) (d'après [16])

Une étude a été réalisée sur du titane CP pour des températures comprises entre 850 et 1000 °C sous oxygène ($P < P_{atm}$) pour comprendre ce phénomène de stratification. Les cinétiques de prises de masse sont d'abord paraboliques puis linéaires. Dans certains cas, un second régime parabolique plus rapide que le premier intervient. Un mécanisme [129] a été proposé par Stringer pour expliquer la formation de ces strates d'oxyde composées de rutile (Figure I-26). Lors de la première phase parabolique, il y a formation simultanée d'une couche d'oxyde de couleur gris-noir par migration des lacunes anioniques à l'interface métal-oxyde et d'une solution solide d'oxygène riche en oxygène par migration dans le métal de l'oxygène interstitiel au niveau de l'interface. Ces deux phénomènes sont indépendants l'un de l'autre. Les phénomènes limitants sont la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde et au sein du titane. Le changement de régime est caractérisé par l'apparition de boursouflures blanches à la surface de l'oxyde. Elles correspondent aux zones où la couche d'oxyde se détache du substrat et réagit avec l'oxygène pour devenir stœchiométrique. Ces boursouflures s'étendent jusqu'à ce que la couche d'oxyde soit entièrement blanche et se désolidarise du substrat. Une autre couche se forme alors sous cette couche détachée due à la porosité de cette dernière qui permet la diffusion de l'oxygène gazeux. Ce phénomène de cloquage intervient lorsque l'épaisseur de couche d'oxyde atteint une valeur critique pour permettre la relaxation des contraintes de compression existant entre le métal et l'oxyde. En effet dans le cas du titane CP et de son oxyde TiO_2, le rapport de Pilling et Bedworth est élevé et égal à 1,7. Ainsi, ce phénomène de décohésion entre l'oxyde et le métal se répète pour chaque strate formée à l'interface métal-oxyde. Il faut noter que la première strate formée lors du régime parabolique est souvent plus épaisse que les autres strates dont l'épaisseur est constante. Ceci pourrait être dû à la formation, simultanément à la croissance de la couche d'oxyde, de la zone de dissolution de l'oxygène dilatant le réseau du métal, ce qui permettrait une meilleure relaxation des contraintes au début de l'oxydation [77]. Enfin, lors du second régime parabolique, aucun changement significatif n'est visible au niveau de l'échantillon. Ce second changement serait dû au ralentissement d'un mécanisme

proche de l'interface et le plus probable serait la diffusion gazeuse de l'oxygène à travers la couche d'oxyde via la porosité fine.

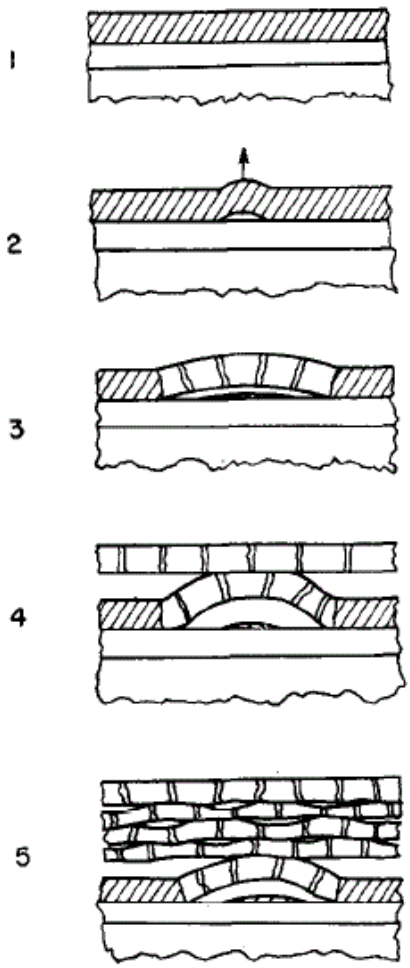


Figure I-26 :Schéma de la formation d'une couche poreuse stratifiée de dioxyde de titane TiO_2 (d'après [129])

Une autre étude [128] menée sur les couches d'oxyde formées sur le titane CP en thermobalance sous oxygène pur (P_{O_2} = 0,13 à 0,76 bar) entre 595 et 965 °C révèle que la morphologie des couches d'oxydes stratifiées semble être dépendante d'un certain nombre de paramètres tels que la durée, la pression d'oxygène, la température ou encore la taille et la géométrie de l'échantillon. Il est donc nécessaire de connaitre plus précisément l'effet de ces paramètres sur la morphologie des couches d'oxyde.

Cas des alliages contenant de l'aluminium

Lors de l'oxydation des alliages à base de titane contenant de l'aluminium et des aluminiures de titane, il y a généralement formation d'oxydes de titane et d'aluminium. En effet, l'alumine Al_2O_3 et le monoxyde de titane TiO ont des stabilités thermodynamiques comparables (Figure I-27) bien que TiO ait une croissance plus rapide que Al_2O_3 [130]. Il faut noter que le dioxyde de titane TiO_2 est largement observé au lieu de TiO pour des raisons cinétiques évoquées dans la partie IV.2.b. De plus, c'est l'alumine α (et pas les alumines de transition) qui est rencontrée lors de l'oxydation de ces alliages.

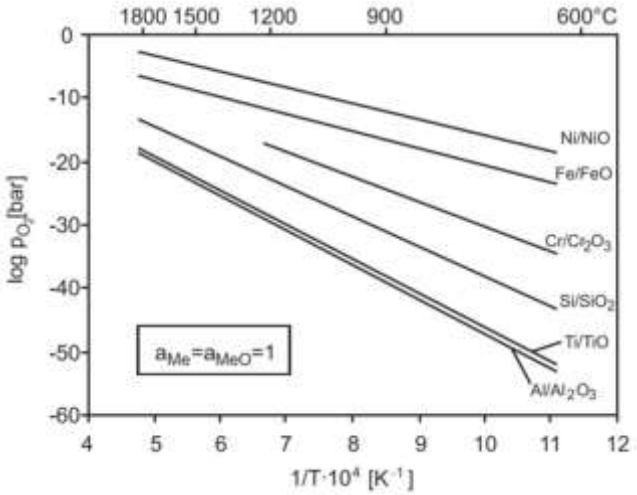


Figure I-27 : Pressions partielles d'oxygène d'équilibre entre l'oxyde et le métal en fonction de la température [130]

Afin d'être protecteur, une couche continue d'alumine devrait être formée, ce qui n'est pas le cas pour les teneurs utilisées classiquement dans ces alliages. Cependant, des couches d'alumine au-dessus des strates de rutile ont été observées suite à l'oxydation du TA6V entre 650 et 850 °C sous air de laboratoire [131]. Cette structure ressemble à la stratification décrite précédemment et le nombre de couches de ces deux oxydes augmentent avec le temps et la température d'oxydation. Afin de comprendre les phénomènes d'oxydation mis en jeu, les activités en aluminium et titane ont été calculées et comparées avec celles de la littérature. Il a été constaté que celle de l'aluminium associée à la formation de l'alumine est inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à celle du titane associée à la formation du dioxyde de titane TiO_2. Une étude sur l'oxydation du Ti_3Al entre 700 et 900 °C sous air et sous oxygène a également montré que l'activité en aluminium est insuffisante pour former de l'alumine sous TiO [132]. Ainsi, lors de l'exposition en milieu oxydant du TA6V, le dioxyde de titane se développerait préférentiellement. A l'interface oxyde-alliage, la pression partielle en oxygène est égale à la pression partielle de dissociation de TiO_2 en équilibre avec l'alliage TA6V. Cette pression partielle en oxygène est trop faible pour que de l'alumine soit stable compte tenu de l'activité de l'aluminium dans l'alliage TA6V. De plus, une étude a montré que la présence de vanadium dans l'alliage empêcherait la

formation d'une couche d'alumine Al_2O_3 mais cela n'a pas été expliqué [133]. Ainsi, une couche d'alumine ne pourrait pas se former à l'interface alliage TA6V et rutile TiO_2, ce qui a été confirmé expérimentalement dans la littérature. En revanche, à l'interface oxyde-gaz, une couche d'alumine est souvent observée. Cela peut être expliqué par une raison cinétique. En effet, alors que l'oxydation progresse, les ions titane et aluminium migrent vers la surface de l'oxyde alors que l'oxygène migre vers l'interface oxyde-alliage afin de réagir avec le titane et former le rutile. Dans le TiO_2 rutile, le coefficient de diffusion des cations Al^{3+} est très grand, car il y a des canaux de diffusion dans cette structure où Al^{3+}, de par sa petite taille, peut diffuser [132]. Ainsi, les cations Al^{3+} et Ti^{4+} diffusent tous les deux vers l'interface oxyde/gaz, mais la vitesse de Al^{3+} est plus grande et cela conduit à une ségrégation hors équilibre de l'aluminium en surface de TiO_2. Cela est associé au fait que la solubilité de Al dans TiO_2 diminue quand la pression partielle en oxygène augmente. Il s'en suit que Al précipite en surface sous forme de Al_2O_3 [132]. C'est ce qui est appelé un phénomène de démixtion cinétique. Ceci a été confirmé par des résultats expérimentaux [131, 134]. Comme vu précédemment dans le cas du rutile seul, la présence de contraintes entre l'alliage et l'oxyde provoquerait la décohésion de l'oxyde et la formation de feuillets. Pour chaque feuillet, le mécanisme est répété, il y a donc une couche d'alumine à la surface extérieure de chaque feuillet de TiO_2. Le mécanisme de croissance de ces couches d'oxyde est schématisé sur la Figure I-28. Il faut noter qu'il pourrait y avoir un remplissage partiel de fissures survenant à l'interface oxyde-alliage par les produits de réaction qui éviterait la décohésion complète de l'oxyde. Ce mécanisme semble cohérent avec l'augmentation du nombre de strates rutile-alumine avec le temps. Lorsque la température augmente, la diffusion des espèces et donc la croissance des couches de rutile et d'alumine sont accélérées.

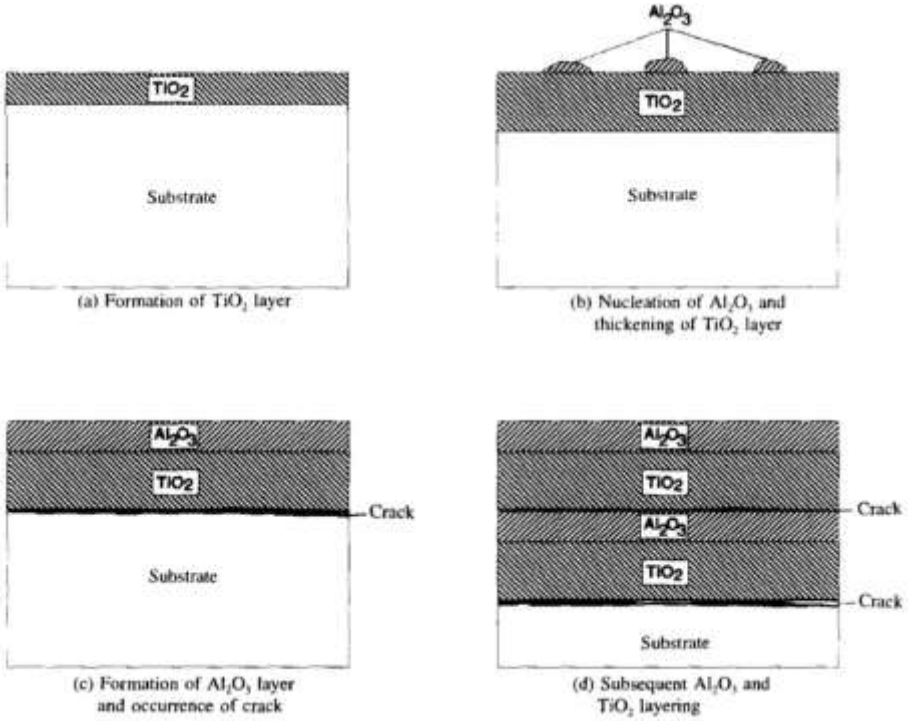


Figure I-28 : Schéma du mécanisme de croissance des couches de rutile et d'alumine pour le TA6V oxydé sous air entre 650 et 850 °C [131]

Des informations complémentaires sur l'effet de l'aluminium sur le comportement en oxydation d'alliages à base de titane seront données dans la partie VI.1.

Couches duplexes

Les couches d'oxydes formées en surface des alliages de titane sont souvent constituées de deux couches (Partie VI.1). La couche externe en contact avec le gaz est souvent composée d'aiguilles ou de grains équiaxes. La couche interne peut être stratifiée comme vu précédemment ou compacte suivant les éléments présents au sein des alliages (Partie VI.1) ou les conditions d'oxydation telles que l'atmosphère (Partie V.2). La couche interne est généralement beaucoup plus épaisse que la couche externe.

L'effet des autres éléments d'alliages tels que le chrome et le vanadium sera discuté dans la partie VI.1

IV.3. Dissolution et diffusion de l'oxygène dans les alliages à base de titane

IV.3.a. Notions d'α-case et de zone de dissolution et diffusion de l'oxygène dans le métal

La notion d'α-case est souvent utilisée bien que sa définition ne soit pas toujours claire. Elle correspondrait à une zone durcie, fragile et enrichie en oxygène, en azote ou en carbone bien qu'elle fasse référence majoritairement au premier élément. Elle peut également être définie comme la zone blanche ou brillante observée sous l'oxyde en microscopie optique après attaque chimique (Figure I-29.a). Cependant, sa formation dépend des conditions d'expositions et de la composition des alliages. En effet, elle peut résulter d'une transformation locale sous l'oxyde de la phase β en phase α après dissolution de l'oxygène qui est un élément α-gène. Ce cas est observé notamment chez les élaborateurs qui réalisent des traitements thermomécaniques à très haute température et/ou également pour les alliages β contenant peu de phase α où une modification de la microstructure est possible (Figure I-29.b). Dans d'autres cas, où les proportions en phase α sont très importantes, il est plus difficile de transformer la phase β en phase α car celle-ci est très fortement stabilisée et concentrée en éléments β-gènes (Figure I-29.c).

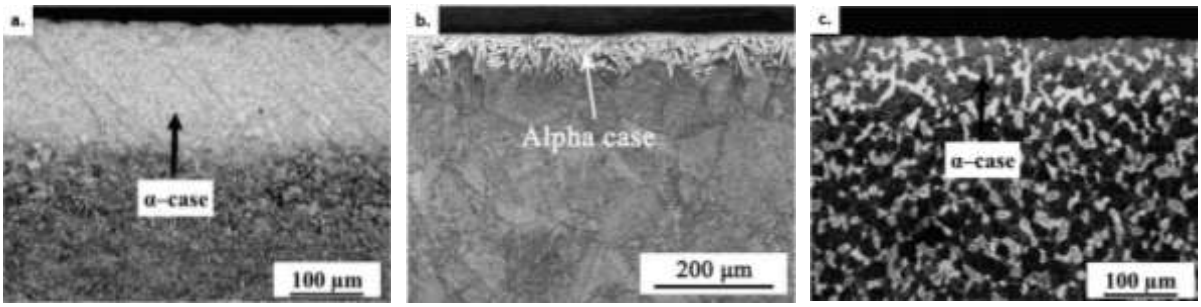


Figure I-29 : Observations au microscope optique de l'α-case correspondant a. à la zone « blanche » (TA6V oxydé 500 heures à 700 °C) [134], b. à une transformation locale de phase β en phase α (TA6V oxydé 30 min à 1050 °C) [135] et c. à une microstructure inchangée composée de phase α et β (Ti6242S oxydé 500 heures à 700 °C) [134]

Compte tenu du fait que l'α-case ne soit pas clairement définie, il est plus judicieux de parler de zone de diffusion/affectée de l'oxygène (ZAO) qui correspond à la zone de l'alliage sous l'oxyde où l'oxygène s'est dissous et a diffusé après exposition en température.

IV.3.a. Dissolution de l'oxygène

La dissolution de l'oxygène au sein des phases du titane est un phénomène qu'il est nécessaire de connaitre pour comprendre et prédire le comportement en oxydation du titane et de ses alliages. La solubilité de l'oxygène au sein de la phase α du titane pur est connue aux températures classiques d'utilisation, ce qui n'est pas le cas pour la phase β. De plus, la présence d'éléments d'alliage peut modifier cette solubilité de l'oxygène mais peu de données existent sur leur influence.

En revanche, bien qu'il y ait un manque de données, il est possible de déterminer la proportion d'oxygène associée à ce phénomène de dissolution et de diffusion au sein du titane et de ses alliages, lors de l'oxydation à haute température. En effet, la quantité d'oxygène peut être déduite de profils de concentration en oxygène obtenus en microsonde électronique (Annexe 1) ou de profils de microdureté ou encore par différence entre le gain de masse associé à l'oxyde et gain de masse total. Ainsi, des études réalisées sur des alliages binaires pour des températures comprises entre 550 et 700 °C sous air et sous oxygène ont révélé que 40 à 50 % de l'oxygène total est en solution dans l'alliage [136, 137] (Tableau I-11). Cependant, cette évaluation de la quantité d'oxygène dissous a été faite à partir de profils de microdureté en considérant qu'il existe une relation de proportionnalité entre les valeurs de dureté et les teneurs en oxygène sans vérification de cette loi. D'autres auteurs [138] ont considéré que l'oxygène dissous au sein du titane correspond à une plus faible proportion de la prise de masse globale que celui utilisé pour former l'oxyde, sans cependant la chiffrer. Ainsi, la proportion d'oxygène imputée à chaque mécanisme n'est pas clairement établie et dépend de paramètres tels que l'environnement et les éléments d'alliage.

Tableau I-11 : Comparaison des quantités d'oxygène dissous dans le métal ($O_{S.S.}$) et participant au gain de masse globale (O_{tot}) après 435h à 700 °C sous air et sous oxygène (d'après [136, 137])

Metallic substrate	$O_{S.S.}$ (mg cm^{-2})		O_{tot} (mg cm^{-2})		$O_{S.S.}/O_{tot}$	
	Air	*Oxygen*	*Air*	*Oxygen*	*Air*	*Oxygen*
Ti35	1.99	3.00	4.67	6.33	0.43	0.48
Ti–1.65wt.%Al	2.02		4.63		0.44	
Ti–3.05wt.%Al	1.91		4.23		0.45	
Ti–5wt.%Al	1.06	1.69	2.18	4.36	0.49	0.39

IV.3.b. Diffusion de l'oxygène

Lors de l'oxydation du titane et de ses alliages, comme pour tous les métaux, l'oxygène se dissous et diffuse au sein du matériau. La spécificité du titane (et de Zr, Hf, V ou Nb) est que les quantités d'oxygène dissous peuvent atteindre des pourcents voire des dizaines de pourcents, au lieu de centaines de ppm maximum dans les alliages de fer ou de nickel. Il est donc important de savoir quels sont les mécanismes mis en jeu afin de comprendre et de prédire la contribution de ces phénomènes au comportement global en oxydation.

La diffusion à l'état solide implique la migration d'atomes par les défauts des réseaux cristallins des matériaux. Deux types de défauts existent à savoir les lacunes et les sites interstitiels dont découlent deux mécanismes. La diffusion des atomes via les sites inoccupés du réseau et via les positions interstitielles du réseau correspondent respectivement aux mécanismes lacunaire et interstitiel. Les atomes de petite taille tels que le carbone, l'hydrogène, l'azote et l'oxygène diffusent selon le second mécanisme.

La force motrice pour la diffusion de l'oxygène dans l'alliage de titane est son gradient de potentiel chimique. Si la solution solide est considérée comme étant idéale, le gradient de potentiel chimique peut être ramené à un simple gradient de concentration et le flux s'exprime alors suivant la première loi de Fick (Equation I-6) où C représente la concentration et D le coefficient de diffusion.

$$J = -D\frac{dC}{dx} \qquad \text{Equation I-6}$$

En appliquant la loi de conservation de la matière, la première loi de Fick conduit à la seconde loi de Fick (Equation I-7).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) \qquad \text{Equation I-7}$$

Si le coefficient de diffusion est indépendant de la composition, alors l'Equation I-8 est obtenue :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \text{Equation I-8}$$

Dans le cas d'un solide semi-infini pour lequel la concentration de l'oxygène est constante à sa surface, ce qui est le cas si l'oxygène est en équilibre avec une pression partielle du gaz constante, l'Equation I-8 admet pour solution l'Equation I-9, où C_x est la concentration en atomes à la distance x de la surface après un temps t, C_0 est la concentration initiale dans le cœur du métal au temps t_0, C_s est la concentration en surface et le terme erf correspond à la fonction erreur gaussienne.

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad \text{Equation I-9}$$

Cette équation est obtenue en fixant des conditions aux limites suivantes :

- Pour $t = 0$, $C = C_0$ pour $0 \leq x \leq \infty$
- Pour $t > 0$, $C = C_s$ pour $x = 0$ et $C = C_0$ pour $x = \infty$

Il faut noter que si C_0, C_s et D sont connus, il est possible de déterminer C_x pour n'importe quels distance x et temps t. Il en découle que si la concentration C_x est fixée alors le terme de droite dans l'Equation I-9 est constant et inversement si la distance et le temps sont définis alors le terme de gauche est constant. L'Equation I-10 découle donc la seconde loi de Fick.

$$\frac{x}{2\sqrt{D \times t}} = constante \qquad \text{Equation I-10}$$

A partir des équations précédentes, dans les hypothèses où la concentration en oxygène est constante à la surface du métal (équilibre chimique local), où le coefficient de diffusion en O est constant, et où la surface du métal est immobile (la consommation du métal pour former la couche d'oxyde externe est négligée, si ce n'est pas le cas il faut utiliser le modèle de Wagner de 1952 décrit plus bas), il est alors possible de déterminer le coefficient de diffusion D à partir de profils de concentration en oxygène obtenus expérimentalement. Ce coefficient dépend de la température et peut être exprimé par la loi d'Arrhenius selon l'Equation I-11 où D_0 est le facteur pré-exponentiel indépendant de la température

(m²/s), E_a est l'énergie d'activation (J/mol), R est la constante des gaz parfaits (J/K/mol) et T la température (K). Il est donc également possible de déterminer une énergie d'activation pour la diffusion de l'oxygène.

$$D = D_0 \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \text{Equation I-11}$$

Un autre mécanisme dit « de court-circuit », plus rapide que la diffusion en volume, correspond à la diffusion le long des dislocations et des joints de grains du matériau, et le long de toutes les interfaces qui peuvent être présentes dans la microstructure de l'alliage. Cependant, cette diffusion aux interfaces n'est importante quantitativement que dans les cas où la proportion de ces chemins de diffusion est élevée.

Dans le cas du titane et de ses alliages, la diffusion de l'oxygène est un phénomène important puisqu'il est responsable de l'abattement de certaines propriétés mécaniques et remet en question la durabilité des pièces en service. L'oxygène diffuse selon le mécanisme interstitiel. Deux principaux types de sites interstitiels sont connus à savoir les octaédriques (R_{octa} = 0,62 Å) et les tétraédriques ($R_{tétra}$ = 0,34 Å). Compte tenu de la taille d'un atome d'oxygène (R_O = 0,60 Å), il diffuserait préférentiellement de site octaédrique en site octaédrique soit directement soit via les sites tétraédriques [139]. Cependant, une étude plus récente par calculs ab initio a montré que les sites tétraédriques ne seraient pas stables au profit des sites hexaédriques [140]. Un troisième site devrait également être considéré à savoir le site crowdion non basal [141]. Tous les sites sont représentés pour la maille hexagonale compacte de la phase α du titane sur la Figure I-30. Ainsi, il existerait plusieurs réseaux de diffusion de l'oxygène au sein du titane α d'après des calculs de DFT (Density-functional theory) [141].

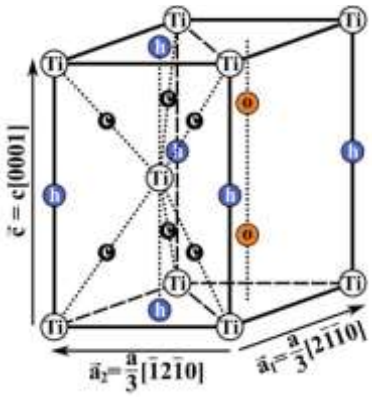


Figure I-30 : Positions des atomes de titane (Ti) et des atomes d'oxygène sur des sites octaédriques (o), hexaédrique (h) et crowdion (c) dans la maille hexagonale compacte de la phase α-Ti [141]

Le Tableau I-12 et le Tableau I-13 récapitule les données de diffusion issues de la littérature pour les phases α et β pour le titane CP [142]. Il apparait que l'oxygène diffuse plus vite dans la phase β que dans la phase α même si selon les études des coefficients similaires sont trouvés. Des auteurs, ayant activement participé à cette revue de diffusion, ont montré que les différences de facteurs pré-exponentiels D_0 et d'énergie d'activation E_a viennent des diverses méthodes utilisées pour obtenir le gradient de concentration en oxygène ainsi que pour mesurer ce gradient [142]. Une des méthodes les plus simples est d'évaluer la profondeur de la couche affectée par l'oxygène grâce à des profils en microdureté puisque l'oxygène augmente la dureté du titane et de ses alliages [70]. Une autre technique largement utilisée consiste à procéder de la même façon pour des profils de concentration en oxygène obtenus, par exemple, en microsonde électronique. Il est également possible de mesurer la profondeur d'α-case en microscopie otique suite à une attaque chimique. Cependant, il n'est pas toujours facile de l'observer. Il faut noter que les profondeurs obtenues en microdureté sont en général plus importantes que celles issues des mesures en microsonde électronique [143]. Ceci est dû au fait que la microdureté est sensible à des concentrations en oxygène bien inférieures à 0,5 %at. alors que la microsonde ne permet pas de mesurer des valeurs si faibles, à cause notamment de la pollution en oxygène de la surface qui nécessite une correction qui augmente l'erreur expérimentale.

Le récapitule les données de diffusion de l'oxygène issues de la littérature pour le dioxyde de titane de type rutile [142].

Ser. No.	Temp. (K)	D_0 (m^2/sec)	Q (kJ/mole)	Alloy	Method	Ref.
1	~723	0.4 × 10^{-6}	201	Ti-3.5 at. pct O	int. fri.	20
2		1.8 × 10^{-7}	150	Ti	int. fri.	21
3	~683	(0.5 to 1) × 10^{-6}	245 ± 10	Ti	int. fri.	22
4	~690	(0.5 to 1) × 10^{-6}	243 ± 10	Ti-0.3 at. pct O	int. fri.	22
5	~698	0.5 × 10^{-6}	241 ± 10	Ti-0.6 at. pct O	int. fri.	22
6	~723	1 × 10^{-6}	188 ± 21	Ti-2.0 at. pct O	int. fir.	23
7	~693	0.8 × 10^{-6}	243 ± 13	Ti-(0.9 to 1.7) at. pct O	int. fri.	24
8	~728	1 × 10^{-6}	203 ± 21	Ti	int. fri.	25
9	973 to 1123	5.08 × 10^{-7}	140	Ti	conc. grad., MG & MH[a]	26
10	723 to 823	4.97 × 10^{-11}[a]	102[b]	Ti	conc. grad., AES[c]	27
11	1123 to 1273	3.20 × 10^{-2}	259 ± 0.8	Ti	oxid.	28
12	1173 to 1573	8.9 × 10^{-6}	220	Ti	oxid.	29
13	811 to 1089	6.2 × 10^{-5}	203	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	oxid.	30
14	1205 to 1415	7.78 × 10^{-5}	203	Ti	oxid.	22
15	1023 to 1123	1.7 × 10^{-7}	219	Ti-1.0 at. pct O	oxid.	31
16	923 to 1148	4.08 × 10^{-7}	197	Ti	oxid.	32
17	973 to 1223	4.5 × 10^{-5}	201	Ti	oxid.	33
18	1023 to 1173	2.15[b]	298[b]	Ti	oxid.	34
19	1088 to 1422	20.3	315	Ti	oxid., hardness	35
20	1088 to 1422	9.24 × 10^{-3}	246	Ti-5Al-2.5Sn	oxid., hardness	35
21	1088 to 1422	7.49 × 10^{-3}	232	Ti-4Al-4Mn	oxid., hardness	35
22	1023 to 1323	9.4 × 10^{-2}	287	Ti	oxid., TGA[d]	36
23	523 to 1173	4.5 × 10^{-5}	200 ± 30	Ti	oxid., SSA[e]	37 to 41
24	1023 to 1143	1.6 × 10^{-5}	218	Ti	oxid., MH & XSA[f]	42
25		(7.8 to 160) × 10^{-5}	188 to 220	Ti	theor. estimate	43

(a) metallography and microhardness
(b) derived from the diffusion data
(c) Auger electron spectroscopy
(d) thermogravimetric analysis
(e) stress-strain aging method
(f) microhardness and X-ray structure analysis

Tableau I-12 : Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le titane α (d'après [142])

Ser. No.	Temp. (K)	D_0 (m^2/sec)	Q (kJ/mole)	Alloy	Method	Ref.
1	1400 to 1620	8.3×10^{-6}	131 ± 8.4	Ti	conc. grad.	47
2	1173 to 1423	3.14	288	Ti	conc. grad.	26
3	1223 to 1423	6.3×10^{-5}	155	Ti	conc. grad., XSA[a]	48
4	1608 to 1848	2×10^{-6}	115 ± 17	Ti	conc. grad.	49
5	1223 to 1687	1.6×10^{-4}	202 ± 13	Ti	oxid.	50
6	1205 to 1415	3.30×10^{-2}	246	Ti	oxid.	19
7	1173 to 1323	9.34×10^{-7}[b]	151[b]	Ti	oxid.	34
8	1173 to 1423	1.4×10^{-5}	138	Ti	oxid.	31
9	1223 to 1403	4.5×10^{-5}	151	Ti	oxid., hard. & XSA[a]	42
10		2×10^{-6}	149	Ti-45Nb	theor. estimate	51

(a) X-ray structure analysis
(b) derived from the diffusion data

Tableau I-13 :Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le titane β (d'après [142])

Ser. No.	Temp. (K)	D_0 (m^2/sec)	Q (kJ/mole)	Material	Method	Ref.
1	866 to 1033	8.7×10^{-2}	232	oxide scale on Ti	oxid.	55
2	866 to 1033	2.69×10^{-2}	242.9	oxide scale on Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	oxid.	56
3	1233 to 1673	1.7×10^{-6}	276	oxide scale on Ti	resonance capture	57
4	983 to 1573	2.0×10^{-7}	251	TiO_2	isotope exchange	58
5	1079	only individual D's		oxide scale on Ti	isotope exchange	59

Tableau I-14 :Facteurs pré-exponentiels et énergies d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le dioxyde de titane TiO_2 (d'après [142])

L'ensemble des données de diffusion de l'oxygène au sein du métal mais également au sein de l'oxyde est récapitulé sur la Figure I-31. Les coefficients de diffusion de l'azote dans le métal y sont également reportés. Il apparait que l'oxygène diffuse plus rapidement que l'azote dans la phases α alors que dans la phase β il est plus difficile de conclure. Il est constaté que les énergies relatives à la diffusion dans l'oxyde et dans les phases α et β sont proches. Ainsi, il est difficile de déterminer quelle diffusion est favorisée selon la température.

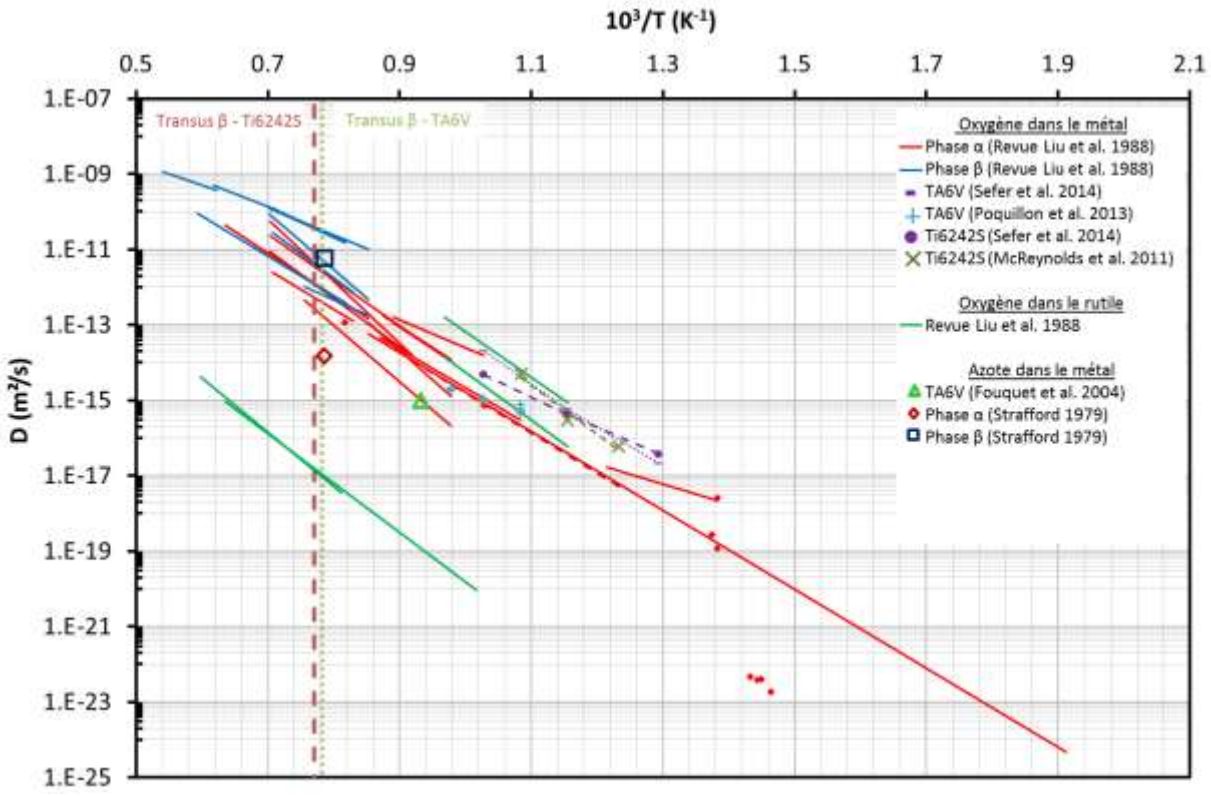


Figure I-31 : Diagramme d'Arrhenius pour les coefficients de diffusion de l'oxygène et du titane [57, 134, 142, 144-146]

IV.3.c. Cinétiques de pénétration/enrichissement en oxygène

Des travaux menés sur les alliages TA6V et Ti6242S oxydés sous air à 500, 593 et 700 °C pendant 500 heures confirment que les cinétiques de croissance des couches d'α-case sont paraboliques (Figure I-32) [147], comme cela est prédit par le modèle de Wagner. Cela veut dire que, dans les conditions et pour les alliages étudiés, les hypothèses faites par Wagner seraient correctes : coefficients de diffusion constants et concentration en oxygène dans le métal à l'interface avec l'oxyde constante. Cependant, une étude plus récente a montré par des calculs numériques qu'une évolution de la concentration en oxygène dans le métal vers la valeur à l'équilibre pendant les premières heures d'oxydation était compatible avec certaines cinétiques mesurées [59].

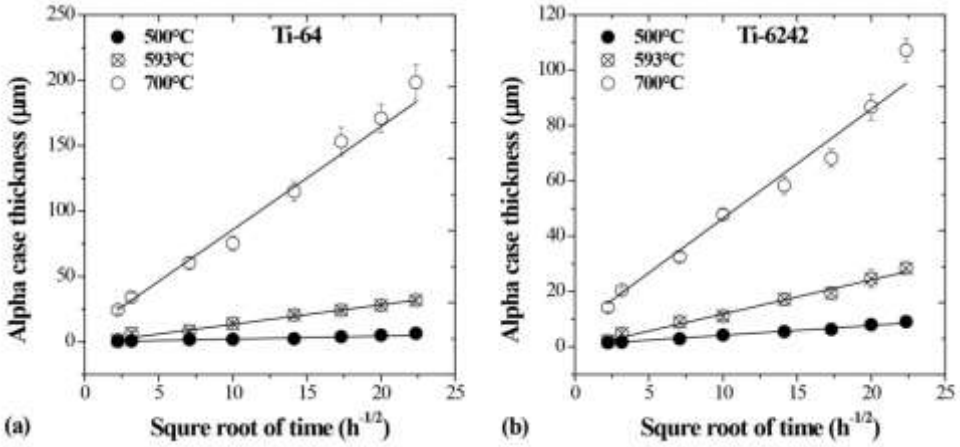


Figure I-32 : Profondeurs d'α-case en fonction du temps lors de l'oxydation à 500, 593 et 700 °C des alliages a. TA6V et b. Ti6242S [147]

IV.4. Mécanismes globaux

IV.4.a. Cinétiques d'oxydations globales

Dans le cas du titane CP, les cinétiques d'oxydation sous oxygène dépendent principalement de la température et de la durée d'après une revue bibliographique [148]. La Figure I-33 récapitule ses données où W représente le gain de masse par unité de surface. Les grandeurs k_{log}, k_c et k_p sont les constantes d'oxydation associées respectivement aux régimes logarithmique, cubique et parabolique et t est le temps. Cependant, ce ne sont pas les seuls paramètres pouvant avoir une influence sur le comportement en oxydation du titane et de ses alliages. En effet, l'environnement, le cyclage thermique, la composition chimique, la microstructure ou encore l'état de surface peuvent également jouer un rôle déterminant, comme cela sera détaillé par la suite.

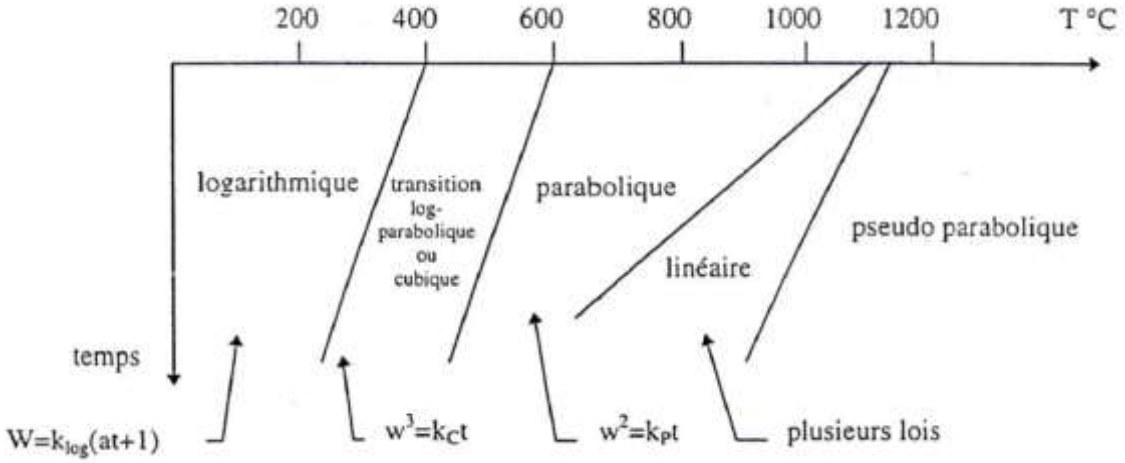


Figure I-33 : Diagramme schématique des cinétiques d'oxydation du titane sous oxygène (environ 1 atm) (d'après [148])

Aux basses températures, compte tenu de la faible diffusion de l'oxygène dans le titane, le régime logarithmique est associé à la formation de fines couches d'oxyde. Une transition vers le régime parabolique intervient pour des températures plus élevées où la dissolution de l'oxygène devient de plus en plus importante [123]. Un régime cubique peut être observé lors de cette transition. Il est complètement absent lorsque le métal est préalablement chargé en oxygène ou alors trop court pour être observé [149]. Ces régimes sont remplacés par un régime parabolique pour des températures supérieures, comme décrit au paragraphe suivant. Il est caractérisé par une diffusion de l'oxygène dans le métal non négligeable en parallèle de la formation d'une couche d'oxyde. Ce dernier phénomène n'interviendrait qu'une fois le métal saturé en oxygène dans la zone proche de l'interface métal-oxyde et la diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde deviendrait le processus limitant de l'oxydation [149]. Il faut toutefois noter que la diffusion des ions titane au sein de l'oxyde ne serait pas négligeable pour de faibles pressions partielles en oxygène et des températures élevées [127]. La dissolution de l'oxygène au sein du titane constituerait 30 voire plus de 50 % de l'oxygène réagissant avec le métal suivant les conditions d'oxydation [136, 137] et cela entrainerait la transformation de la phase β en phase α.

Pour des températures très élevées et de longues durées, le régime parabolique peut être remplacé par un régime quasi–linéaire voire linéaire. Il peut être considéré comme une succession de régimes paraboliques de courtes durées [150] et serait associé à une augmentation des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde. Il interviendrait suite à la fissuration de l'oxyde à l'interface oxyde-alliage et conduirait à la formation d'un oxyde poreux [123, 149]. Cette transition d'un régime parabolique à linéaire pourrait avoir deux origines. La première serait la présence de fortes contraintes de croissance dans l'oxyde provoquant sa dégradation en raison du PBR très élevé du système Ti/TiO_2.[129] La seconde serait une modification significative du paramètre de maille de la solution solide de titane-oxygène sous l'oxyde donnant lieu à l'apparition de contraintes et de déformations entrainant un écaillage de l'oxyde voire d'une partie du métal et donc une oxydation rapide [123].

Il faut également noter que lors de l'oxydation du titane et de ses alliages, un régime transitoire suivi d'un régime stationnaire est observé. La durée du régime transitoire diminue lorsque la température d'oxydation augmente [125].

IV.4.b. Modèle de Wagner

Lors de l'oxydation du titane et de ses alliages, il y a formation d'une couche d'oxyde en surface comme pour la plupart des métaux. Une importante dissolution de l'oxygène au sein du matériau intervient également du fait de la solubilité élevée de l'oxygène dans le titane (Cf. IV.3). Un comportement similaire a été observé lors de l'oxydation du zirconium [151]. Ce comportement peut être représenté par le modèle de Wagner [152] qui prend en compte ces deux phénomènes comme représenté sur la Figure I-34. Ce modèle a été repris plus tard pour le cas du zirconium par Wallwork, Smeltzer et Rosa [153].

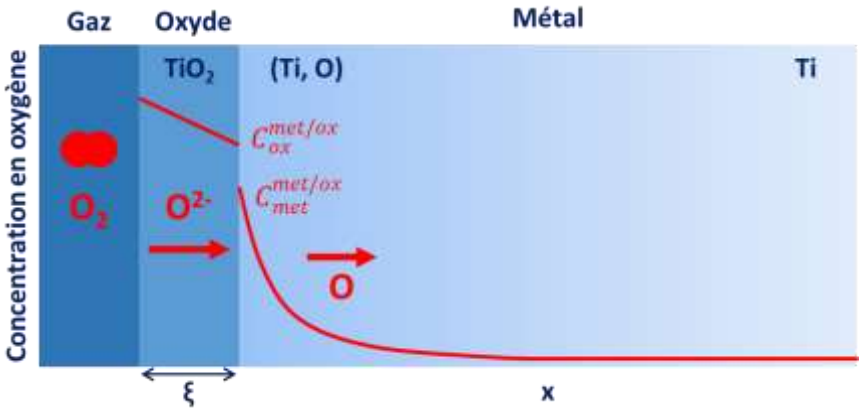


Figure I-34 : Modèle d'oxydation parabolique impliquant la formation d'un oxyde et la dissolution d'oxygène dans le métal selon Wagner [152]

Le gain de masse global par unité de surface m s'exprime par l'Equation I-12 :

$$m = m_{diss} + m_{ox} = (k_{diss}t)^{1/2} + (k_{ox}t)^{1/2} = (k_p t)^{1/2} \qquad \text{Equation I-12}$$

Les termes m_{diss} et k_{diss} représentent respectivement le gain de masse par unité de surface et la constante de vitesse associés à la dissolution de l'oxygène au temps t et m_{ox} et k_{ox} les mêmes paramètres mais correspondant à la formation de l'oxyde. La grandeur k_p correspond à la constante de vitesse d'oxydation globale et d'après les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** à Equation I-12, elle peut s'écrire sous la forme (Equation I-13) :

$$k_p = \left(\sqrt{k_{diss}} + \sqrt{k_{ox}}\right)^2 \qquad \text{Equation I-13}$$

Le modèle proposé par Wagner [152] (Figure I-34) considère que l'oxygène diffuse à travers l'oxyde vers le métal et est consommé à la fois par la croissance de l'oxyde et par la dissolution de l'oxygène à l'interface métal-oxyde. Il fait l'hypothèse d'un métal semi-infini.

La vitesse de prise de masse par unité de surface s'écrit alors (Equation I-14) :

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = -\widetilde{D}_{ox}\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x<\xi} = \left(c_{ox}^{mét/ox} - c_{mét}^{mét/ox}\right)\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} - D_{mét}\left(\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}\right)_{x>\xi} \qquad \text{Equation I-14}$$

c est la concentration en oxygène et les grandeurs $c_{ox}^{mét/ox}$ et $c_{mét}^{mét/ox}$ correspondent respectivement aux concentrations en oxygène dans l'oxyde et dans le métal à l'interface métal-oxyde. Le terme ξ représente l'épaisseur de la couche d'oxyde au temps t et $D_{mét}$ et $\widetilde{D}_{ox}$ sont respectivement le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal et le coefficient de diffusion chimique de l'oxygène dans l'oxyde.

La concentration en oxygène dans le métal à une distance x de l'interface est donnée par l'Equation I-15 :

$$c = c_0 + B\left\{1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{mét}t}}\right)\right\} \quad pour\ x > \xi \qquad \text{Equation I-15}$$

Le terme B est une constante et c_0 correspond à la concentration en oxygène initiale dans le métal.

La croissance de l'oxyde est décrite via l'expression donnée par l'Equation I-16 :

$$\xi = 2\gamma\left(\widetilde{D}_{ox}t\right)^{1/2} \qquad \text{Equation I-16}$$

Où γ est une constante.

Par intégration de l'Equation I-14, il est alors possible d'exprimer le gain de masse global par unité de surface avec l'Equation I-17 :

$$m = \left\{2\frac{B}{\sqrt{\pi}}\sqrt{D_{mét}}\exp\left(-\gamma^2\frac{\widetilde{D}_{ox}}{D_{mét}}\right) + 2\gamma\left(c_{ox}^{mét/ox} - c_{mét}^{mét/ox}\right)\sqrt{\widetilde{D}_{ox}}\right\}t^{1/2} \qquad \text{Equation I-17}$$

D'après l'Equation I-12 et l'Equation I-13, le gain de masse par unité de surface peut également être exprimé grâce à l'Equation I-18 :

$$m = (k_p t)^{1/2} = (k_{diss}^{1/2} + k_{ox}^{1/2})t^{1/2} \qquad \text{Equation I-18}$$

Les deux constantes cinétiques peuvent être identifiées comme étant :

$$k_{ox}^{1/2} = 2\gamma\left(c_{ox}^{mét/ox} - c_{mét}^{mét/ox}\right)\sqrt{\widetilde{D}_{ox}} \qquad \text{Equation I-20}$$

$$k_{diss}^{1/2} = 2\frac{B}{\sqrt{\pi}}\sqrt{D_{mét}}\ exp\left(-\gamma^2\frac{\widetilde{D}_{ox}}{D_{mét}}\right) \qquad \text{Equation I-19}$$

Enfin, si l'Equation I-16 est injectée dans l'Equation I-15 pour $x = \xi$ c'est-à-dire à l'interface oxyde-métal, la constante B est donnée par l'Equation I-21 :

$$B = \frac{c_{mét}^{mét/ox} - c_0}{1 - erf\left(\gamma\sqrt{\widetilde{D}_{ox}/D_{mét}}\right)} \qquad \text{Equation I-21}$$

Les paramètres déterminants de ce modèle sont les concentrations en oxygène dans l'oxyde et dans le métal à l'interface métal-oxyde $c_{ox}^{mét/ox}$ et $c_{mét}^{mét/ox}$ et les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal $\widetilde{D}_{ox}$ et $D_{mét}$. Bien que la teneur maximale d'oxygène pouvant se dissoudre dans la phase α du titane pur est environ de 33 %at., la concentration en oxygène dans le métal à l'interface métal-oxyde ($c_{mét}^{mét/ox}$) ne dépasse pas 25 %at. environ d'après [154, 155]. Cependant, il est

difficile de la mesurer à l'interface. Il faut également noter que cette valeur peut varier en fonction de l'alliage étudié compte tenu de la présence d'éléments d'addition pouvant modifier la solubilité de l'oxygène au sein du matériau (Partie VI.1).

Il faut également noter que la constante k_{diss} dépend principalement du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal $D_{mét}$ mais peut dépendre aussi du coefficient de diffusion chimique de l'oxygène dans l'oxyde $\widetilde{D}_{ox}$ suivant les valeurs relatives des coefficients de diffusion (Equation I-19). Cela vient du fait qu'une partie de la zone de dissolution est consommée par la croissance de la couche d'oxyde.

De plus, pour calculer l'épaisseur de métal affecté par l'oxydation, il faut ajouter la zone de dissolution et l'épaisseur de métal consommé pour former la couche d'oxyde.

La dépendance des constantes d'oxydation paraboliques à la température pour une pression ambiante en oxygène donnée suit une loi d'Arrhenius (Equation I-22) où E_a est l'énergie d'activation (J/mol), R est la constante des gaz parfaits (J/K/mol) et T la température (K). Il est donc possible de déterminer cette énergie d'activation en traçant la constante d'oxydation k_p dans un diagramme logarithmique en fonction de l'inverse de la température appelé diagramme d'Arrhenius.

$$k_p = k^0 \times \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \qquad \textbf{Equation I-22}$$

Il faut noter que bien que les constantes paraboliques associées à la formation de l'oxyde et à la dissolution de l'oxygène au sein du métal suivent une lois d'Arrhenius, la constante d'oxydation globale peut en dévier. En effet, d'après l'Equation I-13, elle correspond à la somme des racines des deux premières qui n'ont pas forcément la même énergie d'activation.

Les diagrammes d'Arrhenius pour les cinétiques d'oxydation globales pour les alliages de l'étude à savoir le TA6V le Ti17 et le Ti6242S sont représentés respectivement sur les Figure I-35, Figure I-36 et Figure I-37. Le Tableau I-15 récapitule les paramètres environnementaux et matériaux associés aux données reportées sur les diagrammes d'Arrhenius. La Figure I-38 récapitule des données pour les trois alliages et le titane CP. Il faut constater que très peu de données existent pour des températures inférieures à 600 °C (1/T = 1,15E-3 K^{-1} sur l'axe des abscisses sur les différents diagrammes) et pour des longues durées (les étiquettes de données de durées correspondent aux intervalles sur lesquels les constantes sont calculées). De plus, il existe des dispersions significatives suivant les études qui peuvent être dues aux paramètres évoqués précédemment tels que la microstructure ou l'atmosphère d'oxydation. Il y a un manque important d'informations pour l'alliage Ti17 car seulement une étude a été trouvée [156]. Il apparait que le TA6V s'oxyde plus rapidement que les deux autres alliages.

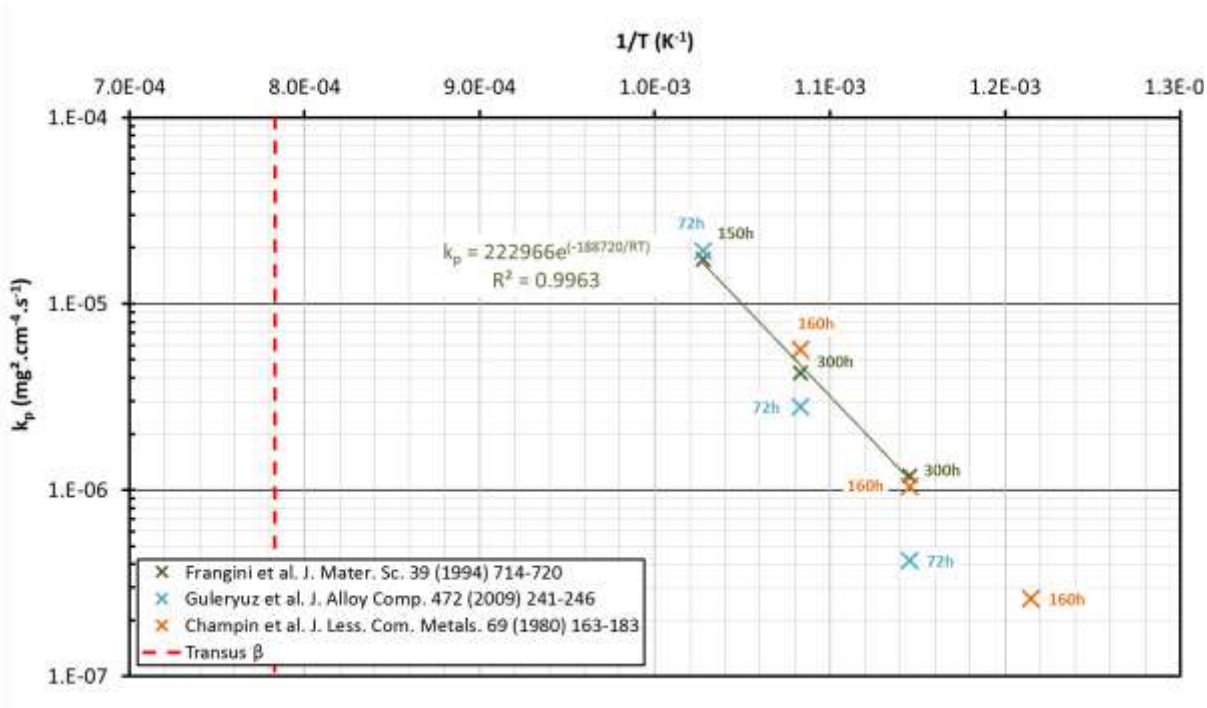


Figure I-35 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques associées aux variations de masse pour l'alliage TA6V

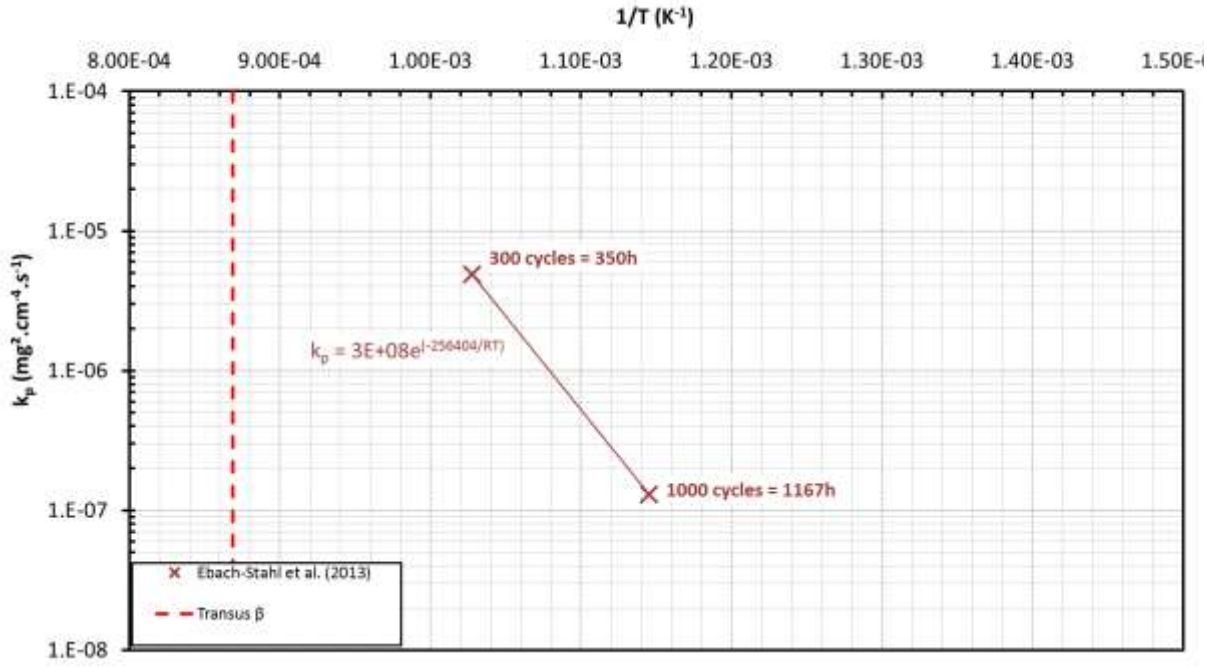


Figure I-36 : Diagramme d'Arrhenius pour les constantes paraboliques associées aux variations de masse pour l'alliage Ti17

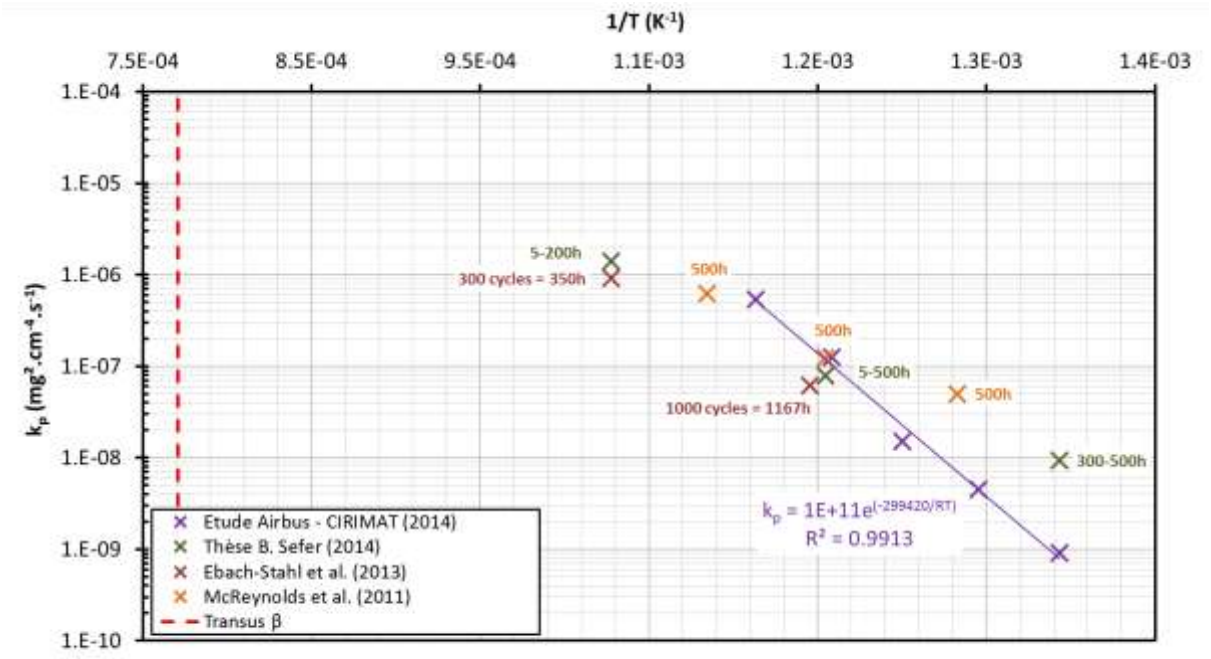


Figure I-37 : Diagramme d'Arrhenius pour les constantes paraboliques associées aux variations de masse pour l'alliage Ti6242S

Tableau I-15 : Paramètres matériaux et environnementaux utilisés pour l'oxydation des alliages à base de titane reportés dans la littérature

Alliage	Référence	T (°C)	Etat de surface	Atmosphère	Vitesse du gaz
TA6V	Frangini et al. [157]	600-750	P600	Air + 1ppm H_2O	-
	Guleryuz et al. [158]	600-700	miroir	Air laboratoire	Air circulant
	Champin et al. [159]	550-650	-	-	-
Ti17	Ebach-Stahl et al. [156]	600-700	miroir	Air laboratoire	-
Ti6242S	Etude Airbus-CIRIMAT [160]	500-625 °C	P240	Air laboratoire	>m/s
	Sefer [134]	500-700	-	Air laboratoire	-
	Ebach-Stahl et al. [156]	600-700	miroir		
	McReynolds et al. [57]	538-649	-	Air laboratoire	-

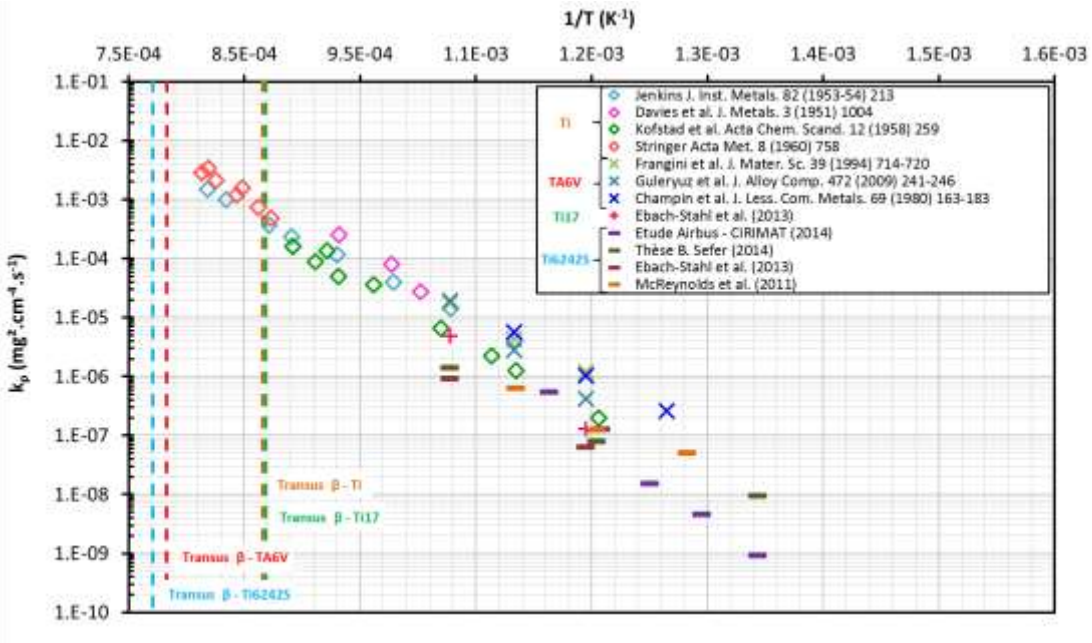


Figure I-38 : Diagramme d'Arrhenius pour les constantes paraboliques associées aux variations de masse pour le titane CP et les alliages TA6V, Ti17 et Ti64242S

V. Influence des conditions opératoires sur le comportement en oxydation

V.1. Température/temps

Le comportement en oxydation du titane et de ses alliages a été étudié pour différentes températures et durées. Comme évoqué précédemment, plus ces deux paramètres augmentent plus les cinétiques d'oxydation sont élevées (Figure I-35 à Figure I-37). De plus, le régime pseudo-stationnaire (les profils de concentration sont constants lorsqu'ils sont représentés en fonction de x/racine(t)) est plus rapidement atteint lorsque la température est élevée [125]. Il faut cependant noter que les données de la littérature sont pauvres voire inexistantes pour les basses températures et longues durées qui constituent les conditions d'utilisation de ces alliages notamment dans l'industrie aéronautique.

V.2. Environnement : azote et vapeur d'eau

En service, les pièces sont exposées à des environnements complexes qui ne sont pas uniquement composés d'oxygène. Il y a presque toujours de l'azote sous la forme de diazote, principal constituant de l'air, ou de composés azotés et de la vapeur d'eau. En sortie de moteur, il peut y avoir également des composés soufrés et carbonés issus de la combustion du carburant. Ainsi, les espèces

N, H, S et C peuvent également participer aux mécanismes d'oxydation. Dans cette thèse, une attention particulière a été portée sur l'effet de l'azote et de la vapeur d'eau sur le comportement en oxydation des alliages à base de titane.

V.2.a. Effet de l'azote

L'azote est un élément qui, comme l'oxygène, peut se dissoudre en quantité importante dans le titane. Il a une solubilité de 23 %at. dans la phase α-Ti et 6,2 %at. dans la phase β-Ti (Figure I-39). Pour des teneurs en azote plus importantes, plusieurs phases sont susceptibles de se former [161]. La première est le nitrure Ti_2N, appelé ε, de structure quadratique. Elle contient environ 33,3 %at. d'azote. La seconde phase est TiN de structure cubique faces centrées dont la gamme de composition s'étend de 30 à 55 %at d'azote. La troisième est la phase Ti_5N_3, ou δ', de composition proche de 37,5-38 %at. d'azote et de structure quadratique centré.

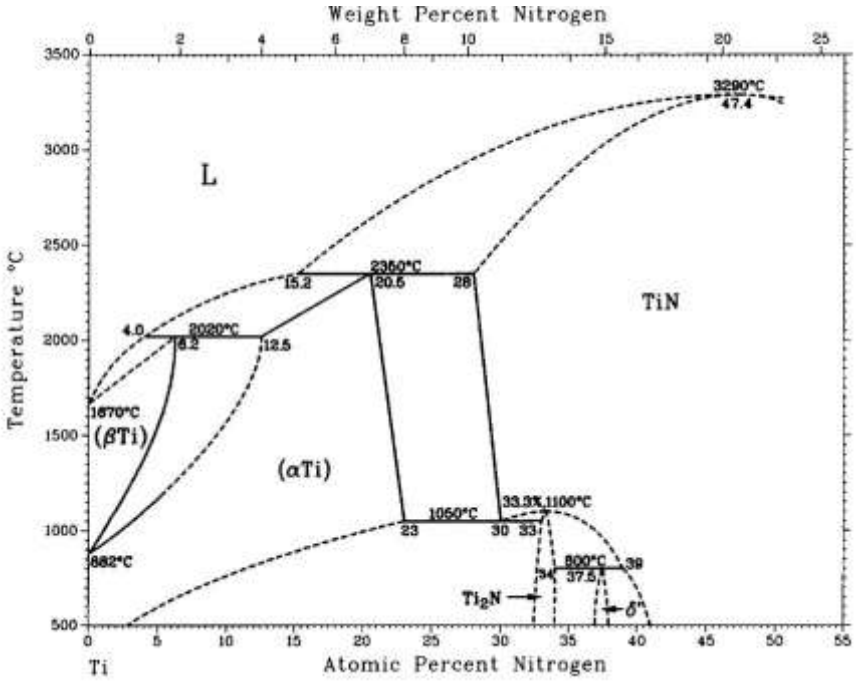


Figure I-39 : Diagramme de phase Ti-N [161]

Par comparaison des énergies libres de formation ΔG°, les oxydes TiO (ΔG°=-794 kJ/mol d'O_2 à 1000 °C) et Ti_2O (ΔG°=-684 kJ/mol d'O_2 à 1000 °C) sont plus stables thermodynamiquement parlant que les nitrures Ti_2N (ΔG°=-433 kJ/mol de N_2 à 1000 °C) [146]. Cependant, ces derniers sont susceptibles de se former dans certaines conditions telles que lorsque la pression partielle en oxygène est suffisamment faible (Figure I-40). En conditions oxydantes, l'azote peut donc se dissoudre au sein du titane et de ses alliages. Il pourrait donc intervenir dans les mécanismes d'oxydation. En effet, des

études, notamment par Chaze et Coddet, ont mis en évidence un effet de la présence d'azote dans l'atmosphère sur le comportement en oxydation du titane CP T35 et d'alliages binaires Ti-Al, Ti-Cr et Ti-Si [19, 136, 162]. Des essais en thermogravimétrie et/ou par pesées régulières ont été menés sous air et sous oxygène (P_{tot} = 0,13 bar) pour des pressions partielles en oxygène proches entre 550 et 750 °C pour les binaires Ti-Al et entre 550 et 700 °C pour les alliages Ti-Cr et Ti-Si. Les résultats montrent que les courbes de prise de masse ont une allure générale similaire indépendamment de la technique utilisée ou de l'atmosphère d'oxydation. Cependant, les gains de masse sont beaucoup plus faibles sous air que sous oxygène. Ceci serait en grande partie expliqué par un ralentissement de la cinétique de dissolution de l'oxygène dans le métal en présence d'azote. Des résultats de notre thèse ont également montré une diminution par 2,5 des cinétiques d'oxydation de l'alliage Ti6242S oxydé sous air par rapport aux essais sous 20%O_2-80%Ar après 100 heures à 650 °C [143]. De plus, une diminution de la dissolution en oxygène et de la croissance des couches d'oxyde ont également été observés dans cette thèse. D'après les études sur les alliages Ti-Al, Ti-Cr et Ti-Si, la transition du régime parabolique à linéaire pour les alliages binaires intervient pour de plus hautes températures sous air que sous oxygène [19, 136, 162]. Les énergies d'activation associées aux cinétiques d'oxydation sous air et sous oxygène sont du même ordre de grandeur. Après stabilisation, la valeur de l'énergie d'activations sous air est très proche de celle de la nitruration du titane, ce qui suggère une éventuelle influence de l'azote sur l'oxydation du titane par formation d'un nitrure à l'interface oxyde-alliage [163].

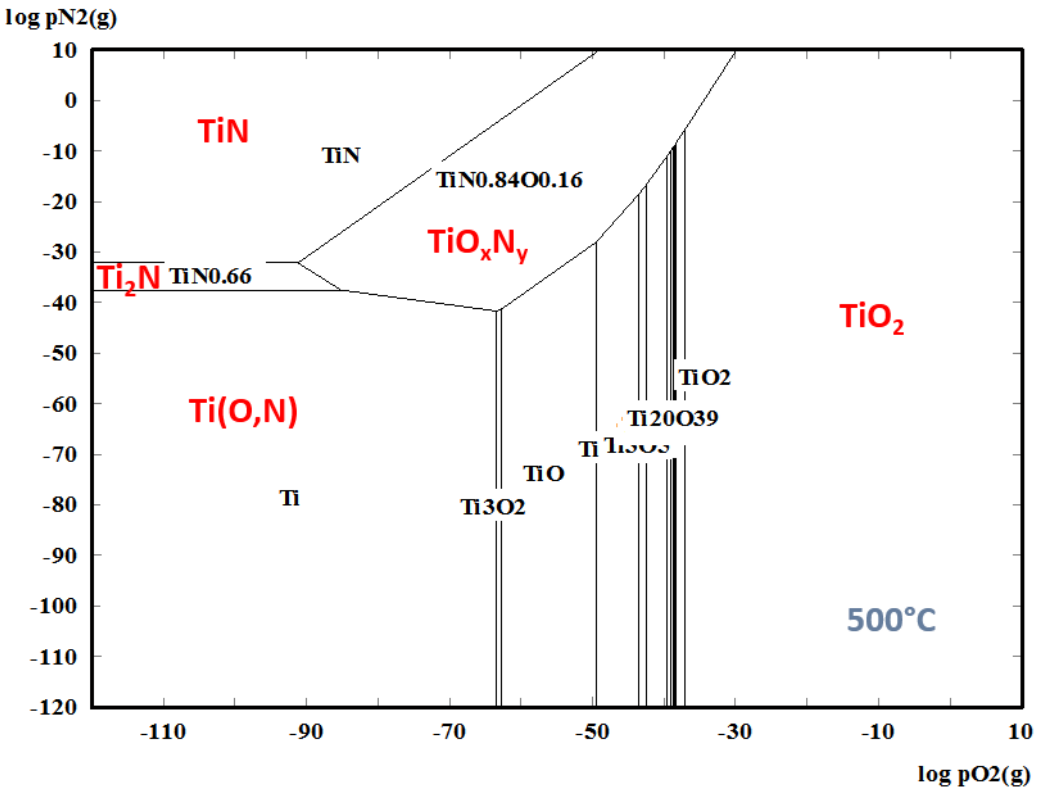


Figure I-40 : Diagramme de stabilité du système Ti-N-O à 500 °C [164]

L'étude de la morphologie et de la composition chimique des oxydes formés sur les alliages binaires Ti-Al, Ti-Cr et Ti-Si sous air et sous oxygène révèle une surface homogène sans différence significative entre les deux atmosphères ainsi qu'une couche d'oxyde duplexe formée d'une couche externe de type basaltique (grains allongés) et d'une couche interne microcristalline. La phase majoritaire détectée est le rutile TiO_2 et respectivement, les oxydes Al_2O_3, Cr_2O_3 et SiO_2 pour les alliages Ti-Al, Ti-Cr et Ti-Si. Des nitrures de chrome Cr_2N et de titane TiN semblent également être présents à l'interface métal-oxyde dans le cas des alliages Ti-Cr et Ti-Si respectivement. Néanmoins, aucun diffractogramme de rayons X ayant permis leur identification n'a été fourni, il est donc difficile de savoir s'ils sont réellement présents. De plus, il semble que l'adhérence de la couche formée sous air soit meilleure que celle sous oxygène et que la stratification de la couche d'oxyde soit réduite en présence d'azote.

Plusieurs hypothèses pour expliquer le rôle de l'azote dans les mécanismes d'oxydation des alliages à base de titane ont été proposées [165]. Au premier stade de l'oxydation, la stabilité thermodynamique des oxydes de titane est supérieure à celles des nitrures de titane, il y a donc formation d'une couche d'oxyde. L'azote s'insèrerait alors au fur et à mesure au sein du rutile (les lacunes anioniques semblent être les sites les plus probables). Compte tenu de la diffusion plus rapide de l'azote dans le rutile [166] et de sa dissolution plus lente dans le titane en comparaison avec l'oxygène, l'azote s'accumulerait dans l'oxyde proche de l'interface oxyde-métal. Cela entrainerait une diminution des lacunes en oxygène dans le rutile TiO_2 à l'interface oxyde-alliage et donc un ralentissement de la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde et ainsi des couches d'oxyde plus fines. Cependant, cet effet de l'azote sur la concentration de lacunes anioniques n'est pas clairement établi. En effet, une étude récente a montré par calculs DFT que la présence d'azote au sein de la couche de rutile provoquerait une augmentation du nombre de lacunes en oxygène [167]. La seconde hypothèse consiste à dire qu'à l'interface oxyde-métal, la faible pression partielle en oxygène permet la formation de nitrures ou d'oxynitrures dans l'oxyde pour certains alliages (Figure I-40). Ces phases sont connues pour être des barrière de diffusion pour l'oxygène [168] La teneur en oxygène dans le métal à l'interface oxyde-métal métal ou nitrure-métal serait donc réduite [137] et par conséquent, le flux de diffusion de l'oxygène au sein de la solution solide (Ti-O) serait moindre. De plus, la présence de nitrures pourrait permettre la réduction des contraintes de compression entre le métal et l'oxyde et ainsi une diminution de la stratification des couches formées. En effet, les rapports de Pilling-Bedworth sont plus faibles pour les nitrures que pour les oxydes à savoir 1,05 pour Ti_2N et 1,10 pour TiN contre 1,20 pour TiO et 1,73 pour TiO_2 [146, 169]. De plus, les nitrures possèdent des conductivités thermiques plus grandes que les oxydes de titane ainsi que des coefficients d'expansion thermique plus faibles [146]. De par leur plus grande dureté, ils pourraient également résister à des contraintes plus importantes sans casser [146, 169]. Enfin, une troisième explication de l'effet bénéfique de l'azote, serait lié à la dissolution compétitive de l'azote et l'oxygène en solution solide dans le titane α. La dissolution d'azote limiterait la limite de solubilité de l'oxygène. Il faut toutefois noter que l'azote a un pouvoir durcissant supérieur à l'oxygène [75], il pourrait donc avoir un effet négatif sur la ductilité du titane et de ses alliages.

Des études similaires visant à mettre en évidence l'effet de l'azote sur le comportement en oxydation d'aluminures de titane γ-TiAl ont également été menées. Cependant, il apparait que suivant la composition des alliages étudiés, l'azote peut avoir une influence positive ou négative. En effet, une étude menée sur les alliages Ti-50Al et Ti-48Al-5Nb à 900 °C sous air et sous 20%O_2-80%Ar a montré des cinétiques d'oxydation multipliées par 8 sous air après 100 heures pour Ti-50Al et divisées par deux après 300 heures sous air pour Ti-48Al-5Nb [170]. Une autre étude menée sur les alliages Ti-45 Al, Ti-48Al, Ti-50 Al, Ti-45Al-2Nb, Ti-45Al-5Nb et Ti-45Al-10Nb oxydés à 900 °C sous air et sous 20%O_2-80%Ar a également révélé des différences de comportement avec globalement un effet positif pour les alliages contenant du niobium et un effet négatif pour les binaires Ti-Al excepté le Ti-48Al [171]. Il semble que l'ajout de niobium participerait aux mécanismes en jeu en favorisant la formation d'une couche de nitrures [170].

Les études décrites précédemment pour les binaires Ti-Al, Ti-Cr et Ti-Si [137, 165] ont également montré qu'il existe des interactions entre l'azote de l'atmosphère et les éléments d'addition. En effet, les effets de l'azote et de l'aluminium ou de l'azote et du chrome semblent simplement s'ajouter alors que pour le silicium une synergie significative des effets est observée. Ils sont, quel que soit le cas, positifs.

V.2.b. Effet de la vapeur d'eau

Tout comme l'oxygène et l'azote, la vapeur d'eau est un constituant de l'air ambiant. Elle est composée d'oxygène et d'hydrogène. Ce dernier est soluble en grande quantité dans la phase β du titane [172]. La vapeur d'eau est donc susceptible d'intervenir dans les mécanismes d'oxydation.

Une étude [159] menée sur du titane CP T60 et sur les alliages 685 et TA6V à 600 °C sous air sec et sous air humide révèle que l'effet de la vapeur d'eau est négligeable sur les cinétiques d'oxydation paraboliques et plutôt favorable pour les cinétiques linéaires. Il semble que cet effet dépende de la température d'après une étude réalisée à 700 et 900 °C pendant 150 heures sur du titane CP sous air sec et sous air humide [173]. En effet, les variations de masse à 700 °C augmentent très légèrement en présence d'humidité alors qu'elles sont fortement abaissées à 900 °C par rapport à l'atmosphère d'air sec. Ces différences seraient dues principalement à la croissance de la couche d'oxyde composée de rutile. Dans le premier cas, elle se densifierait entrainant une légère augmentation de la variation de masse associée à l'oxyde. A 900 °C, une couche d'oxyde compacte se formerait au bout de quelques heures d'oxydation sous celle stratifiée en raison d'une augmentation du nombre de défauts agissant comme barrière de diffusion.

Contrairement aux études précédentes, les variations de masse sous vapeur d'eau sont connues pour être plus importantes que sous atmosphère sèche comme de nombreux travaux plus complets l'ont montré. Des auteurs [174] ont montré une influence significative de la pression de vapeur d'eau sur le comportement en oxydation entre 650 et 950 °C du titane CP et du TA6V pour des pressions

partielles en vapeur d'eau comprises entre $6{,}7.10^{-4}$ et 0,024 bar. Plus la pression en vapeur d'eau augmente plus les variations de masse sont importantes. Les auteurs ont associé l'oxydation par la vapeur d'eau à un processus de recristallisation de la partie externe de la couche d'oxyde formée uniquement de rutile permettant la relaxation des contraintes. La couche interne est également composée seulement de rutile. Une couche intermédiaire probablement d'alumine est observée pour le TA6V. Il faut noter qu'aucune stratification n'a été détectée contrairement à ce qui est classiquement observé sous oxygène. Cette recristallisation pourrait expliquer cette différence de profondeur affectée. Une seconde étude menée sur du titane CP et du TA6V oxydé entre 700 et 900 °C sous une atmosphère mixte oxygène-vapeur d'eau a montré des résultats similaires [175]. Ainsi, les couches d'oxyde formées pour des faibles teneurs en vapeur d'eau étaient stratifiées et pour des fortes teneurs une recristallisation de la couche externe était visible. Ce phénomène de recristallisation était encore plus visible sur des échantillons oxydés 50 heures sous oxygène pur suivi de 50 heures sous vapeur d'eau à 850 °C pour des pressions partielles comparables où la stratification de la couche disparait. Elle n'est pas observée du tout lorsque les oxydations sont réalisées dans l'ordre inversé. Les auteurs ont proposé une hypothèse concernant la modification des défauts présents dans la couche d'oxyde. Il y aurait formation d'ions hydroxyde OH^- qui, de rayon ionique similaire à celui des ions O^{2-}, seraient susceptibles de migrer selon un mécanisme lacunaire. De plus, compte tenu de leur charge électrique inférieure à celle des ions O^{2-}, ils seraient plus mobiles et favoriseraient la diffusion plus rapide de l'oxygène à travers la couche d'oxyde ainsi qu'une recristallisation plus rapide de cette dernière [175]. Une autre étude menée sur du titane CP oxydé entre 750 et 950 °C sous vapeur d'eau pur pour des pressions comprises entre 1 et 25 mbar et sous un mélange vapeur d'eau-argon pour des pressions partielles en vapeur d'eau de 2 à 500 mbar semble confirmer les résultats précédents [176]. En effet, plus la pression partielle en vapeur d'eau est importante, plus les cinétiques d'oxydation sont rapides. Les auteurs ont constaté que lors de ces essais les variations de masse suivaient un régime linéaire puis un régime parabolique contrairement à ce qui est classiquement observé sous atmosphère sèche. De plus, il apparait qu'un enrichissement en hydrogène intervienne dans le métal juste sous l'oxyde indiquant une diffusion de l'hydrogène à travers la couche d'oxyde. Ils ont alors proposé un modèle proche de celui présenté précédemment, en considérant que les défauts majeurs participant à la croissance de la couche d'oxyde sont les ions OH^-. En effet, à la surface externe, il y aurait sorption de la vapeur d'eau qui se décomposerait en ions OH^- et H^+. Les ions OH^- diffuseraient à travers la couche d'oxyde via les lacunes d'oxygène pour réagir avec le titane et donner de l'oxygène et de l'hydrogène.

Une étude plus récente [177] sur le comportement en oxydation du titane à 850 °C a montré que les cinétiques étaient plus importante sous 20 mbar de vapeur d'eau que sous 20 mbar d'oxygène pur. Les auteurs proposent une autre explication en plus de celle présentée précédemment sur le rôle des ions OH^-. Ils attribuent cet effet à la plus grande acidité de la surface de TiO_2 par rapport à d'autres oxydes pour lesquels la cinétique d'oxydation peut être plus faible dans la vapeur d'eau que dans l'oxygène (le nickel par exemple).

Il apparait clairement que la vapeur d'eau tend à augmenter les variations de masse lors de l'oxydation du titane et de ses alliages grâce à une modification de la croissance des couches d'oxyde

de rutile. Ce changement de mécanisme serait dû aux ions OH^- qui diffuseraient plus rapidement que l'oxygène au sein de la couche d'oxyde en raison de son faible taille. Une seconde hypothèse pour expliquer ces cinétiques d'oxydation plus importantes serait de considérer que plus l'acidité de la surface des oxydes est élevée plus l'oxydation sera rapide.

Il faut noter qu'aucune étude publiée ne traite des interactions possibles entre de la vapeur d'eau et l'azote, tous les deux présents dans l'atmosphère et dont les effets combinés pourraient différer de ceux déjà décrits.

V.3. Cyclage thermique

En service, les pièces en alliages à base de titane sont soumises à des variations de température. Lors d'un vol, il y a notamment des augmentations de températures suivi de refroidissements rapides lors des phases de roulage, de décollage et d'atterrissage et une température relativement constante pendant la croisière. Il est important de connaitre l'effet de ces variations de température sur la tenue en oxydation des alliages à base de titane. En effet, le cyclage thermique est connu pour induire des contraintes thermiques pouvant entrainer la fissuration de l'oxyde voire une décohésion de l'oxyde [178]. Cependant, les cycles réels ne sont pas toujours connus et difficiles à reproduire. Ainsi expérimentalement, ils sont généralement composés d'une montée en température, d'un palier à haute température suivi d'un refroidissement et d'un maintien à basse température. Des études [136, 162] menées sur des alliages binaires par thermogravimétrie et pesées régulières ont montré des gains de masse similaires à des expositions isothermes jusqu'à 1000 heures d'oxydation entre 500 et 750 °C. Ainsi, le cyclage induit par les étapes de refroidissement/chauffage nécessaires toutes les 25 à 75 heures au suivi de la masse par pesée ne semble donc pas influencer de manière significative l'oxydation des alliages à base de titane. Une autre étude réalisée sur le TA6V [159] a montré des résultats similaires jusqu'à 600 °C, température pour laquelle le régime est encore parabolique avant la transition vers un régime linéaire. La Figure I-41 montre les résultats obtenus pour les essais en continu (thermobalance) et semi-continus (pesées journalières) après 168 heures d'essai pour des températures comprises entre 500 et 700 °C. Les gains de masse obtenus en cyclage pour des cycles de 10 min en four et 10 min hors du four après 168 heures (soit 84 heures à haute température) et 336 heures (soit 168 heures à haute température) sont également présentés [159]. Il est constaté que pour des durées à haute température identiques, soit 168 heures en semi-continu et continu et 336 heures en condition cyclique, les gains de masse sont proches. Le cyclage ne semble donc pas avoir d'effet pour ces conditions d'oxydation. Ceci semble confirmer par une étude précédente [160] menée sur du Ti6242S oxydé en condition cyclique jusqu'à 2500 heures effectives à 500 °C et des pics de 10 min à 625 °C qui correspondent à 80 heures en cumulé à cette température. En effet, bien qu'une légère augmentation de la profondeur affectée par l'oxygène soit observée en comparaison des essais en

isotherme à 500 °C, il est difficile d'attribuer ce phénomène au cyclage car les pics de température à 625 °C peuvent également y participer.

Au contraire des alliages à base de titane vus précédemment, le comportement comparé en oxydation isotherme et cyclique d'alliages à base de titane et d'aluminiures de titane a montré un effet significatif du cyclage pour certains d'entre eux à 750 °C (Figure I-42) [130]. En effet, les alliages Ti-48Al-18Nb et Ti-22Al-25Nb présentent un écaillage important de leur couche d'oxyde qui intervient pour des gains de masse plus faibles en condition cyclique. Le cyclage semble donc ici diminuer la tenue en oxydation de ces deux alliages. L'effet du cyclage thermique sur la tenue en oxydation des alliages à base de titane n'est donc pas clairement établi. Ceci peut être dû au fait que les alliages n'ont pas la même tenue en oxydation.

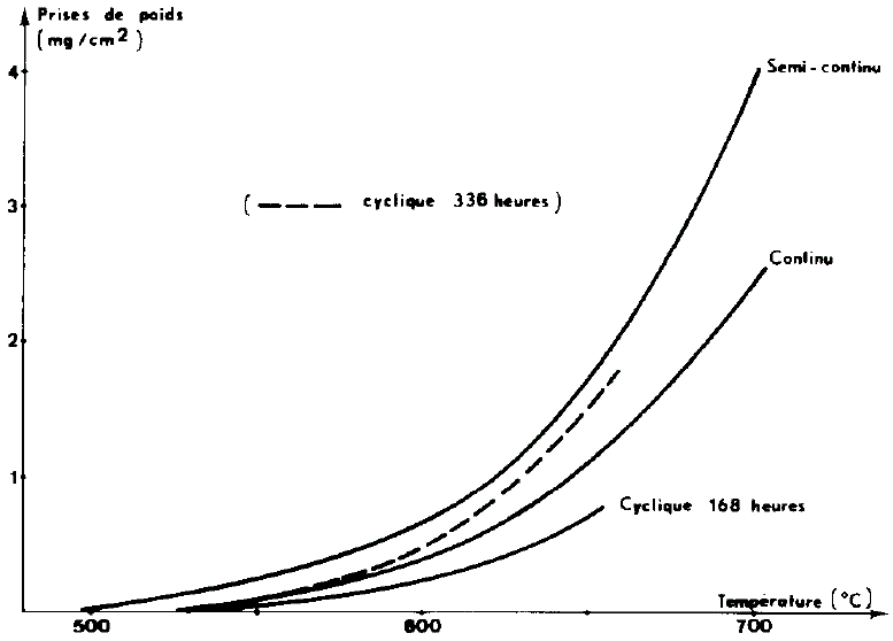


Figure I-41 : Courbes de prises de masse du TA6V et effet du cyclage (d'après [159])

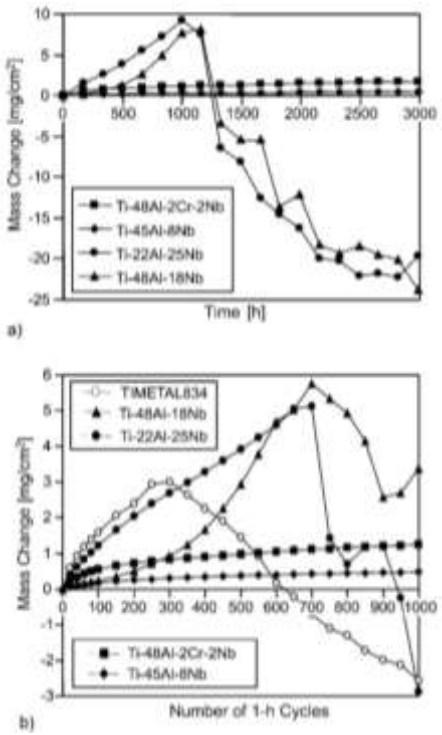


Figure I-42 : Variations de masse de différents alliages à base de titane sous air à 750 °C en conditions a. quasi-isotherme (retraits toutes les 170 heures environ pour les pesées) et b. cyclique [130]

Il faut noter que les coefficients d'expansion thermique pour un titane CP, un aluminure de titane γ-TiAl et le dioxyde de titane TiO_2 sont respectivement de 8,6-9,7.10^{-6} K^{-1}, 10-13. 10^{-6} K^{-1} [179] et 8,0-10,5. 10^{-6} K^{-1} [180] entre 20 et 500 °C environ. La différence entre celui du titane et de son oxyde est proche de celui entre γ-TiAl et le rutile. En revanche les aluminures de titane sont généralement utilisés à très hautes températures contrairement aux alliages à base de titane. L'écart de température entre le palier chaud et le palier froid lors du cyclage est donc plus important. Ceci pourrait expliquer les différences de comportements en oxydation cyclique entre les alliages à base de titane et les aluminures de titane.

VI. Influence du matériau sur le comportement en oxydation

VI.1. Composition

La composition chimique des alliages de titane est un paramètre déterminant puisque comme évoqué précédemment la présence d'éléments d'addition peut modifier la solubilité de l'oxygène. De plus, elle peut influer sur la formation et la croissance des couches d'oxyde en favorisant l'alumine ou le rutile comme il a été vu dans la partie IV.2.c. Il apparait donc essentiel de connaitre l'effet de ses éléments d'alliages sur le comportement en oxydation des alliages à base de titane.

Effet de l'aluminium

L'aluminium est l'élément d'addition le plus largement utilisé pour les alliages de titane. Plusieurs études ont montré un effet bénéfique de l'ajout d'aluminium sur la résistance en oxydation du titane [136, 137, 159]. Des essais réalisés sous air entre 550 et 750 °C sur du titane CP T35 ainsi que les binaires Ti-1,65Al, Ti-3Al et Ti-5Al (% mass.) ont mis en évidence une diminution des cinétiques d'oxydation avec l'ajout d'aluminium et une étendue du régime parabolique vers les plus hautes températures. Ces phénomènes semblent s'accentuer lorsque la teneur en aluminium augmente [136]. Des résultats similaires ont été obtenus lors d'essais de thermogravimétrie sous oxygène (P_{O_2} = 0,13 bar) sur les binaires Ti-1,65Al et Ti-10Al et le titane CP T35 entre 550 et 750 °C puisque une baisse de la cinétique d'oxydation est également observée avec l'augmentation de la teneur en aluminium [136, 181]. Aussi, il semble que pour les faibles concentrations en aluminium, l'énergie d'activation associée à la réaction d'oxydation reste constante, alors qu'elle augmente pour les fortes teneurs en aluminium [181]. Cependant, il s'avère qu'au premier stade de l'oxydation les alliages binaires Ti-1,65Al, Ti-3Al et Ti-5Al s'oxydent plus rapidement que le titane CP (Figure I-43) [136]. Pour les températures plus élevées (>700 °C), la même la même tendance est observée lors des premières heures d'oxydation. Ce résultat permettrait d'expliquer certains désaccords dans la littérature sur l'effet de l'aluminium. Certains travaux sur l'oxydation du Ti-5Al sous dioxyde de carbone à 1000 °C [182] ou encore sur le Ti-3Al oxydé sous oxygène [183] ont mis en évidence une oxydation plus rapide en terme de dissolution d'oxygène pour ces alliages binaires en comparaison du titane CP. Il est important de souligner que les différentes études ont généralement été menées sur des courtes durées et à des températures bien plus élevées que celles visées pour les applications industrielles.

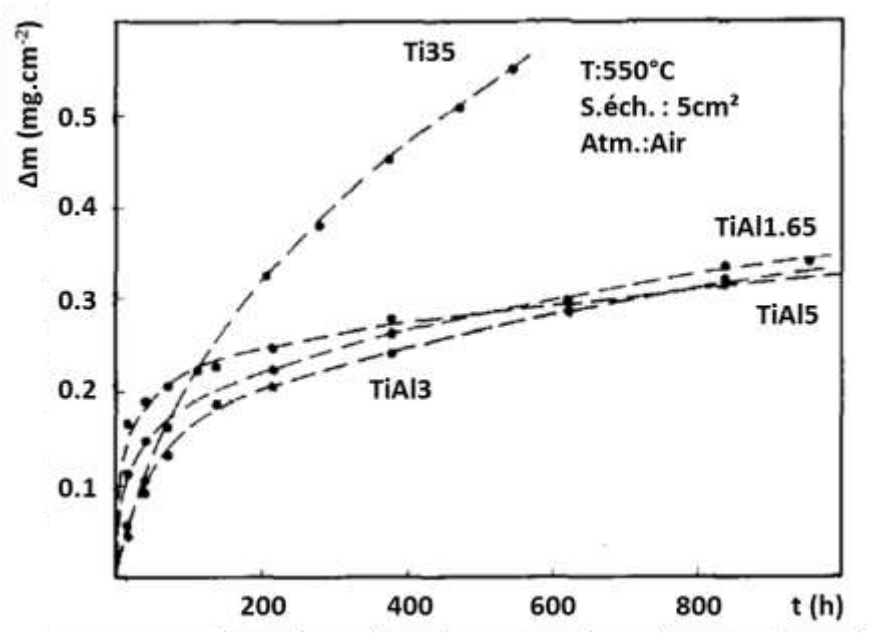


Figure I-43 : Courbes de gain de masse du T35, Ti-1,65Al, Ti-3Al et Ti-5Al sous air à 550 °C (d'après [136])

Cette réduction des vitesses d'oxydation semble trouver une explication dans les modifications intervenant au niveau de la couche d'oxyde et de l'interface oxyde-métal. Les études réalisées sur les binaires Ti-1,65Al, Ti-3Al, Ti-5Al et le titane CP T35 entre 550 et 750 °C pendant plusieurs centaines d'heures [136, 181] ont révélé la présence de couches d'oxyde duplexes constituées d'une épaisse couche interne microcristalline, qui peut parfois être stratifiée et poreuse, et d'une fine couche externe de gros cristaux d'aspect basaltique. Un alignement de pores marque la délimitation entre ces deux couches. Lorsque la teneur en aluminium augmente, le nombre et la taille des pores diminuent et par conséquent la densité de la couche d'oxyde augmente. La stratification devient, quant à elle, moins nette et plus fine que pour le titane CP. Des strates alternées de rutile et d'alumine α ont également été observées dans le cas du Ti-10Al oxydé entre 550 et 750 °C sous oxygène [181] et du TA6V oxydé entre 700 et 1000 °C sous oxygène (P_{O_2} = 0,13 bar) [178]. Ainsi, l'aluminium modifie la nature de la couche d'oxyde en surface et en volume et favoriserait également la densification de la couche d'oxyde. De plus, d'après l'étude sur les alliages binaires et le Ti CP T35, l'aluminium tend à se concentrer dans la zone proche de la surface de l'échantillon pour former une zone riche d'alumine α-Al_2O_3 [136]. Cet oxyde est stabilisé par la faible solubilité de l'aluminium dans le rutile et sa plus grande stabilité par rapport au rutile (Figure I-44) [136]. Cependant, il semble que la teneur en aluminium ne soit pas suffisante pour obtenir une couche continue dès les premiers stades de l'oxydation, l'effet barrière de diffusion est donc limité. Dans le cas des faibles teneurs, les ions aluminium s'insèreraient sur les sites substitutionnels et seraient responsables d'une diminution du volume de la maille du titane, entrainant une réduction de la taille des sites interstitiels susceptibles d'accueillir les atomes d'oxygène [137]. Une autre hypothèse serait de considérer que l'aluminium occupe les sites interstitiels, ce qui diminuerait ainsi la concentration en lacunes anioniques et donc, la diffusion de l'oxygène [136].

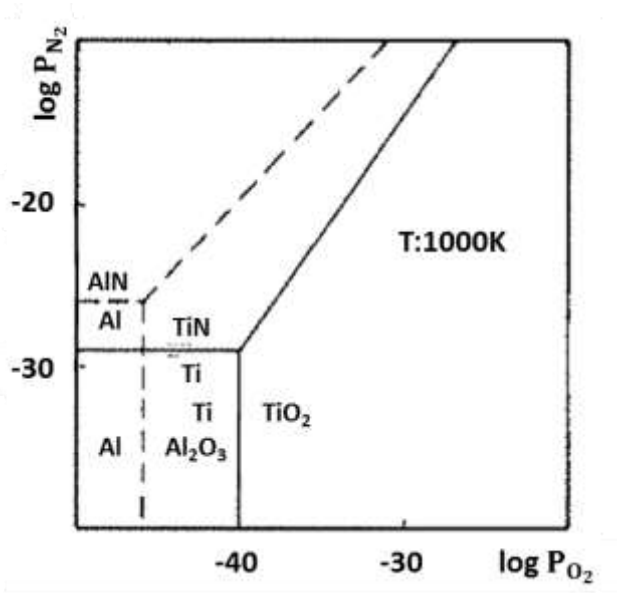


Figure I-44 : Diagramme d'équilibre thermodynamique du système Ti-Al-N-O (d'après [136])

En ce qui concerne l'adhérence des couches d'oxydes, l'addition d'aluminium semble être favorable même si à épaisseur de couches d'oxyde constante et pour de faibles teneurs en aluminium une légère baisse de l'adhérence est observée [136]. L'effet bénéfique pourrait être lié à une diminution des contraintes d'origine thermique résultant d'un coefficient d'expansion thermique global alumine - rutile plus faible que celui du rutile pur (CTE :α-Al_2O_3 = 5,1-9,8.10^6 K^{-1} [184], TiO_2=8-10,5.10^6 K^{-1} [180]).

Effet du chrome

Plusieurs études [137, 162, 185] ont été menées sur l'oxydation d'alliages binaires Ti-Cr. Il apparait que l'effet du chrome est complexe. Il dépend de la température et surtout de la teneur ajoutée. En effet, les cinétiques d'oxydation des alliages binaires Ti-1Cr, Ti-4Cr, Ti-11Cr, Ti-19Cr (%mass.) entre 550 et 750 °C sous oxygène (P_{O_2} = 0,13 bar) et sous air augmentent avec la teneur en chrome pour atteindre un maximum à 4 % en masse [162]. Cet effet défavorable du chrome est d'autant plus important que la température est élevée. En revanche, au-delà de cette valeur, il est constaté une légère diminution des vitesses d'oxydation lorsque la concentration en chrome augmente fortement (>10 % en masse). Là aussi, il y a une dépendance avec la température ; plus la température est élevée plus la teneur en chrome devra l'être pour obtenir un effet bénéfique [162].

L'effet de l'ajout de chrome sur la dissolution et la profondeur affectée par l'oxygène dans le métal n'est pas clairement établi. Certains résultats montrent que la dissolution d'oxygène entrainerait un changement de phase : $\beta \rightarrow \alpha + TiCr_2$ [137, 162]. Tout comme la profondeur affectée par l'oxygène, cette transformation serait très peu voire pas modifiée par l'ajout de chrome [137, 162]. En revanche, une autre étude [137, 185] menée sur l'oxydation d'alliages binaires Ti-5Cr et Ti-15Cr à 1000 °C sous dioxyde de carbone a montré que cette addition augmentait la quantité et la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le métal. Il est important de noter que la présence de carbone n'avait pas été discutée lors des conclusions.

En ce qui concerne la couche d'oxyde, dont la composition et la structure elles aussi dépendent de la teneur en chrome et de la température, elle est constituée majoritairement de rutile TiO_2. Cette couche duplexe (Figure I-45) est agencée suivant une couche interne microcristalline et poreuse et une couche externe composée de gros cristaux et de quelques cavités dans lesquelles la présence de chrome est détectée pour les basses températures lors de l'oxydation sous air [162]. A la différence du titane CP, elle n'est pas stratifiée mais un alignement de pores est observable dans la zone proche de l'interface interne pour les hautes températures. Il résulterait de la croissance rapide de la couche d'oxyde interne dans certaines directions cristallographiques. L'étude des cinétiques de croissance de ces deux couches révèle que la couche interne se forme par diffusion de l'oxygène alors que la couche externe résulte de la diffusion du métal ou d'une recristallisation partielle de la couche interne. En effet, l'ajout de chrome entrainerait une accélération de la diffusion de l'oxygène à travers la couche interne grâce aux lacunes anioniques. Le processus de diffusion de l'oxygène devient limitant lorsque la couche d'oxyde a atteint une certaine épaisseur et que le régime passe de linéaire à parabolique. Cependant,

quand la teneur en chrome dans l'oxyde est supérieure à la limite de solubilité dans le rutile, comme c'est le cas pour Ti-11Cr et Ti-19Cr, la diffusion de l'oxygène est ralentie et le régime devient parabolique. En ce qui concerne la couche externe, les faibles quantités de chrome (1 et 4 % en masse) conduisent à une cinétique d'oxydation linéaire alors que pour les plus fortes teneurs (11 et 19 % en masse) le régime est d'abord parabolique lorsqu'il est contrôlé par la diffusion des ions métalliques et devient linéaire à partir d'une certaine épaisseur d'oxyde, l'oxydation est alors régit par la recristallisation selon les auteurs. Une analyse de la composition chimique de l'oxyde révèle que pour des faibles ajouts, le chrome est réparti de manière uniforme dans les deux couches alors que pour les teneurs égales à 11 et 19 %mass. Il se concentre majoritairement dans la couche interne [162].

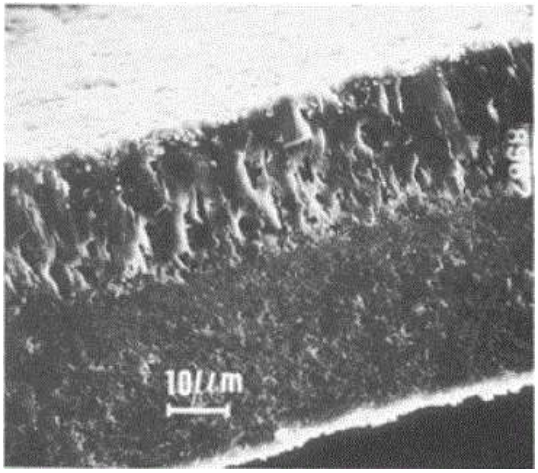


Figure I-45 : Coupe transverse au MEB de la couche d'oxyde duplexe formée sur l'alliage TiCr11 après 400 heures à 650 °C (d'après [162])

A partir de ces considérations, un mécanisme a été proposé pour expliquer l'oxydation des alliages binaires Ti-Cr [162]. Compte tenu de la taille similaire des ions Cr^{3+} et Ti^{4+}, le chrome est très soluble dans le rutile et se place en substitution du titane. L'insertion d'ions Cr^{3+} dans le rutile entraine une augmentation du nombre de lacunes anioniques jusqu'à la limite de solubilité des ions Cr^{3+} et le passage des ions Ti^{4+} en positions interstitielles [186]. Une fois cette limite atteinte, la cinétique d'oxydation ralentit en raison de la barrière formée dans la couche d'oxyde par la précipitation d'oxydes de chrome, oxydes principalement observés dans la partie externe de la couche d'oxyde.

Effet du silicium

Le silicium a été étudié comme élément d'addition pour le développement d'alliages à base de titane pour des applications à hautes températures. En effet, il induit de bonnes propriétés mécaniques notamment en termes de fluage pour des teneurs inférieures à 1 %mass., afin d'éviter la précipitation de siliciures, ainsi qu'une bonne résistance à l'oxydation. Des études menées sur des binaires Ti-Si,

contenant 0,25, 0,5, 1 et 5 % en masse de silicium et oxydés sous air et sous oxygène pour des températures allant de 550 à 1200 °C, montrent que l'ajout de silicium est favorable à la diminution des cinétiques d'oxydation [19, 20]. Cet effet est accentué lorsque la teneur en silicium augmente mais au-delà de 1 à 2 % en masse selon les auteurs, la résistance à l'oxydation de ces alliages diminue.

L'addition de silicium favorise une cinétique d'oxydation parabolique [19, 20] et semble permettre une réduction de la profondeur affectée par l'oxygène dans le métal [19, 137]. Ces deux tendances sont d'autant plus marquées que la teneur en silicium augmente. Cela pourrait s'expliquer par le caractère β-gène du silicium et également par la formation de Ti_5Si_3 [19].

Comme pour le cas de l'ajout d'aluminium ou de chrome, la couche d'oxyde est duplexe. Elle est constituée d'une couche interne microcristalline et d'une couche externe composée de gros grains, séparées par un alignement de pores dont le nombre diminue lorsque la teneur en silicium augmente. Ces couches d'oxydes sont composées de rutile TiO_2. Elles contiennent également des nitrures de titane à l'interface oxyde-métal lorsque l'oxydation a lieu sous air. Des précipités de SiO_2 répartis de manière uniforme ont aussi été détectés dans le rutile pour les alliages Ti-0.25, Ti-0.5Si et Ti-1Si oxydés sous air et sous oxygène entre 550 et 700 °C [19]. L'effet de l'addition de silicium sur l'adhérence de la couche d'oxyde n'est pas clairement démontré et dépend de la teneur en silicium du binaire. Cependant, il semble qu'à épaisseur identique, elle diminue par rapport au titane CP. Une amélioration doit cependant être notée. Elle consiste en une densification et surtout en l'absence de stratification de l'oxyde pour les alliages Ti-0.25, Ti-0.5Si et Ti-1Si oxydés de 550 à 700 °C, excepté à 700 °C sous oxygène. Une hypothèse proposée consiste à dire que la présence de précipités SiO_2 dans le rutile entraverait la recristallisation, conduirait à la disparition de la stratification et à une diminution de la porosité freinant la diffusion de l'oxygène [19]. Le silicium agirait également en modifiant la concentration en lacunes d'oxygène. En effet, compte tenu de la petite taille des ions Si^{4+}, ces derniers se positionneraient sur les sites interstitiels de la structure du rutile. La concentration en lacunes d'oxygène serait donc réduite et par conséquent la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde diminuerait.

Effet du vanadium

L'addition de vanadium au titane permet de lui conférer des propriétés mécaniques intéressantes. Cependant, cet élément d'addition est connu pour réduire considérablement la tenue à l'oxydation des alliages à base de titane. Le terme d'oxydation « catastrophique » est parfois employé pour des alliages à base de titane contenant du vanadium.

Des études sur l'oxydation du Ti-2V et du Ti-15V sous oxygène pur (P_{O_2} = 0,13 bar) entre 550 et 850 °C [16] et du Ti-15V sous oxygène (P_{O_2} = 0,13 bar) entre 650 et 800 °C [178] révèlent une augmentation des cinétiques d'oxydation, fonction de la teneur en vanadium. Pour 2 % en masse de vanadium, les courbes de variation de masse suivent un régime parabolique aux basses températures qui évolue vers un régime linéaire aux plus hautes températures (Figure I-46) [16]. Pour 15 % en masse,

la transition vers un régime linéaire intervient plus tôt, autour de 650 °C (Figure I-46). Cette température est proche de la température de fusion du pentoxyde de divanadium V_2O_5 (T_f = 675 °C), oxyde qui serait formé dans ces conditions et qui serait susceptible de se volatiliser lors du traitement thermique [16, 178]. Des analyses de diffraction électronique en transmission ont permis l'identification d'îlots de cet oxyde en surface, îlots qui disparaissent au-dessus de 650 °C [16]. Il ne reste alors que la couche d'oxyde TiO_2 de type rutile uniforme, adhérente et compacte. D'autres oxydes tels que VO_2, V_2O_3, V_2O_4 ou V_4O_9 ont également été détectés dans le cadre de ces deux études [16, 178].

Des mécanismes [16] ont été proposés pour expliquer les phénomènes mis en jeu lors de cette oxydation rapide des binaires Ti-V. Pour une teneur de 2 % en masse, compte tenu du fait que TiO_2 et VO_2 sont isotypes et malgré la détection d'une faible quantité d'oxydes de vanadium, il a été considéré que le vanadium était en solution dans le rutile. L'accélération des cinétiques par rapport au titane CP serait alors due à une augmentation de la mobilité des défauts, l'introduction des ions V^{4+} en substitution au sein du rutile n'ayant pas d'influence sur la concentration en lacunes anioniques. La plasticité de la couche d'oxyde ne serait pas affectée, ce qui est confirmé par la stratification observée expérimentalement. Pour la teneur de 15 % en masse de vanadium, l'alliage est constitué de phase martensitique α' et de la phase β. La phase α' est une phase hors équilibre et sursaturée en vanadium. Par conséquent, tout traitement à haute température favorise son retour à l'équilibre, c'est-à-dire sa transformation en phase α qui est stabilisée par la dissolution de l'oxygène. Ce phénomène est associé au rejet du vanadium en excès, car très peu soluble dans la phase hexagonale [17, 18]. Le vanadium serait alors en mesure de diffuser vers la surface et de réagir avec l'oxygène pour former V_2O_3 et V_2O_4. Cette hypothèse semble être confirmée par la présence d'une zone appauvrie en vanadium sous la couche d'oxyde. Le rutile pourrait ainsi se former à partir de cette zone et le V_2O_5 résulterait de la transformation des oxydes V_2O_3 et V_2O_4. Le caractère déficitaire en oxygène du V_2O_5 serait accentué en présence de TiO_2 [187, 188] favorisant ainsi une diffusion plus rapide de l'oxygène dans l'oxyde. Cette accélération de la diffusion expliquerait l'augmentation des cinétiques par rapport au titane CP au cours de cette étape. La vitesse d'oxydation serait ensuite ralentie grâce à la formation d'un rutile TiO_2 moins déficitaire en oxygène, par rapport à celui pour le titane CP, du fait de la présence de V_2O_5. Pour les températures supérieures à 650 °C, il y aurait ensuite volatilisation de l'oxyde V_2O_5 favorisant la perte du caractère protecteur de la couche d'oxyde [16].

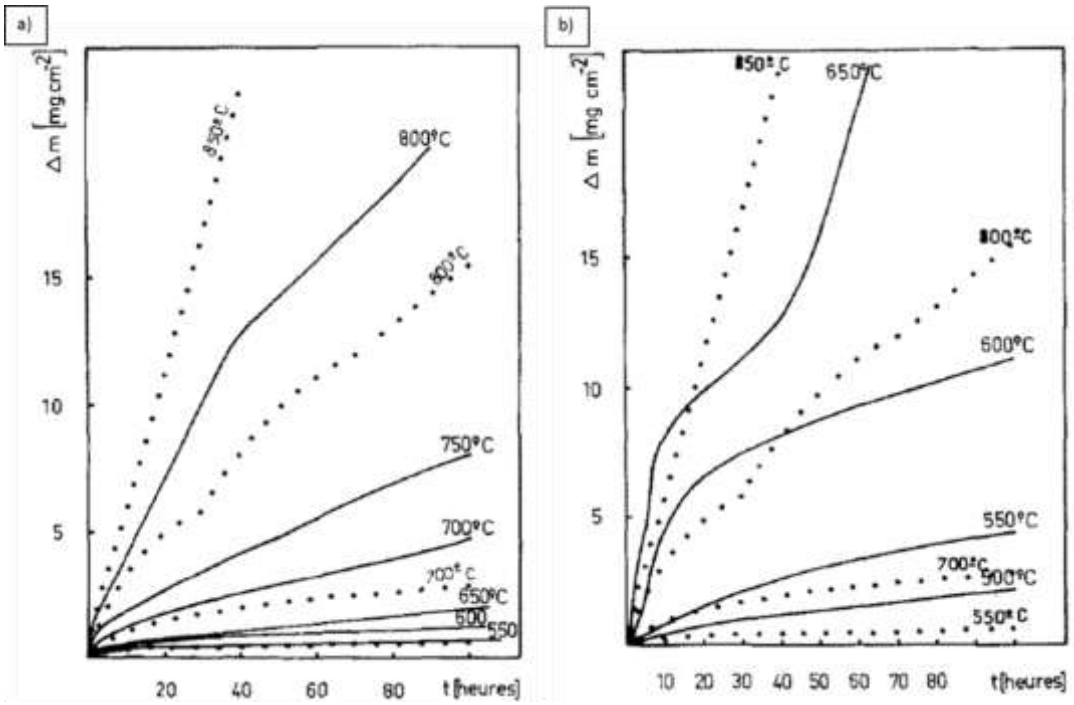


Figure I-46 : Courbes de variations de masse lors de l'oxydation entre 550 et 850 °C (P_{O_2} = 0,13 bar) du titane CP (---) et de a) l'alliage TV2 (—) et de b) de l'alliage TV15 (—) (d'après [16])

Effet du molybdène

Une étude menée sur un alliage binaire Ti-15Mo (%mass.) oxydé entre 650 et 1000 °C sous oxygène a montré que son comportement en oxydation à haute température est irrégulier [189]. En effet, les cinétiques sont paraboliques ou tendent vers un régime linéaire. Aux températures les plus élevées, le régime suivi est difficile à identifier et est dépendant de la pression en oxygène. De plus, il apparait que les cinétiques d'oxydation sont plus élevées que celles du titane et une dépendance à la température très différente. En ce qui concerne les couches d'oxyde, elles sont constituées de rutile contenant moins de 2%mass. de molybdène et d'oxyde de molybdène MoO_3 volatile. Une autre étude [159] décrit brièvement l'influence du molybdène sur le comportement en oxydation des alliages à base de titane. Le molybdène favoriserait le régime linéaire et jouerait un rôle bénéfique dans le cas des cinétiques paraboliques en créant des hétérogénéités de structure, des cupules, à oxydation rapide qui permettraient d'ancrer la couche d'oxyde et/ou de participer à son détensionnement. Cependant, cette étude n'est pas menée sur des binaires Ti-Mo mais des alliages contenant plusieurs éléments d'addition dont les teneurs varient. Il est par conséquent difficile d'isoler l'effet du molybdène.

Effet du zirconium

Le zirconium est un élément de la famille IVa à laquelle appartient le titane et possède les mêmes variétés allotropiques que ce dernier. Il est donc complètement miscible dans la phase α et la phase β du titane (Figure I-7).

Peu d'études se sont intéressées à l'effet du zirconium sur la résistance en oxydation du titane. Chaze et Coddet [190] ont comparé le binaire Ti-5Zr et le titane CP T35 pour des températures allant de 550 à 800 °C sous oxygène pur (P_{O_2} = 0,13 atm). L'allure générale de la cinétique d'oxydation est identique pour les deux matériaux : soit un régime parabolique suivi d'un régime pseudo-linéaire dont la transition intervient plus tôt lorsque la température augmente. Les résultats de variations de masse révèlent que pour les températures inférieures à 700 °C, le binaire Ti-Zr s'oxyde plus vite que le titane CP alors que l'inverse est observé pour des températures plus élevées. Une autre étude [159] menée sur les alliages Ti-2Zr, Ti-4Zr, Ti-6Zr et Ti-8Zr (%mass.) oxydés à 550 et 600 °C sous oxygène indique que le zirconium a un effet très favorable sur l'oxydation et permet la réduction des gains de masse en comparaison du titane CP T35. D'autres résultats [183] diffèrent des premiers, puisque pour des températures comprises entre 700 et 900 °C et des courtes durées, la résistance du Ti-5Zr est diminuée sous oxygène. L'influence de cet élément d'addition dépend donc de la température et de sa teneur. Ceci est conforté par l'étude [191] réalisée sous air sur les binaires Ti-Zr pour des teneurs comprises entre 0 et 100 % de 600 à 1200 °C. En effet, les auteurs ont trouvé que pour les teneurs inférieures à 10 % en masse de zirconium la constante d'oxydation était la plus faible alors que pour les fortes teneurs, une oxydation catastrophique apparaissait.

L'étude de la morphologie des oxydes formés en surface révèle une stratification similaire à celle observée pour le titane CP. Ces oxydes sont constitués majoritairement de la phase rutile TiO_2 [191]. Des traces d'oxydes TiO et Ti_2O ont également été détectées [190].

Pour expliquer le rôle favorable du zirconium dans le cas du binaire Ti-5Zr comparé au titane CP T35 sous oxygène pur, une hypothèse a été proposée [190]. Compte tenu de la taille plus importante de l'ion Zr^{4+} comparé à Ti^{4+} (Ti^{4+} = 0.68 Å et Zr^{4+} = 0.79 Å), la substitution dans le rutile pourrait entrainer une distorsion des arrangements d'oxygène et ainsi induire une réduction du volume disponible pour les lacunes anioniques. La diffusion de l'oxygène est donc ralentie.

Ces différentes études se sont intéressées aux couches d'oxyde et aux variations de masses globales, mais pas à la diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Ce dernier point serait donc à étudier pour mieux comprendre l'effet du zirconium sur le comportement en oxydation du titane.

Effet de l'étain

Une seule étude qui traite de l'effet de l'étain sur la résistance à l'oxydation du titane a été trouvé [159]. Elle fut menée sur de nombreux alliages dont le TA5E, le 651A, le Ti6242S, le 662, le 550 et le

βIII, contenant de l'étain. Les résultats soulignent un effet bénéfique de cet élément. L'étain agirait en modifiant la composition chimique de la couche d'oxyde dans la masse. Cela favoriserait la fixation au substrat ou la relaxation des contraintes internes, conduisant ainsi à une meilleure tenue de l'oxyde sur le substrat. Cependant, cette étude n'a pas été réalisée sur des alliages binaires comme cela pu être fait pour déterminer l'effet d'éléments tels que l'aluminium. De plus, la teneur des autres éléments d'addition présents dans ces alliages varie. Il n'est donc pas possible d'isoler l'effet de l'étain et d'attribuer le bon comportement de ces alliages à la présence de l'étain seulement.

Effet du niobium

Le niobium a été particulièrement étudié dans le cas des aluminiures de titane γ-TiAl. En effet, une étude à 800 °C pendant 150 heures sous 20%O_2-80%Ar sur les alliages Ti-48Al-2Cr et Ti-48Al-2Cr-2Nb (%at.) a montré que les variations de masse étaient plus faibles en présence de niobium [168]. Elle a également révélé des résultats similaires pour du titane CP et le binaire Ti-4Nb (%at.) oxydés dans les mêmes conditions. Cette diminution des cinétiques d'oxydation se traduit par des différences d'épaisseurs de couches d'oxyde formées importantes, 200 µm contre moins de 60 µm avec du niobium ainsi qu'une baisse de la taille des grains d'oxyde en extrême surface. Cette couche d'oxyde serait plus compacte bien qu'une stratification soit observée dans le cas de l'alliage Ti-4Nb. Ceci expliquerait la disparition de la transition d'un régime parabolique vers un linéaire pour les durées étudiées. En revanche, il semble que la présence de niobium augmente la diffusion de l'oxygène au sein de l'alliage car les profondeurs affectées en microdureté sont plus importantes que dans le titane CP. Ces résultats sont confirmés par une autre étude sur du titane CP et deux alliages binaires Ti-5Nb et Ti-20Nb oxydés entre 500 et 800 °C sous oxygène pur (P_{O_2} = 0,13 bar) pour le premier et sous air pour le second [192]. Le caractère protecteur de la couche d'oxyde, c'est-à-dire le fait qu'elle soit moins perméable à l'oxygène, est dans ce cas encore proposé comme explication de la diminution des variations de masse avec la présence de niobium. Pour 5 % en masse de niobium, les ions Nb^{5+} seraient dissous au sein de l'oxyde entrainant une baisse de la concentration en lacunes d'oxygène et ainsi un ralentissement de la croissance de la couche d'oxyde. Dans le cas de Ti-20Nb, une accélération des cinétiques d'oxydation est constatée à 750 et 800 °C suivi d'un retour à un régime parabolique avec des variations de masse plus faibles à 850 °C. Ce serait dû à une diminution de la plasticité de la couche d'oxyde en raison de l'importante quantité d'ions Nb^{5+} qui provoquerait la transition vers un régime linéaire pour 750 et 800 °C. A 850 °C, le pentoxyde de niobium serait susceptible de se former et permettrait la relaxation partielle des contraintes et ainsi le régime parabolique serait conservé. Aucune explication n'a été proposée pour expliquer l'augmentation de la plasticité de la couche d'oxyde lorsque le pentoxyde de niobium est présent.

L'effet d'éléments d'alliages utilisés moins couramment tels que le hafnium [190] ou le tantale [153] a également été étudié dans la littérature mais ne sera pas décrit dans cette thèse.

VI.2. Microstructure

La microstructure est un paramètre déterminant pour l'optimisation des propriétés mécaniques. Sachant que les phases α et β du titane ne dissolvent pas la même quantité d'oxygène et que l'oxygène ne diffuse pas de la même manière dans ces deux phases, la microstructure est donc susceptible d'avoir également un effet sur le comportement en oxydation du titane et de ses alliages. Une étude [193] menée sur l'alliage quasi-α IMI 834 de microstructures duplexe et lamellaire obtenues après traitement respectivement dans les domaines α + β et β a montré des différences en oxydation entre 600 et 800 °C sous air. En effet, la microstructure duplexe présente des variations de masse plus importantes que la microstructure lamellaire. Cet écart est accentué lorsque la température d'oxydation augmente (Figure I-47). La même tendance a été démontrée sur du Timetal 1100 et également sur l'IMI 834 oxydés sous air à 750 °C pendant 100h [138]. Trois traitements de mise en solution ont été réalisés à 990, 1030 et 1070 °C, préalablement à l'oxydation, pour obtenir trois microstructures différentes pour chacun des alliages. Il est observé que la microstructure globulaire conduit à des oxydations plus rapides que l'oxydation de la microstructure duplexe, elle-même s'oxydant plus vite que la lamellaire dans le cas de l'IMI 834. Pour l'alliage Timetal 1100, la microstructure globulaire présente des gains de masse plus importants que la microstructure lamellaire fine s'oxydant plus rapidement que la microstructure lamellaire grossière. Les écarts sont plus marqués pour cet alliage que ceux notés pour l'IMI 834. L'influence de la microstructure est expliquée par le fait que pour ces températures le transport de masse est contrôlé par la diffusion aux joints de grains et aux interfaces avec une faible contribution de la diffusion en volume. Cependant, une étude de Sugahara et al. [194] menée sur du TA6V de microstructure équiaxe et de microstructure de Widmanstätten possédant des différences significatives de tailles de grains et de lamelles a révélé des variations de masse similaires après 48 heures pour des températures comprises entre 500 et 600 °C. Il faut noter qu'aucune indication quant aux proportions de phase α et β, susceptibles de jouer un rôle dans la quantité d'oxygène dissous, ne sont données dans ces études.

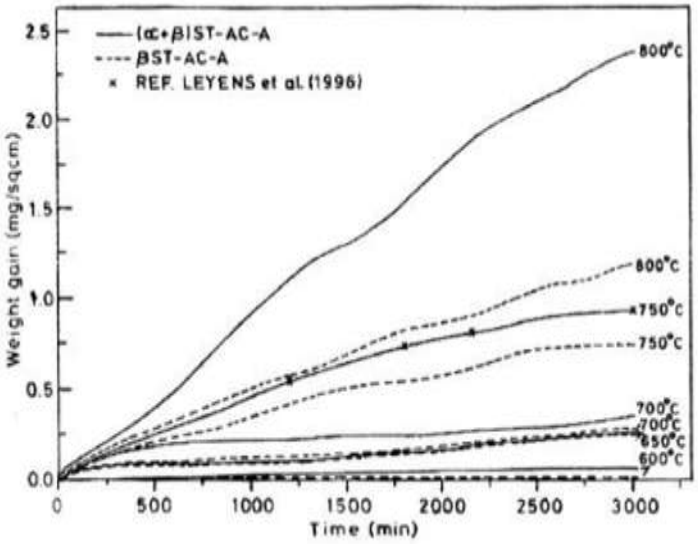


Figure I-47 : Variations de masse de l'alliage IMI 834 de microstructures duplexe α+β ST-AC-A (lignes continues) et lamellaire β ST-AC-A (lignes en pointillés) (d'après [138, 193])

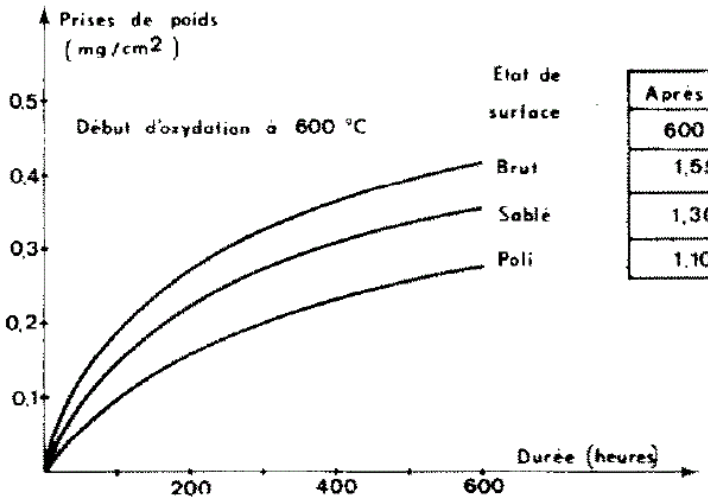
Un autre effet lié à la microstructure a été observé pour des aluminures de titane Ti-47Al-2Cr et Ti-48Al-5Cr (%at.) oxydés à 900 °C sous 20%O_2-80%Ar [195]. Dans cette étude des microstructures fines composées majoritairement de lamelles et des microstructures grossières composées de gros grains équiaxes et d'épaisses lamelles ont été élaborées. Dans le cas des microstructures fines, les gains de masse sont 20 fois et 6 fois plus faibles que les grossières pour le Ti-47Al-2Cr et le Ti-48Al-5Cr respectivement. Dans le premier cas, des couches continues protectrices d'alumine ont été observées alors que des nodules voire des épaisses couches de dioxyde de titane non protectrices se sont formées dans le second cas. Il a été constaté que la formation de ces oxydes dépendait de la phase en regard présente dans l'alliage. En effet, des observations ont révélé que la phase γ-TiAl favorisait l'alumine alors que la phase Ti_3Al stabilisait le dioxyde de titane de type rutile. Ainsi, lorsque les microstructures sont fines, la phase Ti_3Al est répartie de manière homogène dans la phase γ-TiAl, ce qui favoriserait la formation d'une couche d'alumine alors que dans les microstructures grossières des nodules de Ti_3Al sont exposés à l'environnement et favoriserait la formation d'une couche de rutile.

Ainsi, la microstructure apparait comme un paramètre qui peut être déterminant pour le comportement en oxydation des alliages à base de titane tant pour la morphologie que pour la composition des phases qui la composent.

VI.3. Etat de surface

En service, les pièces ont généralement un état de surface assez grossier en comparaison des états de surface étudiés dans la littérature. Ainsi, il est important de savoir si ce paramètre peut influencer le comportement en oxydation des alliages à base de titane et si les résultats décrits dans la

littérature peuvent être utilisés pour le dimensionnement des pièces. Cependant, il existe très peu d'informations sur ce sujet. Une étude réalisée sur l'alliage 685 obtenu par laminage s'est intéressée à trois états de surface (brut de laminage, sablé et poli P600) pour des traitements thermiques de 80 jours à 550 et 600 °C [159]. La Figure I-48 révèle des courbes de prises de masse paraboliques pour les trois états de surface à 600 °C. A cette température, plus la rugosité de surface diminue plus le gain de masse est faible quelle que soit la durée d'exposition, comme illustré à la Figure I-48. La même tendance est observée à 550 °C avec, cependant, un écart entre les préparations de surface qui diminuent.



Après 80 jours (mg/cm²)	
600 °C	550 °C
1,55	0,66
1,30	0,40
1,10	0,36

Figure I-48 : Influence de l'état de surface sur les courbes de prises de masse pour l'alliage 685 (d'après [159])

Lors d'une collaboration précédente entre Airbus et le CIRIMAT, des essais d'oxydation longues durées ont été menés à 500, 560 et 625 °C pour l'alliage Ti6242S. Pour cela, plusieurs états de surface ont été étudiés : P80, P240, brut de SPF (SuperPlastic Forming), brut et poli miroir. Une tendance a été observée : plus la surface est rugueuse plus les variations de masse sont importantes pour des durées courtes telles que 100 heures. Cependant, il a été constaté que pour des durées de quelques milliers d'heures, l'état de surface avait peu d'effet sur les cinétiques d'oxydation.

VII. Modélisation de la thermodynamique et des cinétiques d'oxydation des alliages à base de titane

Compte tenu de l'intérêt que suscitent les alliages à base de titane, il apparait nécessaire d'établir des modèles permettant de prédire le comportement en oxydation en service. Cependant, comme il a pu être vu précédemment, de nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer ce comportement

que ce soit des paramètres matériaux qu'environnementaux. De plus très peu d'études ont été menées pour déterminer leurs interactions. Il semble donc difficile de construire un modèle complet et prenant en compte l'ensemble des paramètres en service.

VII.1. Modélisation des phénomènes d'oxydation

Afin de connaitre le comportement en oxydation du titane et de ses alliages, il faut être capable de prédire les variations de masse obtenues pour des températures, durées et environnements donnés. Il est également important de s'intéresser à la dissolution et la diffusion de l'oxygène voire de l'azote au sein de ces matériaux sachant que c'est ce phénomène qui a une influence sur les propriétés mécaniques.

Il existe de nombreux travaux sur la modélisation de l'oxydation du zirconium avec de la diffusion traitée dans l'oxyde et dans le métal. Un couplage a été réalisé avec une base thermodynamique Calphad et le code de diffusion en différences finies Equinox du CEA [196].

Une étude a été menée sur du titane CP de type α, sur des binaires Ti-M (M=Al, Sn, Ga, Zr, Mo, Nb, W, Si et Ge) et sur 28 alliages à base de titane multi composants oxydés sous air à 700 °C pendant 240 heures [197]. Elle a permis d'établir une loi reliant la variation de masse totale à la concentration des éléments d'alliage grâce à une analyse de régressions linéaires multiples sur les matériaux étudiés. Ce modèle a été appliqué à des alliages commerciaux à savoir le TKT-14, l'IMI 834 et le Ti6242S et à d'autres d'une base de données interne au NIMS. Les prédictions ont été construites sur la base de ces données expérimentales disponibles. La même chose a été faite pour le fluage de ses alliages. Pour l'oxydation, des erreurs de 4 à 13 % ont été trouvées pour les trois alliages cités. Les divergences peuvent être dues au fait que certains paramètres n'ont pas été pris en compte tels que la formation potentielle de nitrures ou la microstructure. Ce modèle a ensuite été appliqué à la détermination de nouvelles compositions d'alliage qui ont été élaborées et testés, ce qui a conduit au dépôt de brevets.

Une autre étude menée sur du titane CP T40 et l'alliage TA3V oxydé sous air synthétique entre 620 et 850 °C pendant 6 heures s'est intéressée à la diffusion de l'oxygène [198]. Pour modéliser ce phénomène, les auteurs ont utilisé la solution de la seconde loi de Fick pour un solide semi-infini (Cf. Partie IV.3.b) pour ajuster des profils en oxygène obtenus en SNMS. Ils ont pu déterminer les coefficients de diffusion à plusieurs températures et ainsi obtenir le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation grâce à la loi d'Arrhenius. Une bonne adéquation entre les valeurs prédites et celles mesurées a été observée. Une autre étude plus approfondie a évalué les composantes de diffusion dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe c du réseau hexagonal compact grâce à la théorie atomique de la diffusion [139]. Les auteurs ont montré que la diffusion de l'oxygène d'un site octaédrique à un autre via un ou des sites tétraédrique(s) dans le réseau hexagonal compact idéal est isotrope. Cependant, pour un réseau métallique réel, l'hypothèse de considérer que l'énergie de col est la même

pour tous les sauts d'atomes interstitiels n'est pas apparue comme pertinente. Il a alors été constaté que la diffusion se faisait de manière plus importante selon l'axe c.

Une autre étude a réalisé des calculs analytiques afin de déterminer la profondeur de diffusion de l'azote pour laquelle des changements de phase et de structure sont observés [199]. Pour cela, les auteurs ont considéré un titane β en équilibre au-dessus du transus β pour lequel la phase α va être stabilisée en raison d'une importante teneur en azote. Il y aurait alors deux zones : la première biphasée sous la surface et la seconde située au cœur composée de phase β uniquement. En considérant un profil en azote linéaire dans la première zone et une fonction erf pour la seconde, la profondeur de la première zone peut être exprimée en fonction des fractions de phase α et β ainsi que de leur coefficient de diffusion, leur solubilité et le temps. Ce modèle peut être utilisé afin de prévoir la limite entre les zones composées de phase α issue de la transformation de la phase β par l'azote et celles issues du refroidissement.

VII.2. Modélisation des phénomènes d'oxydation et impact sur les propriétés mécaniques

En service, les alliages à base de titane sont également soumis à des sollicitations mécaniques. Ainsi, il apparait important de pouvoir prédire l'évolution des propriétés mécaniques d'un matériau oxydé pour déterminer la durée de vie des pièces.

Des auteurs ont établi un modèle pour le Ti6242S qui combine un critère d'initiation de fissure avec un modèle de diffusion de l'oxygène [4] afin de prédire la durée de vie en service des durées, températures et environnements connus. Le modèle de diffusion a été déterminé par d'autres auteurs pour un alliage à base de titane commercialement pur en équilibre avec un flux $CaO/CaCl_2$ de 1000 à 1200 °C [200]. Ce modèle applique la solution de la seconde loi de Fick pour un solide semi-infini (Cf. Partie IV.3.b) et la théorie atomique de diffusion. A ce modèle, les premiers auteurs ont ajouté un critère pour déterminer la durée de vie en prenant en compte une concentration en oxygène critique pour l'amorçage de fissures et la vitesse de propagation en fatigue. Les prédictions du modèle ont été validées par les données expérimentales.

Un autre modèle a été établi pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C et pour plusieurs microstructures [201]. Il utilise la même solution de la seconde loi de Fick que celle évoquée précédemment l'appliquant directement à la microdureté Vickers en considérant qu'il existe une relation de proportionnalité avec la concentration. Cependant, cela n'a pas été vérifié et certaines études ont montré que ce n'était pas le cas [75, 160]. Les auteurs ont ensuite mis en relation un modèle d'initiation de fissures avec les profondeurs affectées par l'oxygène afin de déterminer la déformation critique pour la germination de fissures pour différents temps d'exposition. Ils ont également évalué la durée de vie en fatigue grâce à un modèle de propagation de fissures qui prend en compte la taille des fissures initiales et la profondeur affectée par l'oxygène pour différents niveaux de contraintes.

Il apparait donc possible de prédire la durée de vie de l'alliage Ti6242S oxydé soumis à des sollicitations mécaniques. Il serait cependant intéressant de tester ces modèles pour différentes températures et différents environnements en présence d'azote et de vapeur d'eau par exemple.

Synthèse

Cette revue bibliographique a permis de faire la synthèse des études réalisées sur le titane et ses alliages et plus particulièrement sur leur comportement en oxydation.

Il a été constaté qu'il existait beaucoup d'études sur l'oxydation de l'alliage TA6V en raison de ses nombreuses applications industrielles. En revanche, peu d'études existent sur le Ti6242S et encore moins sur l'alliage Ti17. Il faut noter que, quel que soit l'alliage considéré, il n'y pas de données sur le comportement en oxydation aux basses températures (< 500 °C) et pour des longues durées (> 500-1000 heures) bien que ce soit les conditions de service.

L'effet de l'environnement n'est pas toujours bien connu. En effet, l'effet la vapeur d'eau et de l'azote sur le comportement en oxydation ainsi que les mécanismes mis en jeu n'ont toujours pas été expliqué. De plus, l'interaction entre ces deux espèces n'a pas été étudiée. En ce qui concerne le cyclage thermique, les essais réalisés sont difficilement comparables car les cycles imposés sont rarement similaires d'une étude à l'autre. Ces essais sont également peu représentatifs des conditions de service qui impliquent généralement des cycles thermiques complexes.

L'influence de la composition chimique a été particulièrement étudiée à travers l'oxydation d'alliages de titane binaires ou d'alliages industriels de compositions chimiques très variées. Cependant, l'évolution de la solubilité de l'oxygène au sein des phases α et β en fonction des éléments d'addition est encore mal connu. De plus, il existe peu de données sur l'effet des proportions de phases α et β ou encore de l'état de surface sur les cinétiques d'oxydation.

Ainsi, il serait nécessaire de réaliser davantage d'essais afin d'étudier ces différents paramètres séparément afin de mieux comprendre leur influence sur l'oxydation. Il serait alors possible de mener des essais plus représentatifs en terme d'environnement (azote, vapeur d'eau, cyclage, vitesse de gaz) et de contrainte mécaniques, ce qui permettrait de prévoir plus précisément le comportement en service de ses alliages à base de titane.

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

Table des matières

I. MATERIAUX 105

I.1. ALLIAGES INDUSTRIELS 105
I.2. MICROSTRUCTURES MODELES 111

II. MOYENS EXPERIMENTAUX 114

II.1. BANC D'OXYDATION ISOTHERME SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE ET HUMIDE 114
II.2. BANC D'OXYDATION CYCLIQUE SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE ET HUMIDE 119
II.3. THERMOBALANCE 122
II.4. BANC D'OXYDATION HORIZONTAL SOUS ATMOSPHERE CONTROLEE 123

III. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX 124

III.1. ANALYSES STRUCTURALES 124
III.2. OBSERVATIONS MICROSCOPIQUES 126
III.3. ANALYSES CHIMIQUES 128
III.4. MICRODURETE 131

Lors de cette étude, une caractérisation de la microstructure, de la composition chimique et de la dureté des alliages avant et après oxydation a été réalisée par de nombreux moyens expérimentaux. L'ensemble de ces techniques, ainsi que les appareils utilisés sont décrits dans ce chapitre.

I. Matériaux

I.1. Alliages industriels

Les alliages à base de titane TA6V, Ti17 et Ti6242S ont été sélectionnés pour cette étude en raison de leurs applications industrielles actuelles ou futures dans le domaine aéronautique. Les paragraphes ci-dessous présentent les gammes de fabrication de chacun de ces alliages ainsi que le mode de prélèvement des échantillons, leur composition chimique et leur microstructure.

I.1.a. Mise en forme et traitements thermiques

Dans le cadre du projet DUSTI, l'ensemble de la matière a été mise en forme par forgeage sous air par Aubert et Duval (Pamiers, France) grâce à une presse de 22 kt. La matière initiale a été fournie par UKAD pour le TA6V, par TIMET pour le Ti17 et par ATI pour le Ti6242S après avoir subi un traitement d'homogénéisation dans le domaine β.

Alliage TA6V

A partir d'un rond de 240 mm de diamètre, un lopin de TA6V a été usiné (dimensions : Ø 240 mm x 600 mm). Un forgeage a ensuite été réalisé perpendiculairement à la génératrice du lopin à une température de 950 °C pour obtenir une épaisseur de 80 mm. Une fois forgé, le méplat obtenu a été coupé en deux afin de générer deux microstructures différentes. La première moitié a subi un traitement dans le domaine β à 1030 °C de 45 min à cœur avec un refroidissement à l'air soufflé suivi d'un détensionnement à 730 °C pendant 2h afin d'obtenir la microstructure lamellaire (dite β par la suite). La seconde moitié a seulement subi le traitement de détensionnement pour avoir une microstructure duplexe (dite αβ par la suite).

La gamme thermomécanique du TA6V est récapitulée sur la Figure II-1.

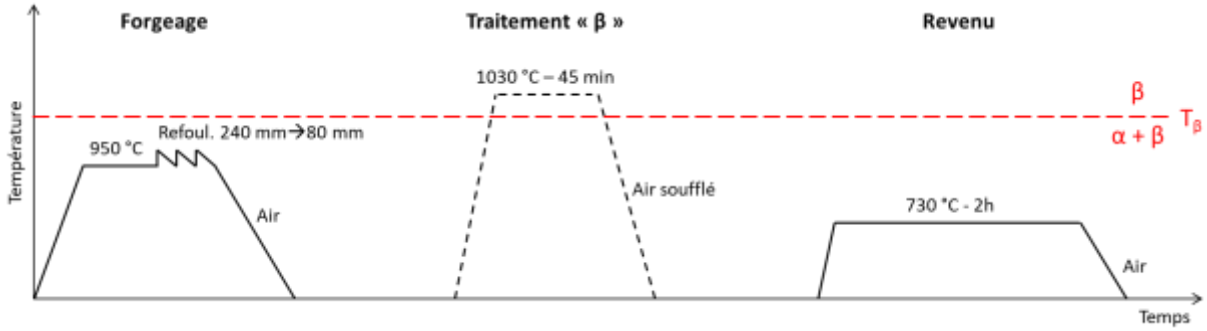


Figure II-1 : Gamme thermomécanique appliquée au TA6V

Alliage Ti17

La matière en Ti17 a été obtenue après le forgeage de lopins parallèlement à la génératrice (dimensions : Ø 250 mm x 250 mm) à 917 °C afin d'obtenir une épaisseur de 110 mm. Une étape de trempe à l'eau a ensuite été réalisée. Un traitement de mise en solution à 800 °C pendant 5h05 suivi d'une trempe à l'eau puis d'un traitement de revenu à 620 °C pendant 9h20 ont été appliqués aux galets obtenus.

La gamme thermomécanique du Ti17 est récapitulée sur la Figure II-2.



Figure II-2 : Gamme thermomécanique appliquée au Ti17

Alliage Ti6242S

La matière en Ti6242S est issue d'un rond de 260 mm de diamètre (dimensions : Ø 260 mm x 700 mm). Le forgeage a été réalisé perpendiculairement à la génératrice à 950 °C jusqu'à obtenir une épaisseur de lopin de 80 mm. Un traitement de mise en solution à 985 °C pendant 1h45 suivi d'un refroidissement sous air soufflé puis d'un traitement de revenu à 593 °C pendant 9h ont été appliqués au méplat.

La gamme thermomécanique du Ti6242S est récapitulée sur la Figure II-3.

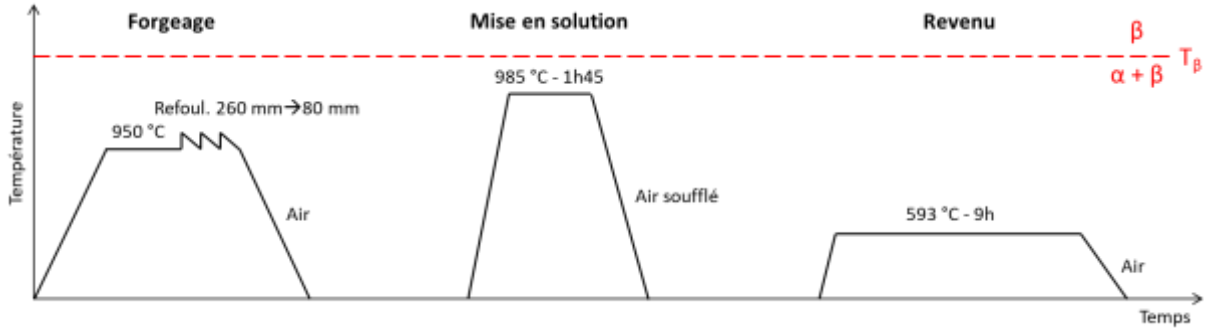


Figure II-3 : Gamme thermomécanique appliquée au Ti6242S

Les températures de transus β ont été déterminées par résistivité électrique au sein de l'Institut Jean Lamour. Une rampe de montée en température de 2 °C/min a été réalisée jusqu'à 1100 °C environ pour le TA6V et le Ti6242S et 1000 °C pour le Ti17 pour suivre la dissolution de la phase α proche de l'équilibre thermodynamique, suivie d'une trempe à l'hélium. Pour chaque alliage, la température de transus β (T_β) a été déterminée par méthode graphique avec une précision d'environ ± 10 °C et est récapitulée dans le Tableau II-1. Les valeurs obtenues sont cohérentes avec les températures de transus β données par Aubert et Duval, excepté pour celle du Ti6242S où une différence est observée. Chez Aubert et Duval, elles sont estimées en considérant que la température de transus correspond à la température pour laquelle les gains β commencent à croitre. Les écarts peuvent être également liés à des différences de composition chimique locale qui auraient pour conséquence de modifier la température de transus suivant les zones de prélèvement.

Tableau II-1 : Température de transus β des différents alliages

Alliages	Température de transus β (°C) Données IJL	Température de transus β (°C) Données A&D
TA6V	1004	1005
Ti17	878	882
Ti6242S	1024	1004

I.1.b. Prélèvement des échantillons

A l'issu des étapes de forgeage et de traitements thermiques, un fibrage est observé pour le TA6V αβ, le Ti17 et le Ti6242S. Il correspond à l'orientation des grains dans le sens de la génératrice des lopins initiaux, plan perpendiculaire au forgeage, et résulte d'un écrouissage par déformation plastique de la matière. Pour ces alliages, l'ensemble des échantillons a été prélevé au cœur des blocs de matière dans le plan parallèle à celui du fibrage afin de minimiser l'influence de l'orientation cristalline. Le fibrage est donc retrouvé dans la longueur des échantillons. Dans le cas du TA6V β, le traitement β a permis la recristallisation et donc la disparition du fibrage. En revanche, des hétérogénéités de taille de grains

sont observées. Ainsi, le prélèvement s'est fait perpendiculairement au sens de forgeage pour être cohérent avec les autres alliages et loin de la zone d'hétérogénéité.

I.1.c. Composition chimique

La composition chimique des alliages à base de titane TA6V traité αβ et traité β, Ti17 et Ti6242S a été déterminée par analyses EDX (Analyse Dispersive en Energie) au CIRIMAT et IGA (Analyse Instrumentale des Gaz) pour les éléments légers chez Evans Analytical Group SAS (Tournefeuille, France) (Tableau II-2 et Tableau II-3). Pour les analyses EDX, une moyenne a été réalisée sur trois zones représentatives de la microstructure des alliages d'environ 0,28 mm². Les limites de détection pour les analyses IGA sont récapitulées dans le Tableau II-3.

Tableau II-2 : Composition chimique moyenne obtenue par EDX (% massique et atomique)

Eléments	TA6V αβ		TA6V β		Ti17		Ti6242S	
	%mass.	%at.	%mass.	%at.	%mass.	%at.	%mass.	%at.
Ti	Matrice		Matrice		Matrice		Matrice	
Al	6,0	10,1	5,9	10,0	4,6	8,2	6,0	10,5
V	4,6	4,1	4,6	4,1	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	2,0	1,1	4,0	2,1
Cr	-	-	-	-	4,4	4,1	-	-
Mo	-	-	-	-	4,1	2,1	2,1	1,0
Sn	-	-	-	-	1,8	0,7	1,8	0,7
Si	-	-	-	-	-	-	0,1	0,2

Tableau II-3 : Teneurs en éléments légers obtenues par IGA et limites de détection (ppm massique et atomique)

Eléments (ppm)	TA6V αβ		TA6V β		Ti17		Ti6242S		Limite de détection
	mass.	at.	mass.	at.	mass.	at.	mass.	at.	mass.
C	260	986	260	986	52	208	26	103	5
N	34	111	34	111	14	48	<5	<17	5
O	1900	5409	1900	5413	1100	3308	1200	3550	10
S	6,2	8,8	6,2	8,8	<5	7,5	8,2	12,0	5
H	59	2661	59	2663	32	1524	44	2062	0,5

A partir des compositions chimiques, les valeurs d'aluminium et de molybdène équivalents ont été calculées grâce à l'équation X à partir des éléments α-gènes (Al, Zr, Sn, O) et des éléments β-gènes (V, Mo, Cr) respectivement. Le rapport $\frac{[Mo_{éq}]}{[Al_{éq}]}$ permettant la classification des alliages à base de titane (Cf. Chapitre I partie I2b) a été déterminé et est égal à 0,39 pour les deux TA6V, à 1,45 pour le Ti17 et

à 0,25 pour le Ti6242S. Comme il pouvait être attendu, le TA6V est un alliage α-β, le Ti17 est à la limite entre les alliages α-β et quasi-β et enfin le Ti6242S est un quasi-α.

En ce qui concerne les éléments légers, il faut noter que les quatre alliages ont des teneurs en azote, oxygène, soufre et hydrogène très proches. En revanche, le Ti17 et le Ti6242S possèdent respectivement 5 et 10 fois moins de carbone que les deux TA6V.

I.1.d. Microstructures

Les microstructures des alliages industriels obtenues à la suite des gammes thermomécaniques décrites précédemment sont présentées sur de la Figure II-4 à la Figure II-7. Elles ont été obtenues après une préparation métallographique et une attaque chimique (Réactif de Kroll) selon le protocole décrit dans les paragraphes III.2.a et III.2.b de ce chapitre. L'alliage TA6V traité αβ (Figure II-4) et l'alliage Ti6242S (Figure II-7) présentent une microstructure duplexe composée de lamelles et de nodules de phase α (phase claire en microscopie optique et phase sombre en microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés) dans une matrice β (phase sombre en microscopie optique et phase claire en microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés). L'alliage TA6V traité β (Figure II-5) a une microstructure lamellaire composée de phase α aux joints de grain, dite α_{GB}, de type Widmanstätten aux joints de grain dite $\alpha_{WGB,}$ et de type Widmanstätten intragranulaire α_{WI} sous forme de colonies dans une matrice β. L'alliage Ti17 (Figure II-6) présente une microstructure lamellaire constituée de phase α aux joints de grain dite α_{GB} et de type Widmanstätten intragranulaire α_{WI} en « panier tressé ».

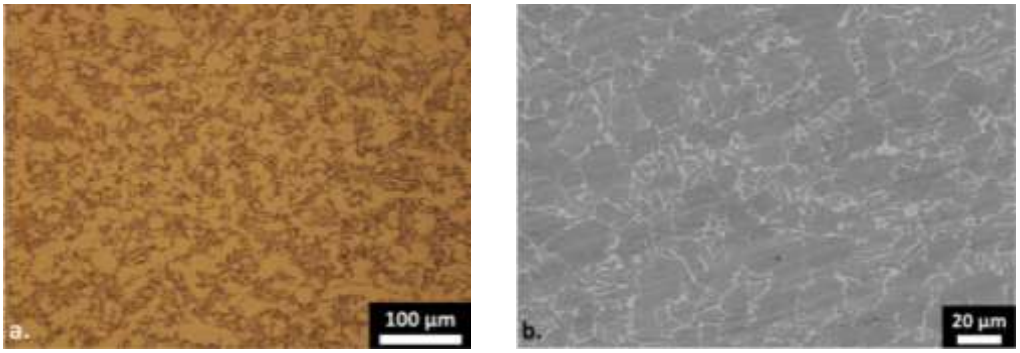


Figure II-4 : Observations de la microstructure de l'alliage TA6V traité αβ a. en MO et b. en MEB (BSE)

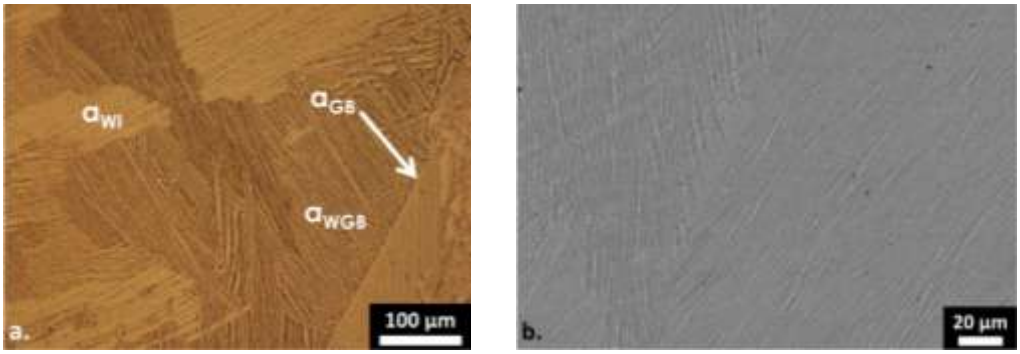


Figure II-5 : Observations de la microstructure de l'alliage TA6V traité β a. en MO et b. en MEB (BSE)

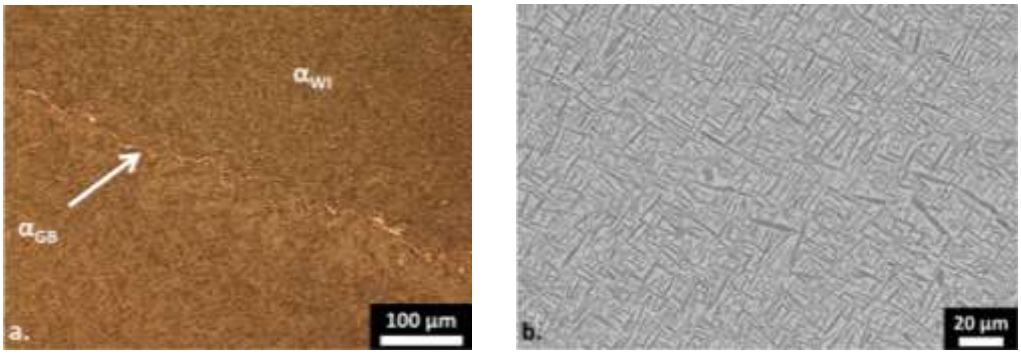


Figure II-6 : Observations de la microstructure de l'alliage Ti17 a. en MO et b. en MEB (BSE)

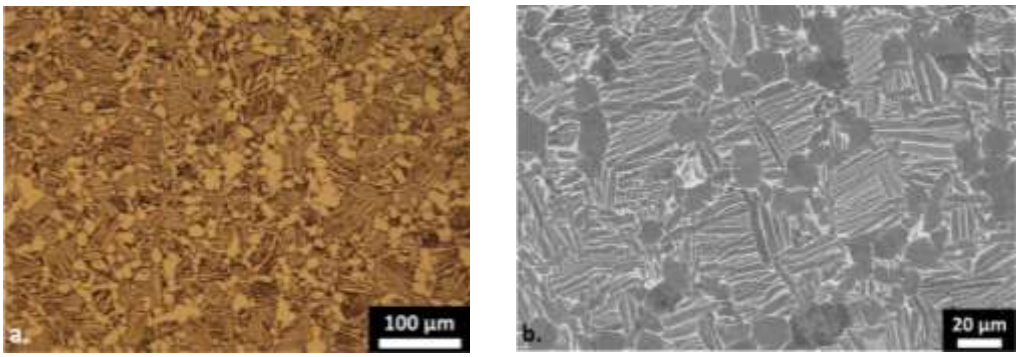


Figure II-7 : Observations de la microstructure de l'alliage Ti6242S a. en MO et b. en MEB (BSE)

Les proportions de phase α primaire ont été déterminées par analyse d'images prises avec un grandissement x5000, ce qui correspond à une zone de 40x40 µm², grâce au logiciel Aphelion 4.3.1

avec une précision de ±5%. Les proportions de phases α et β totales ont été déterminées seulement pour l'alliage Ti17 par analyses synchrotron (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) par Nicolas Maury à l'Institut Jean Lamour. Cependant, la phase α secondaire est retrouvée en faible quantité dans la phase β qui est, de plus, très fine dans les alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti6242S. Il est donc possible de considérer que les taux de phase α totale, pour ces trois alliages, correspondent à ceux de la phase α primaire. Ces proportions sont récapitulées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4 : Proportions de phases α et β pour les alliages du projet

Alliages	Proportion de phase α		Proportion de phase β
	α primaire	α totale	
TA6V αβ	90	≈ 90	≈ 10
TA6V β	87	≈ 87	≈ 13
Ti17	54	67	33
Ti6242S	86	≈ 86	≈ 14

I.2. Microstructures modèles

I.2.a. Alliage Ti17

Afin d'étudier l'influence des paramètres microstructuraux sur le comportement en oxydation de l'alliage Ti17, trois microstructures modèles supplémentaires ont été élaborées dans le cadre du projet par Nicolas Maury à l'Institut Jean Lamour.

Trois gammes de traitements thermiques, appelées A, B et C, ont été réalisées en dilatométrie sous vide secondaire (P = 10^{-4}-10^{-5} mbar) sur des blocs de l'alliage Ti17 usinés dans la matière fournie par Aubert et Duval (15,5 x 15,5 x 40 mm^3), ayant déjà subi la gamme thermomécanique. Les trois séquences de traitements thermiques ainsi que les microstructures associées sont récapitulées sur la Figure II-8. La comparaison des résultats d'oxydation sur des échantillons ayant les microstructures obtenues devrait permettre de déterminer s'il existe une influence de la proportion, de la taille, de la densité et de la distribution spatiale des lamelles de phase α primaire. Il est important de noter qu'un taux de phase α totale identique pour les trois microstructures doit être obtenu pour pouvoir conclure sur l'effet de ces paramètres sur le comportement en oxydation.

Les microstructures générées sont lamellaires comme observé sur les micrographies obtenues en microscopie électronique à balayage et présentées sur la Figure II-8 où la phase α est la phase sombre et la phase β est la phase claire. La fraction volumique totale phase α a été mesuré par synchrotron (European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, France) par Nicolas Maury à l'Institut Jean Lamour. Il est de 62 % pour le Ti17-A et de 63 % pour le Ti17-B et le Ti17-C. Il est donc égal pour les trois nouvelles microstructures. Les taux de phase α primaire α_p ont été déterminés par l'IJL par analyse d'images sur une dizaine d'images prises avec un grandissement x5000, ce qui correspond à

une zone de 40x40 µm², grâce au logiciel Aphelion 4.3.1 avec une précision de ±5%. Le grandissement a été choisi afin d'avoir un volume représentatif de la microstructure. Les taux de phases α primaire sont indiqués sur les micrographies de la Figure II-8.

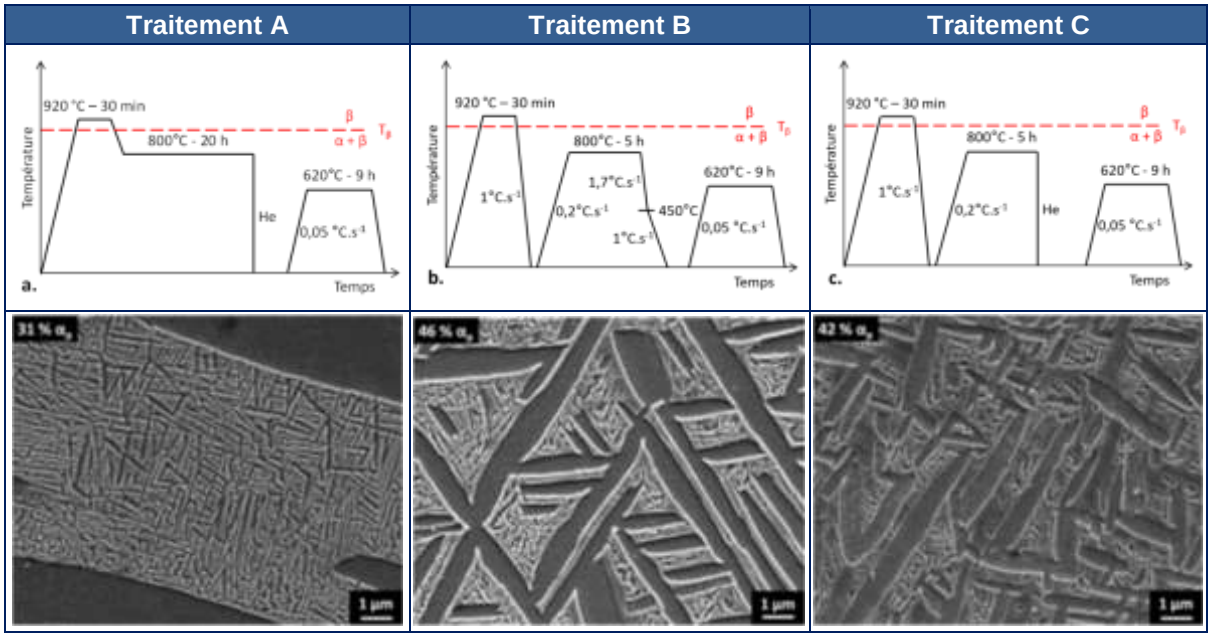


Figure II-8 : a., b. et c. Traitements thermiques A, B et C ; d., e. et f. Microstructures obtenues après les traitements A, B et C pour l'alliage Ti17 (Micrographies réalisées par Nicolas Maury à l'Institut Jean Lamour)

I.2.b. Alliage Ti6242S

Afin de déterminer l'influence de la microstructure pour l'alliage Ti6242S, trois microstructures supplémentaires ont été élaborées au CIRIMAT. La microstructure du Ti6242S élaborée par Aubert et Duval est duplexe, c'est-à-dire composée de nodules et de lamelles de phase α dans une matrice β. Il a donc été décidé de traiter cet alliage pour obtenir une microstructure équiaxe ainsi que deux microstructures lamellaires, l'une grossière et l'autre fine. L'influence de la distribution et de la morphologie de la phase α à proportion de phase α constante sur le comportement en oxydation du Ti6242S pourra être ainsi déterminée.

Les traitements thermiques ont été réalisés sur des blocs usinés (15 x 15 x 40 mm^3) dans la matière fournie par Aubert et Duval et ayant déjà subi la gamme thermomécanique. Ces trois traitements sont présentés sur la Figure II-9. Le traitement pour la microstructure équiaxe débute par un palier dans le domaine α+β afin de dissoudre complètement les lamelles grossières α. Il s'en suit un refroidissement très lent afin de permettre la croissance des nodules α, initialement présents, et d'éviter la germination et la croissance de lamelles α. Pour les microstructures lamellaires, un palier est réalisé dans le domaine β afin d'avoir une microstructure composée uniquement de phase β. Il est suivi d'un refroidissement

pour permettre de générer les lamelles α. Ce refroidissement est très rapide pour des lamelles fines et modéré pour les lamelles grossières. Pour ces traitements thermiques, la température de transus considérée est celle donnée par l'IJL. Les microstructures obtenues observées en microscopie électronique à balayage (mode électrons rétrodiffusés) sont récapitulées sur la Figure II-9. La phase α apparait sombre alors que la phase β est la phase claire. Les taux de phase α primaire ont été déterminés par analyse d'images sur une dizaine d'images grâce au logiciel Aphelion 4.3.1 avec une précision de ±5%. Le grandissement a été choisi afin d'avoir un volume représentatif de la microstructure soit x500 pour l'équiaxe (S=0,30 mm²) et x1000 pour les deux lamellaires (S=0,0081 mm²). Comme vu précédemment dans le cas du TA6V αβ et du Ti6242S fournis par Aubert et Duval, la proportion de phase α totale peut être assimilée à celle de la phase α primaire compte tenu de la faible proportion de phase α secondaire au sein de la fine phase β. Ces proportions sont récapitulées pour les trois microstructures différentes dans le Tableau II-5 et comparées au Ti6242S duplex fourni par Aubert et Duval. En raison de l'incertitude liée à la mesure, il est possible de considérer que ces trois microstructures ont une proportion de phase α totale similaire entre elles et proche de celle du Ti6242S fourni par Aubert et Duval (86%).

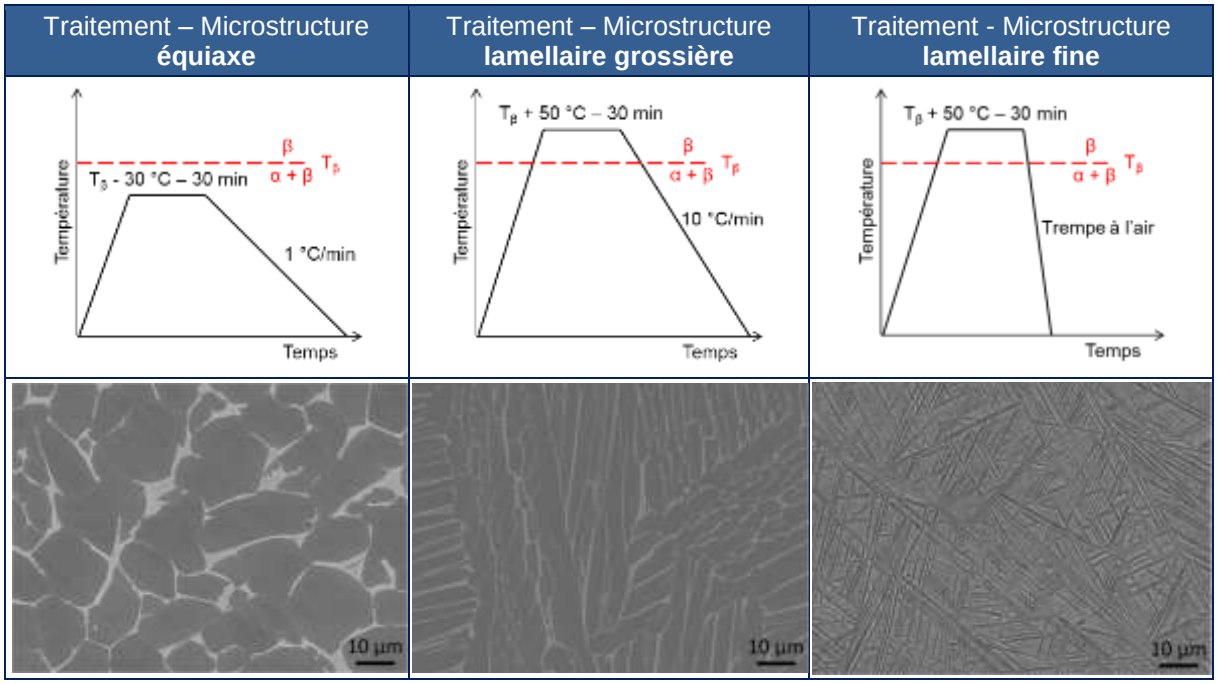


Figure II-9 : Traitements thermiques et microstructures associées pour l'alliage Ti6242S

Tableau II-5 : Proportions de phases α et β pour les différentes microstructures de Ti6242S

Microstructure	Equiaxe	Lamellaire Fine	Lamellaire Grossière
Proportion de phase α (%)	89	86	84
Proportion de phase β (%)	11	14	16

Il faut noter que l'effet de la microstructure sur le comportement en oxydation est également étudié sur les alliages commerciaux via le TA6V αβ duplex et le TA6V β lamellaire.

II. Moyens expérimentaux

II.1. Banc d'oxydation isotherme sous atmosphère contrôlée et humide

II.1.a. Montage et calibration

Dans le cadre de cette thèse, un banc d'oxydation isotherme a été développé au CIRIMAT pour permettre la réalisation de traitements thermiques isothermes sous atmosphère contrôlée et humide (Figure II-10) afin de déterminer les cinétiques d'oxydation des alliages étudiés. Ces essais sont menés sous air synthétique avec une teneur de 5 % volumique de vapeur d'eau pour se rapprocher des conditions en service. Ce banc d'oxydation est composé :

- D'un **circuit de gaz** :

L'air synthétique est acheminé via un réseau de tubes en acier inoxydable depuis la bouteille vers le saturateur en vapeur d'eau jusque dans le four.

- D'un **débitmètre massique** :

Il impose le débit en air synthétique avant l'entrée dans le saturateur en vapeur d'eau. Un débit de 95 ml/min a été choisi comme un compromis permettant d'avoir un débit suffisant pour ne pas limiter l'oxydation tout en modérant la consommation de gaz. Pour déterminer ce débit, un essai en thermobalance a été réalisé à la température la plus sévère (650 °C) afin de connaitre le débit minium nécessaire à l'oxydation d'un échantillon. Ce débit minimum a été rapporté à une surface d'échantillon puis multiplié par la somme des surfaces des échantillons à oxyder. L'essai où cette surface totale est maximale a été pris pour référence. Le débit ainsi obtenu a été ajusté afin d'avoir la même vitesse dans le banc d'oxydation que dans la thermobalance.

- D'un **saturateur en vapeur d'eau** :

Il permet de charger le gaz (ici l'air synthétique) en eau et également de contrôler sa teneur afin d'obtenir une atmosphère d'oxydation humide et contrôlée. Il est constitué d'un ballon quadricol sur lequel sont positionnés un thermomètre pour mesurer la température de l'eau distillée dans le ballon, une canne de bullage permettant l'arrivée du gaz et son chargement en eau au sein du ballon ainsi qu'une ampoule de coulée pour le remplissage en eau distillée lors des essais. Enfin, un réfrigérant à boules est installé pour condenser l'eau en excès présente dans le gaz grâce à l'eau thermostatée dans sa double paroi (Figure II-11-a). Afin de déterminer la température à imposer dans la double paroi, la réaction d'évaporation de l'eau (Equation II-1), la constante d'équilibre associée K (Equation II-3) où $\Delta G^o_{vap} = \Delta H^o_{vap} - T \times \Delta S^o_{vap}$ et la relation entre le pourcentage de vapeur d'eau et la pression en vapeur d'eau (Equation II-3) ont été utilisées. Dans ces équations, P_{H_2O} est la pression partielle en eau, $P°$ est la pression standard (1 bar = 10^5 Pa), ΔG^o_{vap} est l'enthalpie libre standard de vaporisation (en J/mol), R

est la constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K), T est la température (en K), ΔH^o_{vap} est l'enthalpie de vaporisation (44000 J/mol), ΔS^o_{vap} est l'entropie de vaporisation (118 J/K/mol), y_{H_2O} est l'activité de l'eau et $\%vol\ H_2O$ est le pourcentage de vapeur d'eau. Pour une teneur de 5 % volumique en vapeur d'eau, la température de l'eau dans la double paroi est fixée à 35 °C. Celle de l'eau contenue dans le ballon est de 70 °C pour permettre le chargement en eau en excès. Lors de l'utilisation, on vérifie que l'eau condense jusqu'au milieu de la colonne de refroidissement.

$$H_2O_{(l)} = H_2O_{(g)} \qquad \text{Equation II-1}$$

$$K = \frac{{}^{P_{H2O}}/_{P°}}{1} = e^{-\frac{\Delta G°}{RT}} \qquad \text{Equation II-3}$$

$$y_{H_2O} = \frac{P_{H2O}}{P°} \sim \%vol\ H_2O \qquad \text{Equation II-2}$$

❖ D'un **four** :

Il permet de réaliser les traitements thermiques. Une rampe de montée en température de 5 °C/min a été choisie afin d'éviter un trop grand dépassement de la température de consigne lors du chauffage initial.

❖ De **cordons chauffants** :

Afin d'éviter la condensation de l'eau présente dans le gaz en sortie du saturateur en vapeur d'eau jusqu'à l'entrée du four.

❖ D'un **module de chauffage** :

Il permet de chauffer le gaz humide de la sortie du four jusqu'au module de refroidissement. Il est composé d'un module Peltier et d'une tresse de cuivre et est alimenté par une batterie (Figure II-11-b).

❖ D'un **module de refroidissement** :

Il sert à condenser l'eau du gaz de sortie dans un récipient en verre afin de vérifier que la teneur en sortie est celle souhaitée dans l'atmosphère (ici 5 %vol.). Il est constitué de deux modules Peltier, d'une boite à eau permettant la circulation d'eau froide, d'un serpentin en cuivre et est raccordé à une batterie (Figure II-12). Des températures négatives proches de -20 °C ont été mesurées grâce à un thermocouple de contrôle de type K sur le serpentin en cuivre entourant le condenseur. A la suite de tests, il a été constaté que les quantités mesurées correspondaient à celles attendues pour une teneur en vapeur d'eau de 5 % avec un débit d'air de 95 ml/min pour une durée donnée (5,5 ml d'eau recueillie pour 24 heures).

❖ D'un **thermocouple K de contrôle** :

Il est situé au milieu de la zone thermique homogène du four et permet de contrôler la température dans le four tout au long des essais.

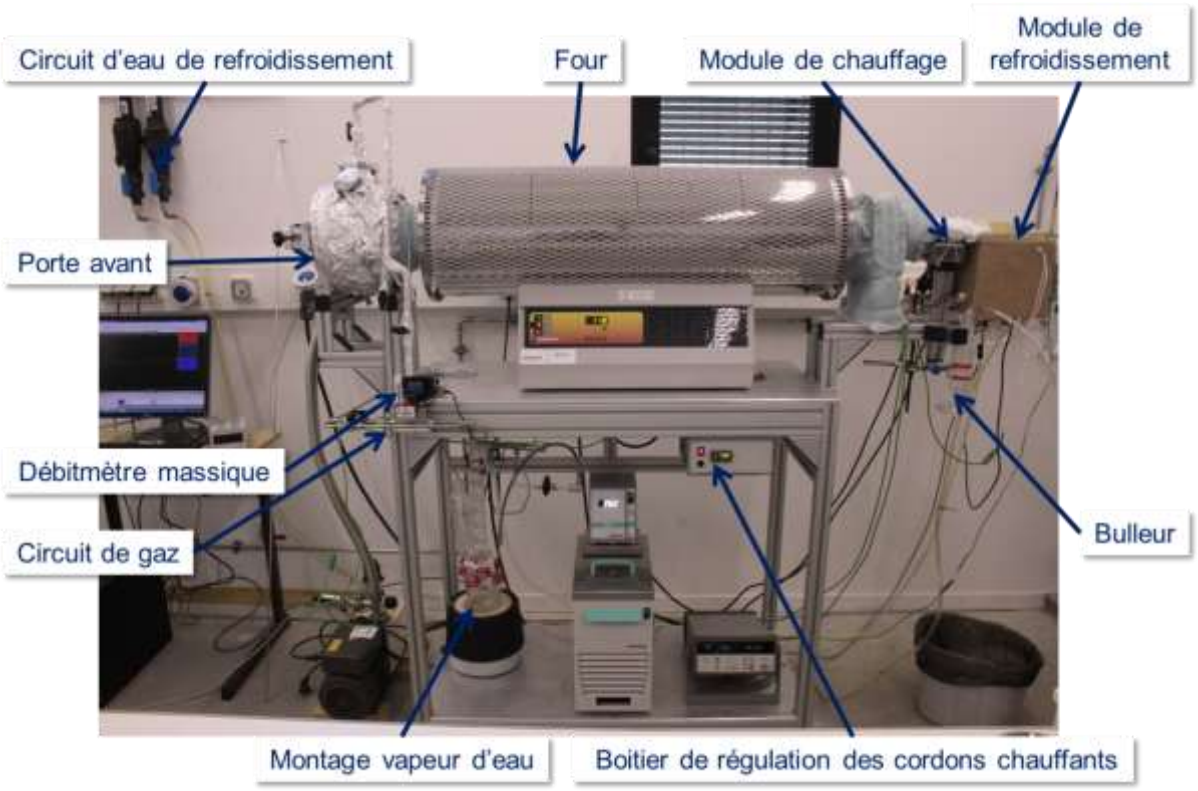


Figure II-10 : Banc d'oxydation isotherme sous atmosphère contrôlée et humide

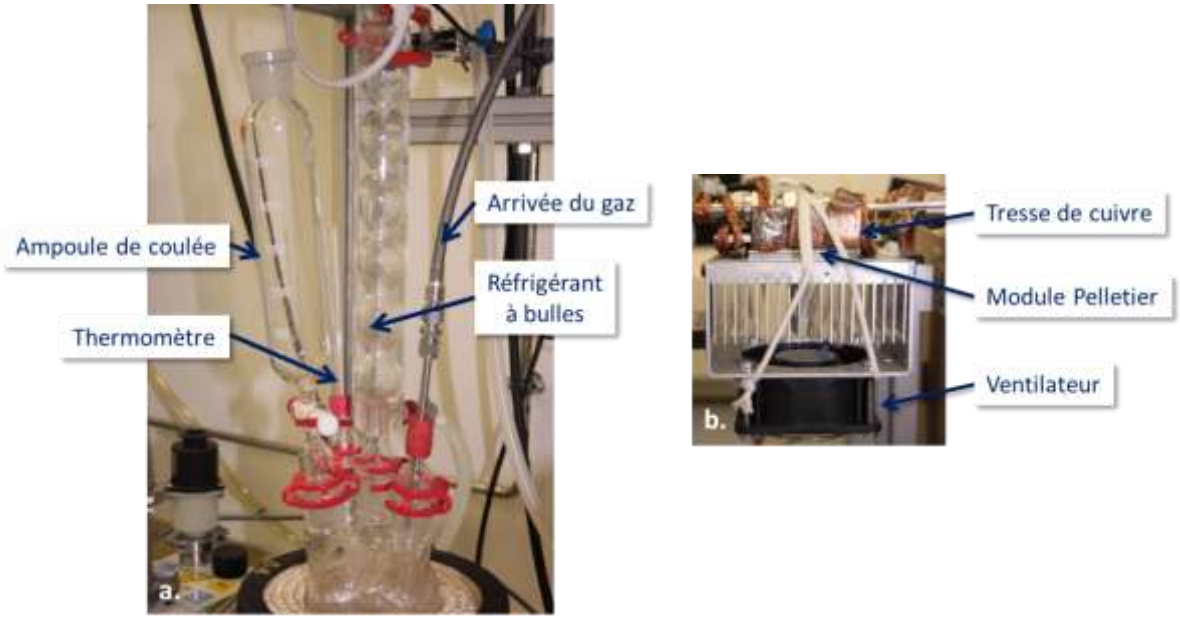


Figure II-11 : a. Saturateur en vapeur d'eau. b. Module de chauffage

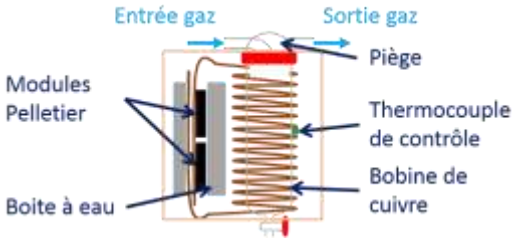


Figure II-12 : Schéma du module de refroidissement

Dans le banc d'oxydation isotherme, les échantillons ont été suspendus grâce à des crochets pré-oxydés en FeCrAlY à des tiges en alumine, positionnées sur un support en alumine (Figure II-13). Ces crochets ont été préalablement nettoyés aux ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol avant d'être oxydés à 1100 °C pendant au moins 1 heure afin d'éviter une réaction avec les échantillons et pour limiter leur oxydation lors des essais. Leur masse est soustraite de la masse totale lors de toutes les pesées.



Figure II-13 : Support en alumine et échantillons (vue du dessus)

La calibration du four a été réalisée en soudant trois thermocouples K sur des coupons de métal suspendus sur les tiges dans le support en alumine. Plusieurs étapes ont été réalisées afin de vérifier qu'une fois le support en alumine centré dans la zone homogène du four, la température au centre et aux extrémités correspondait à la température souhaitée avec une tolérance de ± 3 °C pour les températures d'essais de 400 et 450 °C et de ± 4 °C pour 650 °C (Norme NF ISO 21608, 2012). Il faut noter qu'à chaque arrêt du four, les échantillons restants sont interchangés sur une même tige et également réorganisés afin d'en avoir le maximum vers le centre du porte-échantillon.

II.1.b. Essais

Compte tenu des applications industrielles visées, des températures différentes ont été choisies en fonction des alliages étudiés. Pour le TA6V et le Ti17, les essais ont été menés à 400, 450 et 650 °C alors que pour le Ti6242S, toutes microstructures confondues, ils ont été réalisés à 650 °C. Pour les microstructures modèles du Ti17, seules les oxydations à 450 °C ont été faites.

Afin de suivre les cinétiques d'oxydation, les échantillons sont pesés après 100, 250, 1000, 2000, 3000, 4000 et 5000 heures. Des échantillons sont retirés à 100, 250, 1000 et 5000 heures pour permettre la caractérisation de la couche d'oxyde et de la zone de dissolution de l'oxygène dans l'alliage afin de comprendre les phénomènes d'oxydation mis en jeu. A 650 °C, les échantillons de TA6V et Ti17 sont retirés après 1000 heures en raison de l'écaillage important. De plus, à cette température, une pesée à 500 heures a été réalisée afin d'avoir plus de données pour comparer les comportements en oxydation entre les différents alliages et les différentes atmosphères présentées dans le paragraphe II.3. Pour les quatre alliages industriels, les échantillons sont de dimensions 20 x 20 x 2 mm^3. Les alliages « modèles » Ti17 et Ti6242S ont comme dimensions 15 x 15 x 2 mm^3 et 12 x 12 x 2 mm^3 respectivement.

La matrice d'essais des oxydations isothermes longues durées est représentée dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Matrice d'essais pour les oxydations isothermes longues durées

<table>
<tr><th rowspan="2">T (°C)</th><th rowspan="2">Durée (h)</th><th rowspan="2">TA6V αβ</th><th rowspan="2">TA6V β</th><th colspan="2">Ti17</th><th colspan="2">Ti6242S</th></tr>
<tr><th>industriel</th><th>« modèles »</th><th>industriel</th><th>« modèles »</th></tr>
<tr><td rowspan="4">400</td><td>100</td><td rowspan="4">✓</td><td rowspan="4">✓</td><td rowspan="4">✓</td><td rowspan="4">N.E.*</td><td rowspan="4">N.E.</td><td rowspan="4">N.E.</td></tr>
<tr><td>250</td></tr>
<tr><td>1000</td></tr>
<tr><td>5000</td></tr>
<tr><td rowspan="4">450</td><td>100</td><td rowspan="4">✓</td><td rowspan="4">✓</td><td rowspan="4">✓</td><td rowspan="4">✓</td><td rowspan="4">N.E.</td><td rowspan="4">N.E.</td></tr>
<tr><td>250</td></tr>
<tr><td>1000</td></tr>
<tr><td>5000</td></tr>
<tr><td rowspan="4">650</td><td>100</td><td colspan="3">Pas de retrait</td><td rowspan="4">N.E.</td><td colspan="2">✓</td></tr>
<tr><td>250</td><td colspan="3">Pas de retrait</td><td>✓</td><td>Pas de retrait</td></tr>
<tr><td>1000</td><td colspan="3">✓</td><td colspan="2">✓</td></tr>
<tr><td>5000</td><td colspan="3">N.E.</td><td colspan="2">✓</td></tr>
</table>

*N.E. : Non étudié

Lors du lancement des essais initiaux et après chaque arrêt du four, le protocole suivant a été adopté :

- Mise en route de tous les éléments de chauffage (excepté du four) et du module de refroidissement.
- Mise en place des échantillons.
- Purge du gaz de l'enceinte (P ≈ 10^{-2} mbar).
- Mise sous flux d'air synthétique sec (Débit = 95 ml/min soit une vitesse de 0,7.10^{-4} m/s).
- Mise en route du four (1h15 à 1h30 de chauffe en fonction de la température d'essai).
- Envoi de la vapeur d'eau lorsque la température du four est supérieure à 90°C.

Il faut noter que lors du refroidissement, le flux d'air humide est interrompu lorsque qu'une température de 90 °C est atteinte pour éviter la condensation de l'eau dans le four.

II.2. Banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlée et humide

II.2.a. Montage et calibration

Afin de déterminer l'effet du cyclage sur les cinétiques d'oxydation de ces mêmes alliages, un deuxième banc a été développé dans cette thèse pour réaliser des essais d'oxydation cyclique sous air synthétique avec 5 % volumique de vapeur d'eau (Figure II-14). Ce banc d'oxydation est composé des mêmes éléments que le banc d'oxydation isotherme présenté précédemment. Certains éléments ont été ajoutés afin de permettre le cyclage thermique :

- Une **enceinte de refroidissement** :

Elle permet l'installation des échantillons et le refroidissement des échantillons sous atmosphère contrôlée et humide. Sa température est d'environ 40-50 °C.

- Un **chariot** :

Il est composé d'aimants situés à l'intérieur et à l'extérieur du tube en acier inoxydable. Un moteur permet la translation des aimants extérieurs, entrainant les aimants intérieurs et ainsi la montée et la descente du porte-échantillon depuis l'enceinte de refroidissement vers le four chaud, et inversement.

- Un **moteur** :

Il sert à translater le chariot et ainsi le porte-échantillon.

- Un **chauffage (radiateur chauffant) et une boite en PMMA** (Poly Méthacrylate de Méthyle) :

Le chauffage permet de maintenir une température supérieure à 35°C dans la boite en PMMA entourant le chariot afin d'éviter la condensation de l'eau à l'intérieur du tube en acier inoxydable.

Comme dans le cas du banc d'oxydation isotherme les échantillons sont suspendus à l'aide de crochets préoxydés en FeCrAlY à des tiges en alumine positionnées sur un support. Ce dernier est en alumine de géométrie cylindrique et percé pour permettre le positionnement des tiges (Figure II-15-a.).

Afin de réaliser la calibration du four, des thermocouples K ont été fabriqués et soudés sur des coupons métalliques placés sur les différentes positions de part et d'autre du porte-échantillon après vérification que les deux thermocouples situés côte à côte indiquaient la même température. La Figure II-15-b montre les résultats obtenus sans flux. Malgré une bonne isolation thermique, un gradient d'environ 70 °C sur 20 cm a été mesuré sans flux. Il est légèrement plus faible en présence du flux d'air humide. Les mêmes mesures sous flux tout le long du porte-échantillon ont seulement été réalisées aux extrémités et au centre par souci de temps. Finalement, il a été décidé d'exploiter ce gradient. La température de consigne a été ajustée afin d'obtenir 450 °C sur les positions hautes du porte-échantillon et 400 °C sur les positions basses, ce qui a permis d'étudier trois températures en même temps.

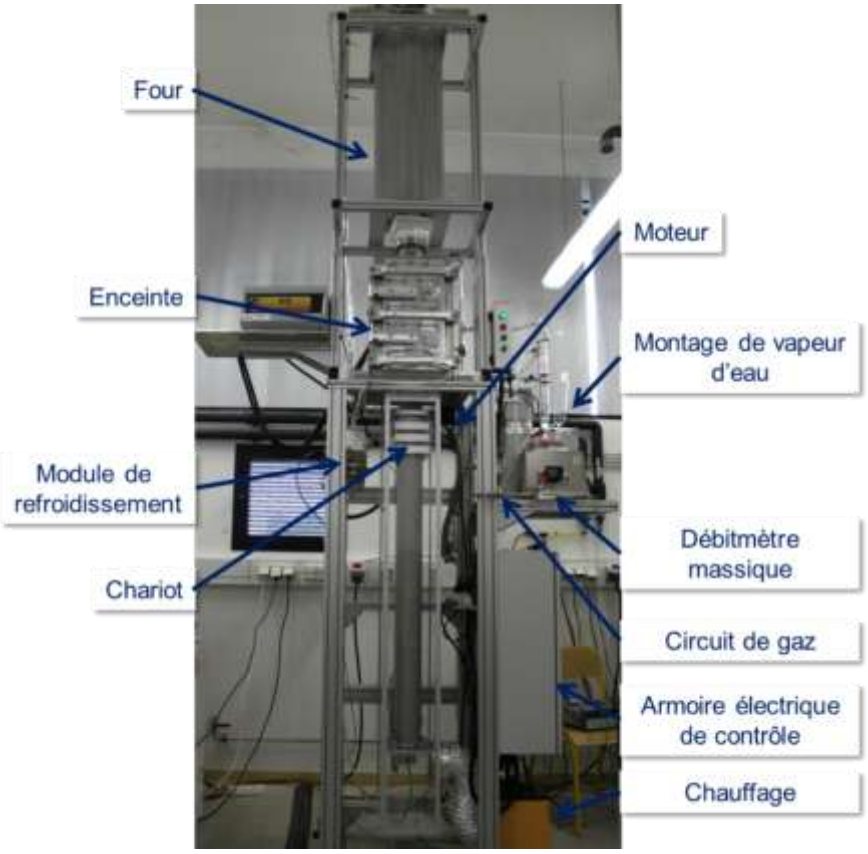


Figure II-14 : Banc d'oxydation cyclique sous atmosphère contrôlée et humide

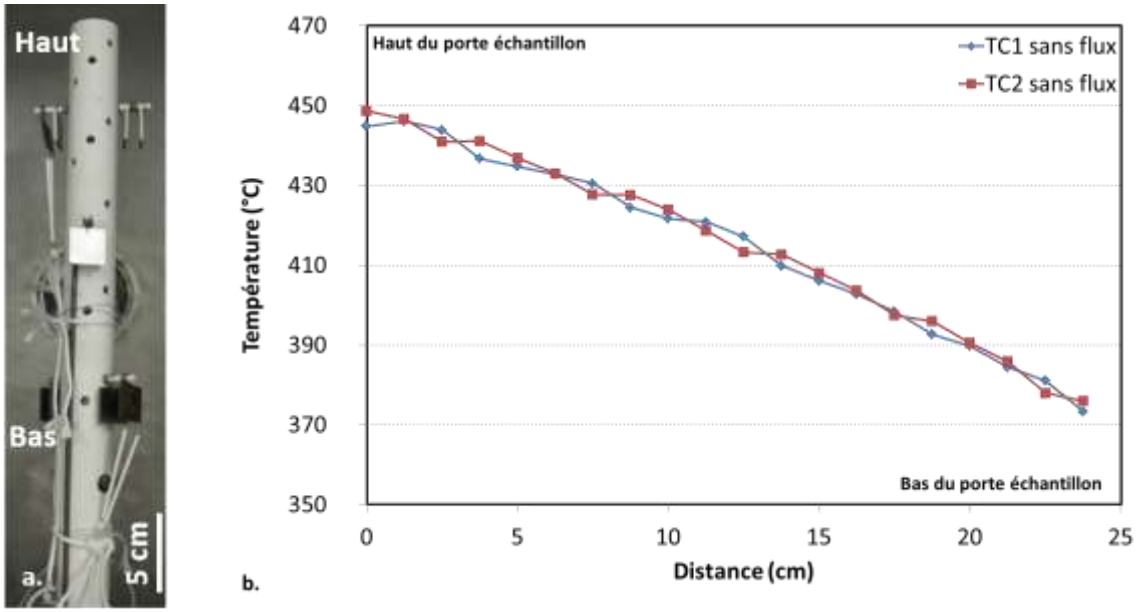


Figure II-15 : a. Porte-échantillon en alumine et b. Profil de température le long du porte-échantillon (TC : thermocouple)

II.2.b. Essais

Un même essai de cyclage permet de tester les échantillons à plusieurs températures : 400, 430 et 450 °C pour le TA6V et le Ti17. La Figure II-16 montre un cycle de températures pour les essais.

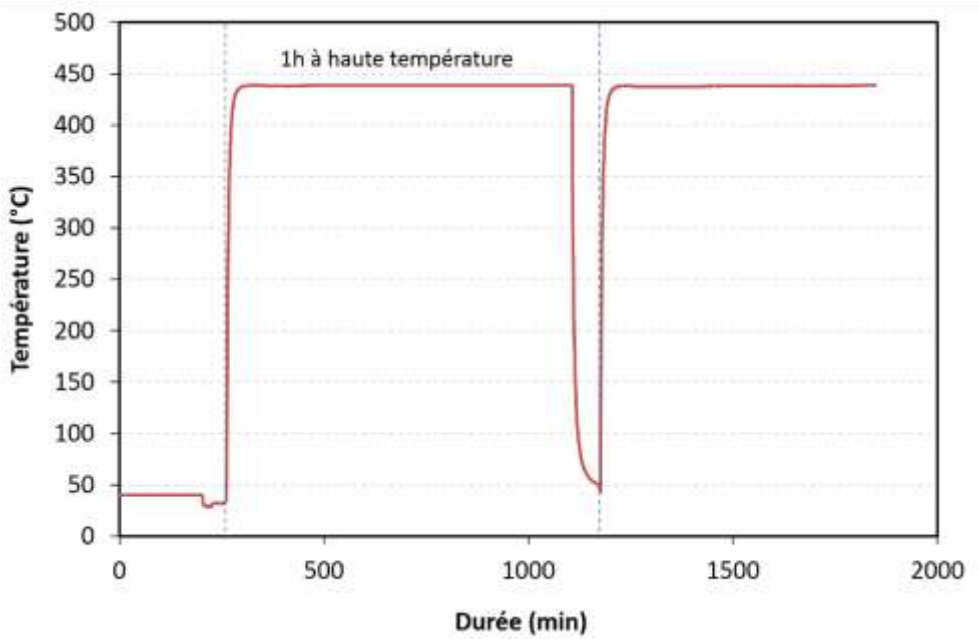


Figure II-16 :Cycle de température pour les essais menés à 400, 430 et 450 °C

Compte tenu du fort gradient thermique et de la tolérance sur la température d'un essai de ± 3 °C d'après la norme ISO/DIS 13573 2011-09, seuls quatre échantillons peuvent être testés par température. Les échantillons retirés à 100 cycles ont donc été testés séparément, avant de lancer le cyclage pour 1000 cycles. Aucun échantillon n'a donc été retiré à 250 cycles, comme c'est le cas pour les essais en isotherme. En revanche, une pesée à 250 cycles a été réalisée. Pour ces essais, les échantillons sont de dimensions 20 x 20 x 2 mm².

Le Tableau II-7 récapitule la réalisation des essais de cyclage longues durées.

Tableau II-7 : Matrice des essais de cyclage longues durées

T (°C)	Nombre de cycles	TA6V αβ	TA6V β	Ti17	Ti6242S
400	100	✓	✓	✓	N.E.
	250	Pas de retrait			
	1000	✓	✓	✓	
	2000	✓	✓	✓	
430	100	✓	✓	✓	N.E.
	250	Pas de retrait			
	1000	✓	✓	✓	
	2000	✓	✓	✓	
450	100	✓	✓	✓	N.E.
	250	Pas de retrait			
	1000	✓	✓	✓	
	2000	✓	✓	✓	

N.E. : Non étudié

Pour ces essais sous conditions cycliques, les modules de chauffage (y compris le four) et le module de refroidissement n'ont jamais été arrêtés. Lors du lancement et des arrêts, les échantillons ont été installés, une purge à 2-5.10^{-2} mbar a été réalisée, suivi d'une mise sous flux d'air synthétique. La vapeur d'eau a été introduite une fois le banc sous flux. L'ensemble étant thermostaté, aucun problème de condensation lors du chauffage ou du refroidissement ne s'est posé.

Pour les essais réalisés dans les bancs d'oxydation isotherme et cyclique, trois pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance de précision SARTORIUS-GENIUS (ME2156P) de précision 20 µg afin d'obtenir une moyenne. Un échantillon de référence a été utilisé avant les pesées afin d'être le plus reproductible possible.

II.3. Thermobalance

Afin de suivre avec précision les premières heures d'oxydation des alliages à base de titane sous différents environnements afin d'étudier l'effet de l'azote et de la vapeur d'eau (air synthétique, 20%O_2-80%Ar et 80%N_2-19%Ar-1%H_2), des essais de thermogravimétrie ont été réalisés. L'appareil utilisé est une thermobalance SETARAM TAG24S possédant une très bonne stabilité (dérive largement inférieure à 1 µg/h) grâce à des fours symétriques et une sensibilité de 0,1 µg (Figure II-17). Les oxydations isothermes ont été menées pour des montées en température et des vitesses de refroidissement initiales de 60 °C/min. Le flux de gaz total imposé grâce à des débitmètres massiques est de 8,5 ml/min par échantillon, ce qui correspond à une vitesse de 4,5.10^{-4} m/s. Afin de réaliser les oxydations dans l'atmosphère souhaitée, un vide de 10^{-1} mbar est effectué avant la mise sous flux (excepté pour les essais sous air synthétique). Les gains de masse obtenus à 650 °C pour le Ti6242S ont été corrigés en

utilisant les variations de masse associées au refroidissement pour corriger les variations de masse pendant la montée en température. Cela permet de retirer l'effet de la poussée d'Archimède pendant la chauffe, et ainsi obtenir le gain de masse dû à l'oxydation pendant la chauffe. Pour les alliages TA6V et Ti17 oxydés à 400 °C, les gains de masse sont tellement faibles pendant le chauffage, qu'il n'est pas nécessaire (ni possible par manque de résolution) de corriger la masse.

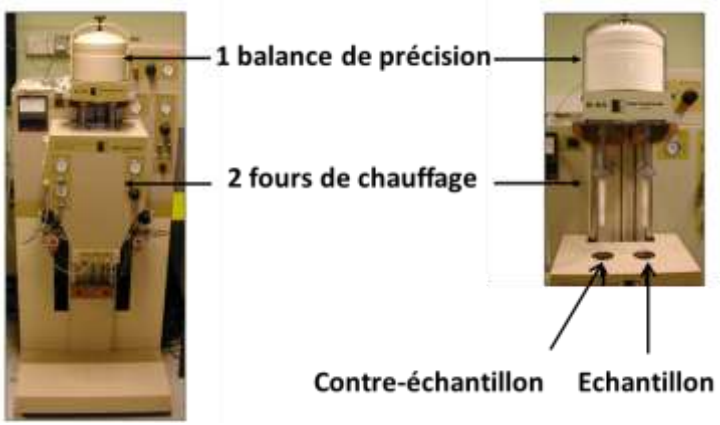


Figure II-17 : Thermobalance Setaram TAG24S

II.4. Banc d'oxydation horizontal sous atmosphère contrôlée

Afin de prolonger les essais d'oxydation isothermes réalisés en thermobalance, un banc d'oxydation sous atmosphère contrôlée a été utilisé (Figure II-18). Il est constitué d'un four résistif, d'un thermocouple de contrôle de type S et d'un système de refroidissement à eau afin de refroidir une enceinte en aluminium où les échantillons peuvent être refroidis sous atmosphère contrôlée. Lors des essais, les échantillons sont accrochés par des crochets en platine à un support en alumine. Ils sont ensuite insérés dans un tube en alumine situé dans le four grâce à un automate sur lequel est fixée une tige en alumine contenant le thermocouple de contrôle. Les échantillons et le porte-échantillons sont toujours sous atmosphère contrôlée comme pour le banc d'oxydation cyclique vertical présenté précédemment. Avant la mise en route du four, une purge est réalisée grâce à une pompe à palettes et une pompe turbo moléculaire suivie d'un remplissage par le gaz. Le débit de l'air synthétique est fixé à l'aide d'un débitmètre à bille à 100 ml/min et les débits d'oxygène et d'argon sont imposés à 10,2 et 40,8 ml/min respectivement grâce à des débitmètres massiques afin de respecter le ratio 20/80. Ceci correspond à une vitesse de $2{,}5.10^{-4}$ m/s pour l'air synthétique et de $1{,}2.10^{-4}$ m/s pour le mélange oxygène-argon. Les échantillons sont placés dans le four avant la mise en route du four. La montée en température est de 10 °C/min, la température d'oxydation est atteinte en 1h20. Pour ces essais, les échantillons sont pesés grâce à la balance de précision SARTORIUS-GENIUS (ME2156P). La même démarche pour la pesée a été suivie que pour les bancs présentés précédemment.

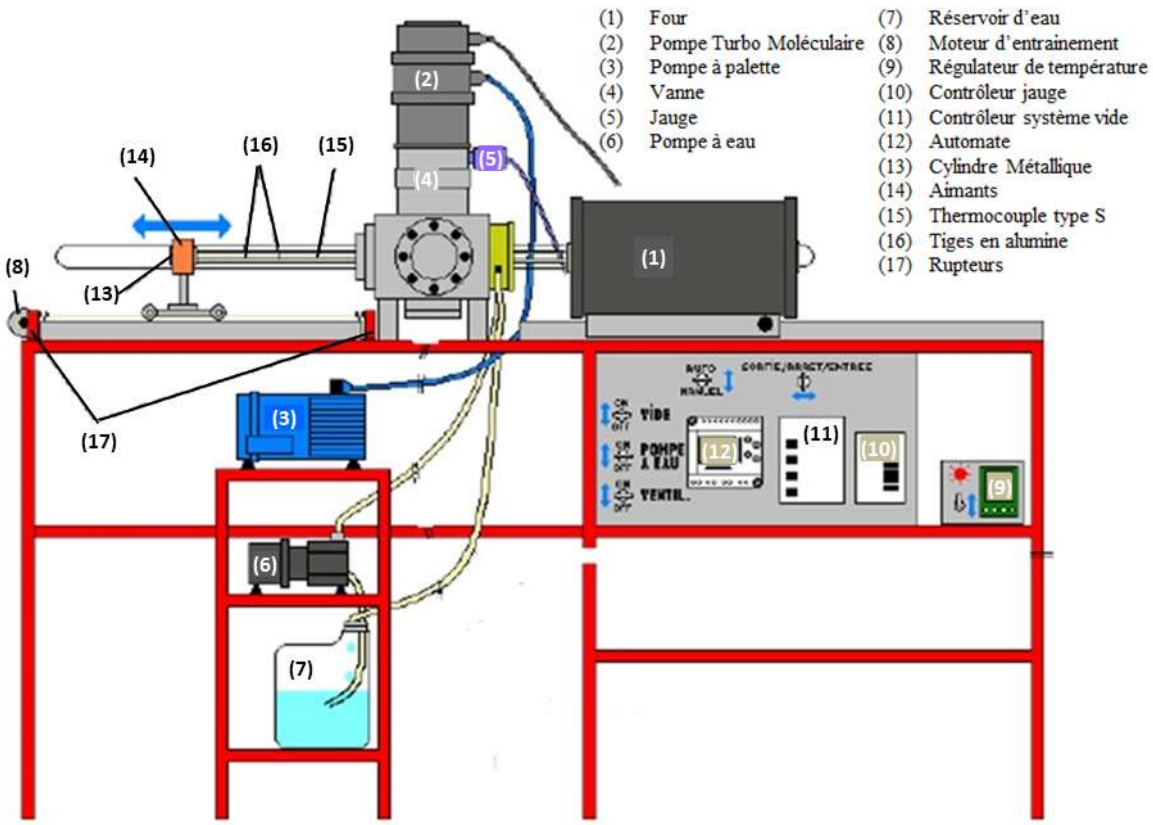


Figure II-18 : Schéma du banc d'oxydation sous atmosphère contrôlée

III. Caractérisation des matériaux

III.1. Analyses structurales

III.1.a. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode permettant d'identifier les phases présentes dans le matériau et dans la couche d'oxyde. Il est également possible de suivre l'évolution des paramètres de maille des phases constituant l'échantillon étudié.

Les analyses en diffraction des rayons X à température ambiante ont été réalisées grâce à un diffractomètre BRUKER D8-2 muni d'une anticathode en cuivre ($K\alpha_1$: λ = 1,54056 Å ; $K\alpha_2$: λ = 1,54439 Å). Les échantillons de référence n'ayant subi aucune oxydation ont été analysés avec une incidence de 8° entre 20° et 120° (en 2Θ), un pas de 0,04° et une durée de comptage par pas de 2s. Les échantillons oxydés ont été analysés avec une incidence comprise entre 2° et 8° entre 20° et 80° (en 2Θ) avec un pas de 0,04° et un temps par pas de 6s. Une incidence variant de 2° à 8° a été choisie afin de pouvoir analyser les oxydes lorsqu'ils sont très fins sans que leurs pics soient « écrasés » par ceux

de l'alliage (incidence de 2°) et inversement lorsque les couches d'oxyde sont épaisses (incidence de 8°).

Plusieurs logiciels ont été utilisés afin d'indexer les diffractogrammes obtenus : DIFFRAC.EVA[2] et Carine Crystallography[3].

III.1.b. Spectroscopies Raman et de fluorescence

La spectroscopie Raman est basée sur l'interaction entre les photons d'une source lumineuse monochromatique et du matériau étudié. Ainsi, certaines molécules passent d'un niveau électronique fondamental E_0 à un niveau d'énergie transitoire E_1 ($E_1>E_0$). Il existe trois types de désexcitation suite à l'absorption d'un photon d'énergie hv_0. Le premier consiste en un retour à l'état fondamental par diffusion d'un photon hv_0. Il correspond à la diffusion de Rayleigh. Le deuxième est un retour à un niveau d'énergie supérieur au niveau initial par émission d'un photon d'énergie $hv_1 < hv_0$. Cette diffusion est inélastique et est appelée Stokes. Le troisième type est un retour à un niveau d'énergie inférieur au niveau initial par émission d'un photon d'énergie $hv_2 > hv_0$. C'est la diffusion anti-Stockes qui est également inélastique. Il est possible d'identifier un composé grâce aux écarts de fréquence mesurés entre les photons du rayonnement excitateur et les photons diffusés par comparaison avec des bases de données. Ces déplacements Raman (Raman shift en cm^{-1}) correspondent aux fréquences de vibration de la molécule et sont directement comparables à celles observées par absorption infrarouge. Dans cette étude, ces analyses ont permis de déterminer la présence des différentes formes de dioxyde de titane (rutile et anatase).

La fluorescence correspond à des transitions d'un niveau électronique fondamental à un niveau électronique excité dont l'énergie est supérieure à celle des niveaux dits virtuels atteints en Raman. Les molécules s'entrechoquent, perdent de l'énergie et se trouvent dans l'état électronique excité le plus bas avant de revenir à leur état fondamental en émettant un photon. Elles ont notamment permis de déterminer la présence de l'alumine α qui en faible quantité n'est pas détectée en DRX.

Les analyses de spectroscopies Raman et de fluorescence ont été menées sur un spectromètre Labram HR 800 Horiba Yvon Jobin équipé d'un microscope confocal avec un laser de longueur d'onde 532 nm et un objectif x100. Aucune préparation préalable n'est nécessaire pour la réalisation de ces analyses.

[2] Bruker (2010). DIFFRAC.EVA. http://www.bruxer-axs.com/.

[3] Boudias, C. and D. Monceau (1989-2017). CaRIne crystallography. carine.crystallography.pagesperso-orange.fr

III.2. Observations microscopiques

III.2.a. Préparation métallographique

Avant les essais d'oxydation, les échantillons sont polis au papier SiC P240 grâce à une polisseuse Struers. Cet état de surface a été choisi pour être le plus proche possible de celui des pièces en service. Chaque dimension (longueur, largeur, épaisseur) est mesurée trois fois à l'aide d'un pied à coulisse de manière à obtenir une valeur moyenne. Ils sont ensuite nettoyés aux ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol.

A la fin des essais d'oxydation, les échantillons ont été stockés dans des dessiccateurs pour limiter leur évolution à l'air ambiant. Pour éviter l'écaillage de l'oxyde lors de la préparation métallographique, les échantillons oxydés ont subi un cuivrage (solution : 250 mL H_2O, 12,5 g H_2SO_4, 50 g $CuSO_4$) avec une tension de 20 mV et une intensité de 70 mA pendant 30 min après une métallisation à l'argent pendant 5 min par pulvérisation cathodique. Ils ont ensuite été enrobés à chaud dans une résine phénolique. Si une découpe doit être faite avant l'enrobage, les échantillons sont pré-enrobés grâce à une résine époxy G1-GATAN qui polymérise à 50 °C. Des problèmes de mouillage de la surface de l'oxyde par cette résine ont été observés, c'est pourquoi une résine phénolique transparente qui polymérise à froid a parfois été préférée lorsque les couches d'oxyde étaient très épaisses. La découpe a ensuite été réalisée à l'aide d'une microtronçonneuse Struers Secotom-50 avec une vitesse d'avance de 10 µm/s à 2400 rpm. Après enrobage, les échantillons ont été polis avec une polisseuse Struers à l'aide de papiers SiC jusqu'au P2400 avant d'être polis sur un feutre à l'OPS. Une solution composée d'un tiers d'eau oxygénée et de deux tiers d'OPS a également été utilisée dans le cas des microstructures de Ti6242S pour l'observation au microscope électronique à balayage.

III.2.b. Microscopie optique – Attaque chimique

Les observations en microscopie optique ont été réalisées grâce à un microscope NIKON Eclipse MA200. Elles ont notamment permis d'observer la microstructure des différents alliages à base de titane ainsi que la couche d'α-case, zone qui apparait blanche, après attaque au réactif de Kroll, (immersion dans une solution de 100 ml d'eau, 2 ml d'acide fluorhydrique à 75% et 4 ml d'acide nitrique à 65% pour des durées comprises entre 5s et 20s).

III.2.c. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est utilisée pour observer la morphologie et le contraste chimique des échantillons étudiés. La plupart des observations ont été réalisées grâce au microscope LEO 435VP doté d'un détecteur d'électrons secondaires (Secondary Electron – Mode SE) et d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (Backscattered Electron – Mode BSE). Un second appareil,

QUANTA450 de FEI, a parfois été préféré pour les observations en raison de sa meilleure résolution proche d'un MEB-FEG, du fait de technologies supplémentaires telles que la décélération de faisceau.

Les échantillons oxydés ont été métallisés à l'argent entre 30s et 60s par pulvérisation cathodique et un « pont » à la laque carbone a été réalisé sur les échantillons enrobés car la résine d'enrobage est isolante.

III.2.d. Faisceau ionique focalisé (FIB)

Un MEB/FIB (faisceau ionique focalisé) a été utilisé afin de préparer des lames pour des observations en microscopie électronique en transmission (MET). Il a également permis d'observer en coupe transverse des couches d'oxydes très fines (< 200nm) dont l'épaisseur ne pouvait pas être évaluée sur des coupes métallographiques dans un MEB conventionnel.

L'appareil utilisé est un Hélios 600i FEI (plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing, Toulouse, France). Il s'agit d'un microscope à double faisceaux composé d'un canon à électrons à émission de champ (FEG) et d'une colonne ionique à ions gallium. Afin de réaliser les lames MET, un dépôt électronique suivi d'un dépôt ionique de platine est réalisé afin de protéger la surface du faisceau d'ions qui permet l'abrasion locale de l'échantillon incliné à 52 °. Des images MEB en électrons secondaires ont été réalisées tout au long de la préparation pour suivre l'évolution de l'abrasion jusqu'à l'obtention d'une lame ou d'une coupe permettant l'observation des oxydes et/ou de l'alliage.

Un second appareil Hélios 600i de FEI à double faisceaux (Laboratoire IM2NP, Campus de l'Etoile-Saint-Jérôme, Marseille, France) a été utilisé pour la préparation de pointes pour des analyses en sonde atomique tomographique. La préparation de type « lift-out » de ces pointes est présentée en Annexe 2 grâce à un poster réalisé au sein de l'IM2NP de Marseille.

III.2.e. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) a été utilisée pour déterminer la présence éventuelle de nitrures, d'oxynitrures ou d'autres phases à l'interface oxyde-alliage. Elle permet également une observation des microstructures les plus fines des alliages à base de titane. Pour cela, un appareil de la marque JEOL de modèle JEM-2100F muni d'une source de type FEG a été utilisé avec une tension d'accélération de 200 keV. Des clichés de diffraction, des images à fort grandissement et en haute résolution ainsi que des analyses de composition chimique ont été réalisées dans l'oxyde, au niveau de l'interface oxyde-alliage et dans l'alliage.

III.3. Analyses chimiques

III.3.a. Analyses de dispersion en énergie des rayons X (EDX)

Pour les analyses de composition chimique au sein du MEB (QUANTA450), un spectromètre à dispersion des rayons X Bruker Quantax (SDD) a été utilisé. Il a été nécessaire d'utiliser une tension d'accélération de 15 keV et de se placer à une distance de travail de 10 mm pour optimiser le signal obtenu afin de réaliser une quantification en éléments chimiques. L'étalonnage est fait grâce à des témoins réels. Les analyses réalisées grâce au MET ont été faites à l'aide d'un spectromètre à dispersion des rayons X Brucker (SDD) avec une tension d'accélération de 200 keV.

III.3.b. Microsonde de Castaing

Des analyses en microsonde de Castaing ont été réalisées afin de déterminer la dissolution et la diffusion de l'oxygène au sein des alliages à base de titane. L'appareil utilisé est un SXFive de CAMECA (Plateforme de microcaractérisation Raimond Castaing, Toulouse, France) muni de cinq spectromètres WDS (Wavelength Dispersive X-Ray spectrometry ou analyse dispersive en longueur d'onde), ainsi que de détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés qui permettent l'observation du matériau en parallèle des analyses.

Pour les analyses en microsonde, les échantillons ont été préparés selon la méthode métallographique décrite précédemment. Cependant, l'étape de polissage à l'OPS a été remplacée par un polissage sur un feutre au diamant 3 µm pour éviter l'attaque de la surface par la solution d'OPS. Cette dernière étape a été faite juste avant les analyses pour limiter la contamination par l'oxygène et augmenter la reproductibilité des résultats. Les échantillons ont ensuite été métallisés au carbone afin d'améliorer la conductivité électrique de la surface et ainsi éviter les phénomènes de charge liés au faisceau d'électrons. Préalablement aux analyses sur les échantillons, des témoins réels ont été utilisés pour calibrer l'appareil pour chaque élément chimique étudié. Les analyses ont été ensuite menées à une tension d'accélération de 15 keV et un courant de 1,0 nA, ce qui induit des pointés d'analyse de l'ordre de 2-3 µm de diamètre. Deux types d'analyses ont été réalisés. Le premier consiste en la réalisation d'analyses ponctuelles dans la phase α et dans la phase β, grâce à l'imagerie en BSE, proche de l'interface oxyde-alliage et au cœur de l'échantillon pour comparer leurs teneurs en oxygène et en éléments d'alliage. Le second type d'analyses correspond à la réalisation de profils de concentration depuis la couche d'oxyde jusqu'à 70 µm de profondeur minimum dans l'alliage pour des pointés espacés de 2-3 µm. Afin de retracer ces profils de concentration, des observations en microscopie optique ont été réalisées pour mesurer la profondeur réelle des pointés d'analyse. De plus, il a été constaté une forte pollution de surface par l'oxygène malgré les précautions prises. Il a donc été nécessaire d'appliquer une correction. Les mesures en oxygène au centre de l'échantillon indiquaient une teneur de l'ordre de 5-6 % massique alors que les concentrations en IGA mesurées étaient comprises entre 1100 et 1900 ppm massique selon les alliages. Les valeurs obtenues à cœur en microsonde ont donc

été corrigées par soustraction afin d'obtenir les teneurs déterminées par IGA. Le profil réel en oxygène a été obtenu en appliquant la même correction, c'est-à-dire en retranchant l'écart de composition en oxygène observé entre les analyses brutes de la microsonde et la teneur mesurée par IGA. Afin de déterminer les profondeurs de dissolution et diffusion de l'oxygène, il a été considéré que la zone de dissolution correspondait à la zone où la concentration était différente de la valeur à cœur.

Il faut noter que compte tenu de cette pollution et de la taille des pointés, il a été difficile de s'approcher de l'interface oxyde-alliage. De plus, cette technique ne permet pas de mesurer facilement l'azote au sein de l'alliage sous l'oxyde. En effet, la superposition du pic Kα de l'azote avec le pic Ll du titane, qui constitue la matrice, ainsi que la non déconvolution des pics lors de la quantification rendent la mesure de l'azote presque impossible. Des tests ont néanmoins été réalisés à l'aide de témoins contenant de l'azote afin de savoir s'il était possible de déterminer des profils en azote dans notre cas. Ils seront décrits dans le Chapitre IV.

Comme évoqué précédemment, avec la microsonde de Castaing, il est difficile d'obtenir des informations sur les premiers micromètres de l'alliage au niveau de l'interface oxyde-alliage pour l'oxygène et presque impossible de mesurer la teneur en azote dans l'alliage. Ainsi, des analyses en sonde atomique tomographique (Atom Probe Tomography – APT) ont été réalisées.

III.3.c. Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique a été utilisée afin de déterminer la composition chimique locale à l'échelle atomique et dans les trois dimensions au niveau de l'interface oxyde-alliage. C'est une technique qui est basée sur le phénomène d'évaporation par effet de champ des atomes (Figure II-19). Un potentiel est appliqué à l'échantillon de la forme d'une pointe, dont le rayon de courbure est proche de 100 nm. Des impulsions électriques brèves permettent au champ électrique de surface d'être suffisamment important pour arracher les atomes de l'échantillon. Ils sont alors ionisés et projetés sur un détecteur sensible en position et résolu en temps. Les coordonnées X et Y sur le détecteur donnent la position en X et Y sur la pointe et la position en Z dans l'échantillon est donnée par l'ordre d'arrivée des ions sur le détecteur. Il est également possible d'identifier leur nature chimique grâce à un spectromètre de masse à temps de vol et ainsi de reconstruire une cartographie du volume de l'échantillon.

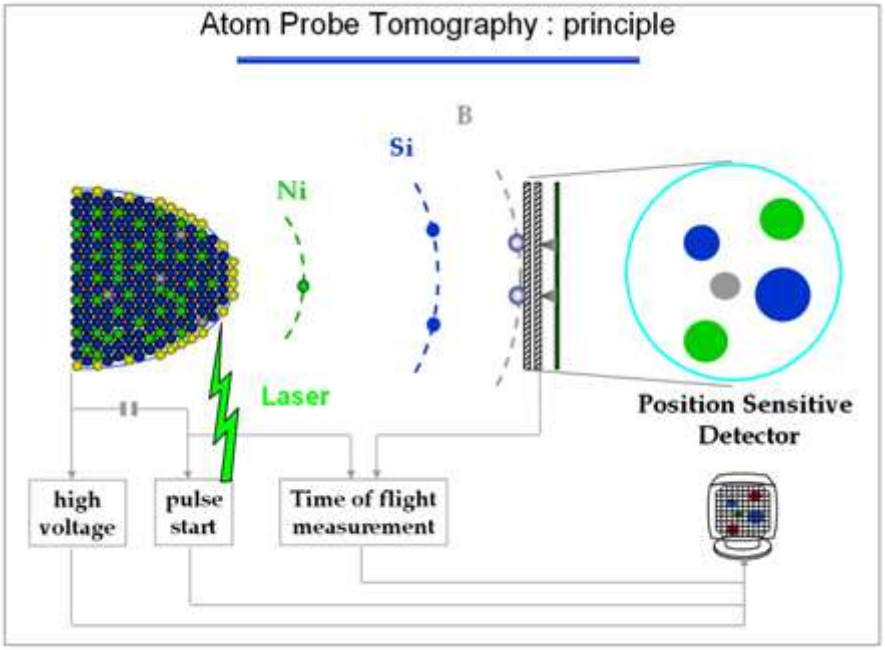


Figure II-19 : Schéma de principe de la sonde atomique tomographique [202]

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un appareil Imago Scientific Instruments LEAP 3000x HR sur des échantillons refroidis à 40 K. Une impulsion laser (λ = 532 nm) de fréquence 100 kHz et une énergie comprise entre 0,5 et 1,2 nJ ont été utilisées. Le traitement et la reconstruction des données ont été réalisés grâce au logiciel IVAS™ 3.6.2.

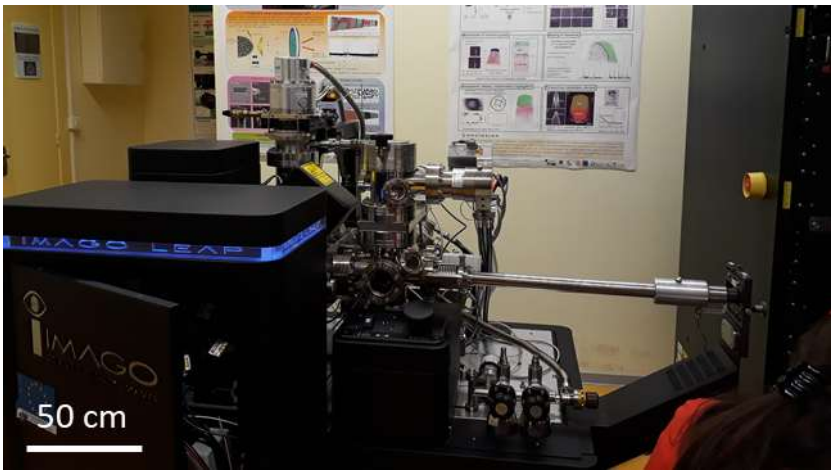


Figure II-20 : Photographie de la sonde atomique utilisée

III.4. Microdureté

Des essais de microdureté ont été réalisés afin de caractériser la dissolution de l'oxygène au sein des alliages. En effet, lorsque les alliages à base de titane s'oxydent, l'oxygène dissous dans l'alliage entraine une augmentation de la dureté du matériau. Ainsi il est possible d'obtenir des profils de dureté caractérisant la dissolution en oxygène en profondeur dans le matériau. Pour ces analyses, un microduromètre Vickers Buehler Omnimet 2100 Serie a été utilisé avec un indent diamant de 50 g et un temps de charge de 10s. La taille des empreintes obtenue varie entre 10 et 20 µm suivant s'il y a dissolution d'oxygène ou non au sein de l'alliage. Afin de déterminer les profondeurs affectées en microdureté, les profils ont été ajustés avec une fonction d'erreur de Gauss (erf) qui permet d'interpoler assez correctement les valeurs obtenues. Une moyenne de la dureté à cœur a été calculée. La profondeur affectée a été définie comme la distance entre la surface de l'alliage et la profondeur à laquelle la dureté, de l'ajustement par la fonction erf, correspond à la moyenne à cœur + 25 HV. Cette démarche a été adoptée pour pouvoir comparer les valeurs obtenues avec celles d'une précédente étude issue de la collaboration entre le CIRIMAT et Airbus Operations SAS.

Il faut noter qu'avec cette technique il est également compliqué de s'approcher à moins de 10 µm de l'interface oxyde-alliage et donc de caractériser la dissolution en oxygène à cette interface compte tenu de la taille importante des empreintes.

Chapitre III : Effet des paramètres matériaux sur le comportement en oxydation isotherme

Table des matières

I. EFFET DE LA COMPOSITION CHIMIQUE ET DE LA PROPORTION DE PHASES DES ALLIAGES SUR LEUR COMPORTEMENT EN OXYDATION 135

I.1. OXYDATIONS ISOTHERMES DU TA6V AB, DU TI17 ET DU TI6242S SOUS FLUX D'AIR HUMIDE..... 135

I.2. CONTRIBUTION DE LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE 152

II. EFFET DE LA MICROSTRUCTURE SUR LE COMPORTEMENT EN OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE..... 162

II.1. CAS DE L'ALLIAGE TA6V 162

II.2. CAS DE L'ALLIAGE TI17 172

II.3. CAS DE L'ALLIAGE TI6242S 173

II.4. EFFET DE L'OXYDATION SUR LA MICROSTRUCTURE 178

SYNTHESE 180

Les phases α et β des alliages de titane dissolvent des quantités d'oxygène très différentes. Des effets significatifs de la microstructure de ces alliages sur les cinétiques d'oxydation peuvent donc être attendus. La littérature qui traite principalement des alliages quasi-α et α-β tels que l'IMI 834, le TIMETAL 1100 et TA6V est assez pauvre sur ce sujet [138, 193, 194]. La microstructure est rarement précisée ou montrée. Cependant, Leyens et al. [138] et Sai Srinadh et al. [193] ont constaté que plus la proportion de joints de grains était élevée plus les alliages s'oxydaient rapidement en raison de la diffusion plus importante aux joints de grains aux températures testées. Aucun essai n'a été mené pour vérifier cette hypothèse. Afin d'étudier l'effet de ces deux paramètres « matériaux », à savoir la composition chimique et la microstructure, des essais ont été réalisés dans un banc d'oxydation isotherme sous flux dans une atmosphère contrôlée composée d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau.

La composition des couches d'oxydes a été caractérisée grâce à des analyses en diffraction des rayons X et en spectroscopie Raman et de fluorescence. Des observations en microscopie électronique à balayage conventionnel et à canon à émission de champ après découpe par faisceau ionique focalisé (FIB) ont permis l'analyse de la morphologie et la détermination de l'épaisseur des couches d'oxyde formées, suivant la méthode présentée en Annexe 3.

La dissolution et la diffusion de l'oxygène au sein des alliages TA6V et Ti17 ont été caractérisées par microdureté Vickers seulement, compte tenu des très faibles gains de masse observés. En revanche, pour l'alliage Ti6242S qui a été oxydé à plus haute température, la dissolution et la diffusion de l'oxygène au sein de l'alliage ont été mesurées à l'aide d'analyses en microsonde électronique. De plus, l'augmentation de la dureté proche de l'interface a été déterminée par des essais de microdureté.

Il faut noter que dans la première partie concernant l'effet de la composition chimique, l'alliage TA6V présenté, choisi de manière arbitraire, est le TA6V dit αβ car aucune différence de comportement significative en oxydation n'est observée entre les microstructures dites αβ et β de cet alliage (Partie II.1 de ce chapitre).

I. Effet de la composition chimique et de la proportion de phases des alliages sur leur comportement en oxydation

I.1. Oxydations isothermes du TA6V αβ, du Ti17 et du Ti6242S sous flux d'air humide

Dans cette partie, l'effet de composition chimique sera discuté en fonction des proportions de phases présentes. En effet, si un alliage contient beaucoup de phase α, le gain de masse peut être important car cette phase peut dissoudre jusqu'à 33 % at. d'oxygène contre 8 % at. pour la phase β, au-dessus de la température du transus β, dans le cas du titane pur. Cependant, cela ne signifie pas

que la profondeur affectée par l'oxygène sera importante, cela dépend de la diffusion de l'oxygène au sein des phases du titane et éventuellement des interfaces présentes. En effet, différents coefficients de diffusion de l'oxygène ont été mesurés dans les phases α et β [142]. Bien qu'il existe des divergences quant à la phase permettant la diffusion la plus rapide, il est souvent considéré que l'oxygène diffuse plus vite dans la phase β que dans la phase α. Pour rappel, les alliages TA6V, Ti17 et Ti6242S contiennent respectivement 90, 67 et 86 % de phase α après revenu et donc avant oxydation (Cf Chapitre II).

La Figure III-1 représente les variations de masse des alliages TA6V et Ti17 oxydés à 400 et 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures. Il apparait que les cinétiques d'oxydation sont très faibles dans ces conditions et qu'elles augmentent avec la température. En effet, les gains de masse sont multipliés par un facteur 2 pour le TA6V et 2,5 pour le Ti17 entre 400 et 450 °C. De plus, l'alliage Ti17 s'oxyde légèrement plus vite que l'alliage TA6V. Ceci est un résultat inattendu puisque l'alliage Ti17 a été conçu pour être utilisé à des températures plus élevées que le TA6V (Cf Chapitre I). De plus, l'alliage Ti17 contient 23 % de phase α en moins par rapport à l'alliage TA6V. Il devrait donc globalement dissoudre moins d'oxygène et ainsi avoir un gain de masse inférieur. Il faut noter qu'aucune donnée n'a été publiée à notre connaissance sur des cinétiques d'oxydation à des températures aussi basses sur des milliers d'heures pour l'alliage TA6V. Aucun résultat n'est également disponible dans la littérature pour le Ti17.

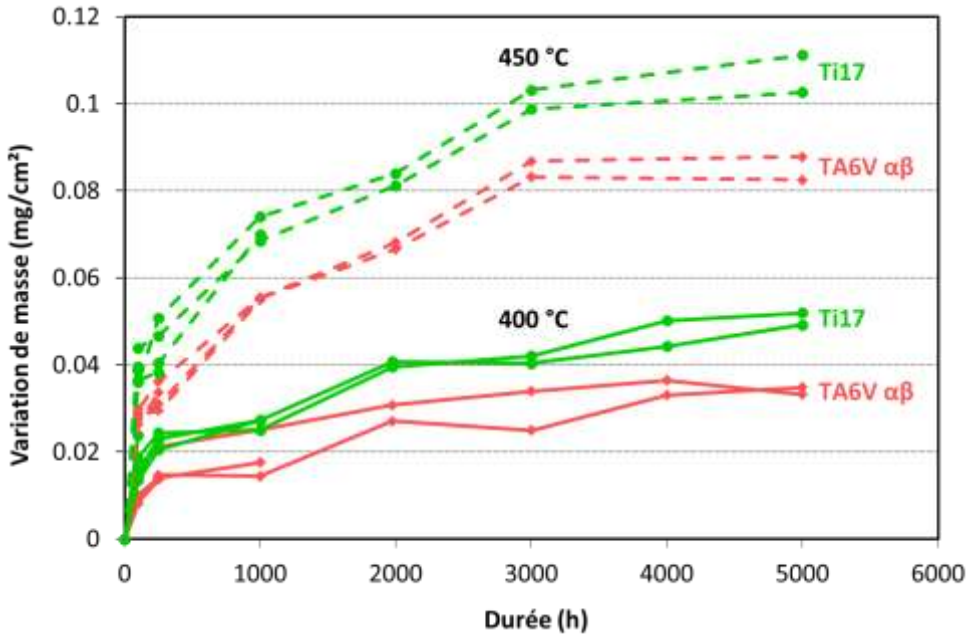


Figure III-1 : Variations de masse des alliages TA6V αβ et Ti17 après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 400 et 450 °C

La Figure III-2 montre les variations de masse à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 % de vapeur d'eau pour les alliages TA6V αβ, Ti17 et Ti6242S. Les cinétiques d'oxydation du TA6V αβ et du

Ti17 sur les premières heures à 650 °C sont supérieures à celles du Ti6242S après 1000 heures à cette même température car ils s'oxydent considérablement plus rapidement qu'aux basses températures. Il faut également noter que, contrairement à ce qui est observé aux températures de 400 et 450 °C, l'alliage Ti17 s'oxyde moins rapidement que l'alliage TA6V. Ceci se voit sur les prises de masse, et la différence entre les deux alliages est même plus importante si on prend en compte qu'un léger écaillage apparait au niveau des arêtes de l'échantillon de Ti17 entre 500 et 1000 heures alors qu'il est déjà très important sur une grande partie de l'échantillon après 100 heures pour le TA6V (Figure III-3). Une ré-oxydation des zones écaillées pour l'alliage TA6V est constatée grâce à l'observation d'une coloration d'interférence bleutée dans ces zones. Aucun écaillage n'est observé pour le Ti6242S après 5000 heures. Il existe quelques études qui portent sur l'oxydation de ces alliages à cette température mais généralement elles ne dépassent pas 100 heures d'exposition et sont menées sous air du laboratoire. Pour le TA6V, une étude de Champin et al. [159] obtient des variations de masse proches, de l'ordre de 1,5 mg/cm² après 100 heures à 650 °C, alors que dans celle de Du et al. [131] elles sont de l'ordre de 2,5 mg/cm². Les travaux de Ciszak et al. [Ciszak, 2016 #6857] ont révélé des gains de masse d'environ 0,35 mg/cm² après 100 heures à 625 °C qui sont bien plus faibles que ceux obtenus dans cette thèse. Il faut noter que les microstructures étudiées ne sont pas précisées. Pour le Ti17, seule une étude de Ebach-Stahl et al. sur le comportement en cyclage thermique à 600 et 700 °C a été trouvée [156]. Une évaluation de la variation de masse à partir d'un diagramme d'Arrhenius établi à partir des données de Ebach-Stahl et al. donne une valeur de 0,56 mg/cm² pour 100 heures à 650 °C, proche de celle obtenue dans cette thèse. En ce qui concerne le Ti6242S, une étude de McReynolds et al. [57] menée à 649 °C pour la même microstructure révèle une variation de masse d'environ 0,55 mg/cm² après 500 heures, supérieure à celle mesurée ici de 0,4 mg/cm². Ainsi, il faut noter qu'il peut y avoir d'importantes dispersions dans les variations de masse obtenues dans les différents travaux qui peuvent être dues à des différences de microstructures, d'atmosphères d'oxydation, voire d'états de surface avec un polissage en général plus fin que dans cette thèse.

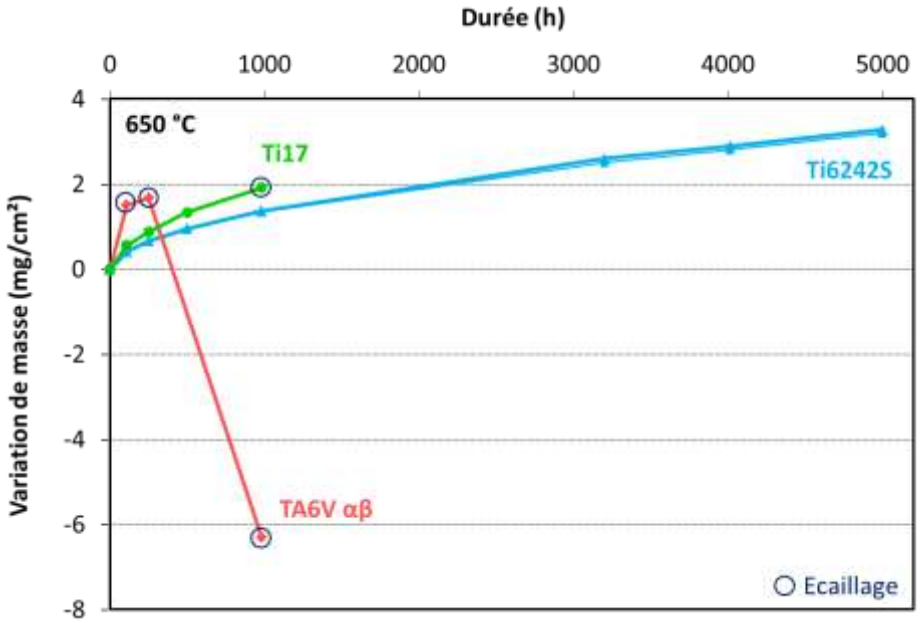


Figure III-2 : Variations de masse des alliages TA6V αβ, Ti17 et Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 650 °C pendant 5000 heures

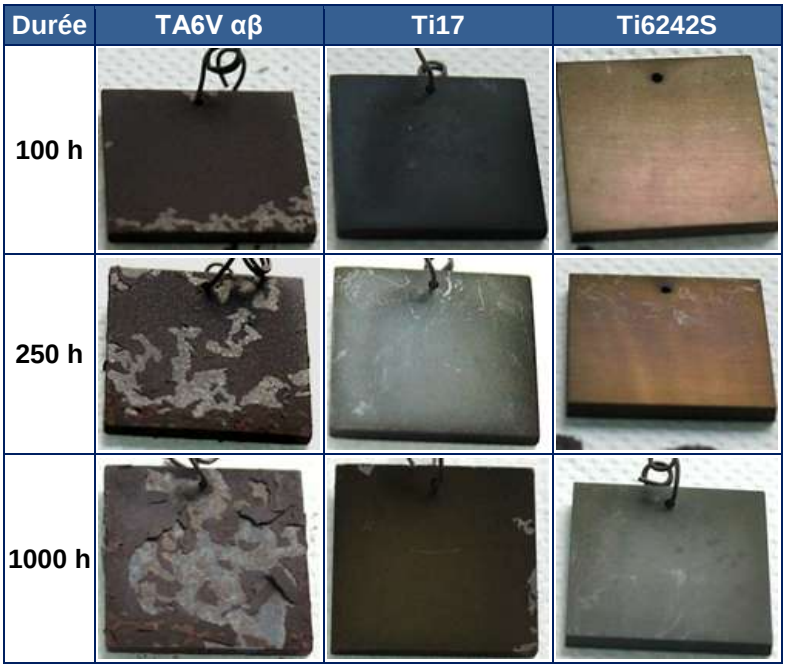


Figure III-3 : Photographies des échantillons (20x20x2 mm³) de TA6V αβ, Ti17 et Ti6242S après oxydation de 100, 250 et 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

Les oxydes formés à la surface des trois alliages ont donc été caractérisés. Les analyses en DRX et en spectroscopie Raman et de fluorescence ont permis de mettre en évidence la présence de dioxyde de titane TiO_2 de type rutile et anatase pour le TA6V et le Ti17 après 5000 heures à 400 et 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 % de vapeur d'eau (Figure III-4 et Figure III-5). Aucune alumine α n'a été

détectée par fluorescence (PLS). Après 1000 heures à 650 °C, les couches d'oxyde des trois alliages sont constituées de dioxyde de titane TiO_2 de type rutile et anatase ainsi que d'alumine α en petite quantité car elle n'a été détectée qu'en spectroscopie de fluorescence (Figure III-6 et Figure III-7).

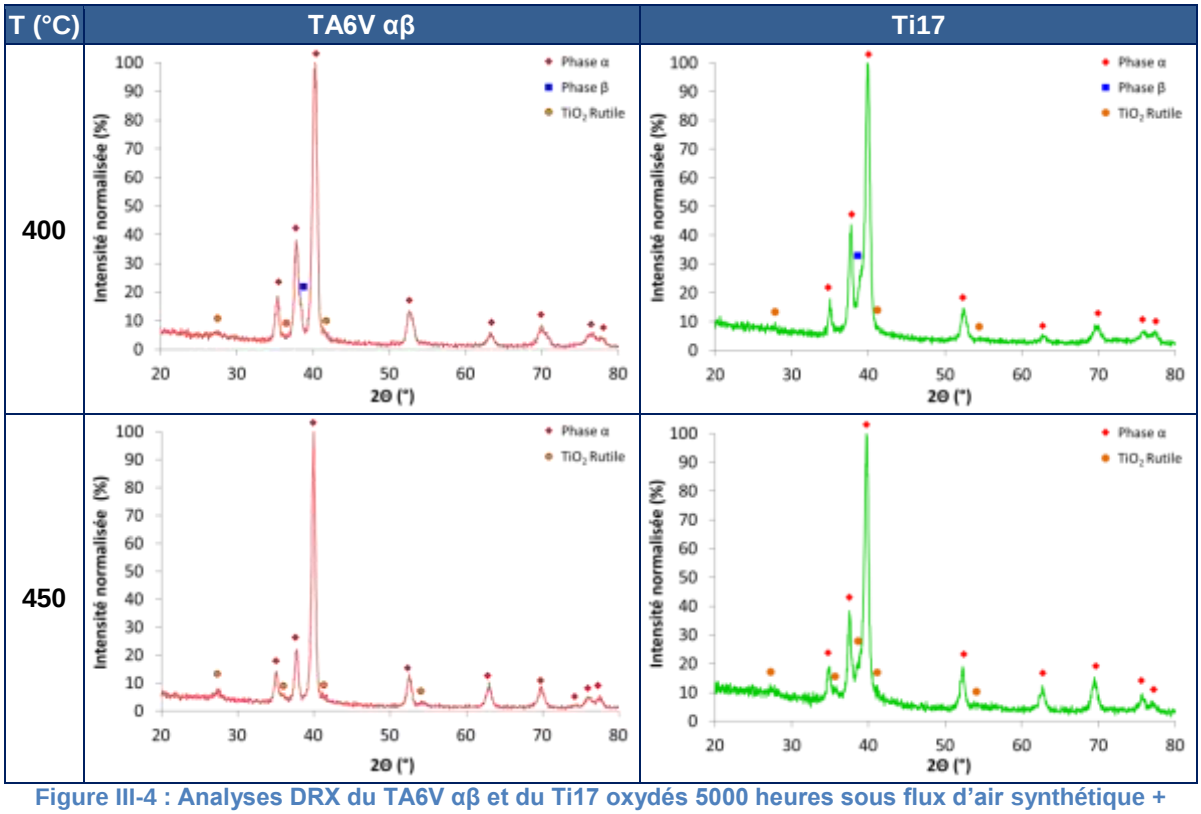


Figure III-4 : Analyses DRX du TA6V αβ et du Ti17 oxydés 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 °C et 450 °C

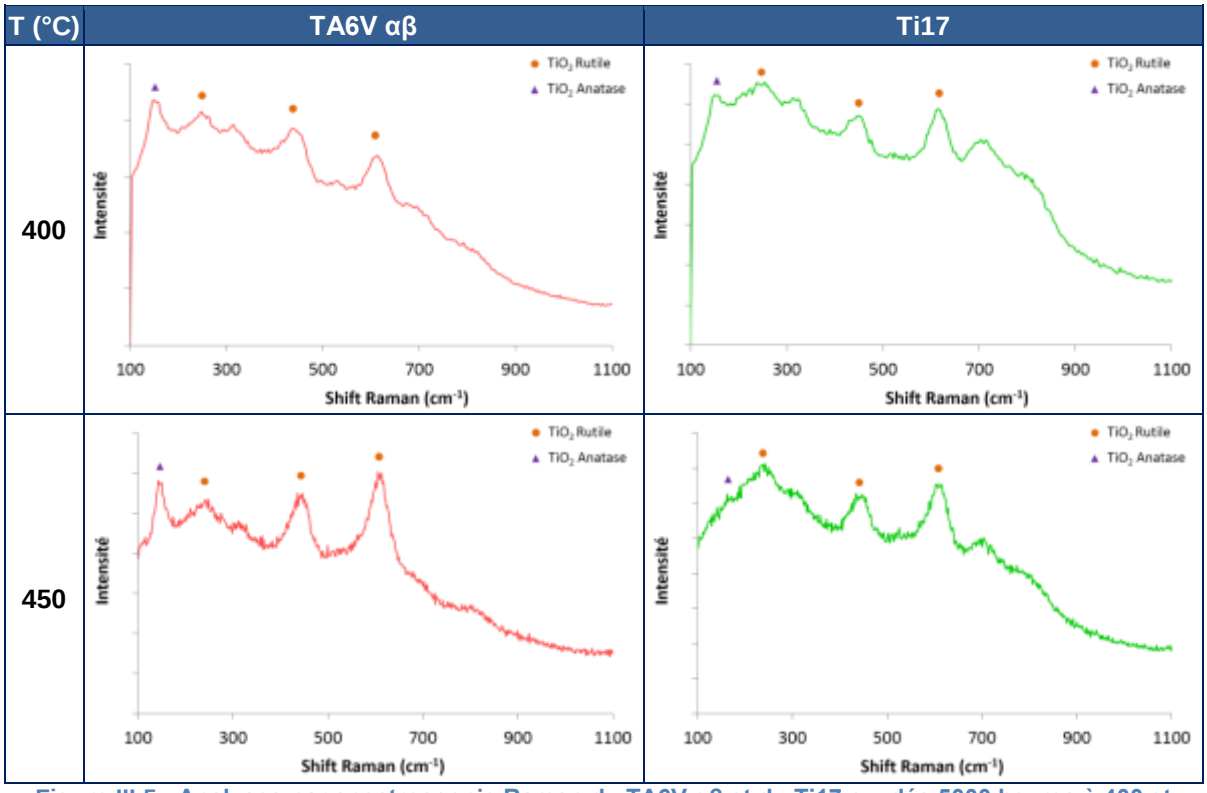


Figure III-5 : Analyses par spectroscopie Raman du TA6V αβ et du Ti17 oxydés 5000 heures à 400 et 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

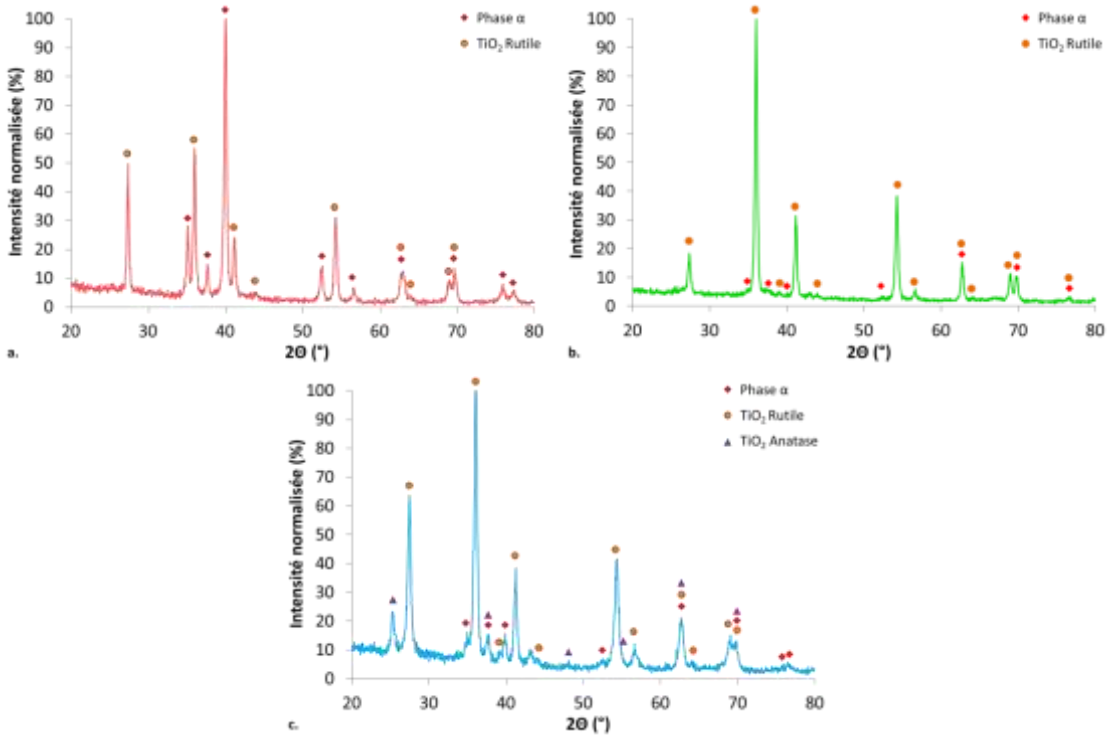


Figure III-6 : Analyses DRX des alliages oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau a. TA6V αβ, b. Ti17 et c. Ti6242S

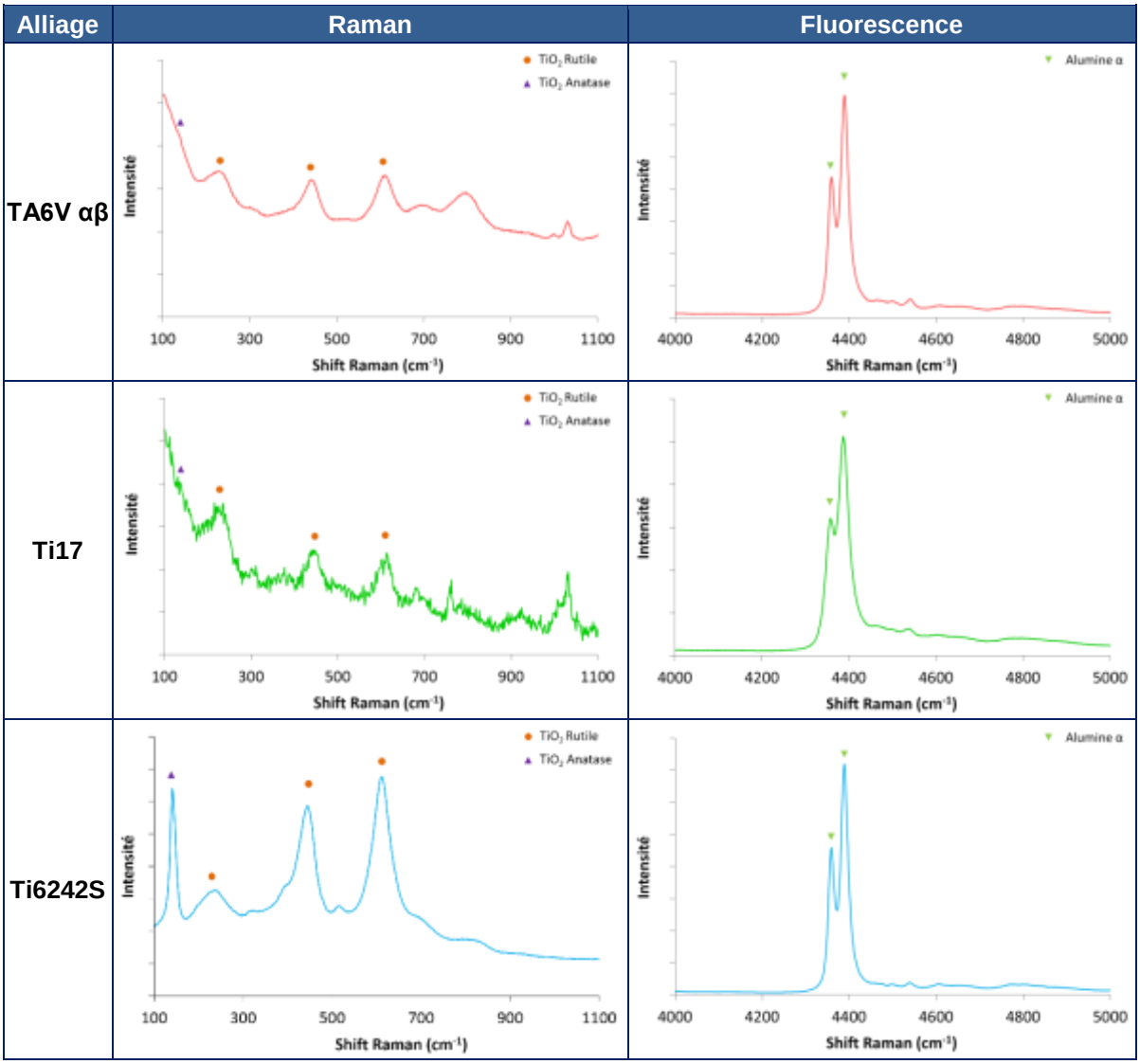


Figure III-7 : Analyses par spectroscopie Raman et de fluorescence du TA6V αβ, Ti17 et Ti6242S oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

Les observations de la surface et des coupes des couches d'oxyde (Figure III-8 à Figure III-11) ont été réalisées au MEB et au MEB-FEG en raison des très faibles épaisseurs d'oxyde à 400 et 450 °C après 1000 et 5000 heures. La découpe par FIB a été utilisée pour les coupes des couches d'oxyde formées à basses températures. Seules les images obtenues après 5000 heures à 400 et 450 °C sont présentées ici car aucune différence significative de structure n'a été constatée avec celles observées après 1000 heures, si ce n'est une augmentation des épaisseurs avec la température et la durée d'oxydation (Annexe 4). A 400 et 450 °C, aucune différence significative de morphologie ou d'épaisseur des couches d'oxyde formées sur le Ti17 et le TA6V n'est observée (Figure III-12). Les oxydes présentent des grains équiaxes de taille homogène comprise entre 10 et 30 µm. En revanche, à 650 °C, d'importantes différences de morphologie d'oxydes sont observées. Pour l'alliage TA6V αβ, l'oxyde apparait sous la forme de gros grains mais il n'est pas certain que ce soit réellement la surface de l'oxyde initiale compte tenu du très fort écaillage observé. L'oxyde formé sur l'alliage Ti17 est constitué

en surface d'aiguilles plus épaisses que celles observées dans le cas du Ti6242S. Les observations en coupe montrent un effet de la composition chimique seulement pour la température d'oxydation de 650 °C. En effet, les couches d'oxyde formées après 1000 heures et 5000 heures à 400 et 450 °C sont compactes et d'épaisseurs similaires entre le TA6V αβ et le Ti17. Après 1000 heures à 650 °C, les observations des oxydes formés sont cohérentes avec les gains de masse obtenus précédemment. En effet, le TA6V αβ (Figure III-11-a) présente la couche d'oxyde la plus épaisse (26 µm) malgré un fort écaillage et elle est stratifiée, signe d'une cinétique d'oxydation rapide en comparaison d'une couche compacte comme pour le Ti6242S (Figure III-11-c) dont la couche d'oxyde est la plus fine (2 µm). Enfin, le Ti17 (Figure III-11-b) possède une couche d'oxyde de structure compacte ou stratifiée en fonction des zones et d'épaisseur intermédiaire (6 µm) aux deux autres alliages (Annexe 3). L'ensemble des épaisseurs de couches d'oxyde est récapitulé sur la Figure III-12. Dans l'ordre croissant des épaisseurs de couches d'oxyde formées à 650 °C, il y a donc le Ti6242S puis le Ti17 et enfin le TA6V. Sachant que le TA6V, Ti17 et le Ti6242S possèdent respectivement 90 %, 67 % et 86 % de phase α, la proportion de celle-ci ne permet pas d'expliquer les résultats obtenus pour les couches d'oxyde. Aucun effet des phases α et β n'a été observé localement sur les épaisseurs de couche d'oxyde. Il faut également remarquer qu'aucune transformation de phase β en phase α n'a eu lieu dans la zone de l'alliage sous la couche d'oxyde. De plus, pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C et, dans une moindre mesure, pour l'alliage Ti17, des zones blanches au sein de l'oxyde sont visibles. Ceci pourrait correspondre à du molybdène issu de la phase β et non oxydé.

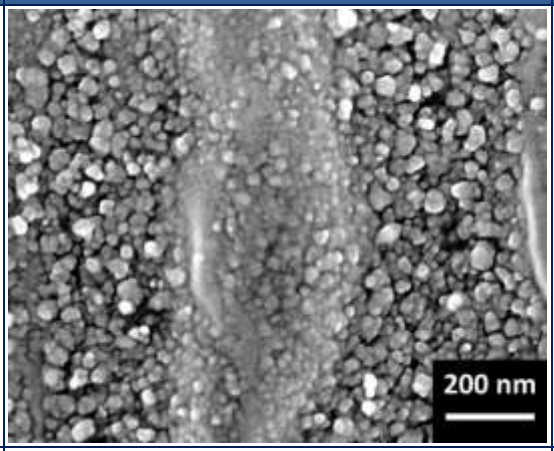
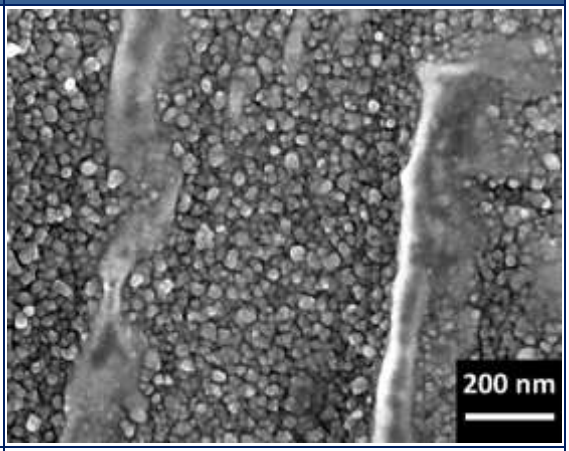
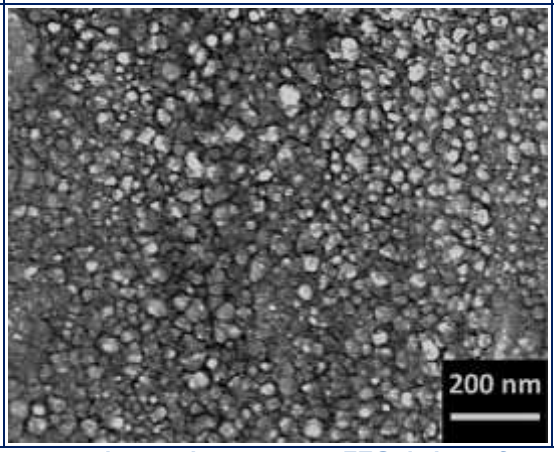
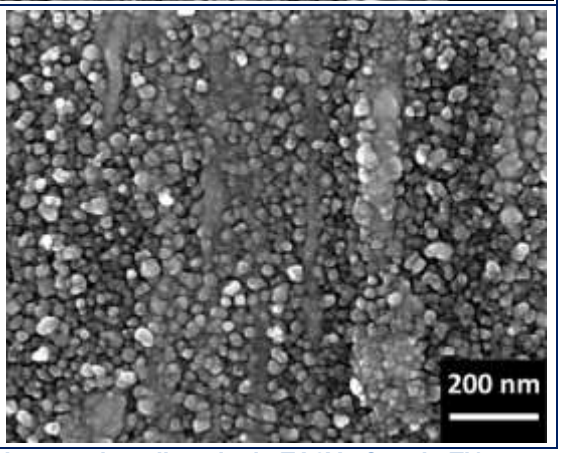
	400 °C	450 °C
TA6V αβ		
Ti17		

Figure III-8 : Observations au MEB-FEG de la surface des couches d'oxyde du TA6V αβ et du Ti17 formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

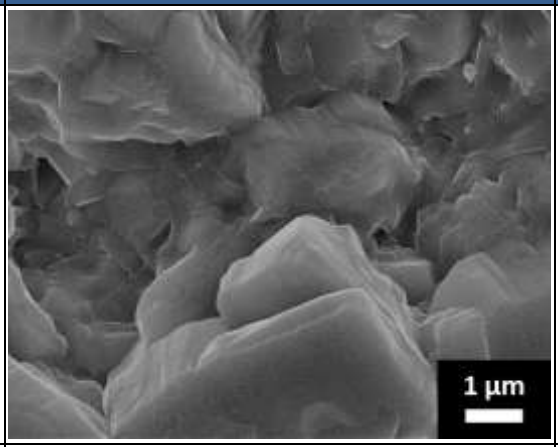
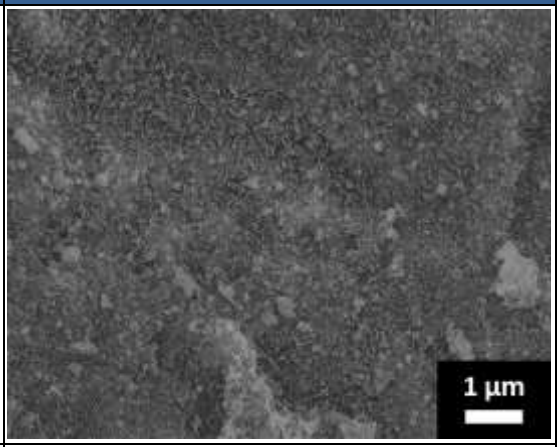
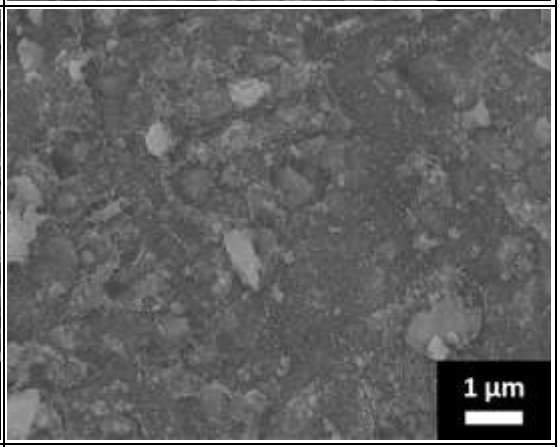
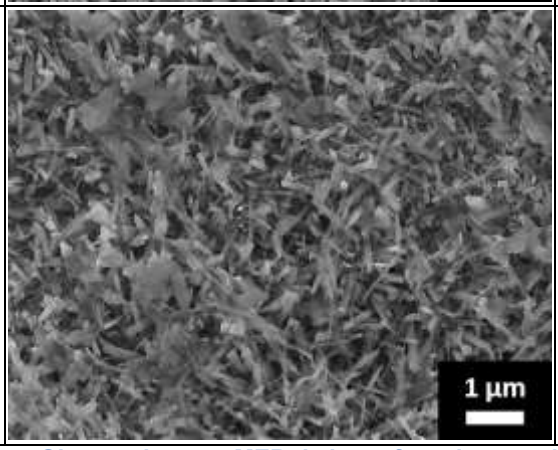
	Zone non écaillée	Zone écaillée
TA6V αβ		
Ti17		
Ti6242S		Pas d'écaillage

Figure III-9: Observations au MEB de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour le TA6V αβ, le Ti17 et le Ti6242S

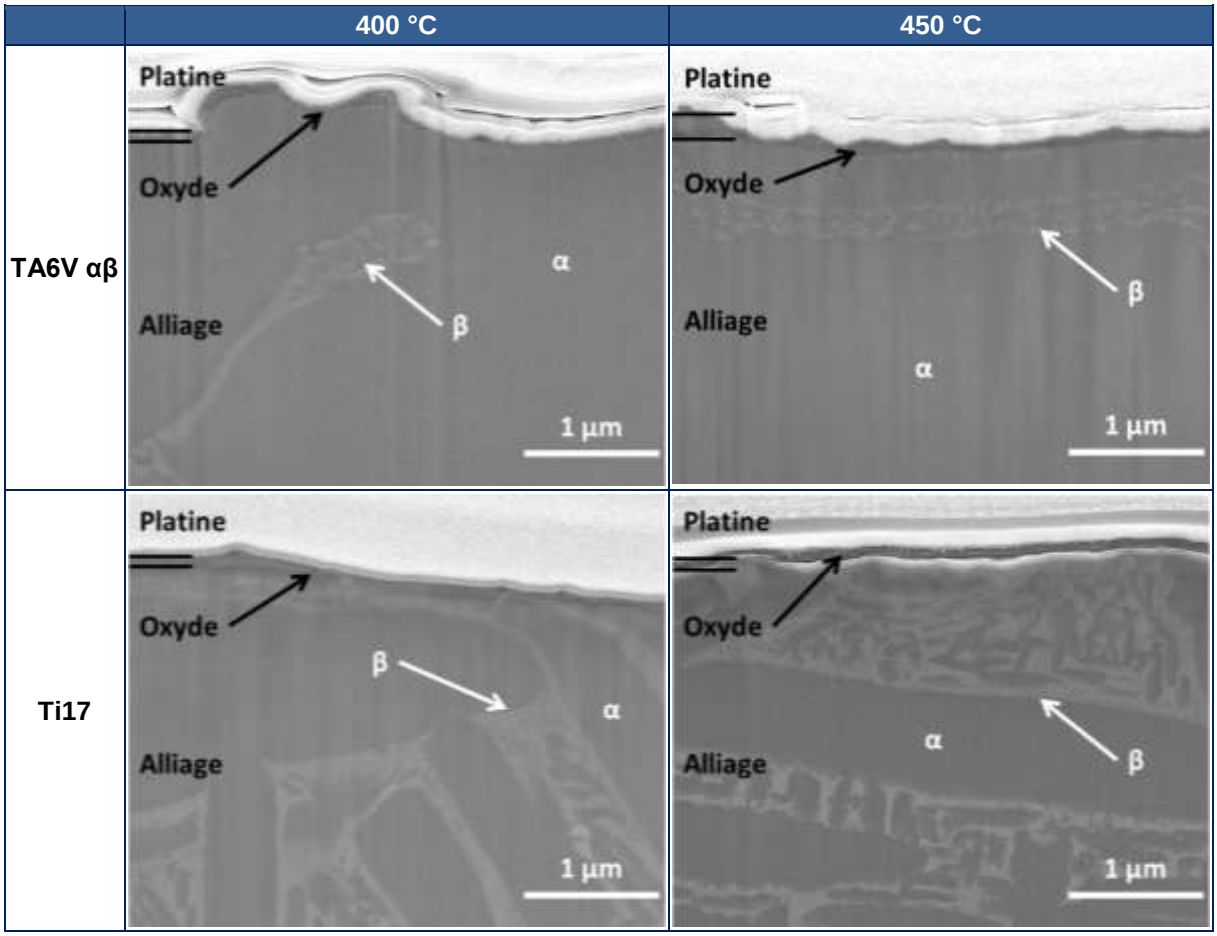


Figure III-10 : Observations en coupe au MEB-FEG des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour le TA6V αβ et le Ti17

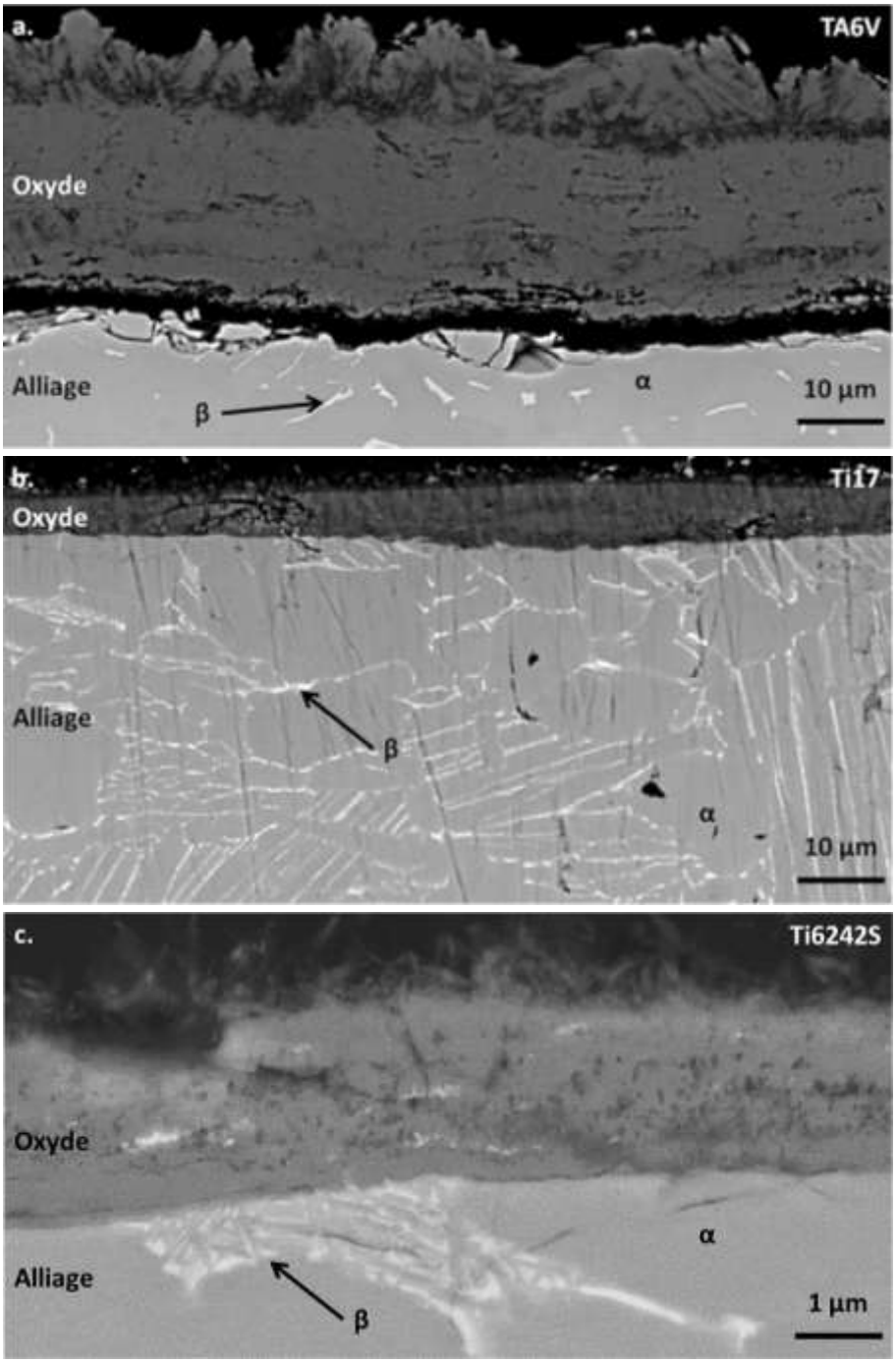


Figure III-11 : Observations en coupe au MEB des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau des alliages a. TA6V αβ, b. Ti17 et c. Ti6242S

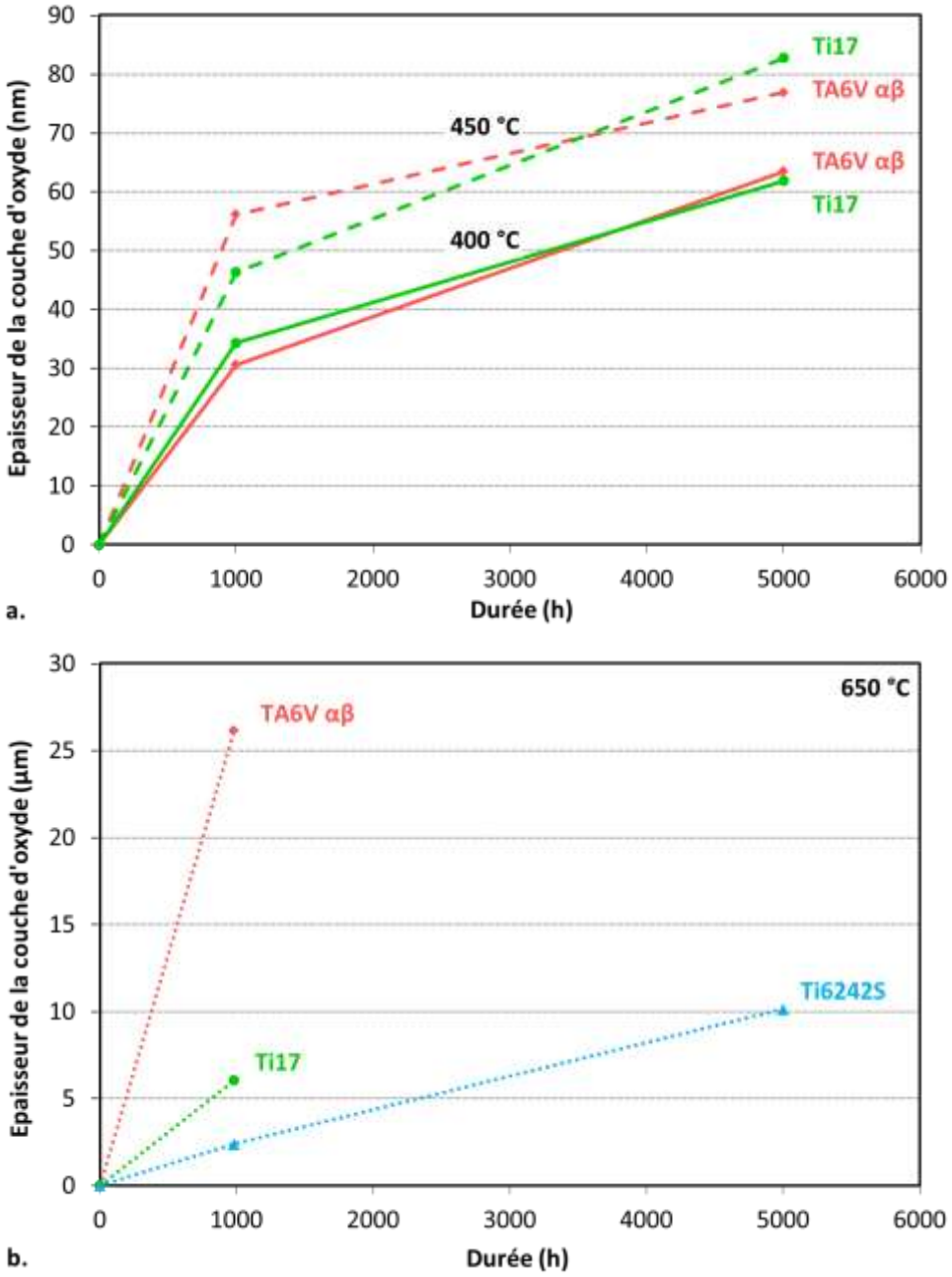


Figure III-12 : Evolution des épaisseurs de couches d'oxyde d'après les observations au MEB et MEB-FEG pour les trois alliages en fonction du temps à a. 400 et 450 °C et b. 650 °C

Lors de l'oxydation, deux phénomènes interviennent, à savoir la formation d'un oxyde à la surface de l'alliage mais également la dissolution d'oxygène au sein des alliages dont le gain de masse correspondant est non négligeable (Cf. Chapitre I). Si seuls la proportion de phase α et son effet sur la dissolution de l'oxygène sont considérés, l'alliage Ti17 devrait s'oxyder moins vite que le Ti6242S, lui-même s'oxydant moins rapidement que le TA6V. Or pour ces trois températures, les résultats obtenus ne respectent que partiellement cette hypothèse. Afin de caractériser la dissolution en oxygène, des mesures de microdureté Vickers ont été réalisées pour les alliages TA6V et Ti17 à 400 et 450 °C après 5000 heures (Figure III-13) et pour les trois alliages après 1000 heures à 650 °C (Figure III-14). La

microstructure pourrait expliquer l'importante dispersion des valeurs de dureté dans le cas du TA6V. En effet, elle est composée de colonies de lamelles α de quelques micromètres d'épaisseur et d'environ 10 µm de long et de nodules de phase α de taille comprise entre 10 et 30 µm. Le Ti17 possède une microstructure 100 % lamellaire de dimensions 10 µm x 1-2 µm, plus homogène. Sachant que les empreintes de dureté ont des diagonales de 15 à 20 µm de long, il apparait que cette dispersion des valeurs de dureté est liée à la zone d'analyse dans le cas du TA6V αβ mais pas dans celui du Ti17. A 400 et 450 °C, aucune augmentation de dureté n'est constatée à proximité de l'interface oxyde-alliage. Cela peut être dû à une dissolution d'oxygène très peu profonde (les premières analyses de dureté sont faites à 10-20 µm de l'interface oxyde-alliage), comme illustré par les très faibles gains de masse obtenus à ces températures. A 650 °C, une augmentation de la dureté est constatée à proximité de l'interface oxyde-alliage pour les trois alliages après 1000 heures d'oxydation. Les valeurs de dureté proche d'interface sont plus élevées pour le Ti17 que pour le Ti6242S et le TA6V αβ. Malgré une teneur en phase α plus faible que les autres alliages, il semble qu'il soit davantage durci par l'oxygène. Cela pourrait signifier un effet important de cet oxygène dissous dans la phase β ou que la quantité d'oxygène dissous au sein des phases α et β est différente et plus importante que celle des deux autres alliages. Le TA6V αβ a une profondeur affectée similaire à celle du Ti6242S tandis que celle pour le Ti17 est très supérieure alors qu'il devrait dissoudre moins d'oxygène. Ceci pourrait être dû à la morphologie des phases qui dans le cas du Ti17 est plus fine que pour le TA6V αβ et le Ti6242S et qui favoriserait une diffusion plus rapide de l'oxygène [138]. De plus, l'oxygène est généralement connu pour diffuser plus rapidement dans la phase β que dans la phase α bien que selon les études cela ne semble pas vérifié [142]. L'alliage Ti17 possédant plus de phase β, ceci pourrait expliquer ce résultat. Compte tenu de ces résultats, afin de pouvoir comparer le gain de masse associé à la dissolution pour ces trois alliages, il serait donc nécessaire de réaliser des mesures d'oxygène en microsonde électronique.

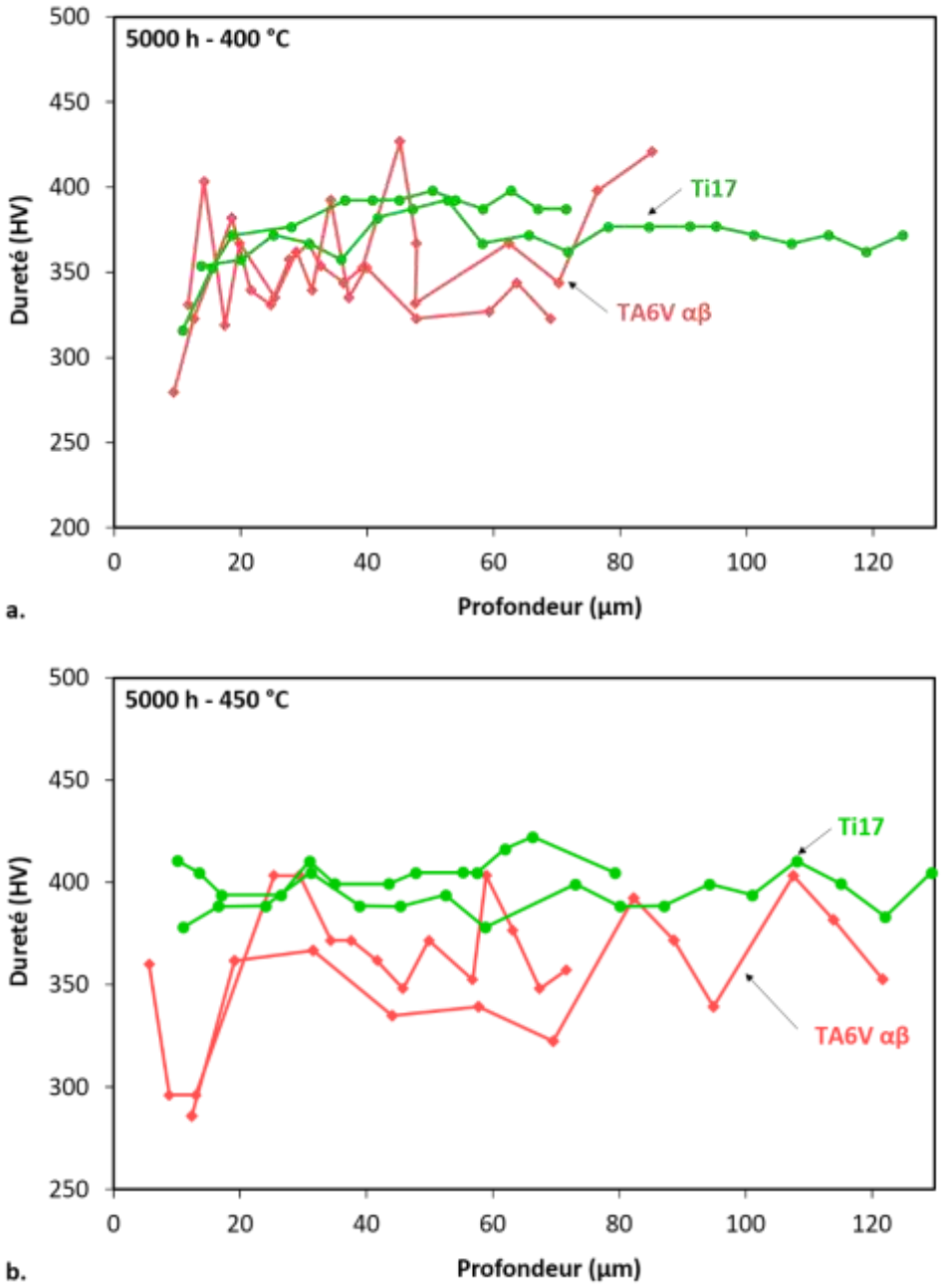


Figure III-13 : Profils en microdureté après oxydation du TA6V αβ et du Ti17 pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à a. 400 °C et b. 450 °C

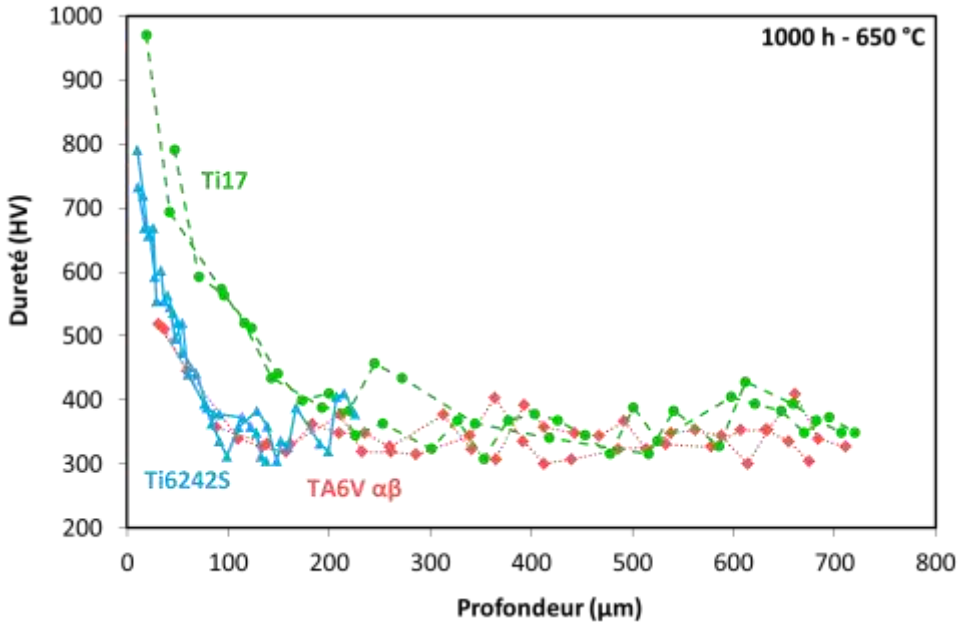


Figure III-14 : Profils en microdureté après oxydation du TA6V αβ (losanges et lignes de points), du Ti17 (ronds et lignes en pointillés) et du Ti6242S (triangles et lignes continues) pendant 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

Les gains de masse associés aux couches d'oxyde ont été calculés d'après les épaisseurs mesurées et selon la méthode présentée en Annexe 5. Connaissant les variations de masse totales, il a été possible d'en déduire par différence les variations de masse associées à la dissolution de l'oxygène dans les alliages. L'ensemble des données est récapitulé dans le Tableau III-1. A 400 et 450 °C, il est constaté que les variations de masse totales du Ti17 sont 20 à 30 % plus importantes que celles du TA6V αβ. Cependant, ceci ne peut être expliqué par les couches d'oxyde qui sont relativement similaires (Figure III-12-a) et qui ne correspondent qu'à 11 à 30 % des variations de masse totales à 400 et 450 °C. Ainsi, les différences observées proviennent de la plus grande dissolution d'oxygène au sein de l'alliage Ti17 par rapport au TA6V αβ. Les essais de microdureté n'ont pas permis de le confirmer, sûrement en raison des très faibles profondeurs de diffusion de l'oxygène dissous à ces deux températures (Figure III-13). Ce résultat est contradictoire avec l'hypothèse faite que plus l'alliage possède de la phase α plus il devrait dissoudre de l'oxygène, puisque le Ti17 contient 67 % de phase α contre 90 % pour le TA6V αβ. Il apparait nécessaire d'étudier l'effet de la composition chimique des phases α et β et l'effet de ces compositions sur la solubilité et la diffusion de l'oxygène. La morphologie des phases pourrait elle aussi expliquer la plus grande quantité d'oxygène dissout dans le Ti17 si la diffusion dans celui-ci est plus rapide. A 650 °C, l'alliage Ti17 a une variation de masse totale 30 % supérieure à celle de l'alliage Ti6242S et sa couche d'oxyde est 2,5 plus épaisse (Figure III-12-b). Cette différence d'épaisseur permet d'expliquer le gain de masse supplémentaire d'environ 0,6 mg/cm² après 1000 heures à 650 °C et ainsi, une variation de masse totale plus importante pour le Ti17 par rapport au Ti6242S. Il apparait donc que la même quantité d'oxygène se dissout au sein de ces deux alliages. Dans le cas du Ti17, cette dissolution pourrait être légèrement inférieure compte tenu de l'écaillage qui est cependant très léger et déjà pris en compte dans les calculs. Il faut noter que la profondeur affectée

en microdureté pour le Ti17 est supérieure à celle du Ti6242S (Figure III-14). Ceci est cohérent avec le fait que le Ti17 a une importante quantité de phase β qui est connue pour avoir un coefficient de diffusion de l'oxygène supérieur à celui de la phase α bien que ce ne soit pas toujours vérifié. Cela pourrait être dû également à un effet de la composition chimique de la phase α du Ti17 qui entrainerait une diffusion plus rapide de l'oxygène, par rapport à la phase α du Ti6242S. Enfin, pour le TA6V αβ, l'important écart d'épaisseur de couche d'oxyde pourrait expliquer le gain de masse supplémentaire par rapport au Ti6242S. Cependant, compte tenu du très important écaillage du TA6V, il est difficile d'évaluer les variations de masse totale et associée à la dissolution. Il n'est donc pas sûr qu'il dissolve plus d'oxygène. Il faut noter que les profondeurs affectées en microdureté sont les mêmes pour ces deux alliages ce qui confirmerait l'hypothèse précédente (Figure III-14). Afin de déterminer plus précisément la dissolution de l'oxygène au sein de ces trois alliages, il serait intéressant de faire de la microsonde électronique sur les échantillons oxydés 1000 heures à 650 °C.

Tableau III-1 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour les trois alliages (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\frac{\Delta m}{S} total$ par pesée $\frac{\Delta m}{S} oxyde$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\frac{\Delta m}{S} dissolution$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\frac{\Delta m}{S} oxyde$ divisé par $\frac{\Delta m}{S} total$)

T (°C)	t (h)	Alliage	Epaisseur oxyde (nm)	$\frac{\Delta m}{S} oxyde$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S} total$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S} dissolution$ (mg/cm²)	Proportion oxyde (%)
400	1000	TA6V αβ	30,6	0,005	0,018	0,012	29
		Ti17	34,3	0,006	0,027	0,022	21
400	5000	TA6V αβ	63,5	0,011	0,035	0,024	31
		Ti17	61,8	0,010	0,049	0,039	21
450	1000	TA6V αβ	56,1	0,010	0,055	0,045	17
		Ti17	46,3	0,008	0,070	0,062	11
450	5000	TA6V αβ	76,8	0,013	0,083	0,070	16
		Ti17	82,8	0,014	0,103	0,089	14
650	1000	TA6V αβ	$26,1.10^3$	4,426	≈ 8*	≈3,6	≈55
		Ti17	$6,0.10^3$	1,024	≈ 2*	≈1	≈51
		Ti6242S	$2,4.10^3$	0,404	1,363	0,959	30

* Estimé à partir des courbes de variations de masse et de la proportion de l'écaillage

La proportion des phases α et β ne suffit pas à expliquer le comportement en oxydation de ces trois alliages. D'autres paramètres doivent également être pris en compte tels que la composition des phases α et β (Cf. Partie I.2 de ce chapitre) ou encore la microstructure en terme de morphologie des phases (Cf. Partie II de ce chapitre) afin d'expliquer les résultats obtenus.

I.2. Contribution de la modélisation thermodynamique

Afin de compléter cette étude sur l'effet de la composition chimique des phases α et β et de comprendre les cinétiques obtenues précédemment, des calculs thermodynamiques ont été réalisés à l'aide de la base de données Titane (TTTi3) de ThermoCalc. Il s'agit également de tester les prévisions de cette base de données pour nos alliages, en regard de nos résultats expérimentaux.

Tout d'abord, des calculs ont été menés aux températures de revenu de chaque alliage pour confronter les proportions de phases prédites par les équilibres thermodynamiques avec celles mesurées soit par synchrotron soit par analyses d'images (Cf Chapitre II). Par la suite, des calculs similaires ont été réalisés aux températures d'oxydation afin de déterminer s'il y avait une évolution des phases présentes et de leurs proportions. La composition chimique des phases dans ces deux cas a aussi été étudiée afin de discuter son influence sur les cinétiques d'oxydation obtenues dans la partie I.1. Pour ces différents calculs, quatre cas ont été considérés :

- 1er cas : La teneur en oxygène est celle mesurée par IGA et donnée dans le Chapitre II.
- 2ème cas : La teneur en oxygène est ajustée afin d'obtenir une température de transus β égale à celle déterminée par l'IJL et donnée dans le Chapitre II.
- 3ème cas : Il s'agit du cas n°1 pour lequel une restriction à la phase α (HCP) et à la phase β (CC) a été imposée.
- 4ème cas : Il s'agit du cas n°2 pour lequel une restriction à la phase α (HCP) et à la phase β (CC) a été imposée.

La Figure III-15 montre les proportions de phases prédites par les équilibres thermodynamiques aux températures de revenu de chacun des alliages. Pour l'alliage TA6V αβ, seules les phases α et β sont prédites à 730 °C. Les proportions sont proches des 90 % de phase α et des 10 % de phase β déterminées par analyse d'images. Pour l'alliage Ti17, les phases du titane α et β sont stables à 620 °C. La phase α_2-Ti_3Al et des phases laves de type $TiCr_2$ seraient également présentes à l'équilibre. Ces dernières ont d'ailleurs été retrouvées expérimentalement suite au vieillissement de 500 heures à 450 et 550 °C d'un alliage α-β Ti-6-22-22 [66]. Par contre, aucune des phases Ti_3Al et $TiCr_2$ n'a été détectée après le recuit de 9h20 à 620 °C par MET (analyses réalisées par l'IJL) [203]. Cela peut être dû au fait qu'elles ne sont pas présentes, qu'elles sont trop fines ou que l'alliage n'a pas encore atteint l'équilibre. La proportion de phase α déterminée par synchrotron est de 67 % ce qui suggère que ces phases supplémentaires n'existeraient pas dans l'alliage du projet. En effet, les cas 3 et 4 sont ceux pour lesquels les proportions de phases α sont les plus proches des valeurs expérimentales avec respectivement 71,9 et 72,1 % de phase α. Pour l'alliage Ti6242S, les phases α et β sont les principales phases présentes à l'équilibre comme cela pouvait être attendu, avec des teneurs comprises entre 86,9 et 97,1 % pour la phase α et 13,1 et 2,9 % pour la phase β. Cependant, les proportions prédites sont assez éloignées des 86 % de phase α mesurés excepté pour le cas n°2 pour lequel la teneur en oxygène a été ajustée. Des phases supplémentaires seraient également stables pour la composition du Ti6242S à 593 °C d'après les calculs d'équilibres : la phase Ti_3Al et des siliciures de type TiZrSi. Des précipités

$(TiZr)_2Si$, $(TiZr)_5Si$ et $(TiZr)_6Si$ ont été détectés lors du vieillissement d'alliages quasi-α tels que l'IMI 829 ou d'alliages α-β tels que le Ti-6-22-22 [64, 66]. Aucune analyse fine n'a été réalisée ici, il n'est donc pas possible de confirmer leur existence expérimentalement. Il est possible d'envisager qu'il y a effectivement les quatre phases dans l'alliage ou alors que les prédictions d'équilibre sont erronées ou encore que l'alliage n'a pas encore l'équilibre. Pour cet alliage, deux autres températures ont été utilisées pour réaliser la microstructure équiaxe et les deux microstructures lamellaires à savoir 994 et 1074 °C. A 994 °C (Figure III-16) dans les cas n° 1 et 3, seule la phase β est stable car pour la teneur en oxygène réelle la température de transus déterminée par les équilibres thermodynamiques est inférieure à 994 °C. Pour les cas n° 2 et 4, la teneur en oxygène étant plus élevée, elle favorise la phase α qui est présente à 21,1 %. A 1074 °C, seule la phase β est présente car la température de transus β est de 1024 °C (Figure III-16).

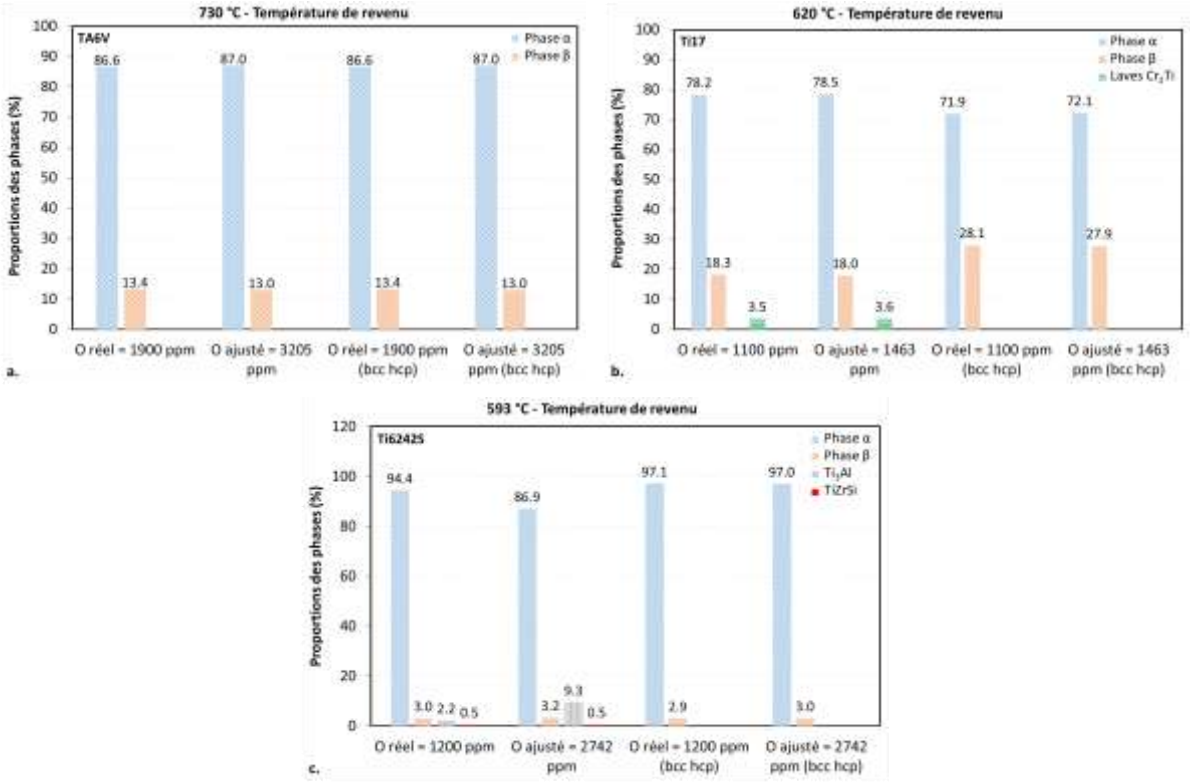


Figure III-15 : Proportions des phases présentes aux températures de revenu pour les alliages a. TA6V, b. Ti17 et c. Ti6242S

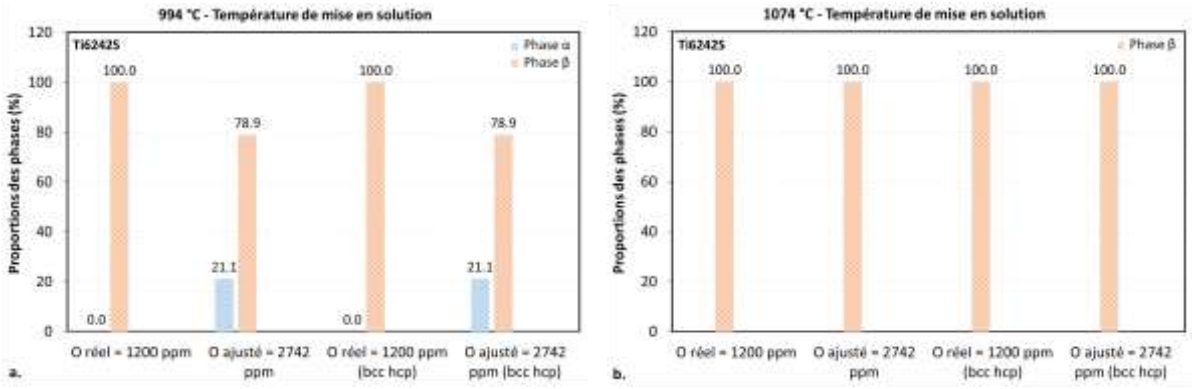
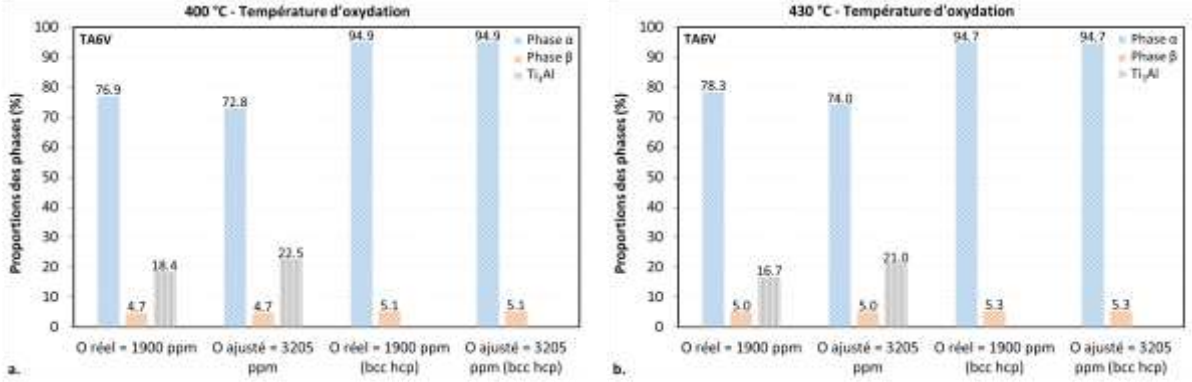


Figure III-16 : Proportions des phases présentes pour l'alliage Ti6242S aux températures de mise en solution a. de 994 °C et b. de 1074 °C

Pour le TA6V (Figure III-17), il n'y a pas d'évolution significative des proportions de phase entre 400 et 450 °C même si une légère diminution de la proportion de phase α est observée avec l'augmentation de la température ce qui est attendu lorsque la température se rapproche du transus β. De plus, il n'y a pas d'apparition ou de disparition de phase entre les différentes températures d'oxydation (400/430/450 °C). Ceci est sans doute lié au faible écart qui existe entre ces trois températures. En revanche, la phase α_2-Ti_3Al apparait à ces trois températures d'oxydation alors qu'elle est absente à la température de revenu, bien plus élevée. La précipitation de la phase α_2-Ti_3Al entraine une baisse des proportions de phase α car elle utilise une partie de l'aluminium pour se former. D'après les simulations faites, α_2-Ti_3Al serait stabilisée par l'oxygène si les cas n°1 et 2 sont comparés, donc devrait être plus présente sous la couche d'oxyde. Ceci serait dû au fait que l'oxygène diminue la solubilité de l'aluminium dans le titane [204]. Cette phase n'a pas été détectée lors des observations en MEB et des analyses DRX. Cependant, aucune analyse expérimentale n'a été réalisée pour confirmer sa présence. A 650 °C, la phase α_2-Ti_3Al disparait sûrement en raison de la plus grande solubilité de l'aluminium dans le titane [15]. Ceci a pour conséquence d'augmenter la proportion de phase α puisque cela relâche les éléments alpha-gènes. En effet, l'aluminium et l'oxygène représentent 19,1 % et 2,2 % en molaire de la composition de α_2-Ti_3Al contre 8,75 % et 0,26 % en molaire de celle de la phase α à 450 °C pour le cas n°1. Un rapport de 8,5 existe entre les proportions d'oxygène dans ces deux phases.



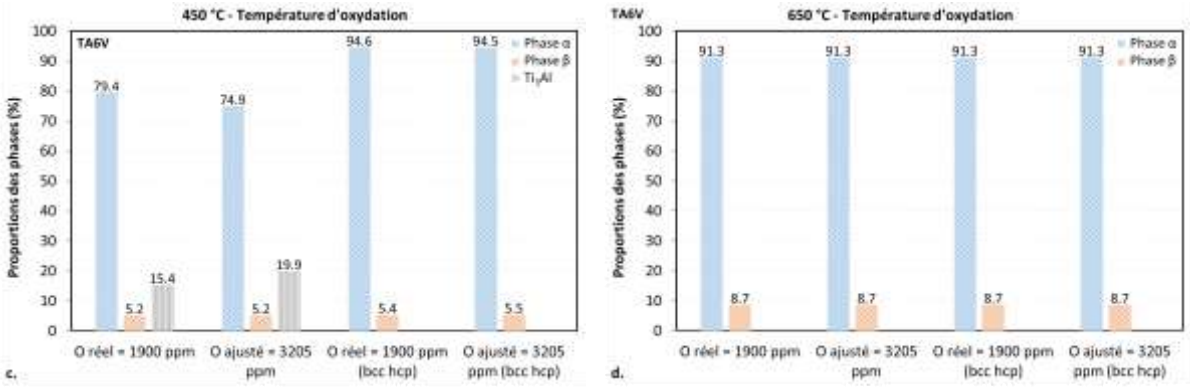


Figure III-17 : Proportions des phases présentes pour l'alliage TA6V aux températures d'oxydation de a. 400 °C, b. 430 °C, c. 450 °C et d. 650 °C

Aux températures d'oxydation, les proportions de phases pour le Ti17 n'évoluent pas de manière significative même si là encore la proportion de phase α diminue légèrement quand la température augmente. Des analyses en MET réalisées à l'IJL sur un échantillon vieilli à 450 °C pendant 6000 heures ont prouvé l'existence de précipités α_2-Ti_3Al mais aucun $TiCr_2$ n'a été détecté. Cela peut être dû au fait que les précipités sont trop petits pour être observés, qu'ils sont inexistants ou alors que l'alliage n'a pas encore atteint l'équilibre. A 650 °C, la phase α est en plus petite proportion qu'aux basses températures et la phase α_2-Ti_3Al disparait. Ceci parait normal puisque la phase β est la phase stable à haute température même si cette explication n'est pas en accord avec celle proposée pour le TA6V. Il faut donc remarquer qu'il y a ici deux causes opposées. Lorsque la température augmente et se rapproche du transus β, les proportions de phases α et α_2-Ti_3Al devraient diminuer. Si la phase α_2-Ti_3Al disparait, la phase α est renforcée car elles partagent les mêmes éléments chimiques (Al et O) comme expliqué pour le TA6V. Par conséquence, la proportion de phase α peut augmenter ou diminuer suivant les alliages. De plus, l'augmentation significative des proportions de phase β peut être en partie due aux très faibles diminutions des proportions des phases de laves qui contiennent du chrome qui est un élément fortement β-gène.

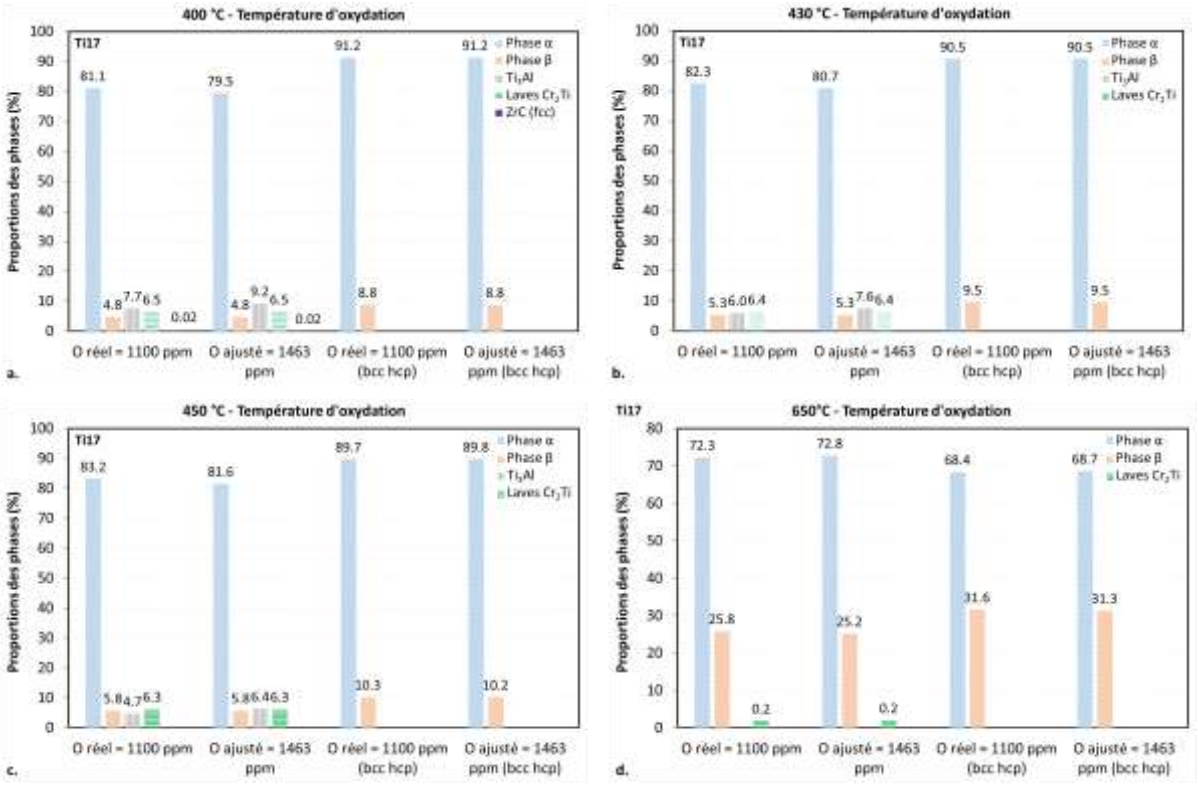


Figure III-18 : Proportions des phases présentes pour l'alliage Ti17 aux températures d'oxydation de a. 400 °C, b. 430 °C, c. 450 °C et d. 650 °C

A 625 et 650 °C, aucune évolution significative des proportions de phase pour le Ti6242S n'est constatée par comparaison à celles obtenues après revenu à 593 °C. Cependant, une légère diminution de la proportion de phase α est toutefois constatée avec l'augmentation de la température, comme observé pour les alliages TA6V et Ti17. Des analyses ont été réalisées sur un échantillon exposé à 650 °C pendant 1000 heures. Elles ont révélé la présence de précipités riches en zirconium et silicium mais pas de Ti_3Al.

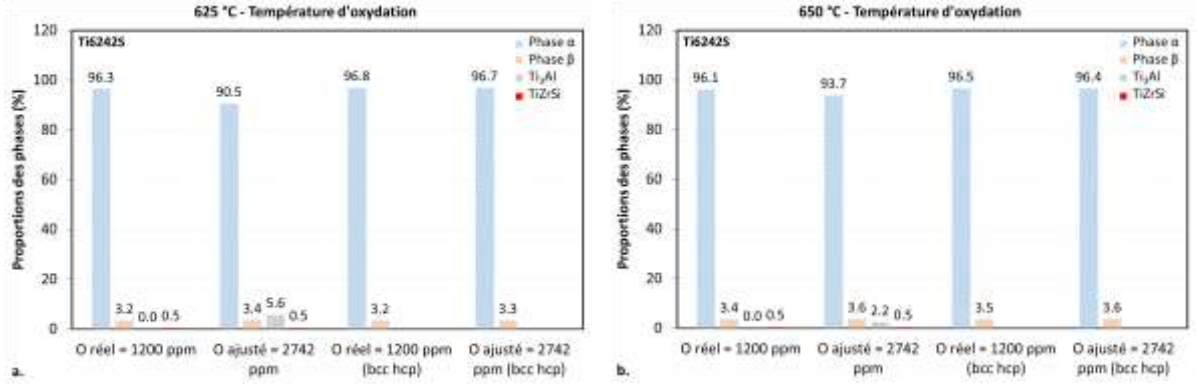


Figure III-19 : Proportions des phases présentes pour l'alliage Ti6242S à la température d'oxydation de a. 625 °C et b. 650 °C

Afin de comprendre les différences de comportement en oxydation, une comparaison de la composition chimique des phases pour le cas n° 1 a été faite (Figure III-21 et Figure III-23). Les valeurs obtenues respectivement pour les cas n°2 ne sont donc pas présentées.

A 400 et 450 °C, il a été vu dans la partie précédente que le Ti17 avait des variations de masse légèrement plus importantes que celles du TA6V αβ et que c'était surement dû à une dissolution plus importante d'oxygène. Or, comme le Ti17 possède moins de phase α (67 %) que le TA6V (90 %), il est étonnant qu'il puisse dissoudre plus d'oxygène. Cependant, il apparait qu'à des deux températures, la phase α du TA6V possède davantage d'aluminium que celle de l'alliage Ti17 (Figure III-20). Or, des études sur des alliages binaires Ti-Al ont montré que l'aluminium réduisait la profondeur de pénétration de l'oxygène et donc sa dissolution au sein du titane [136, 137]. De plus, la présence de chrome au sein du Ti17 pourrait également modifier la dissolution de l'oxygène. En effet, une étude de Menzies et al. [185] menée sur l'oxydation d'alliages binaires Ti-5Cr et Ti-15Cr à 1000 °C sous dioxyde de carbone a montré que cette addition augmentait la quantité et la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le métal. Il faut noter que deux autres études de Chaze et al. [137, 162] avaient trouvé peu d'effet de l'ajout de chrome sur ce phénomène de dissolution. Il faudrait comparer les limites de solubilité de l'oxygène au sein des phases α e β des trois alliages pour déterminer l'influence de la composition de ces phases sur la dissolution de l'oxygène. Cependant, les données concernant les oxydes de titane et les solutions solides sont insuffisantes. Ceci se traduit par une valeur de solubilité toujours donnée comme égale à 0,33%at (cas du titane pur). A 650 °C, les différences de variations de masse entre les trois alliages ont été associées à une accélération des cinétiques de croissance des couches d'oxyde. Il faut cependant noter que pour l'alliage Ti17, la phase α a la plus petite teneur en aluminium (Figure III-21 et Figure III-22). D'après les hypothèses avancées à 400 et 450 °C, il serait susceptible de dissoudre plus d'oxygène. Aucune mesure n'a été réalisée pour vérifier cette hypothèse. Une fois encore, il serait intéressant de calculer la limite de solubilité de l'oxygène. De plus, il a été conclu dans la partie précédente que cet alliage ne dissolvait pas plus d'oxygène que l'alliage Ti6242S. Il faut noter que les compositions de la phase β sont très différentes entre les trois alliages et que cette phase pourrait elle aussi jouer un rôle (Figure III-22). Il semble difficile d'établir une tendance pour le comportement en oxydation sachant que la dissolution n'est pas le seul phénomène en jeu. Toutefois, il serait intéressant de réaliser des alliages modèles composés à 100 % de phase α avec les compositions obtenues par les calculs et d'étudier leur comportement en oxydation afin de déterminer si la composition de la phase α joue un rôle déterminant sur la limite de solubilité de l'oxygène et sur son coefficient de diffusion.

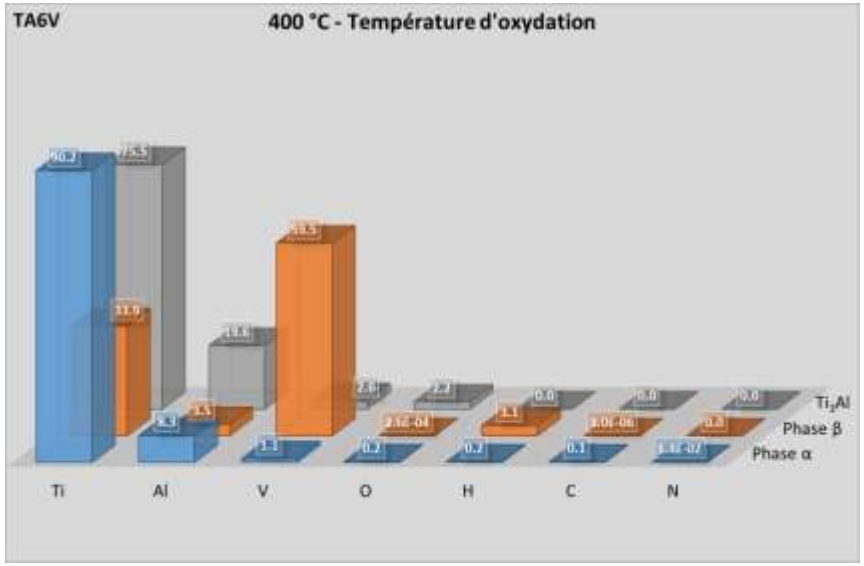
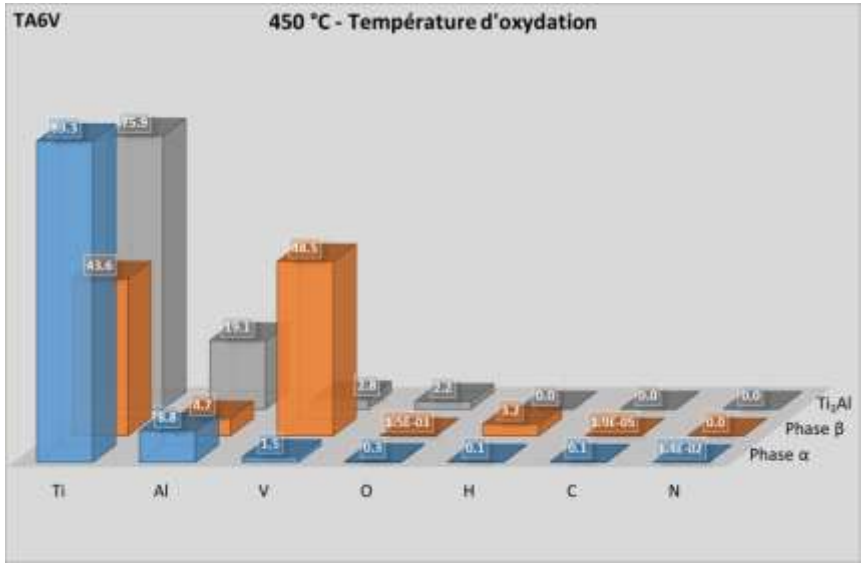
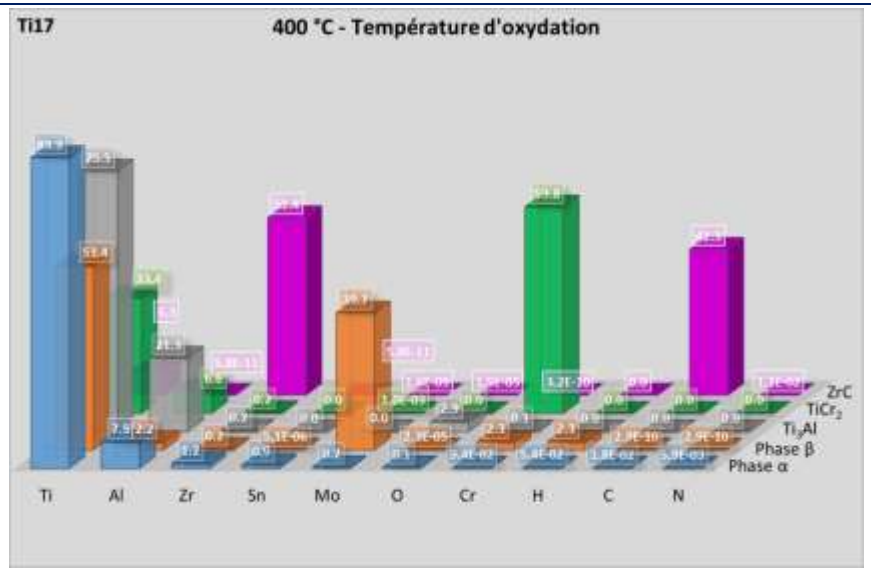
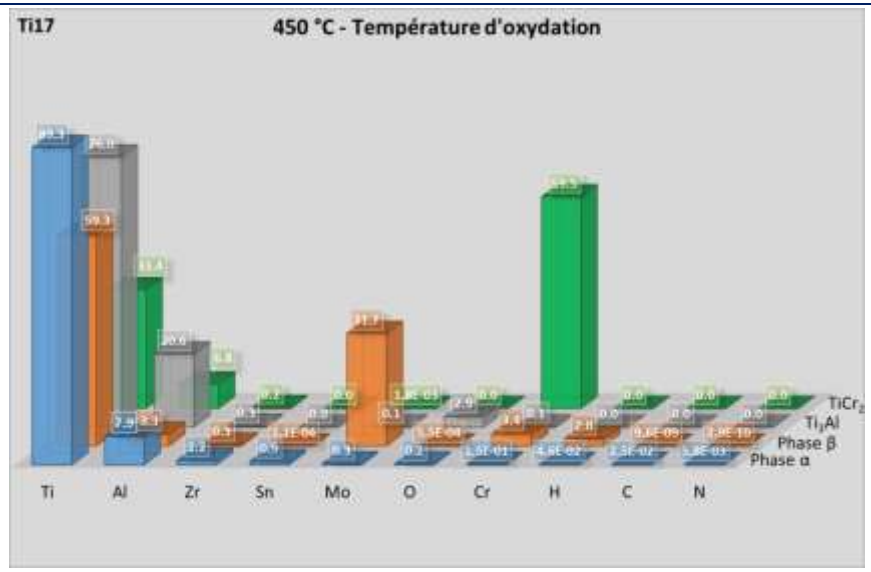
	400 °C	450 °C
TA6V αβ		
Ti17		

Figure III-20 : Composition chimique des phases pour les alliages TA6V et Ti17 à 400 et 450 °C (Cas n°1)

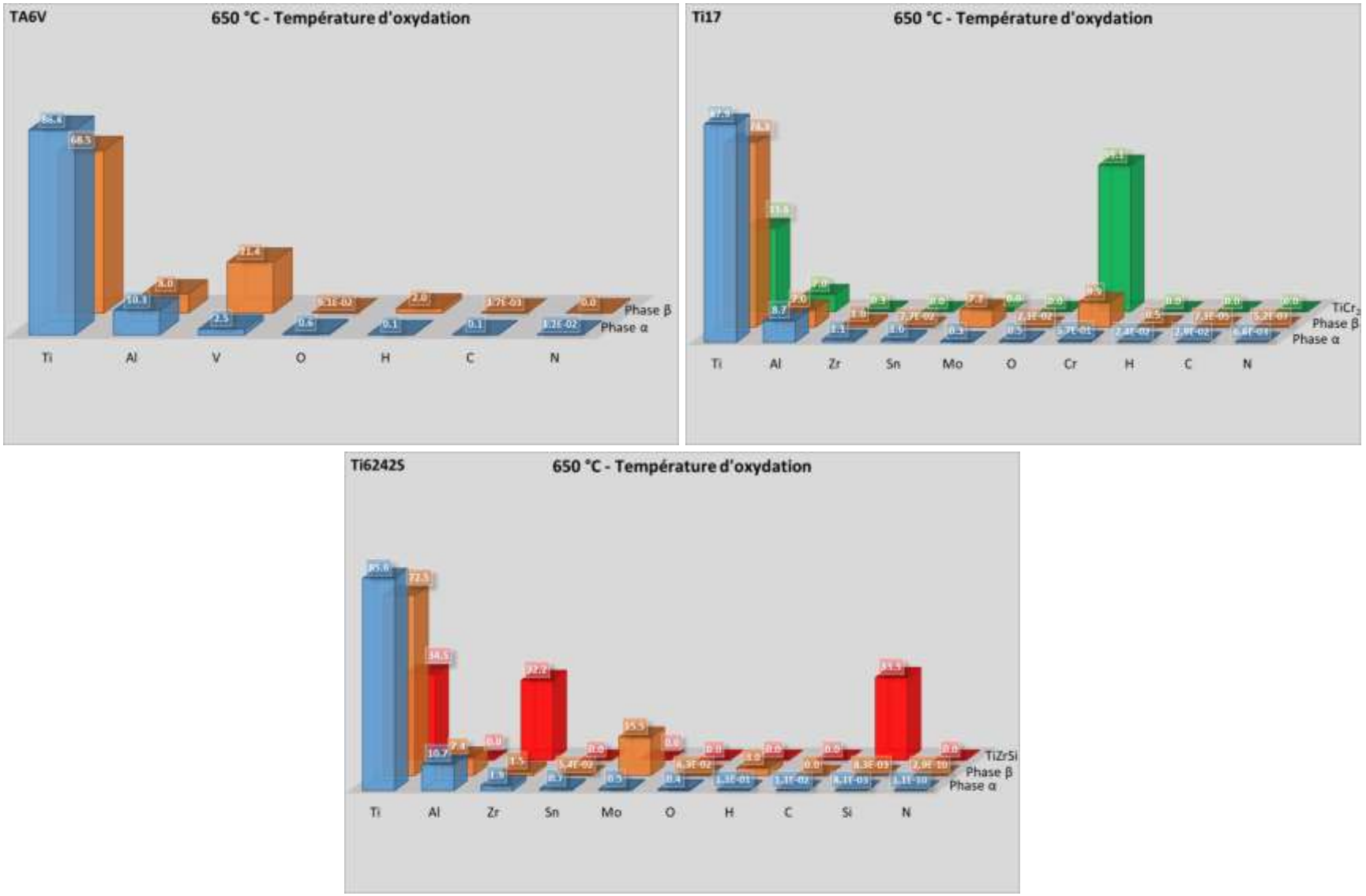


Figure III-21 : Composition chimique des phases à 650 °C pour les alliages a. TA6V, b. Ti17 et c. Ti6242S (Cas n°1)

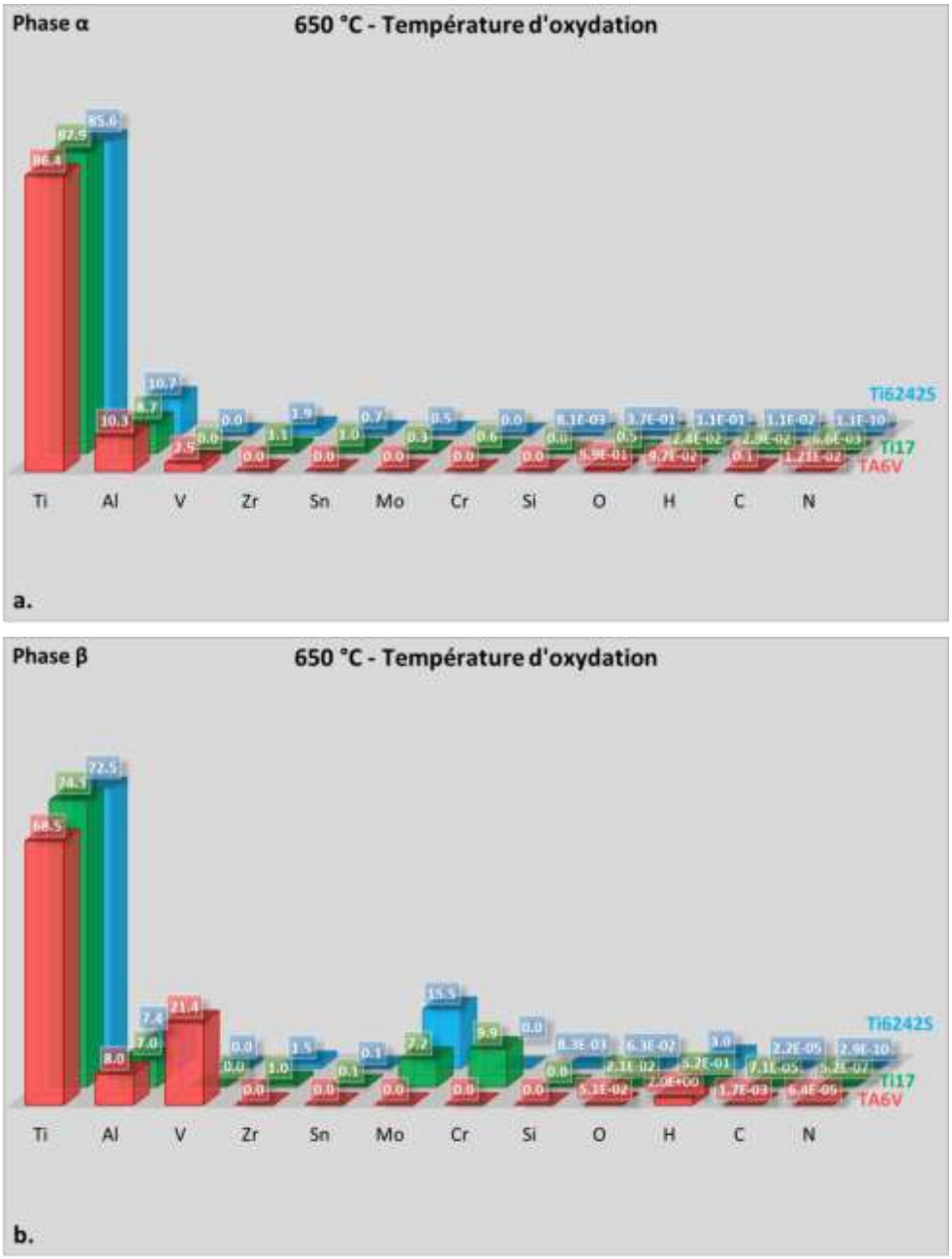


Figure III-22 : Composition chimique de a. la phase α et b. la phase β à 650 °C pour les alliages TA6V, Ti17 et Ti6242S (Cas n°1)

Des coefficients de partage des éléments chimiques de la phase α par rapport à la phase β ont été calculés pour le cas n°3 (Tableau III-2). Les valeurs obtenues pour le cas n°4 sont très similaires et ne sont pas présentées ici. Il faut noter que les éléments α-gènes (Al, Zr, Sn, C, N, O) sont bien majoritairement dans la phase α et inversement pour les éléments β-gènes (V, Cr, Mo, H) comme il pouvait être attendu. Seul le silicium, connu pour être β-gène n'apparait pas plus présent au sein de la phase β. Une étude de Tan et al. [205] de la transformation martensitique et l'évolution de l'interface α/β dans le TA6V fabriqué par faisceau d'électrons a mesuré la répartition des éléments chimiques au sein des phases grâce à des analyses en sonde atomique. Les auteurs ont obtenu des coefficients de

partage de 3,8 pour l'aluminium et de 0,10 pour le vanadium. Pour l'aluminium, le coefficient est du même ordre de grandeur que celui calculé dans cette thèse. En revanche, pour le vanadium il est supérieur d'un ordre de grandeur. Ceci est surement dû au fait que dans l'étude de Tan et al. la microstructure obtenue est martensitique c'est-à-dire hors équilibre. Les éléments d'addition n'ont donc pas eu le temps de diffuser pour atteindre la composition d'équilibre. De plus, il apparait que plus la température, à laquelle les calculs sont réalisés, est élevée, plus les coefficients de partage pour les éléments α-gènes diminuent et inversement ceux des éléments β-gènes augmentent. Ces coefficients de partage pourraient être utiles permettre d'améliorer la modélisation thermodynamique par comparaison avec des données expérimentales.

Tableau III-2 : Coefficients de partage des éléments chimiques entre les phases α et β aux températures d'oxydation (rapport α/β) calculés par Thermo-Calc avec la base de données Calphad TTTi3 dans le cas 3

	400 °C		450 °C		650 °C		
	TA6V αβ	Ti17	TA6V αβ	Ti17	TA6V αβ	Ti17	Ti6242S
Ti	2,6	2,9	2,0	2,2	1,3	1,2	1,2
Al	2,2	5,2	1,8	3,1	1,3	1,2	1,5
V	$2{,}2.10^{-2}$	-	$3{,}4.10^{-2}$	-	$1{,}2.10^{-1}$	-	-
Zr	-	9,2	-	4,3	-	1,1	1,3
Cr	-	$3{,}9.10^{-3}$	-	$4{,}8.10^{-3}$	-	$5{,}5.10^{-2}$	-
Mo	-	$9{,}3.10^{-3}$	-	$1{,}4.10^{-2}$	-	$3{,}9.10^{-2}$	$3{,}4.10^{-2}$
Sn	-	$1{,}2.10^{5}$	-	$1{,}2.10^{3}$	-	12,8	13,3
Si	-	-	-	-	-	-	1,0
C	$4{,}3.10^{4}$	$7{,}7.10^{7}$	$6{,}7.10^{3}$	$2{,}8.10^{6}$	64,6	$4{,}3.10^{2}$	$4{,}5.10^{2}$
N	$2{,}1.10^{4}$	$1{,}7.10^{7}$	$7{,}1.10^{3}$	$1{,}8.10^{7}$	$1{,}9.10^{2}$	$1{,}3.10^{4}$	$3{,}7.10^{-1}$
O	$6{,}3.10^{2}$	$1{,}7.10^{4}$	$1{,}9.10^{2}$	$1{,}2.10^{3}$	11,5	29,4	5,4
H	$2{,}5.10^{-2}$		$2{,}5.10^{-2}$		$4{,}8.10^{-2}$	$4{,}4.10^{-2}$	$3{,}4.10^{-2}$

Les prédictions d'équilibres thermodynamiques aux températures de revenus et d'oxydation semblent être cohérentes avec les résultats expérimentaux mais il faudrait d'autres analyses afin de déterminer avec précision les phases en présence et leur proportion. Il faut cependant noter qu'il est nécessaire de doubler, voire plus, les teneurs en oxygène afin d'obtenir les températures de transus β déterminées expérimentalement. Ainsi, les résultats fournis par ces calculs sont à considérer avec précaution. Il est donc difficile de mettre en avant la composition chimique des phases pour expliquer les comportements en oxydation observés pour ces trois alliages.

D'autres calculs avaient été envisagés afin de déterminer l'effet des éléments d'alliage sur la solubilité de l'oxygène dans les phases α et β mais cette base de données ne comporte aucune information sur les oxydes de titane et les solutions solides titane-oxygène. Les calculs n'ont donc pas pu être réalisés. Une nouvelle base Calphad TCTI1 plus complète a été acquise afin de réaliser ces calculs.

II. Effet de la microstructure sur le comportement en oxydation des alliages à base de titane

Dans cette partie, l'effet de la microstructure pour les trois alliages est discuté à travers la comparaison du comportement en oxydation pour différentes microstructures dont les proportions de phase α et β sont identiques pour un même alliage. Elles sont décrites dans le paragraphe I.2. du Chapitre II :

- TA6V : TA6V de microstructure duplexe dite αβ (90 % α, 10 % β) et TA6V de microstructure lamellaire dite β (87 % α, 13 % β) fournis par Aubert et Duval.
- Ti17 : Ti17 industriel (67 % α, 33 % β) fourni par Aubert et Duval, Ti17-A (62 % α, 38 % β), Ti17-B (63 % α, 37 % β) et Ti17-C (63 % α, 37 % β) de microstructures lamellaires élaborées par l'IJL.
- Ti6242S : Ti6242S industriel de microstructure duplexe (86 % α, 14 % β) fourni par Aubert et Duval, Ti6242S de microstructures équiaxe dit Eq (89% α, 11 % β), lamellaire fine dit LF (86 % α, 14 % β) et lamellaire grossière dit LG (84 % α, 16 % β) élaborées au CIRIMAT.

II.1. Cas de l'alliage TA6V

La Figure III-23 représente les variations de masse après oxydation pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pour les deux microstructures de l'alliage TA6V. Des oxydations ont également été menées à 650 °C jusqu'à 1000 heures (Figure III-24). Aucune différence significative entre les cinétiques d'oxydation n'est constatée à ces trois températures. A 650 °C, un fort écaillage est observé pour les deux microstructures.

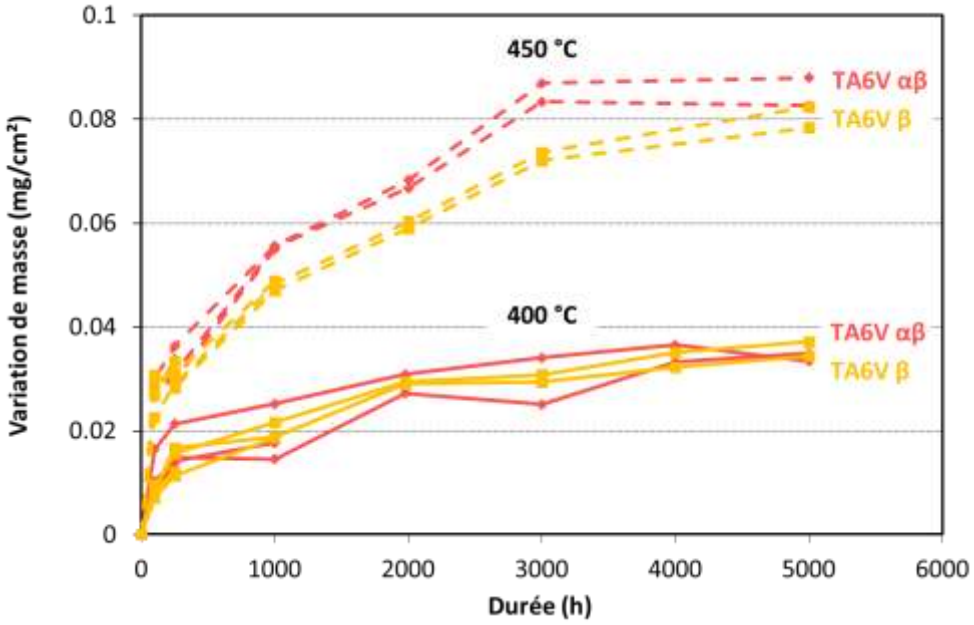


Figure III-23 : Variations de masse de l'alliage TA6V de microstructures duplexe dit « αβ » et lamellaire dit « β » après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 400 et 450 °C

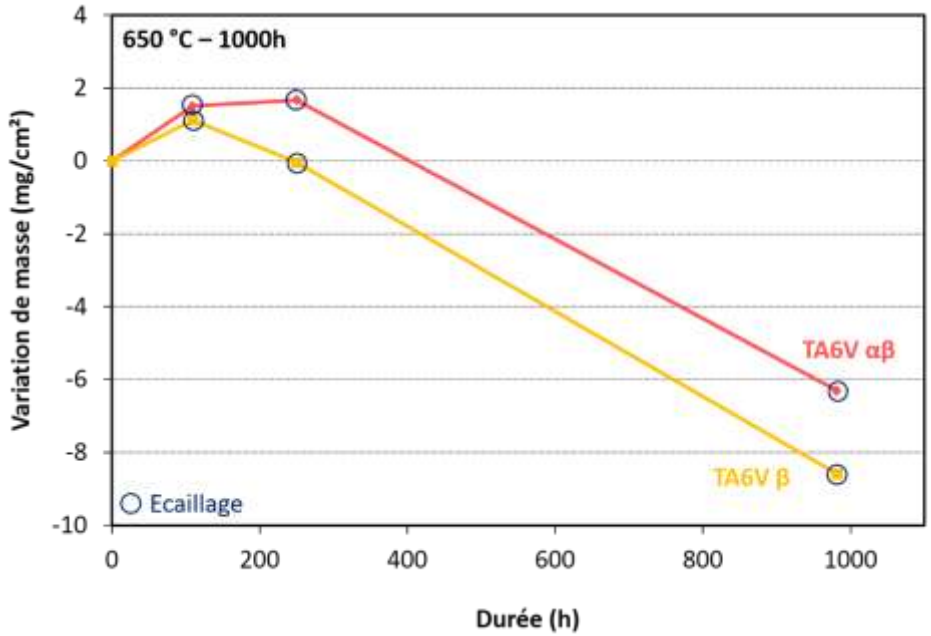


Figure III-24 : Variations de masse de l'alliage TA6V de microstructures duplexe dit αβ et lamellaire dit β après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 1000 heures à 650 °C

Les couches d'oxyde ont ensuite été caractérisées afin de déterminer si la microstructure a une influence sur leur formation et leur croissance. Les analyses en DRX et en spectroscopie Raman et de fluorescence ont permis de mettre en évidence la présence de dioxyde de titane TiO_2 de types rutile et

anatase pour les deux microstructures de TA6V après 5000 heures à 400 et 450 °C sous air synthétique + 5 % de vapeur d'eau (Figure III-25 et Figure III-26). Les analyses en fluorescence ne sont pas présentées car aucune alumine α n'a été détectée. Après 1000 heures à 650 °C, les couches d'oxyde sont constituées de dioxyde de titane TiO_2 de types rutile et anatase ainsi que d'alumine α en petite quantité car elle a seulement été détectée en fluorescence (Figure III-27 et Figure III-28).

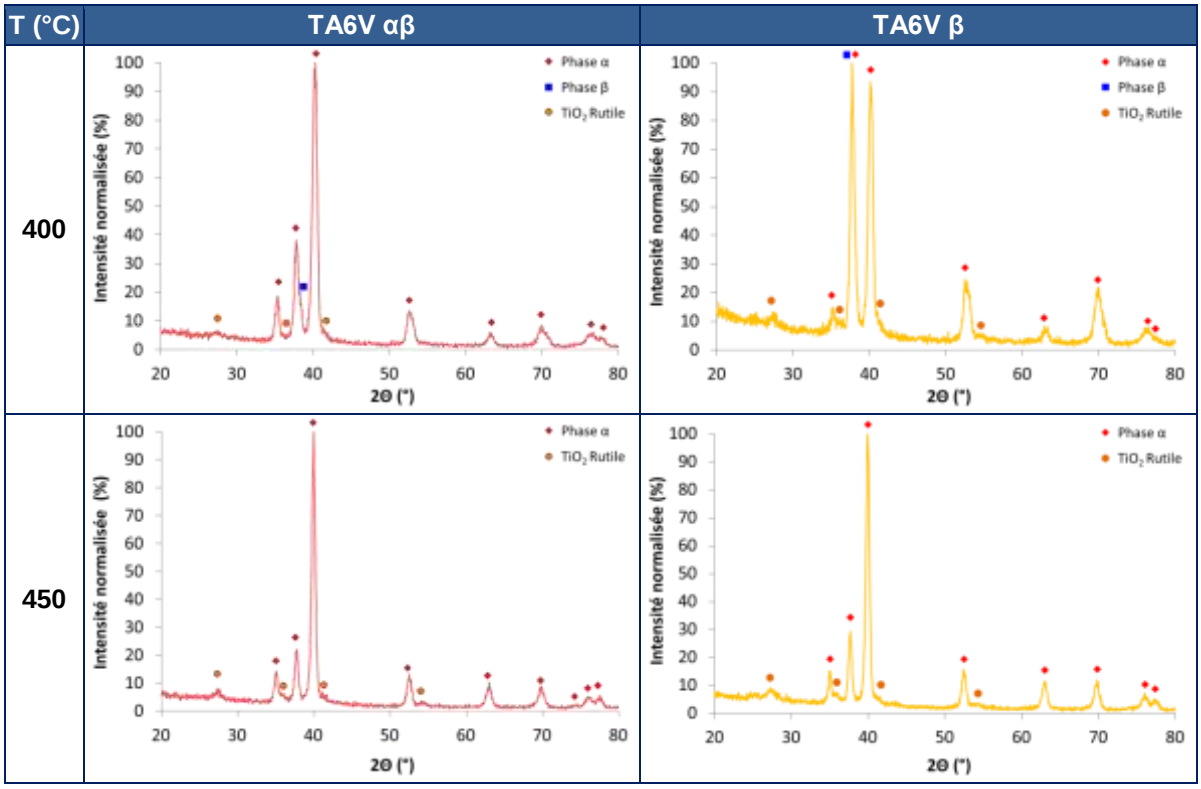


Figure III-25 : Analyses DRX du TA6V αβ et du TA6V β oxydés 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 °C et b. 450 °C

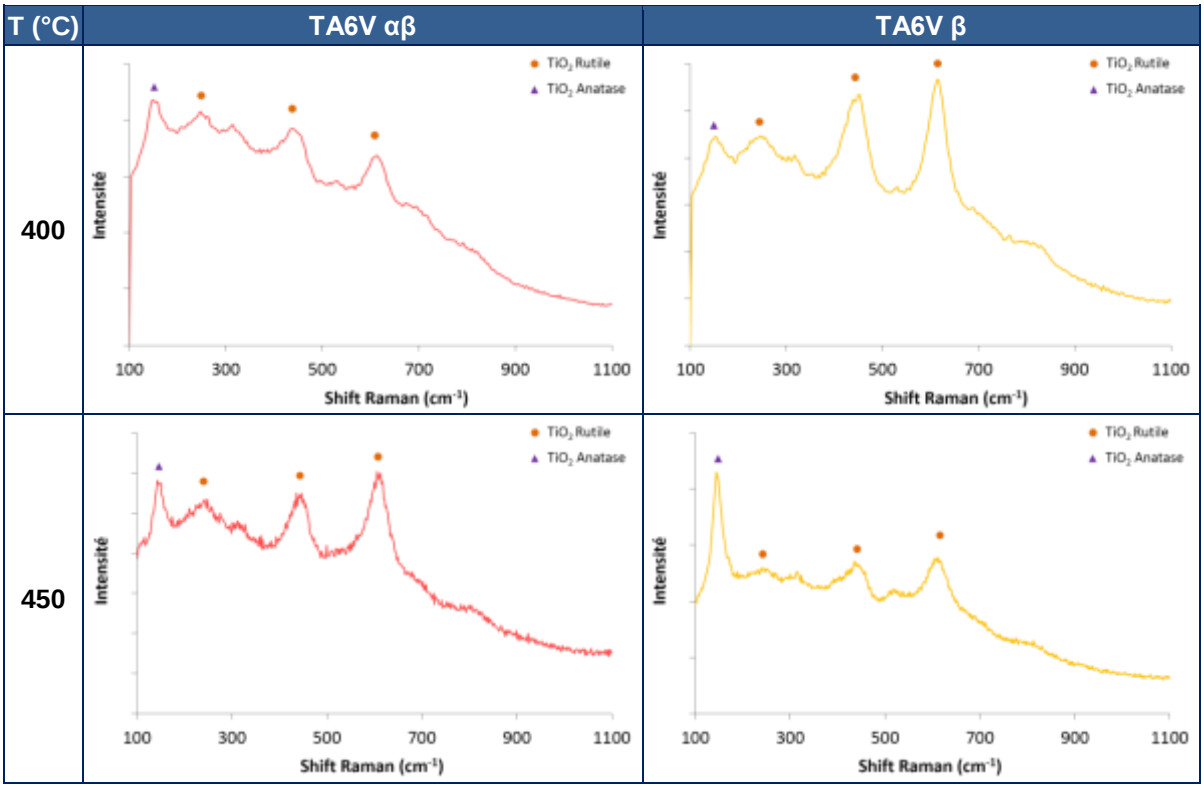


Figure III-26 : Analyses par spectroscopie Raman du TA6V αβ et du TA6V β oxydé 5000 heures à 400 et 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

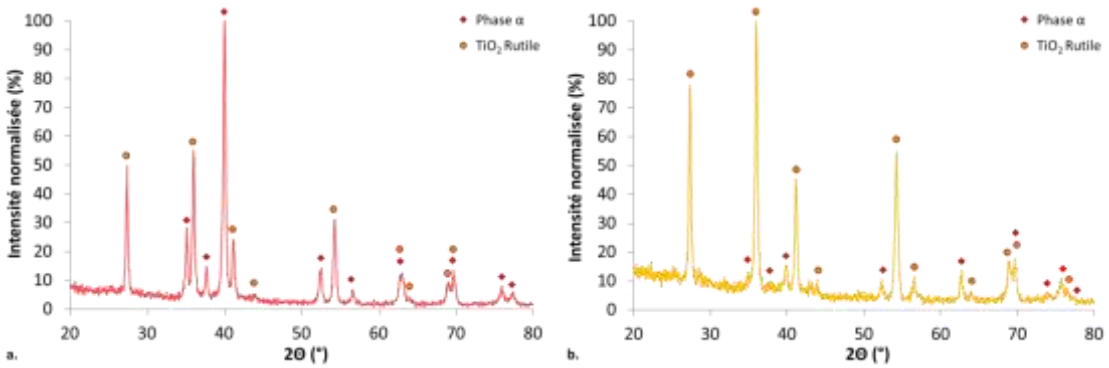


Figure III-27 : Analyses en DRX des échantillons oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau a. TA6V αβ et b. TA6V β

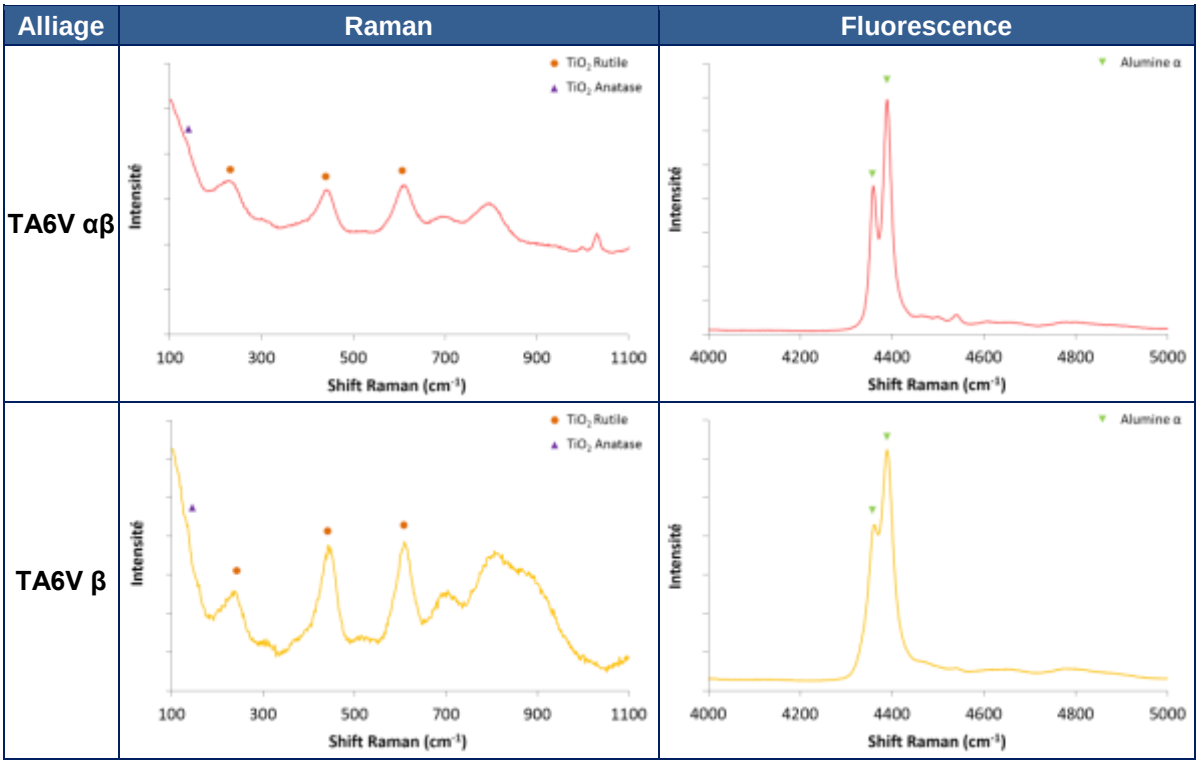


Figure III-28 : Analyses en spectroscopie Raman et de fluorescence du TA6V αβ et TA6V β oxydés 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

A 400 et 450 °C après 1000 et 5000 heures, les observations de la surface et des coupes des couches d'oxyde (Figure III-29 et Figure III-30) ont été réalisées au MEB-FEG après découpe par FIB en raison des faibles épaisseurs d'oxyde. Seules les images obtenues après 5000 heures à 400 et 450 °C sont présentées ici car aucune différence significative n'a été constatée avec celles observées après 1000 heures (Annexe 4). Elles montrent des couches d'oxyde similaires en surface et composées de grains équiaxes de taille homogène comprise entre 10 et 30 µm. Les observations en coupe révèlent des couches compactes et d'épaisseurs proches pour le TA6V αβ et le TA6V β. A 650 °C, les couches d'oxydes ont également été observées au MEB. Il apparait qu'elles ont des morphologies de surface d'oxydes identiques constituées de gros grains (Figure III-29) même s'il est difficile de savoir si cela correspond réellement à l'extrême surface de la couche ou s'il s'agit d'une zone écaillée et ré-oxydée. En coupe, les couches d'oxyde formées sur les deux microstructures présentent une structure stratifiée (Figure III-30). L'épaisseur maximale observée après 1000 heures à 650 °C est de 26 µm sur le TA6V αβ et de 11 µm sur le TA6V β. Les épaisseurs de couches d'oxyde sont récapitulées sur la Figure III-31. Il est encore difficile de juger s'il s'agit des épaisseurs réelles après 1000 h d'oxydation à 650 °C compte tenu de l'important écaillage. Il semble que, comme pour les gains de masse présentés précédemment, la microstructure du TA6V n'a pas d'influence sur les couches d'oxyde formées après de longues durées à 400 et 450 °C sous air synthétique + 5 % de vapeur d'eau. En revanche, après 1000 heures à 650 °C, il semble qu'il y ait un effet car l'épaisseur de couche d'oxyde mesurée est le double dans le cas du TA6V αβ par rapport au TA6V β. De plus, il faut noter qu'aucun effet des phases

α et β n'a été observé localement sur les épaisseurs de couche d'oxyde pour les trois températures et les différentes durées étudiées.

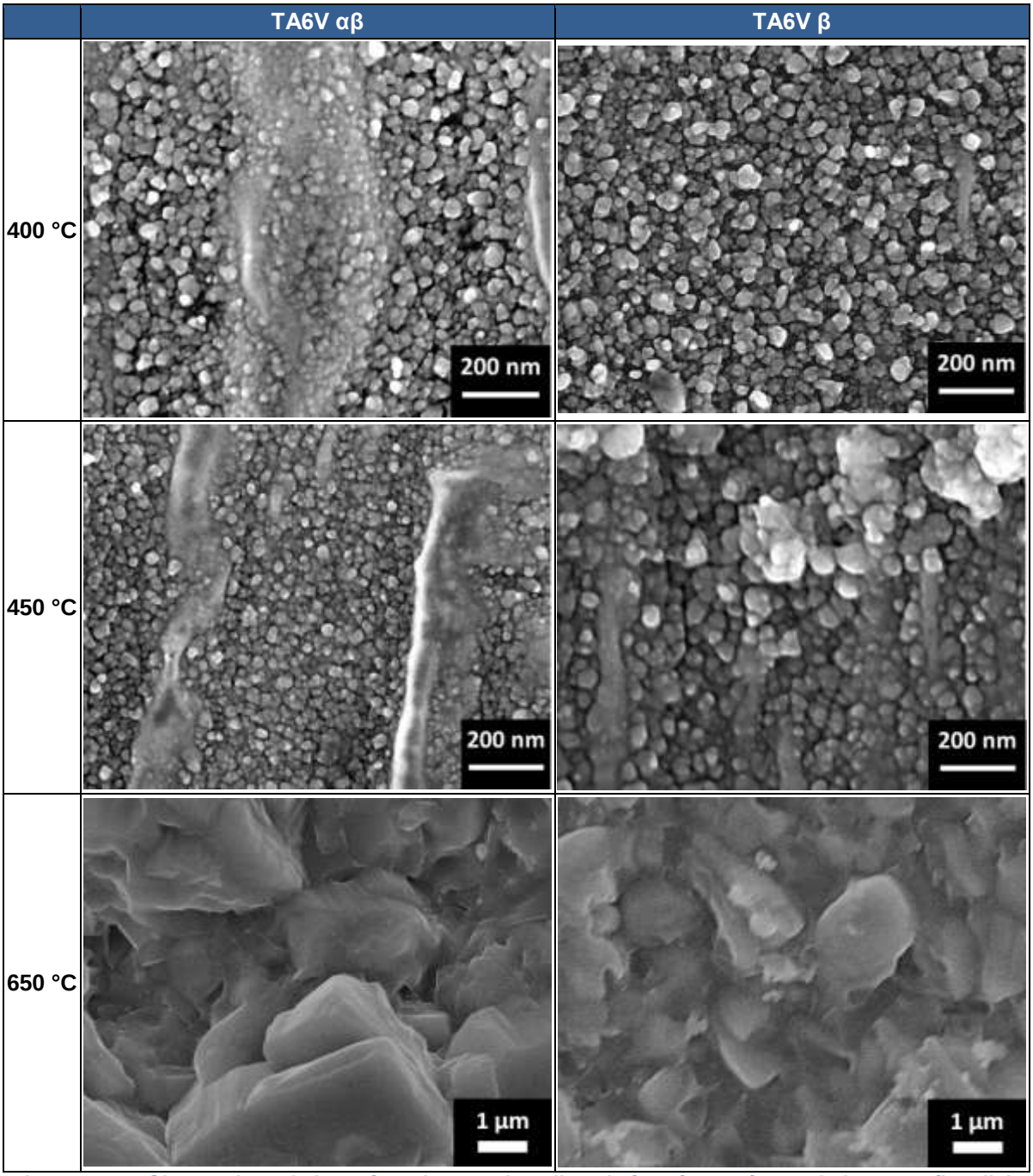


Figure III-29 : Observations de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pendant 5000 heures au MEB-FEG et à 650 °C pendant 1000 heures au MEB

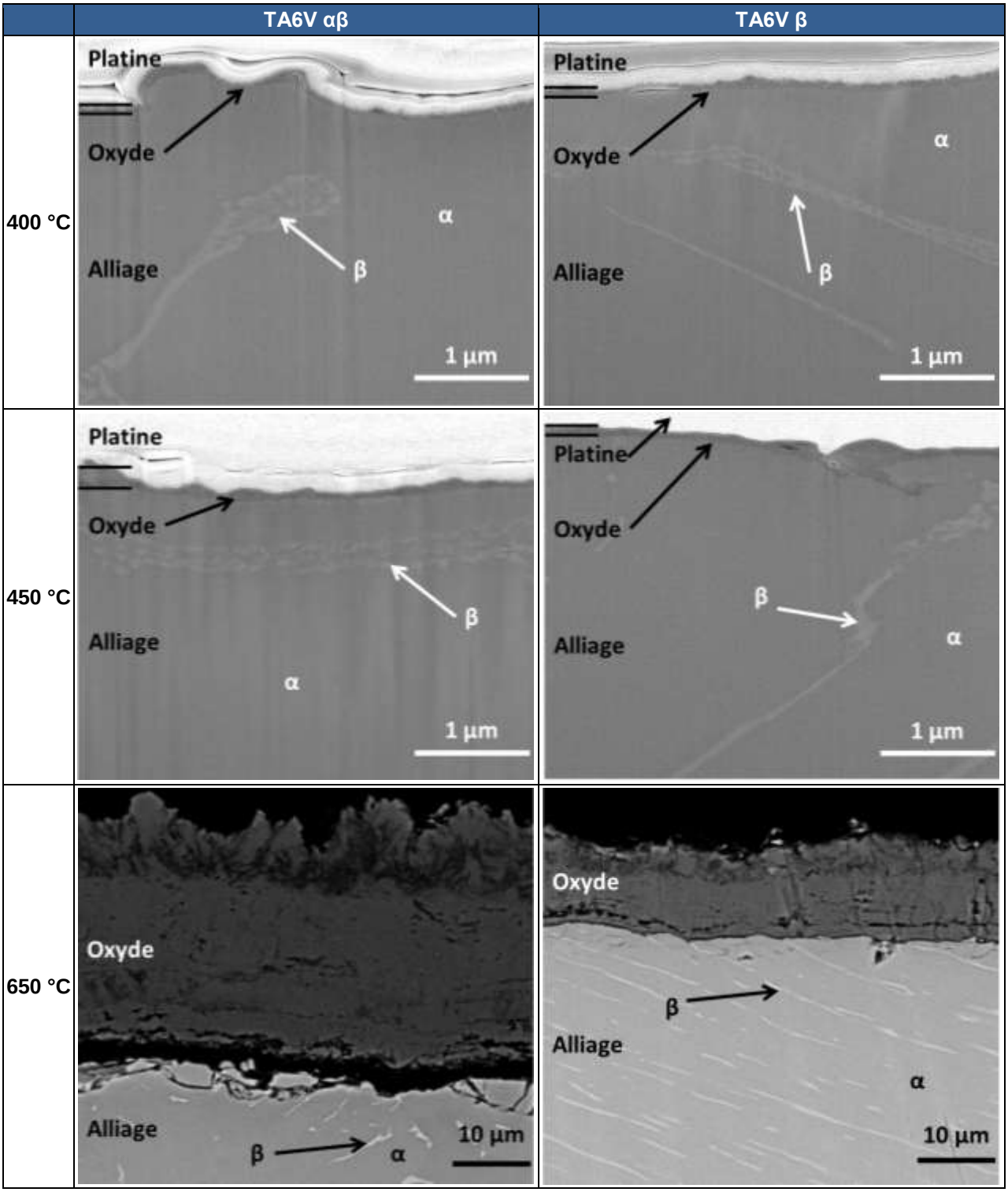


Figure III-30 : Observations en coupe des couches d'oxyde formées après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pendant 5000 heures au MEB-FEG et à 650 °C pendant 1000 heures au MEB

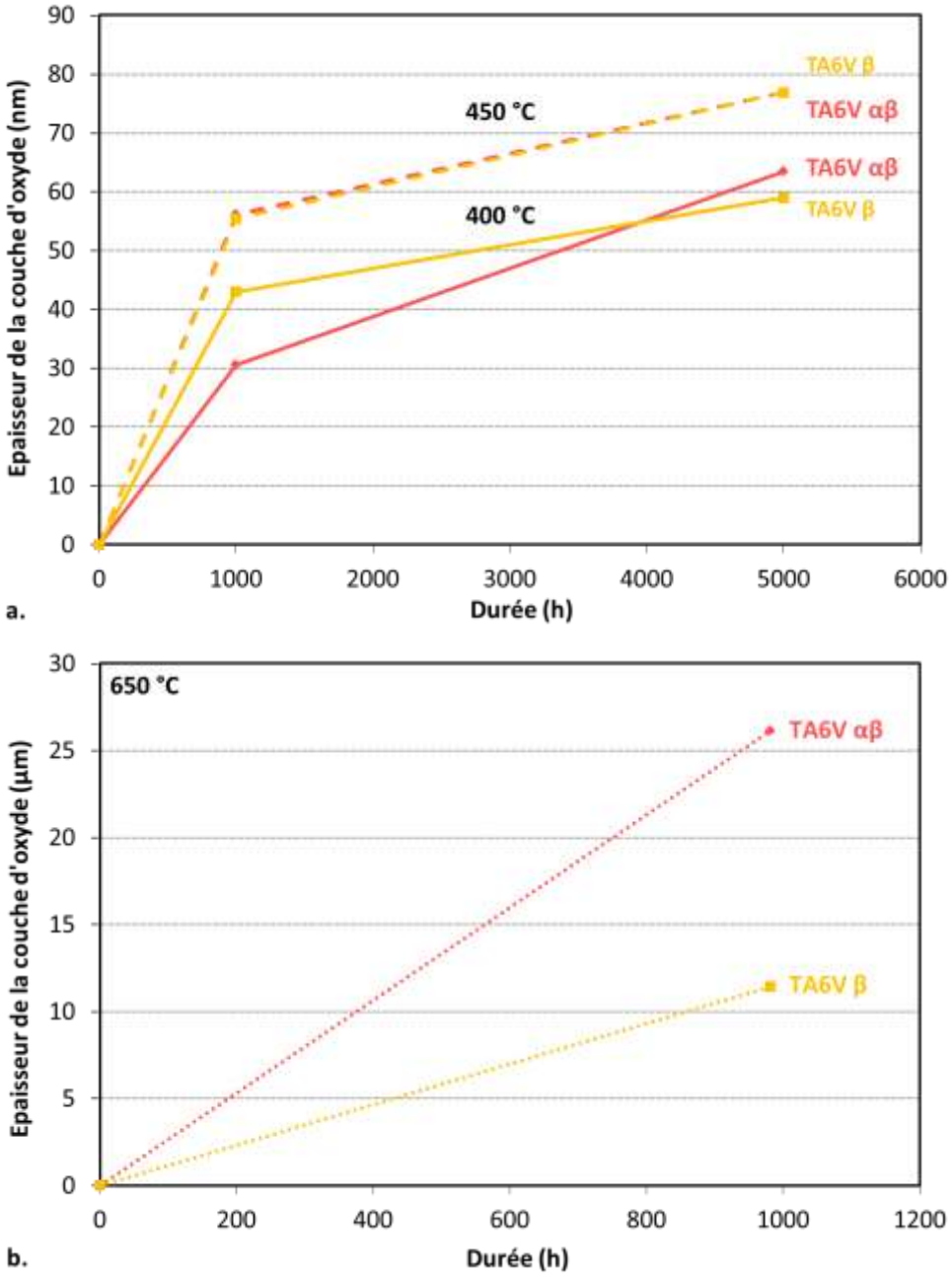


Figure III-31 : Evolution des épaisseurs de couches d'oxyde pour les deux microstructures du TA6V en fonction du temps à a. 400 et 450 °C et b. 650 °C

La dissolution de l'oxygène au sein de ces deux microstructures a été caractérisée par microdureté Vickers. La Figure III-32 présente les profils obtenus après 5000 heures à 400 et 450 °C et 1000 heures à 650 °C. Comme observé précédemment pour les gains de masse et les couches d'oxyde, il semble que la microstructure n'ait pas d'influence sur la dissolution et la diffusion de l'oxygène dans ces conditions d'oxydation aux basses températures. Après 1000 heures à 650 °C, les profils de microdureté sont similaires pour les deux alliages.

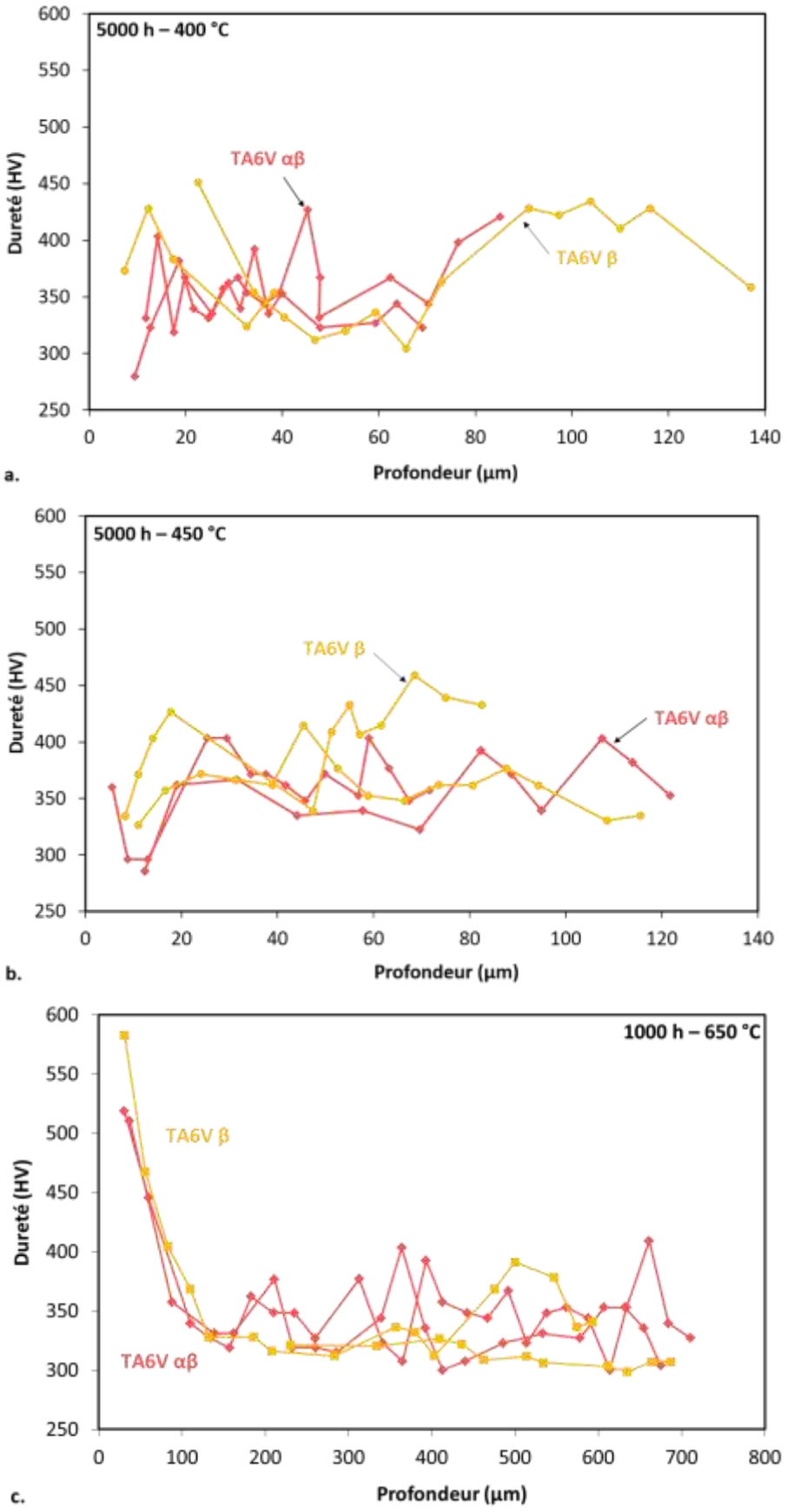


Figure III-32 : Profils en microdureté du TA6V αβ et TA6V β après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à a. 400 °C et b. 450 °C pendant 5000 heures et c. 650 °C pendant 1000 heures

Afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu, les gains de masse associés aux couches d'oxyde ont été calculés à partir des épaisseurs mesurées (Annexe 5). Connaissant les variations de masse totales, il a été possible d'en déduire par différence les variations de masse associées à la dissolution de l'oxygène dans les alliages. Pour les essais à 650 °C, les variations de masse globales ont dû être évaluées à partir de l'allure des courbes et de la proportion d'oxyde écaillé en raison de l'important écaillage. L'ensemble des données est récapitulé dans le Tableau III-3. Aux basses températures, les épaisseurs de couches d'oxyde et par conséquent les gains de masse associés sont très proches pour les deux microstructures. Sachant que les variations de masse globales sont similaires, il semble que la microstructure n'a pas d'effet sur les phénomènes de croissance de couches d'oxyde et de dissolution d'oxygène. A 650 °C, les gains de masse maximums associés à l'oxyde (pour une couche compacte) dus à la couche d'oxyde sont de +4,4 et +1,9 mg/cm^2, ce qui correspond à une masse d'oxyde de 11 mg/cm^2 et 4,8 mg/cm^2 (produit épaisseur d'oxyde par masse volumique de l'oxyde) qui peut être perdue par écaillage. Les pertes de masses observées de -6,3 et -8,6 mg/cm^2 sont cohérentes avec un écaillage presque total et une plus faible proportion du gain de masse venant de la dissolution dans l'alliage. Cela montre clairement un phénomène de « breakaway » avec une augmentation rapide de l'épaisseur de la couche d'oxyde (Figure III-31-b). Il faut donc noter qu'à priori cette augmentation importante de la cinétique d'oxydation globale est principalement due à la formation de la couche d'oxyde externe et pas à une augmentation de la dissolution de l'oxygène. Ce dernier point reste à confirmer par des analyses en microsonde électronique. De plus, il semble que la proportion du gain de masse associé à l'oxyde soit plus importante pour le TA6V αβ. Ceci peut être dû à l'écaillage plus important du TA6V β dès 100 heures d'oxydation, ayant pour conséquence une épaisseur d'oxyde plus faible ou alors que le TA6V β dissout effectivement plus d'oxygène que le TA6V αβ. Une étude de Sugahara et al. [194] menée sur une microstructure équiaxe et une de Widmanstätten de TA6V entre 500 et 800 °C pendant 48 heures a montré des gains de masse identiques pour les deux microstructures dont les dimensions sont comparables à celles du TA6V αβ et TA6V β. Encore une fois, des analyses en microsonde seraient nécessaires pour déterminer si la dissolution d'oxygène est modifiée au sein des deux microstructures car les essais de microdureté ne montrent aucune différence significative (Figure III-32).

Tableau III-3 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour les deux microstructures de TA6V (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\frac{\Delta m}{S} total$ par pesée $\frac{\Delta m}{S} oxyde$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\frac{\Delta m}{S} dissolution$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\frac{\Delta m}{S} oxyde$ divisé par $\frac{\Delta m}{S} total$)

T (°C)	t (h)	Alliage	Epaisseur oxyde (nm)	$\frac{\Delta m}{S} oxyde$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S} total$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S} dissolution$ (mg/cm²)	Proportion oxyde (%)
400	1000	TA6V αβ	30,6	0,005	0,018	0,012	29
		TA6V β	43,0	0,007	0,019	0,011	39
400	5000	TA6V αβ	63,5	0,011	0,035	0,024	31
		TA6V β	59,0	0,010	0,037	0,027	27
450	1000	TA6V αβ	56,1	0,010	0,055	0,045	17
		TA6V β	55,4	0,009	0,049	0,039	19
450	5000	TA6V αβ	76,8	0,013	0,083	0,070	16
		TA6V β	83,5	0,014	0,078	0,064	18
650	1000	TA6V αβ	$26,1.10^3$	4,426	≈ 8*	≈ 3,6	≈ 55
		TA6V β	$11,4.10^3$	1,935	≈ 8*	≈ 6,1	≈ 24

* Estimé à partir des courbes de variations de masse et de la proportion de l'écaillage

II.2. Cas de l'alliage Ti17

Les quatre microstructures de l'alliage Ti17 ont également été oxydées à 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 % de vapeur d'eau pendant 5000 heures (Figure III-33). Bien que toutes lamellaires et différentes, les microstructures A, B et C ont été élaborées afin d'être proches de la microstructure industrielle. Il faut rappeler que le Ti17 industriel possède 67 % de phase α et que les microstructures A, B et C présentent 62-63 % de phase α. Les proportions de phases α et β sont donc relativement proches.

La Figure III-33 montre les variations de masse obtenues après 5000 heures à 450 °C sous air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour la microstructure industrielle et les trois microstructures élaborées par l'IJL. Aucune différence significative des variations de masse n'est observée. Compte tenu de ce résultat et des faibles variations de masse, la caractérisation des couches d'oxyde et de la dissolution de l'oxygène n'a été réalisée que pour l'alliage Ti17 industriel et ont été présentées dans la partie I.1 de ce chapitre. Il apparait que les importantes différences de morphologie entre ces quatre microstructures lamellaires n'ont pas d'influence sur le comportement en oxydation de l'alliage Ti17 à 450 °C après 5000 heures sous air humide.

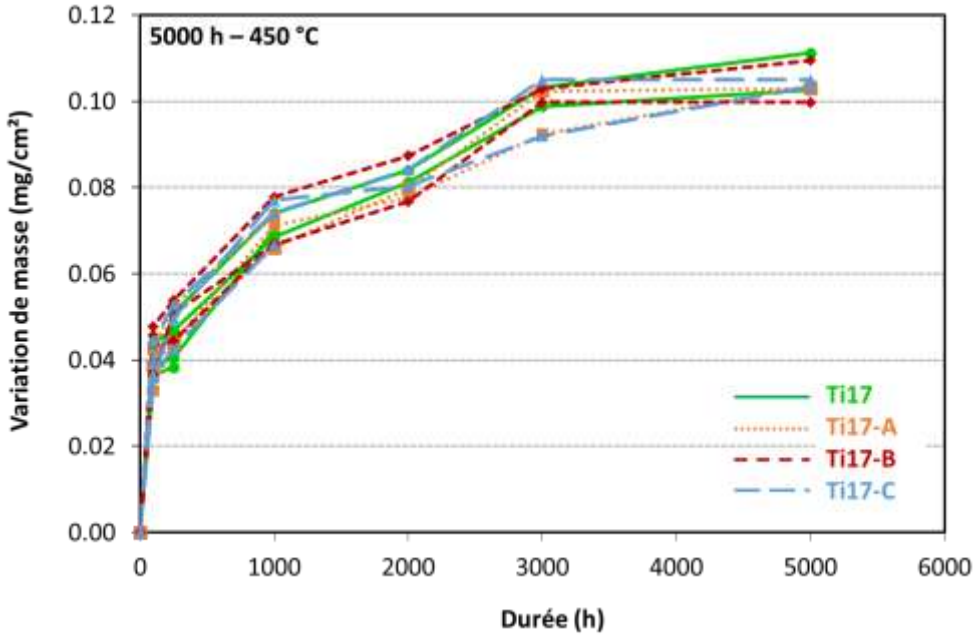


Figure III-33 : Variations de masse des quatre microstructures lamellaires de l'alliage Ti17 après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 450 °C

II.3. Cas de l'alliage Ti6242S

La Figure III-34 montre les variations de masse à 650 °C jusqu'à 5000 heures sous air synthétique + 5 % de vapeur d'eau pour l'alliage Ti6242S industriel duplex et pour les trois microstructures élaborées au CIRIMAT. Pour rappel, les proportions de phase α sont proches pour les quatre microstructures à savoir 86 % pour la duplexe et la lamellaire fine, 89 % pour l'équiaxe et 84 % pour la lamellaire grossière. Il apparait que la microstructure n'a pas d'effet sur les cinétiques initiales jusqu'à 1000 heures. En revanche, après 1000 heures d'oxydation, la microstructure équiaxe et, dans une moindre mesure la duplexe, semblent s'écarter du régime parabolique comme le montre la Figure III-35. Une étude de Sai Srinadh et al. [193] menée sur l'oxydation entre 600 et 800 °C sous air de l'alliage quasi-α IMI 834 montre que le traité α+β, de microstructure duplexe, présente des gains de masse plus importants que le traité β qui possède une microstructure lamellaire. Une étude de Leyens et al. [138] sur différentes microstructures d'IMI 834 oxydés sous air à 750 °C pendant 100h a révélé que la microstructure globulaire s'oxyde plus vite que la duplexe, elle-même s'oxydant plus vite que la lamellaire. Dans cette même étude, l'alliage Timetal 1100 avec la microstructure globulaire présente des gains de masse plus importants que la microstructure lamellaire fine s'oxydant plus rapidement que la microstructure lamellaire grossière. La même hypothèse que dans le cas du TA6V vu précédemment est évoquée et consiste à dire que pour ces températures, la cinétique de diffusion est contrôlée par la diffusion aux joints de grains dans l'alliage. Par conséquent, plus le nombre de joints de grains et d'interfaces en général augmente plus la diffusion de l'oxygène au sein de l'alliage est importante. Ces résultats sont cohérents avec ceux présentés sur la Figure III-34 à l'exception que dans cette thèse, les deux microstructures lamellaires s'oxydent avec la même vitesse. Ceci peut être dû au fait que les essais

sont réalisés à plus basses températures que dans les études de la littérature citées précédemment ou pour des oxydations plus courtes et que les comportements se différencient à plus longues durées.

Il est tout de même surprenant qu'un simple effet des interfaces dans le métal puisse expliquer les observations faites. En effet, les quatre alliages Ti6242S s'oxydent exactement avec la même cinétique pendant au moins 1000 heures, alors que c'est au début de l'oxydation que les différences de microstructure devraient avoir le plus d'effet sur la diffusion. Avec le temps passé à haute température, les différences dans les microstructures ne peuvent que diminuer. De plus, si les cinétiques sont représentées sur un diagramme parabolique (Figure III-35), les cinétiques sont initialement parfaitement paraboliques, et ce sont les cinétiques des alliages de microstructures équiaxe puis duplexe qui accélèrent en s'approchant de cinétiques linéaire, typique du régime post-« breakaway » des alliages à base de titane. L'effet de la microstructure sur le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène ne peut pas expliquer ce comportement. Il faudrait pour cela que le nombre d'interfaces dans la microstructure augmente avec le temps. La raison est donc certainement à chercher ailleurs, et est certainement due à un effet de la microstructure sur l'initiation du « breakaway ».

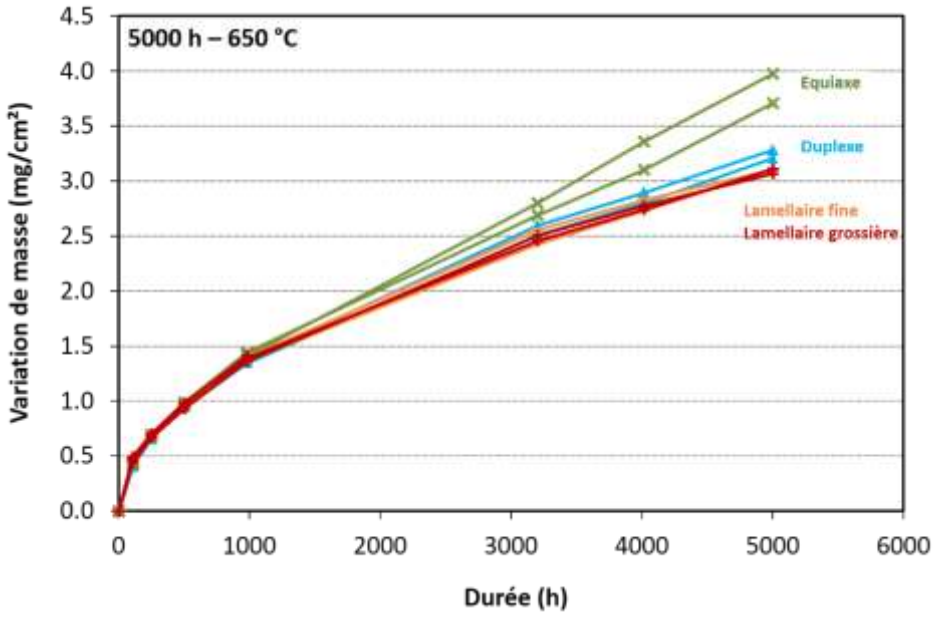


Figure III-34 : Variations de masse des quatre microstructures de l'alliage Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 650 °C

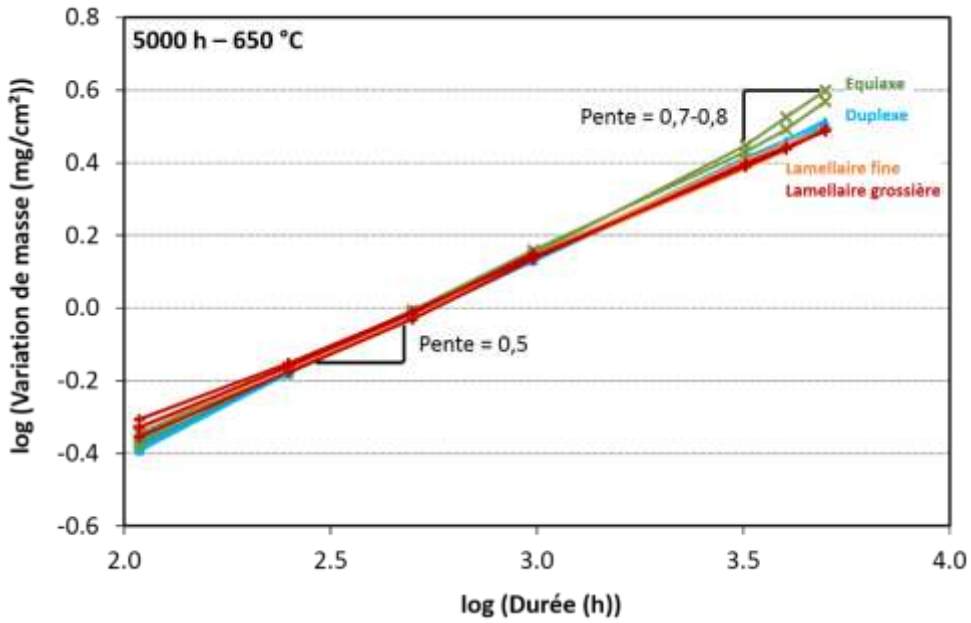


Figure III-35 : Représentation logarithmique des variations de masse des quatre microstructures de l'alliage Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau jusqu'à 5000 heures à 650 °C

La caractérisation des couches d'oxyde formées par analyses DRX et de spectroscopie Raman et de fluorescence révèlent la présence de dioxyde de titane TiO_2 de types rutile et anatase et également d'alumine α. L'observation en coupe au MEB des couches d'oxyde formées pour les quatre microstructures montre des différences significatives de structure et d'épaisseur (Figure III-36). En effet, les microstructures duplexe et équiaxe présentent des couches d'oxyde avec des aiguilles en surface plus épaisses que pour les microstructures lamellaires. Les épaisseurs des couches d'oxyde ont été mesurées (Annexe 3) et sont récapitulées dans le Tableau III-4. Il faut noter que la valeur pour la microstructure grossière est peut-être légèrement sous-estimée car certaines zones étaient dépourvues d'aiguilles en surface. Ceci est sûrement dû à la préparation métallographique.

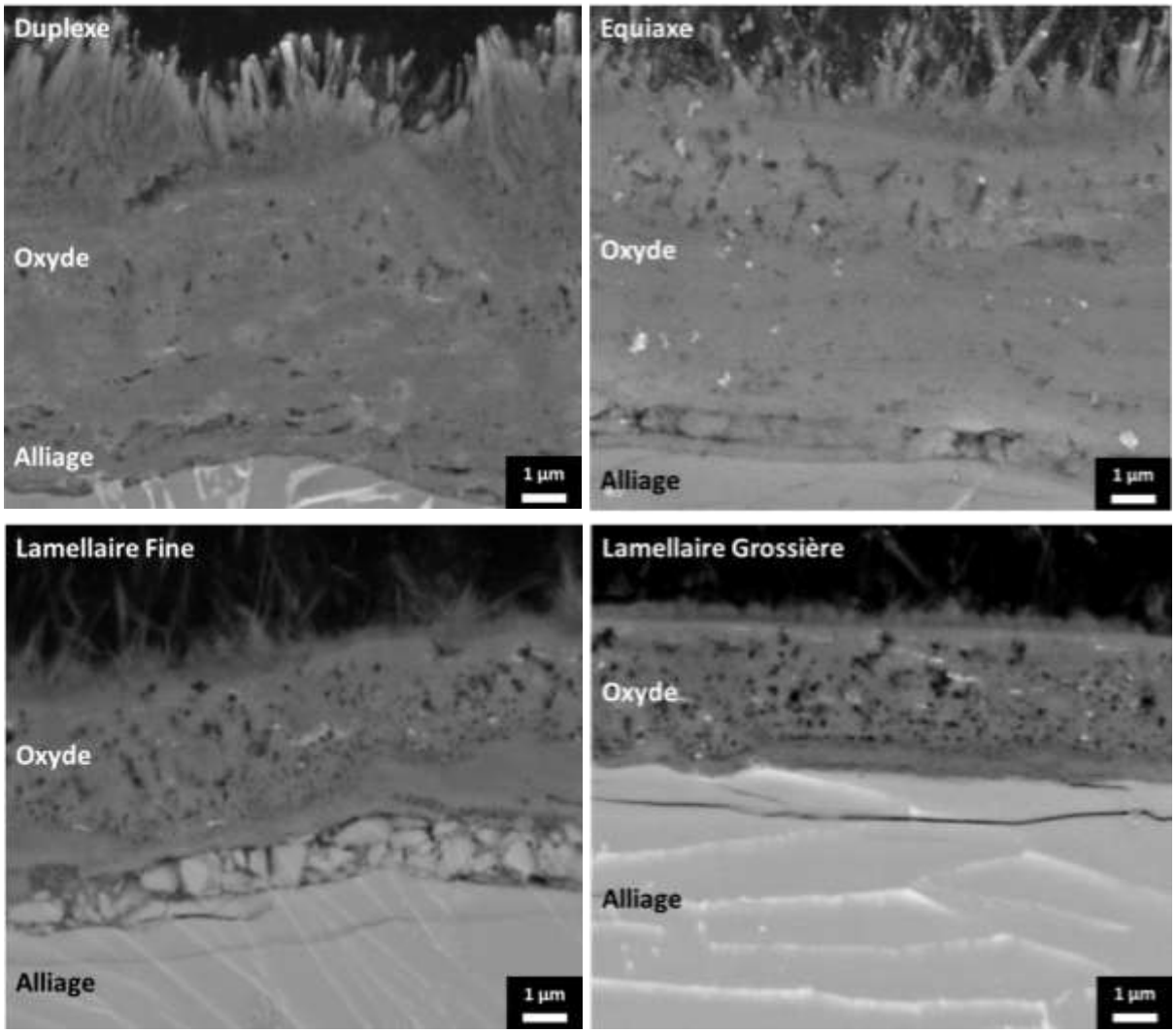


Figure III-36 : Observations en coupe au MEB des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour les quatre microstructures de Ti6242S

Tableau III-4 : Epaisseurs des couches d'oxyde formées pour les quatre microstructures de Ti6242S après 5000 h d'oxydation à 650 °C, d'après les observations au MEB

Alliages	Epaisseur d'oxyde (µm)
Duplexe	10,1 ± 1,4
Equiaxe	8,8 ± 0,7
Lamellaire Fine	6,2 ± 0,5
Lamellaire Grossière	4,6 ± 0,6

La dissolution de l'oxygène au sein de l'alliage a été caractérisée par microdureté Vickers après 1000 et 5000 heures à 650 °C (Figure III-37). Il est constaté que les profondeurs augmentent avec la durée d'oxydation. Les duretés proches de l'interface oxyde-alliage semblent constantes quelle que soit la microstructure. Après 1000 heures d'oxydation, les profondeurs affectées sont similaires pour les

quatre microstructures alors qu'après 5000 heures, celle de la microstructure duplexe est plus faible que les trois autres microstructures. Sachant que l'échantillon avec une microstructure duplexe a un gain de masse proche des microstructures lamellaires avec une épaisseur d'oxyde environ deux fois supérieure, il est cohérent que son profil de dureté soit moins profond. De plus, il apparait que l'accélération des cinétiques à partir de 1000 heures (Figure III-34) est liée à une augmentation des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde. En effet, la microstructure équiaxe a un profil de microdureté similaire à celui des microstructures lamellaires et une épaisseur d'oxyde et une variation de masse supérieures.

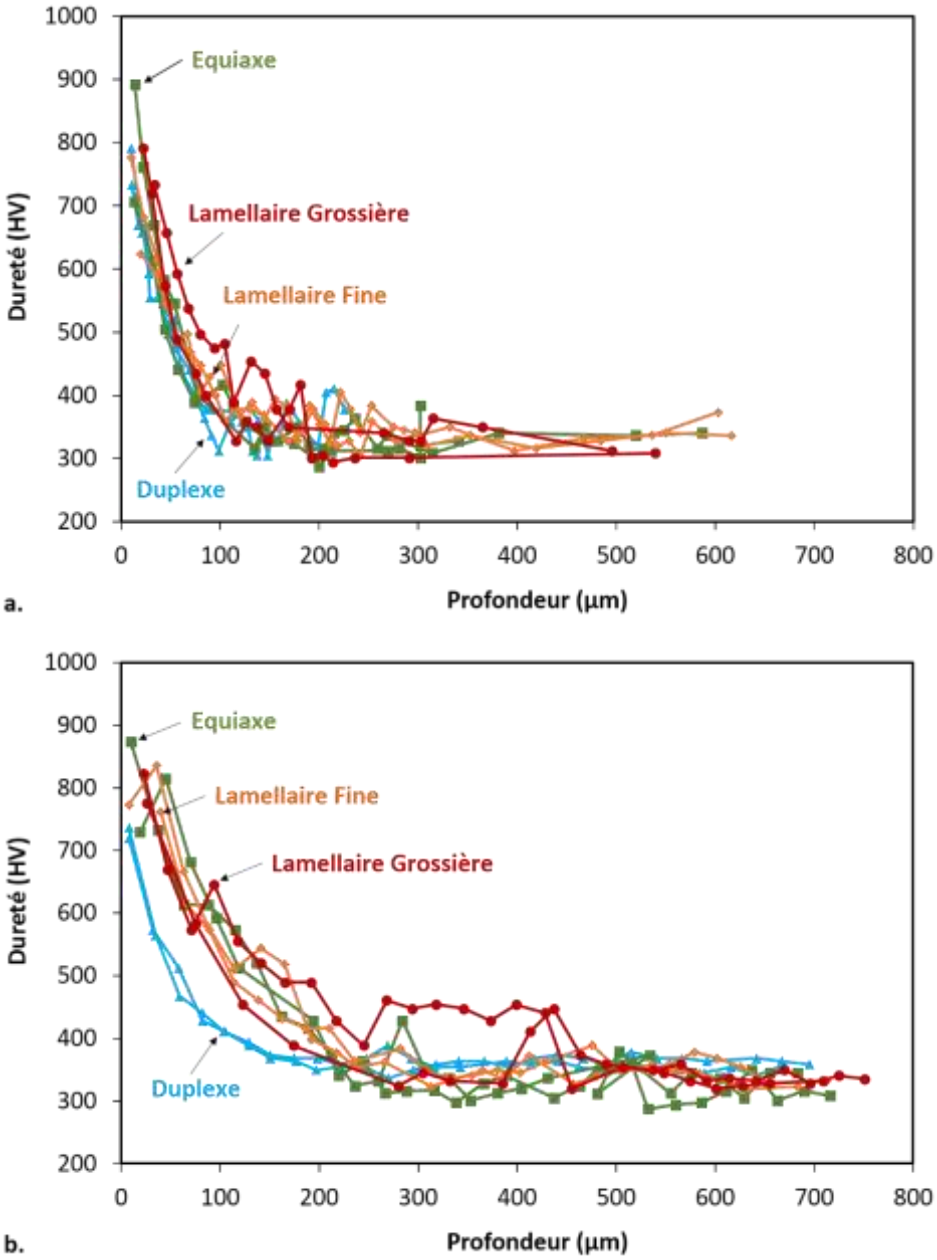


Figure III-37 : Profils en microdureté après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau des microstructures duplexe (triangles), équiaxe (carrés), lamellaire grossière (ronds) et lamellaire fine (losanges) après a. 1000 heures et b. 5000 heures à 650 °C

Afin de comprendre les résultats obtenus pour les couches d'oxyde et la dissolution de l'oxygène, il est nécessaire de connaitre les proportions des gains de masse associés par rapport au gain de masse total. Ainsi, à partir de ces épaisseurs de couches d'oxyde, les gains de masse associés à l'oxyde pour chaque microstructure ont été déterminés (Tableau III-5). Le gain de masse associé à la dissolution a ensuite été déduit du gain de masse total par différence. Les données obtenues sur la quantité d'oxygène dissous sont cohérentes avec les profils de microdureté qui révèlent une dissolution d'oxygène plus faible pour la microstructure duplexe. Il faut noter que les calculs d'épaisseur de couches d'oxyde ont été faits pour des oxydes denses. Or, ce n'est pas le cas en particulier pour les microstructures lamellaires pour lesquelles le gain de masse associé devrait être inférieur. Il semble donc que la précédente hypothèse sur l'accélération des cinétiques de la microstructure équiaxe soit cohérente puisque l'écart serait en réalité plus marqué entre la proportion d'oxyde de la microstructure équiaxe et les microstructures lamellaires.

Tableau III-5 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour les quatre microstructures de Ti6242S oxydés à 650 °C pendant 5000 heures (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\frac{\Delta m}{S} total$ par pesée $\frac{\Delta m}{S} oxyde$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\frac{\Delta m}{S} dissolution$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\frac{\Delta m}{S} oxyde$ divisé par $\frac{\Delta m}{S} total$)

Microstructure	Epaisseur oxyde (µm)	$\frac{\Delta m}{S} oxyde$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S} total$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S} dissolution$ (mg/cm²)	Proportion oxyde (%)
Duplexe	10,1	1,72	3,21	1,49	54
Equiaxe	8,8	1,49	3,98	2,49	37
Lamellaire Fine	6,2	1,05	3,11	2,06	34
Lamellaire Grossière	4,6	0,77	3,11	2,33	25

La microstructure semble donc avoir une influence sur les cinétiques d'oxydation pour les longues durées d'oxydation à haute température. De plus, il apparait qu'elle modifie les proportions de l'oxygène impliqué dans les phénomènes de croissance de couches d'oxyde et de dissolution de l'oxygène. L'effet de la microstructure ne semble pas être dû à une augmentation du coefficient de diffusion effectif de l'oxygène dans l'alliage avec la densité d'interfaces, mais plutôt à un effet de la microstructure sur l'occurrence du « breakaway ».

II.4. Effet de l'oxydation sur la microstructure

L'effet de la microstructure sur le comportement en oxydation a été étudié mais l'oxygène dissous est susceptible de modifier la microstructure car il stabilise la phase α. Ainsi, proche de l'interface oxyde-alliage dans la zone de forte concentration en oxygène il serait envisageable d'avoir une proportion en phase α supérieure à celle à cœur ou de voir α_2-Ti_3Al en raison de la diminution de la solubilité de

l'aluminium en présence d'oxygène [204]. Aucune quantification n'a été réalisée dans cette thèse mais l'observation de la microstructure après oxydation à cœur et proche de la surface n'a révélé aucune différence significative de proportion de phase α entre ces deux zones, ni aucune apparition de nouvelle phase (Figure III-38).

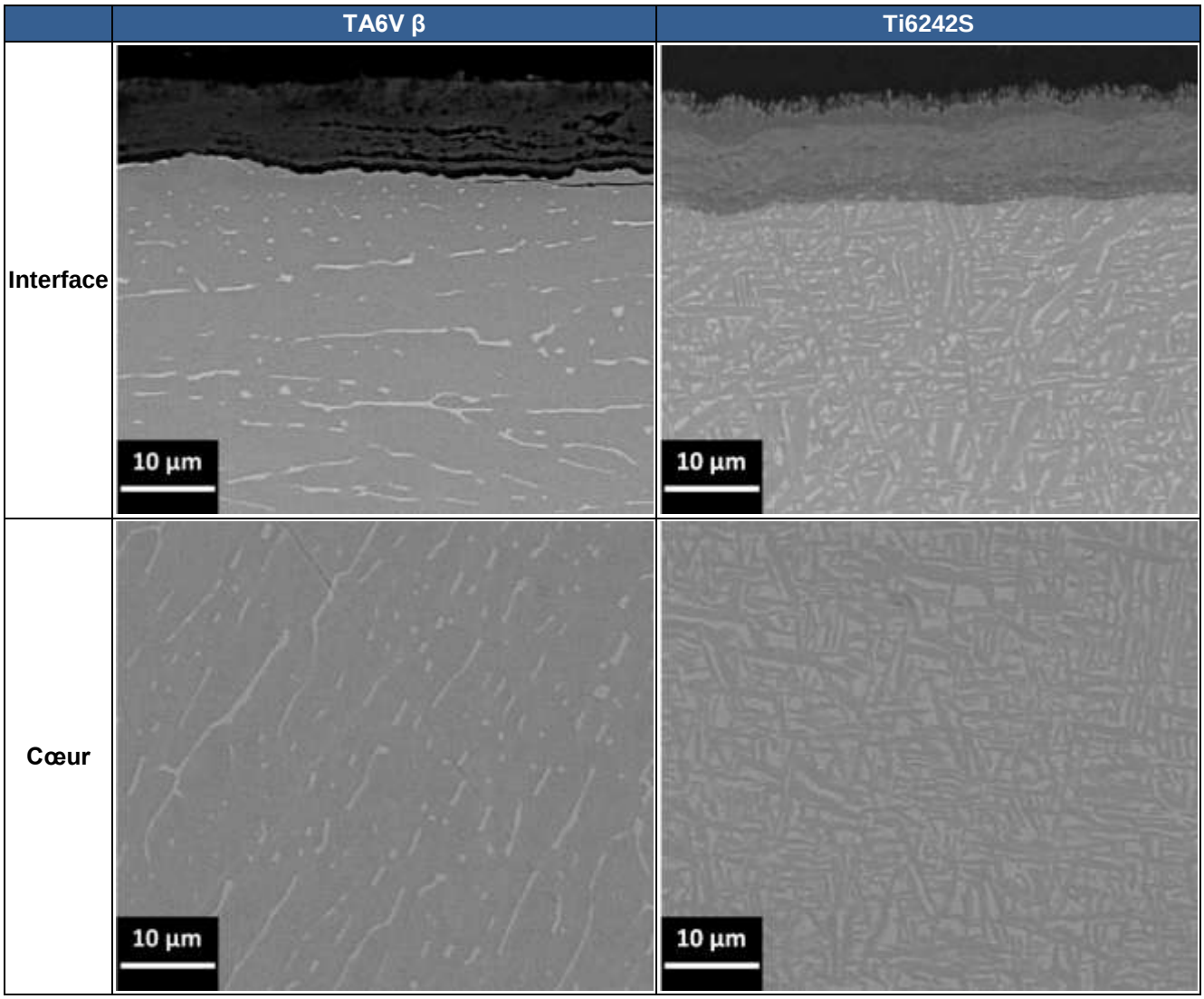


Figure III-38 : Observations en coupe au MEB d'une zone proche de l'interface oxyde-alliage et à cœur de l'alliage après oxydation sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau pour a. le TA6V β après 1000 heures (Profondeur affectée mesurée en dureté = 120 µm) et b. le Ti6242S après 5000 heures à 650 °C (Profondeur affectée mesurée en dureté = 115 µm)

Synthèse

L'ensemble des résultats obtenus sous air synthétique + 5 %vol vapeur d'eau sont synthétisés ci-dessous.

Effet des proportions de phases α et β et de leur composition chimique

L'effet des proportions de phases α et β sur le comportement en oxydation a été étudié sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pendant 5000 heures avec les alliages TA6V αβ et Ti17, et à 650 °C pendant 1000 heures avec ces deux mêmes alliages et le Ti2642S.

Après 5000 heures à 400 et 450 °C, il a été constaté que l'alliage Ti17 présentait des gains de masse plus importants que ceux du TA6V αβ. Cet écart a été attribué à une plus grande dissolution d'oxygène au sein du Ti17, compte tenu de l'absence de différence de composition, de morphologie et d'épaisseur des couches d'oxyde. Le Ti17 contenant 67 % de phase α contre 90 % pour le TA6V αβ, l'hypothèse faite que plus l'alliage possède de la phase α plus il devrait dissoudre de l'oxygène n'est pas vérifiée. A 650 °C, les alliages présentent des variations de masse bien plus élevées qu'à 400 et 450 °C. Oxydé 1000 h à cette température, le TA6V présente les variations de masse les plus importantes ainsi qu'un fort écaillage dès 100 heures d'oxydation. Le Ti17, quant à lui, présente des gains de masse supérieurs à ceux du Ti6242S avec un très léger écaillage noté entre 500 et 1000 heures. Cette accélération de la cinétique d'oxydation du TA6V αβ a été attribuée à un phénomène de « breakaway » de la couche d'oxyde, la profondeur affectée par l'oxygène mesurée par microdureté étant similaire à celle du Ti6242S. Pour ce qui est du Ti17, une différence d'épaisseur de couche d'oxyde expliquerait le gain de masse supplémentaire de cet alliage par rapport au Ti6242S. Enfin, aux trois températures étudiées, les différences de comportement observées ne peuvent pas être expliquées par la proportion de phase α initiale de l'alliage.

Les proportions de phase déterminées à l'équilibre avec le logiciel Thermo-Calc (base TTTi3) sont assez proches de celles observées expérimentalement après élaboration (c'est-à-dire après divers traitements thermiques) et après oxydation. Cependant, selon l'alliage, un ajustement de la concentration en oxygène est nécessaire pour obtenir la température de transus β mesurée expérimentalement. Ces calculs ont également révélé des différences significatives de composition des phases α et β qui pourraient expliquer certains résultats obtenus. Cependant, la base utilisée ne contient pas suffisamment d'informations sur les oxydes de titane, et sur les solutions solides, pour déterminer l'influence des éléments d'alliage sur la solubilité de l'oxygène au sein des phases α et β.

Il serait donc nécessaire de réaliser des analyses en microsonde électronique pour quantifier le gain de masse associée à la dissolution d'oxygène et confirmer les explications avancées pour la compréhension du comportement en oxydation de ces trois alliages. Des analyses en sonde atomique complémentaires au cœur des alliages permettrait également de comparer les compositions expérimentales à celles prédites par Thermo-Calc.

Effet de la morphologie de la microstructure à proportion de phase α constante

L'effet de la morphologie des phases α et β sur le comportement en oxydation sous air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau a été étudié pour les trois alliages.

Pour le TA6V, les essais ont été réalisés à 400, 450 et 650 °C sur une microstructure duplexe dite αβ et une lamellaire dite β. Ils ont révélé des variations de masse similaires aux trois températures et un phénomène de « breakaway » avec une augmentation rapide de l'épaisseur des couches d'oxyde à 650 °C. L'accélération des cinétiques d'oxydation globales serait donc due à l'accélération des cinétiques de croissance des couches d'oxyde et non à l'augmentation de la quantité d'oxygène dissous. Il faut noter que des épaisseurs de couches d'oxyde plus importantes ont été mesurées pour le TA6V αβ. Cependant, l'écaillage est légèrement plus important pour le TA6V β. Il est donc possible que l'épaisseur mesurée soit sous-estimée par rapport à celle obtenue sans écaillage. La microstructure n'aurait donc pas d'influence sur le comportement en oxydation à ces trois températures.

Pour le Ti17, la microstructure industrielle et trois autres microstructures lamellaires élaborées par l'IJL ont été oxydées à 450 °C pendant 5000 heures sous un flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau. Aucune différence de variations de masse n'a été constatée, malgré ces microstructures différentes.

Pour le Ti6242S, la microstructure industrielle duplexe ainsi que trois autres microstructures, à savoir une équiaxe, une lamellaire fine et une lamellaire grossière élaborées au CIRIMAT, ont été oxydées à 650 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau. Il a été constaté que la microstructure n'avait pas d'effet sur les cinétiques d'oxydation sur les 1000 premières heures. En revanche, après 1000 heures, la microstructure équiaxe et dans une moindre mesure la microstructure duplexe s'écartent du régime parabolique. Il a été montré que l'accélération des cinétiques à partir de 1000 heures pour l'équiaxe était liée à une augmentation des cinétiques de croissance de la couche d'oxyde et pas à une augmentation de la dissolution de l'oxygène. La microstructure aurait donc un effet sur l'initiation du « breakaway ».

Il faut noter qu'aucune différence de proportion de phase α entre la zone proche de l'interface oxyde–alliage et la zone à cœur n'a été constatée expérimentalement. Ainsi, la microstructure ne semble pas affectée par l'oxygène, élément pourtant α-gène, pour les conditions d'oxydation étudiées. De plus, aucun effet des phases α et β n'a été observé localement sur les épaisseurs et la composition des couches d'oxydes pour les conditions étudiées.

Chapitre IV : Effet des paramètres environnementaux sur le comportement en oxydation isotherme

Table des matières

I. EFFET DE L'AZOTE DE L'AIR 184

I.1. OXYDATION A 400 °C DES ALLIAGES TA6V AB, TA6V B ET TI17 185
I.2. OXYDATION A 650 °C DE L'ALLIAGE TI6242S 190
I.3. EFFET D'UN CHARGEMENT EN AZOTE AVANT OXYDATION 220

II. EFFET DE LA VAPEUR D'EAU 225

II.1. OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE TA6V AB, TA6V B ET TI17 A 400 °C 225
II.2. OXYDATION DE L'ALLIAGE A BASE DE TITANE TI6242S A 650 °C 229

III. EFFET DU CYCLAGE THERMIQUE 235

SYNTHESE 238

Les alliages à base de titane étudiés sont principalement utilisés au niveau du mât moteur et en sortie de réacteur et sont donc exposés à des atmosphères oxydantes contenant de l'oxygène mais également à des espèces riches en azote et à de la vapeur d'eau. La grande majorité des papiers scientifiques s'accordent sur le fait que la présence d'azote dans l'atmosphère oxydante conduirait à un ralentissement des cinétiques d'oxydation. De plus la stratification des couches d'oxyde serait diminuée en présence d'azote, tout comme la dissolution de l'oxygène au sein des alliages [165]. La vapeur d'eau, quant à elle, est connue pour augmenter les cinétiques d'oxydation des alliages à base de titane [174-176]. Elle entrainerait notamment une recristallisation de la partie externe de la couche d'oxyde et une croissance plus rapide de l'oxyde. Les ions OH^- seraient les responsables de cette accélération de cinétique de croissance. En service, les alliages à base de titane sont également soumis à du cyclage thermique, conséquence des différentes étapes d'un vol. Ainsi, des essais d'oxydation de ce type ont été menés afin de mettre en évidence, s'il existe, un effet de l'azote et de la vapeur d'eau et du cyclage thermique sur le comportement en oxydation des alliages à base de titane du projet.

Les cinétiques d'oxydation sont d'abord mesurées par les variations de masse nettes, c'est-à-dire sans prendre en compte la masse des écailles éventuelles, pour les différentes atmosphères. Pour déterminer l'effet de l'azote et de la vapeur d'eau, les essais ont été menés respectivement sous flux d'air synthétique ($20\%O_2$-$80\%N_2$) et d'un mélange $20\%O_2$-80%Ar et sous flux d'air synthétique sec et humide.

Afin de caractériser les couches d'oxydes formées, des analyses en diffraction des rayons X et en spectroscopie Raman et de fluorescence ainsi que des observations en microscopie électronique à balayage couplées à de l'analyse EDX ont également été menées pour déterminer la composition et la morphologie des couches d'oxydes et leur épaisseur.

La dissolution et la diffusion de l'oxygène au sein des alliages n'ont pas été caractérisées pour les alliages TA6V et Ti17 compte tenu des très faibles cinétiques d'oxydation observées à 400 et 450 °C. L'alliage Ti6242S a été testé à 650 °C, ce qui a entrainé une dissolution et une diffusion de l'oxygène au sein de l'alliage plus significatives, qui ont pu être mesurée à l'aide d'analyses en microsonde électronique. De plus, l'augmentation de la dureté proche de l'interface a été déterminée par des essais de microdureté.

En raison des résultats obtenus en lien avec l'effet de l'azote, des essais de pré-nitruration et des mesures complémentaires en azote au sein de l'oxyde et de l'alliage proche de l'interface alliage-oxyde ont également été réalisées en sonde atomique et en EDX lors d'analyses MET.

I. Effet de l'azote de l'air

Les quatre alliages ont été oxydés dans une thermobalance pendant 100 heures. Les essais ont été réalisés sous flux d'air synthétique ($20\%O_2$-$80\%N_2$) et sous flux d'un mélange $20\%O_2$-80%Ar afin

de mettre en évidence l'effet de l'azote sur le comportement en oxydation pour une même pression partielle en oxygène. Les oxydations ont été menées à 400 °C pour le TA6V αβ, le TA6V β et le Ti17 et à 650 °C pour le Ti6242S. Pour ce dernier, les essais ont été prolongés jusqu'à 1000 heures dans un banc d'oxydation horizontal, toujours sous atmosphère contrôlée.

I.1. Oxydation à 400 °C des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17

La Figure IV-1 représente les courbes de variations de masse obtenues après oxydation des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 à 400 °C pendant 100 heures sous air synthétique et sous 20%O_2-80%Ar. Les prises de masse sont très faibles, inférieures à 30 µg/cm². L'allure des courbes est similaire pour les deux atmosphères d'oxydation. Aucune différence n'est observée dans le cas de l'alliage TA6V β. Cependant, pour les alliages TA6V αβ et Ti17, les gains de masse obtenus sous 20%O_2-80%Ar sont environ 1,5 fois supérieurs à ceux sous air synthétique. Il est également constaté que l'alliage Ti17 à 400 °C s'oxyde entre 1,5 et 2 fois plus rapidement que les alliages TA6V αβ et TA6V β. Pour le TA6V, aucun effet de la microstructure n'est observé sous 20%O_2-80%Ar. Une petite augmentation de la cinétique d'oxydation du TA6V β par rapport au TA6V αβ, pendant le régime transitoire uniquement (20 premières heures), est constatée sous air synthétique.

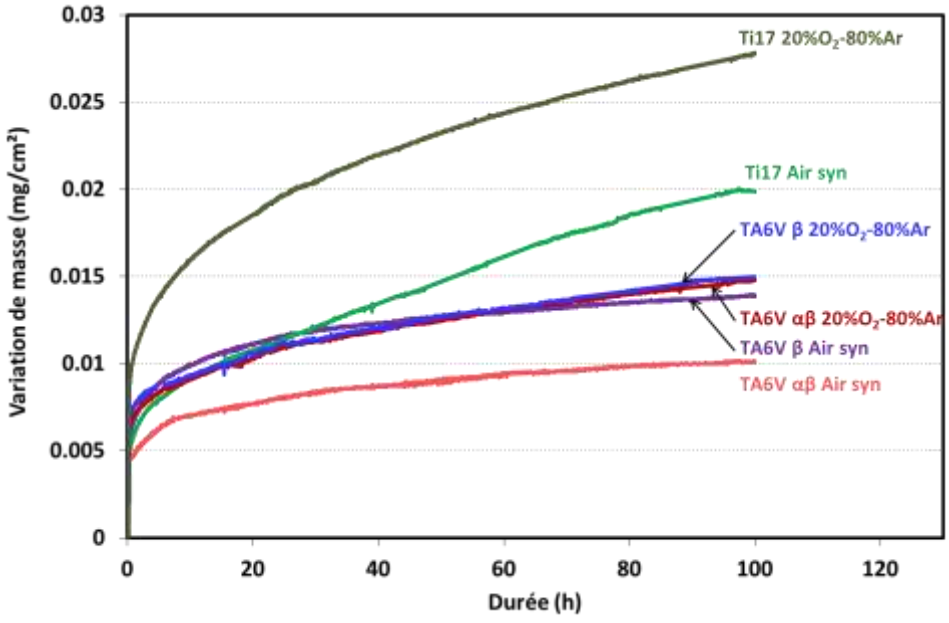


Figure IV-1 : Variations de masse des échantillons de TA6V et de Ti17 oxydés à 400 °C sous flux d'air synthétique et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar

Les constantes paraboliques sont calculées sur des portions de courbes $t = f(\frac{\Delta m}{S})$ (Figure IV-2) grâce à la loi parabolique complète donnée par l'Equation IV-1. Elle permet d'extraire la constante parabolique k_p « pure », c'est-à-dire due uniquement à la diffusion, d'une cinétique d'oxydation, indépendamment de l'occurrence d'un régime transitoire ou d'un contrôle partiel de la cinétique par des réactions interfaciales [150]. Les coefficients *A*, *B* et k_p sont obtenus en ajustant cette loi aux courbes de gains de masse. Les termes *t*, $\frac{\Delta m}{S}$ et k_p représentent respectivement le temps (en s), le gain de masse (en mg/cm²) et la constante parabolique (en mg²/cm⁴/s). Les valeurs pour chaque atmosphère ont été obtenues pour un essai d'oxydation et sont données pour les alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 dans le Tableau IV-1.

$$t = A + B\frac{\Delta m}{S} + \frac{1}{k_p}\frac{\Delta m^2}{S} \qquad \text{Equation IV-1}$$

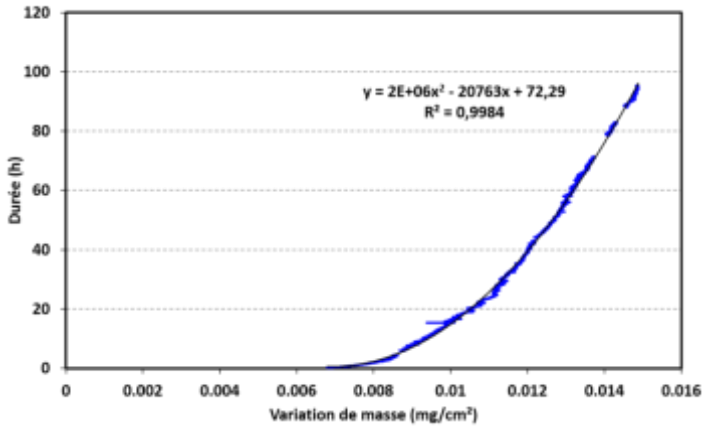


Figure IV-2 : Application de la loi parabolique complète au cas du Ti17 oxydé 100 heures à 400 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar

Tableau IV-1 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour les TA6V et le Ti17 à 400 °C

Alliage	k_p (x10^{-10} mg².cm^{-4}.s^{-1})			
	Air synthétique		20%O_2-80%Ar	
	1er régime	2nd régime	1er régime	2nd régime
TA6V αβ	4,5(1)	0,4(2)	2,1(1)	1,7(3)
TA6V β	4,8(1)	0,4(4)	1,9(5)	
Ti17	4,2(1)	14(6)	15,7(1)	5,5(7)

(1) 30 min à 7h30 (2) 8h à 100h, (3) 21h à 100h, (4) 18h à 100h, (5) 15 min à 100h, (6) 18h30min à 100h, (7) 19h19min à 100h

A l'exception de l'alliage Ti17 oxydé sous air synthétique, les constantes paraboliques k_p sont plus élevées pour les transitoires que pour les régimes stationnaires. En effet, la courbe de prise de masse du Ti17 oxydé sous air synthétique n'est pas une simple parabole, une accélération de la cinétique est observée au-delà de quelques heures d'oxydation sous cet environnement. De plus, pour les alliages TA6V αβ et TA6V β les valeurs des k_p finaux sont 4 à 5 fois plus élevés pour 20%O_2-80%Ar que pour l'air synthétique, comme observé à partir des gains de masse. En revanche, il n'y a pas de différence marquée de constantes paraboliques entre les alliages TA6V αβ et TA6V β. Il faut toutefois noter que les constantes d'oxydation sont de l'ordre de 10^{-10} $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$, ce qui est à la limite de ce qu'il est possible de mesurer avec les thermobalances Setaram TAG24s.

L'observation des échantillons de TA6V αβ, TA6V β et Ti17 après oxydation à 400 °C pendant 100 heures révèle des couches d'oxyde homogènes de « couleur d'interférence » dorée. Cela témoigne de couches d'oxydes d'une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines ou centaines de nanomètres [206]. Les analyses en DRX en incidence faible avec un angle de 2° n'ont pas permis de détecter d'oxyde, preuve d'une couche d'oxyde très fine, mais seulement des phases α et β du titane. Une analyse de la composition chimique des couches d'oxyde en spectroscopie Raman et de fluorescence indique la présence de dioxyde de titane TiO_2 de type rutile. En revanche, aucun dioxyde de titane TiO_2 de type anatase et aucune alumine n'ont été détectés pour les trois alliages dans ces conditions d'oxydation. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-3 et la Figure IV-4 Figure III-5 : Analyses par spectroscopie Raman du TA6V αβ et du Ti17 oxydés 5000 heures à 400 et 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

pour l'alliage TA6V αβ. Pour le TA6V β et le Ti17, ils sont similaires.

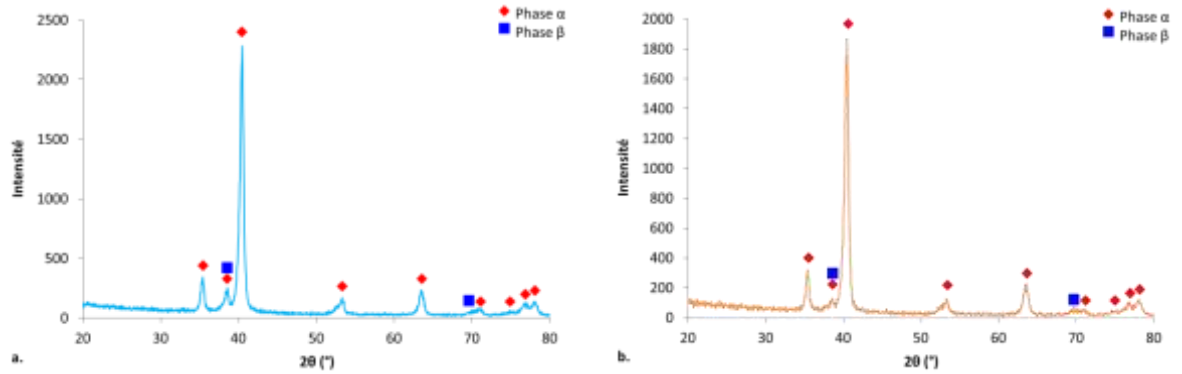


Figure IV-3 : Analyses en DRX du TA6V αβ oxydé 100 heures à 650 °C a. sous flux d'air synthétique et b. sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar

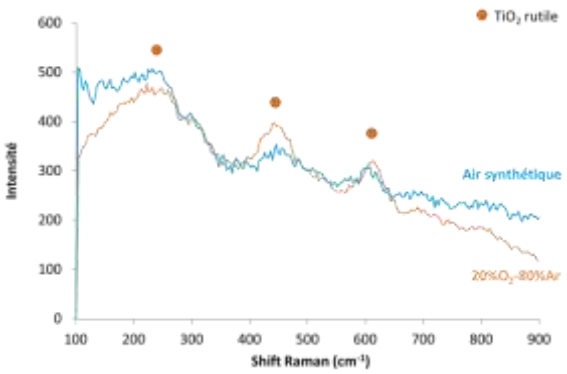


Figure IV-4 : Analyses par spectroscopie Raman du TA6V αβ oxydé 100 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique (courbe bleue) et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar (courbe orange)

L'observation des couches d'oxyde au MEB confirme la faible oxydation de surface de ces alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 (Figure IV-5). En effet, la présence d'oxyde est difficile à confirmer sachant que les stries observées proviennent du polissage grossier (P240). Il est quand même possible de noter une différence de morphologie des couches d'oxyde en surface entre les deux atmosphères. Sous air synthétique, la présence de grains équiaxes est observée alors qu'une surface « lisse » est constatée sous 20%O_2-80%Ar. La présence d'azote semble avoir une influence sur les couches d'oxyde mais des analyses plus approfondies seraient nécessaires pour vérifier cette hypothèse. Aucune observation en coupe de ces échantillons n'a été réalisée en raison des faibles gains de masse mesurés. En effet, ceux-ci sont très inférieurs à ceux obtenus après 1000 heures à 400 °C sous air synthétique + 5 % de vapeur d'eau pour ces trois alliages (Chapitre III) et pour lesquels des observations au MEB-FEG après découpe au FIB ont révélé des épaisseurs de couches d'oxyde inférieures à 100 nm, donc difficiles à observer.

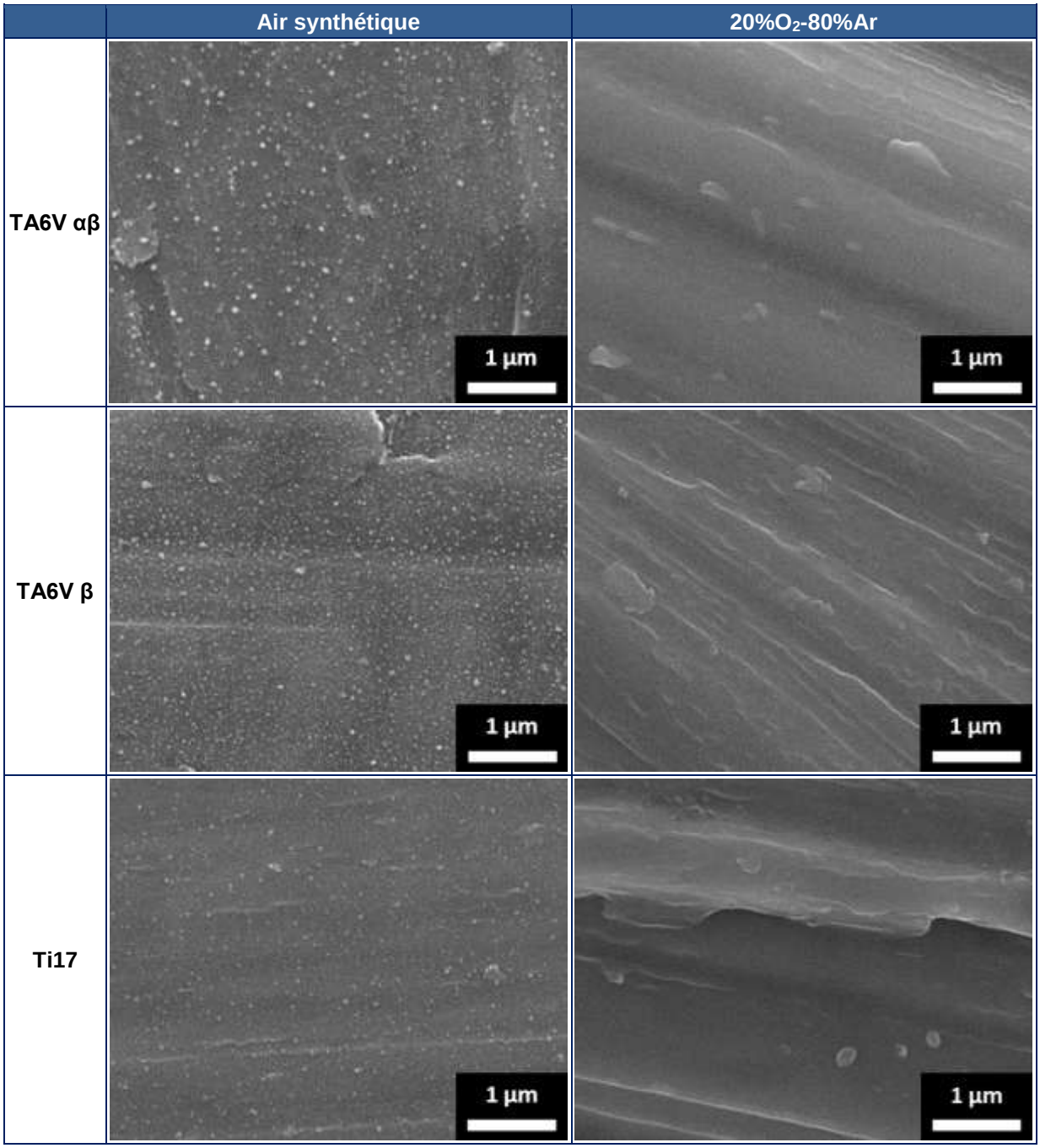


Figure IV-5 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 °C pendant 100 heures sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar

La dissolution et la diffusion de l'oxygène n'a pas non plus été caractérisée en raison des faibles gains de masse. En effet, aucune augmentation de dureté n'a été observée à quelques micromètres de l'interface oxyde-alliage après 5000 heures à 450 °C sous flux d'air synthétique + 5 % de vapeur d'eau (Cf. Chapitre III). Par conséquent, il n'a pas été jugé prioritaire d'essayer de quantifier les profondeurs de diffusion de l'oxygène pour ces alliages (par XPS, SIMS, MET-EDS ou nanodureté), afin de se concentrer sur les échantillons les plus affectés.

A 400 °C, il a donc été montré que l'azote diminue les cinétiques d'oxydation pour les alliages TA6V et Ti17. Une différence de morphologie des surfaces de couche d'oxyde est également observée entre les deux atmosphères, ce qui indique un effet de l'azote sur la formation et la croissance des couches d'oxyde. Cependant, compte tenu des très faibles gains de masse, aucune caractérisation fine des couches d'oxyde et de la zone de dissolution de l'oxygène n'a été réalisée.

I.2. Oxydation à 650 °C de l'alliage Ti6242S

I.2.a. Cinétiques d'oxydation

La Figure IV-6 représente les gains de masse lors de l'oxydation à 650 °C de l'alliage Ti6242S sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar. Initialement, trois échantillons ont été oxydés dans chaque atmosphère en thermobalance jusqu'à 100 heures puis deux d'entre eux ont été oxydés jusqu'à 250 heures dans un banc d'oxydation sous flux et dans les mêmes environnements que ceux imposés en thermobalance. L'oxydation a ensuite été prolongée jusqu'à 500 heures puis 1000 heures sur un seul échantillon. Il faut noter que les pesées réalisées à 250 heures sous air synthétique sur les deux échantillons sont sûrement erronées en raison de difficultés rencontrées à ce moment-là avec la balance de précision utilisée. A l'exception de ces données, les gains de masse mesurés après oxydation dans le banc sont parfaitement dans le prolongement des courbes obtenues en thermobalance.

L'allure générale des courbes de variations de masse suit un régime parabolique pour les deux atmosphères. Cependant, les gains de masse sous 20%O_2-80%Ar sont environ 2,5 fois supérieurs à ceux obtenus sous air synthétique malgré un écaillage de l'oxyde observé à partir de 500 heures pour l'atmosphère sans azote. Le gain de masse total réel après 1000 heures sous 20%O_2-80%Ar a donc été évalué (point cerclé de violet sur la Figure IV-6) connaissant l'épaisseur de la couche d'oxyde dans les zones non écaillées (calcul en Annexe 5).

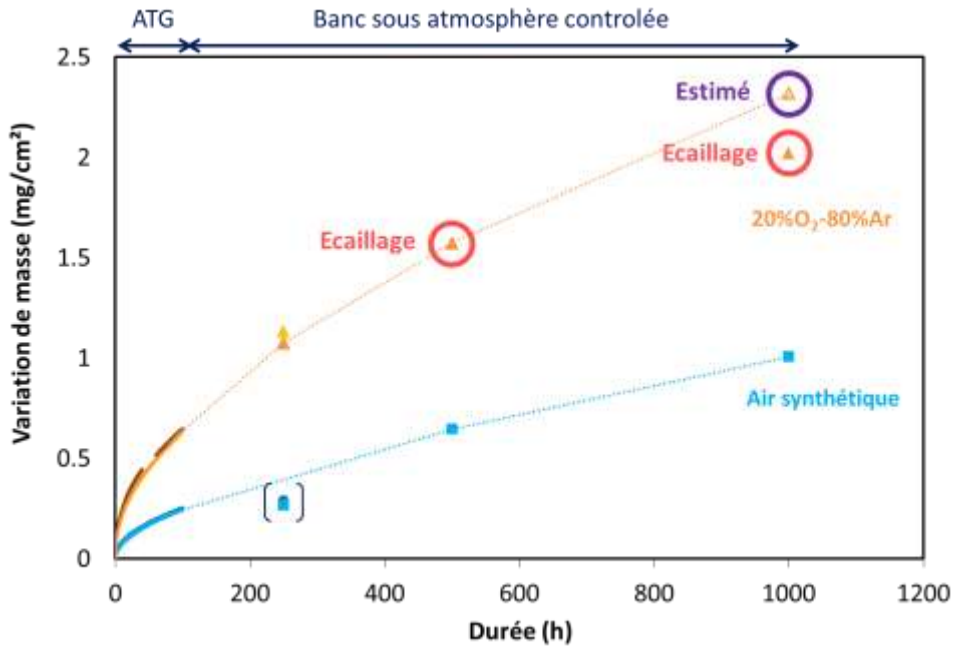


Figure IV-6 : Variations de masse des échantillons de Ti6242S oxydés à 650 °C sous flux d'air synthétique et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar (Estimé=estimation du gain de masse sans écaillage, Cf. Annexe 5) (l'effet de la poussée d'Archimède pendant le chauffage a été corrigé sur les courbes d'ATG)

Les constantes paraboliques associées aux cinétiques d'oxydation pour le Ti6242S sont calculées en utilisant la loi parabolique complète décrite précédemment pour les alliages TA6V et Ti17 dans le paragraphe I.1 de ce chapitre. Pour les trois essais en thermobalance réalisés par environnement, les cinétiques ont été calculées sur l'ensemble des données, c'est-à-dire de 0 à 100 heures d'oxydation. Un seul échantillon a été oxydé pour les deux atmosphères jusqu'à 1000 heures. Une seule valeur de constante parabolique k_p a donc été déterminée par environnement entre 0 et 1000 heures. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour le Ti6242S à 650 °C sous air synthétique et sous le mélange 20%O_2-80%Ar

Durée (h)	k_p (x10^{-7} mg²/cm⁴/s)	
	Air synthétique	20%O_2-80%Ar
100	1,9 ± 0,3	10,2 ± 0,4
1000 (avec écaillage)	Pas d'écaillage	9,9
1000 (sans écaillage)	4,2*	17,5**

*Sans la valeur à 250 heures car les valeurs de gains de masse ne sont pas fiables. ** Evaluée avec l'épaisseur de la couche d'oxyde

Les courbes de gains de masse suivent parfaitement un régime parabolique jusqu'à 100 heures et au-delà, qui se prolonge jusqu'à 1000 heures avec une augmentation lente de la constante parabolique k_p (environ 2 fois en multipliant le temps par 10). Concernant l'effet de l'azote, il est possible de remarquer que pour 100 heures et 1000 heures, les constantes paraboliques obtenues sous 20%O_2-80%Ar sont 4 à 5 fois supérieures à celles déterminées sous air synthétique. C'est un écart conséquent puisqu'il signifierait le même abattement des durées de vie de pièces en alliages de titane dans ces conditions, si leur durée de vie est due à la perte d'une section porteuse.

Il est maintenant important de caractériser les couches d'oxyde formées et les zones affectées par une dissolution d'oxygène pour savoir si l'effet de l'azote a un effet similaire sur l'épaisseur de l'oxyde et sur la quantité d'oxygène dissous.

I.2.b. Formation et croissance des couches d'oxydes

Une première observation des couches d'oxydes formées après oxydation à 650 °C de l'alliage Ti6242S révèle des différences de couleurs en fonction de la durée d'oxydation et de l'atmosphère. En effet, les échantillons oxydés sous air synthétique ont des couleurs d'interférence bleue-verte pour les courtes durées puis ils deviennent gris pour les longues durées alors que ceux oxydés sous 20%O_2-80%Ar sont gris dès 100 heures. Cette différence témoigne d'épaisseurs d'oxyde plus faibles dans l'air synthétique que dans l'environnement sans azote.

L'analyse de la composition des couches d'oxydes en DRX (Figure IV-7) révèle la présence de dioxyde de titane TiO_2 sous forme rutile et anatase, également détectées en spectroscopie Raman (Figure IV-8-a.). Une faible quantité d'alumine α-Al_2O_3 (< 5 %vol.) est présente dans les couches d'oxyde puisqu'elle a été détectée en fluorescence mais pas en DRX (Figure IV-8-b.). Il semble que la présence d'azote dans l'atmosphère n'influence pas de manière significative la composition des couches d'oxydes. En revanche, les observations au MEB montrent que l'azote a un effet significatif sur la morphologie de surface des couches d'oxyde (Figure IV-9). L'oxyde formé sous air synthétique présente de fines aiguilles pour les courtes durées qui tendent à s'épaissir et à s'arrondir avec le temps. En ce qui concerne la couche d'oxyde sous 20%O_2-80%Ar, elle est constituée de grains équiaxes après 100 heures, et d'une majorité d'aiguilles en surface après 1000 heures d'oxydation.

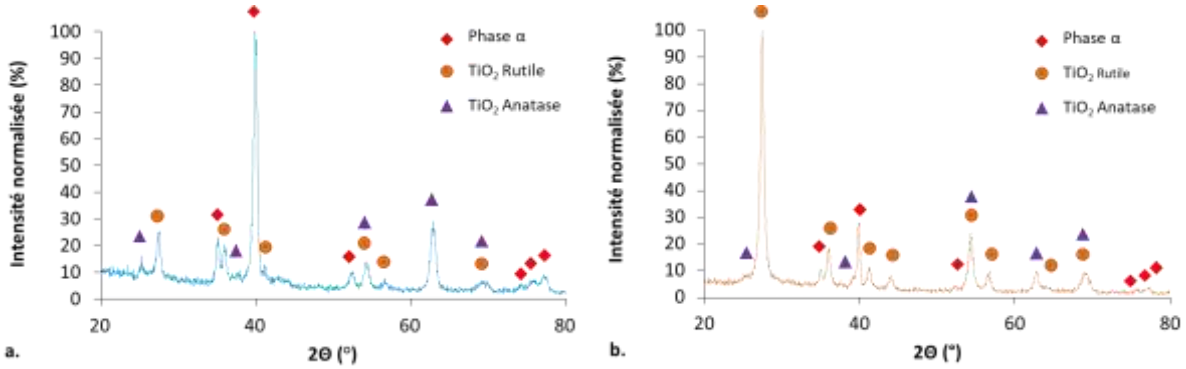


Figure IV-7 : Analyses en DRX du Ti6242S oxydé 100 heures à 650 °C a. sous flux d'air synthétique et b. sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar

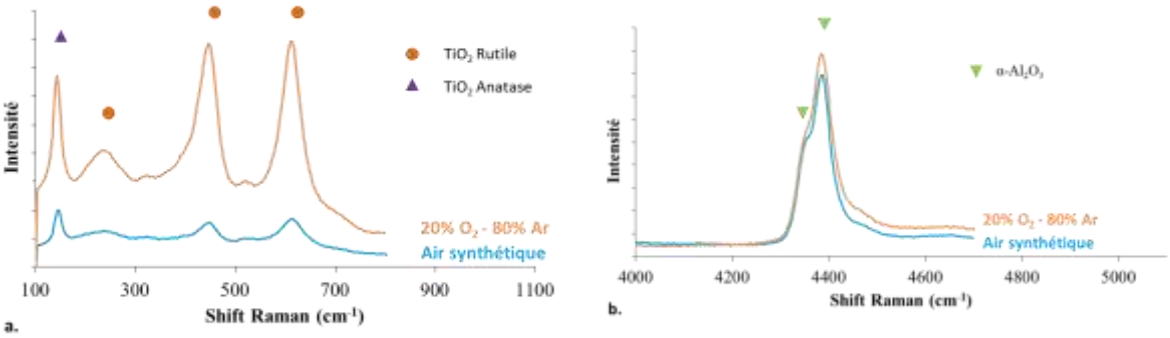


Figure IV-8 : Analyses du Ti6242S oxydé 100 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique (courbe bleue) et sous flux du mélange 20%O_2-80%Ar (courbe orange) en spectroscopies a. Raman et b. de fluorescence

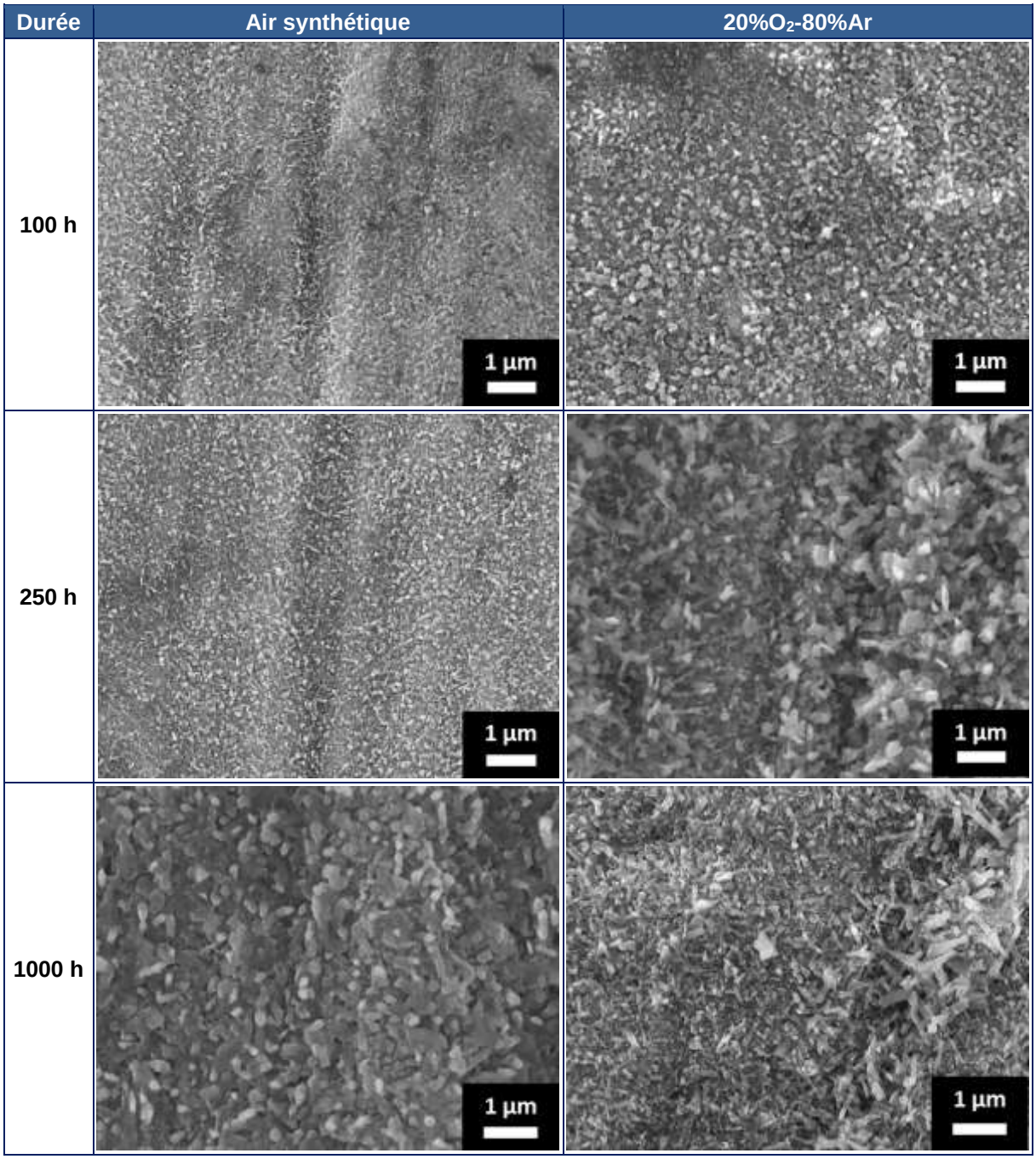


Figure IV-9 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 100, 250 et 1000 heures sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar

Les observations en coupe au MEB et au MEB-FEG montrent des différences significatives de morphologies et de structures entre les couches d'oxyde en fonction de l'atmosphère d'oxydation (Figure IV-10). En effet, les couches formées sous air synthétique sont 5 à 10 fois plus fines que celles formées sous 20%O_2-80%Ar, comme illustré sur la Figure IV-11 où sont reportées en fonction du temps les épaisseurs de couches d'oxyde formées dans les deux environnements. De plus, les couches d'oxydes formées sous air synthétique sont composées d'une fine couche d'aiguilles en surface et d'une

couche plus épaisse et dense en contact avec l'alliage (Figure IV-10). L'alliage Ti6242S oxydé sous 20%O_2-80%Ar présente également une couche externe de grains équiaxes ou d'aiguilles comme décrit précédemment. En revanche, la couche interne, plus épaisse, est stratifiée (Figure IV-10). Cette stratification est caractéristique des couches d'oxyde de titane formées sur le titane pur sous oxygène pur [129]. Dans le cas du titane pur, ce phénomène est expliqué par la présence d'importantes contraintes de compression en raison du fort Ratio de Pilling et Bedworth (PBR) [129]. Ce ratio correspond au rapport entre le volume de l'oxyde formé et celui du métal consommé et est égal à 1,7 pour le système Ti/TiO_2. Cette stratification entraine une augmentation des cinétiques d'oxydation due à la transition d'un régime parabolique vers un régime apparemment linéaire mais composé en réalité d'une multitude de paraboles , chacune étant relative à une strate, ce qui est visible avec un calcul de constante parabolique locale [150]. Cependant, dans notre cas, les cinétiques d'oxydation du Ti6242S restent paraboliques sous 20%O_2-80%Ar (Figure IV-6). Cela pourrait signifier que la couche d'oxyde agit toujours comme une barrière de diffusion empêchant l'accès direct du dioxygène de l'air à la surface de l'alliage. Une autre hypothèse pourrait être que la croissance de la couche d'oxyde soit linéaire en raison de la stratification qui apparait lorsqu'une épaisseur d'oxyde critique est atteinte et que la somme de la croissance linéaire de la couche d'oxyde et de la croissance parabolique de la couche de métal affectée par l'oxygène, donne une loi parabolique complète. D'après les épaisseurs de couches d'oxyde mesurées, il apparait que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde formée sous le mélange 20%O_2-80%Ar tend vers un régime linéaire (Cf Chapitre V). Pour les données sous air synthétique, il est plus difficile de connaitre le régime car seuls les points à 100 et 1000 heures sont valables. Cependant, il semble que la cinétique tende également vers un régime linéaire (Cf Chapitre V).

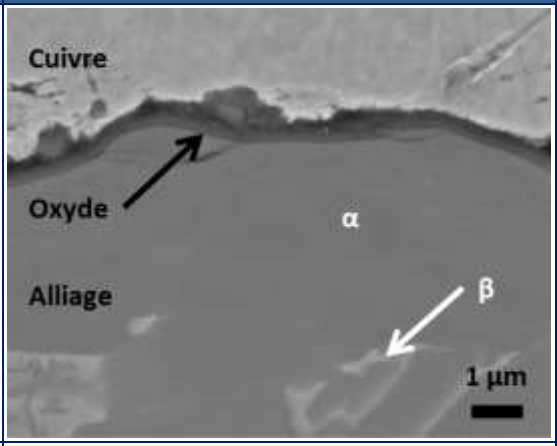
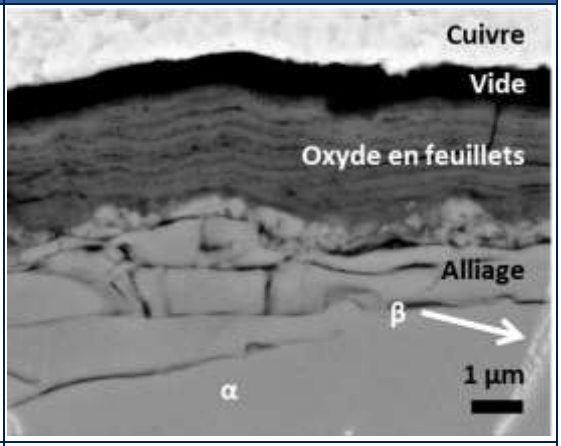
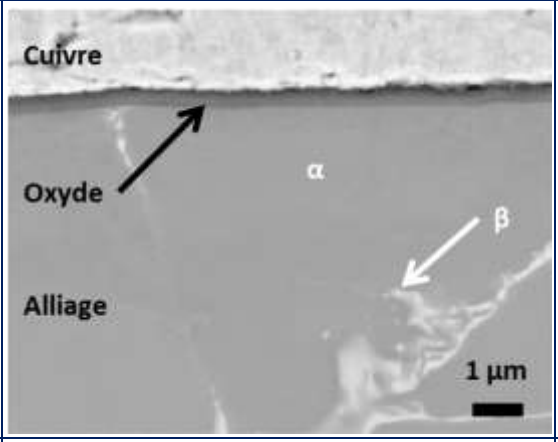
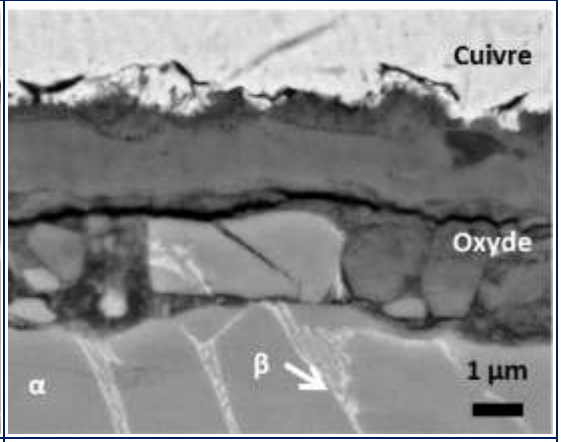
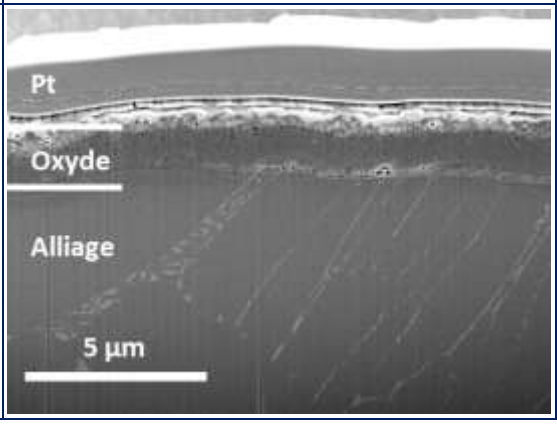
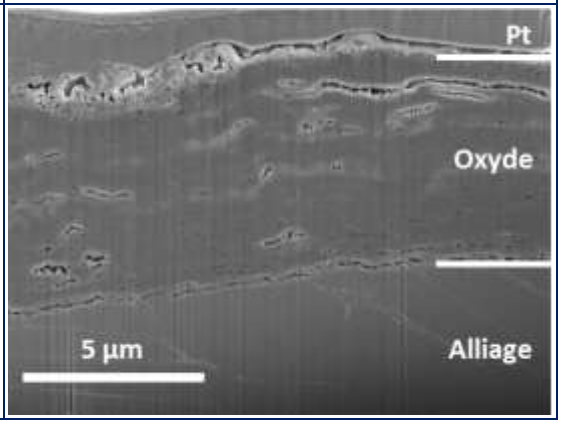
Durée	Air synthétique	20%O_2-80%Ar
100 h		
250 h		
1000 h		

Figure IV-10 : Observations en coupe aux MEB et MEB-FEG (mode BSE) des couches d'oxyde formées sur le Ti6242S après oxydation à 650 °C pendant 100, 250 et 1000 heures sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar

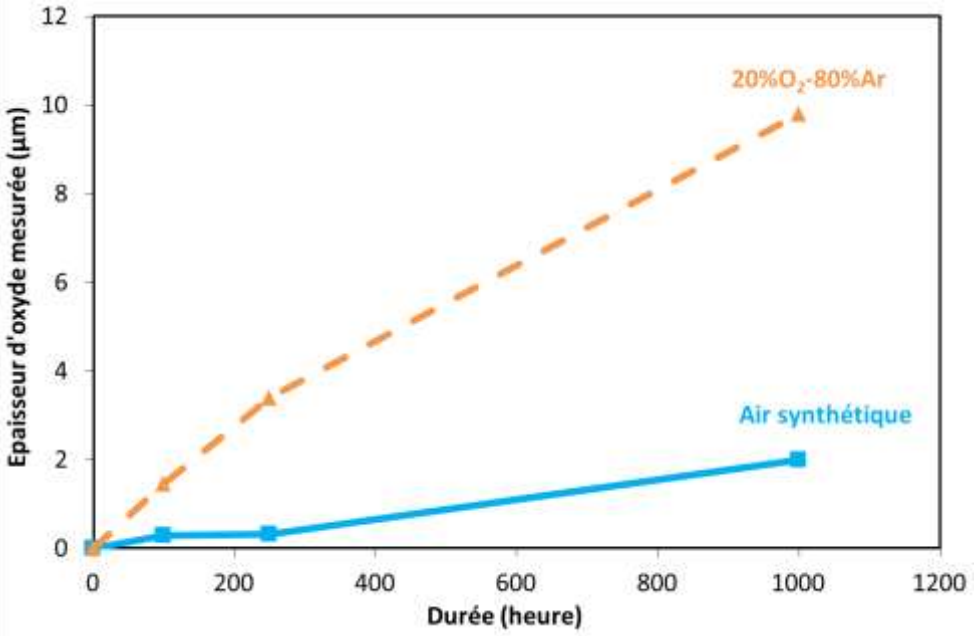


Figure IV-11 : Evolution de l'épaisseur des couches d'oxyde mesurées au MEB et MEB-FEG en fonction du temps et de l'atmosphère pour le Ti6242S oxydé à 650 °C

I.2.c. Dissolution et diffusion de l'oxygène au sein du matériau

D'après la théorie de Wagner, la teneur en oxygène à l'interface oxyde-métal doit être à l'équilibre chimique local, donc le métal au contact de l'oxyde doit être saturé en oxygène. Or, le titane et ses alliages sont capables de dissoudre une importante quantité d'oxygène : jusqu'à 33 % at. à 650 °C dans le cas de la phase α du titane pur [2]. Du fait de cette très grande solubilité, certains auteurs pensent qu'il faut une durée assez longue pour que l'interface atteigne l'équilibre [59]. Il est donc essentiel pour la modélisation cinétique de l'oxydation du titane mais aussi pour la compréhension de l'effet de l'azote, de connaitre la concentration en oxygène dans l'alliage à l'interface oxyde-alliage. C'est d'autant plus important que c'est la quantité d'oxygène et/ou d'azote dissous qui provoque la perte de ductilité du matériau. Ainsi, deux profils en microsonde électronique (méthode et corrections décrites dans le Chapitre II) ont été réalisés par échantillon afin de déterminer cette valeur en fonction de l'atmosphère et de la durée d'oxydation à 650 °C (Figure IV-12). Il faut cependant noter que compte tenu de la taille du pointé d'analyses de 2-3 µm, et considérant l'importance du gradient de concentration en oxygène, il est difficile de connaitre la valeur réelle à l'interface avec précision. Ces analyses ont néanmoins permis de mesurer un enrichissement en oxygène proche de l'interface alliage-oxyde et mis en évidence que la profondeur affectée augmente avec le temps quel que soit l'atmosphère. Cette profondeur est déterminée en considérant que l'alliage est enrichi en oxygène jusqu'à mesurer la teneur à cœur soit 3550 ppm at.

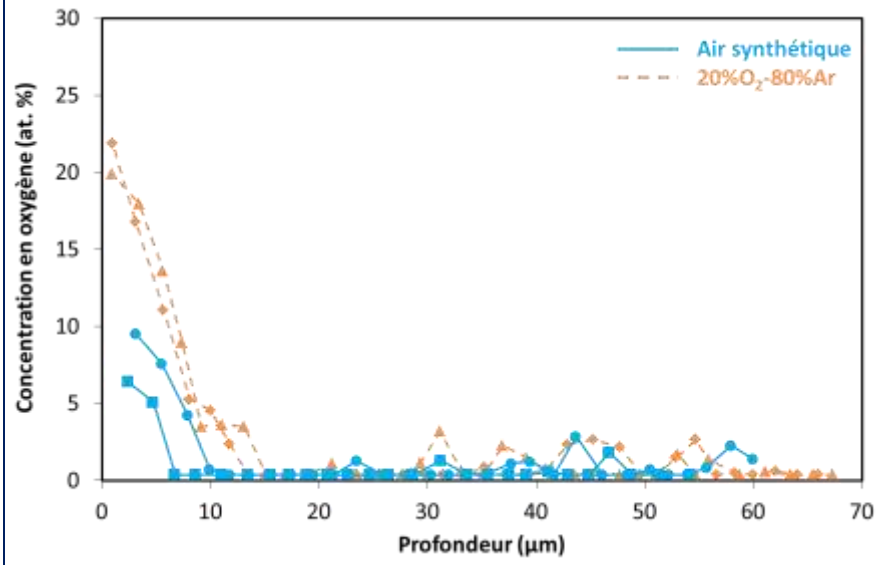
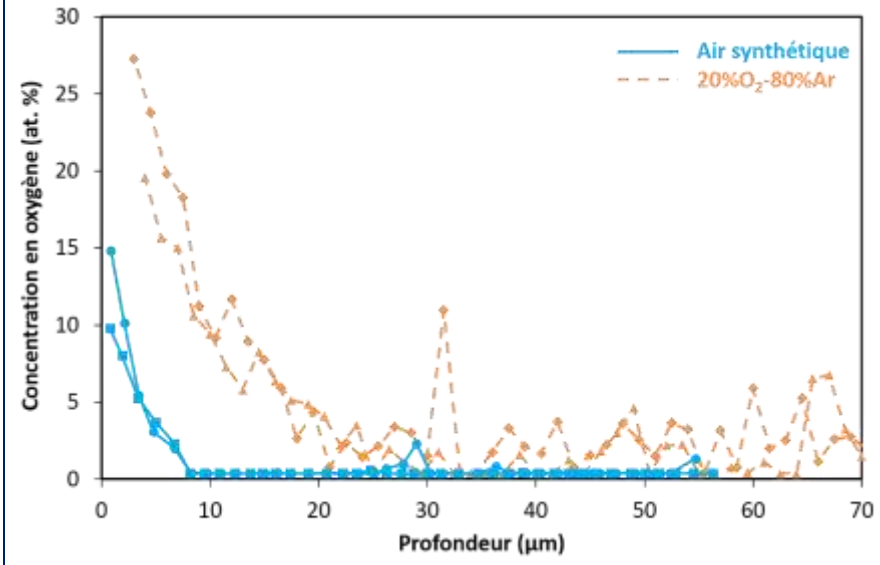
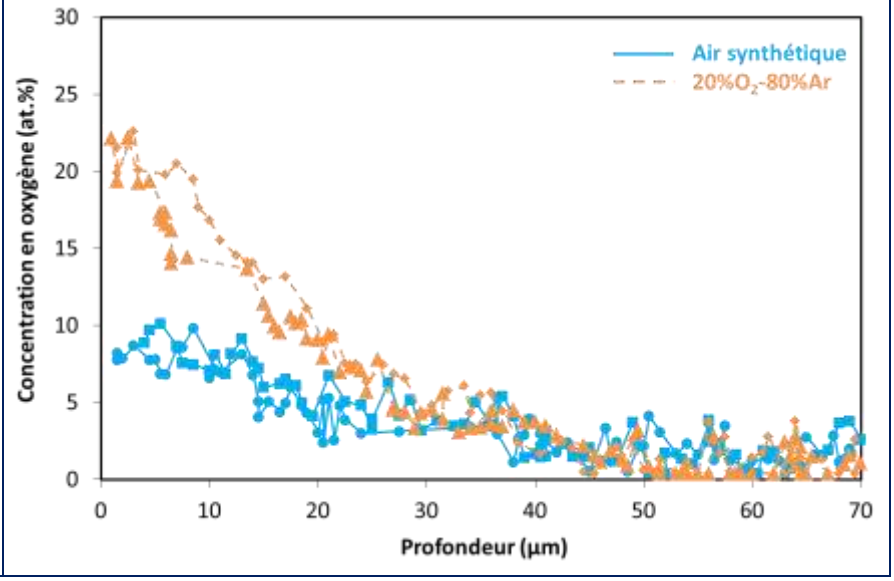
Durée	
100 h	
250 h	
1000 h	

Figure IV-12 : Profils de concentration en oxygène obtenus par microsonde après oxydation du Ti6242S à 650 °C sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar

La Figure IV-13 représente l'évolution de la profondeur enrichie en oxygène en fonction du temps et de l'atmosphère. Pour chaque durée, deux profondeurs ont été déterminées (symboles) et une profondeur moyenne a été calculée à partir de ces dernières (ligne). Il est observé que l'azote diminue la profondeur affectée pour 100 et 250 heures mais pas pour 1000 heures (Figure IV-13). Ce changement de comportement en cours d'oxydation est surprenant et nécessiterait des caractérisations supplémentaires. La concentration en oxygène à l'interface est systématiquement et nettement plus faible sous air synthétique que sous 20%O_2-80%Ar, et toujours après 1000 heures. De plus, aucune évolution significative de cette teneur en oxygène avec le temps n'est mesurée. Celle valeur pourrait donc correspondre à la teneur en oxygène à l'équilibre. Les proportions de phases α et β mesurées précédemment par analyses d'images correspondent respectivement à 86 % et 14 % (Chapitre II). Si l'approximation est faite que la solubilité de l'oxygène dans la phase α à 650 °C est de 33 %at., comme pour le titane pur, et que celle dans la phase β est égale à 8 %at., c'est-à-dire égale à sa valeur à plus haute température là où la phase β est stable pour le titane pur, la teneur globale d'oxygène à l'équilibre peut être calculée par une simple loi de mélange (Equation IV-2). La solubilité à l'équilibre obtenue est d'environ 29 %at. soit 12 %mass. Il faut noter que si la solubilité de l'oxygène dans la phase β est prise nulle, elle est d'environ 28,4 %at. Ainsi, peu importe la valeur prise pour β, la valeur de la solubilité à l'équilibre est d'environ 29 %at. Cette valeur est proche de la concentration en oxygène mesurée à l'interface alliage-oxyde dans le cas des oxydations sous 20%O_2-80%Ar, qui se situe vers entre 20 et 22 %at. d'après nos mesures. Elle est par contre très supérieure à celle sous air synthétique. L'azote semble donc diminuer de façon importante la solubilité de l'oxygène dans le métal sous la couche d'oxyde.

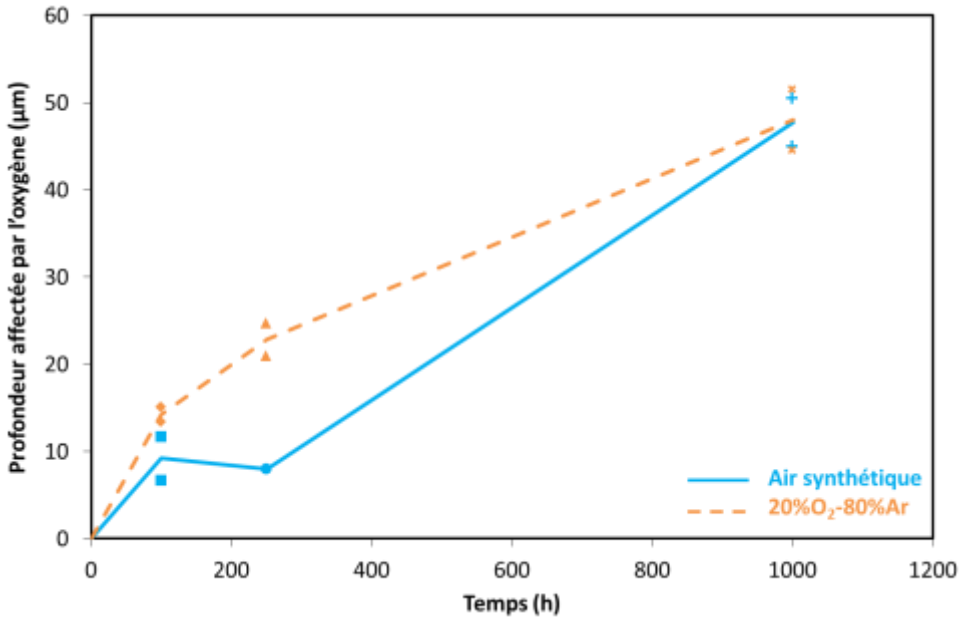


Figure IV-13 : Evolution de la profondeur de la zone enrichie en oxygène d'après les profils en microsonde en fonction du temps et de l'atmosphère d'oxydation de l'alliage Ti6242S à 650 °C

$$N_{O,éq}(650°C) = \%vol\ \alpha \times N_O^{\alpha}\ (650°C) + \%vol\ \beta \times N_O^{\beta}\ (haute\ T)$$ **Equation IV-2**

À partir de ces analyses en microsonde, il est possible de déterminer le gain de masse associé à la dissolution de l'oxygène au sein du matériau en évaluant l'aire sous les profils (méthode exposée en Annexe 1). Connaissant le gain de masse total (Figure IV-6), il est alors possible de déterminer le gain de masse associé à la formation et à la croissance de la couche d'oxyde par différence. La Figure IV-14 représente les gains de masse globaux et ceux associés à la croissance de l'oxyde et à la dissolution de l'oxygène en fonction de l'atmosphère d'oxydation ainsi obtenus. Les gains de masse associés à la formation de l'oxyde externe, calculés d'après les épaisseurs des couches d'oxyde (Annexe 5), ont également été représentés. Il apparait que tous les gains de masse obtenus sous air synthétique sont au moins divisés par deux par rapport à ceux sous 20%O_2-80%Ar quelle que soit la durée d'oxydation. De plus, la proportion d'oxygène dissous au sein de l'alliage augmente d'un tiers voire d'un demi à 100 heures et jusqu'à deux tiers du gain de masse total à 1000 heures mais ne semble pas dépendre de la présence d'azote dans l'atmosphère. Il faut également remarquer qu'une importante différence existe entre les deux gains de masse associés à l'oxyde sous air synthétique. Ce point sera discuté dans le paragraphe suivant en lien avec les épaisseurs de couches d'oxyde. L'azote semble donc à la fois diminuer la cinétique de croissance de la couche d'oxyde, comme cela avait été vu en microscopie, et diminuer la dissolution de l'oxygène.

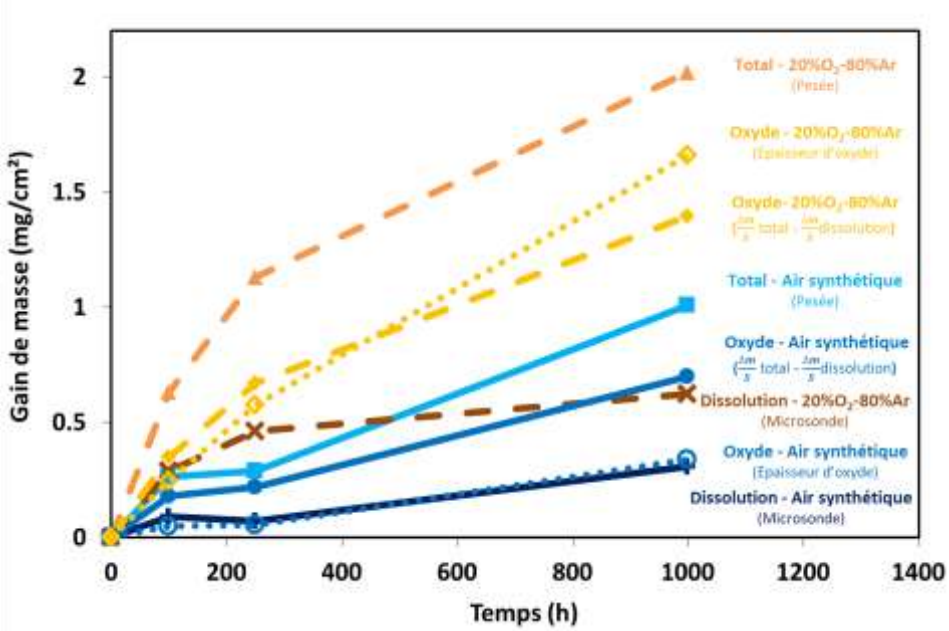


Figure IV-14 : Gains de masse globaux et associés à l'oxyde et à la dissolution de l'oxygène déduits des données microsonde, du gain de masse totale (symboles pleins) et d'après les épaisseurs d'oxyde mesurées au MEB (symboles vides) à 650 °C pour l'alliage Ti6242S

A partir des données issues des analyses en microsonde, les épaisseurs des couches d'oxyde peuvent être évaluées grâce aux gains de masse associés (Annexe 5). La Figure IV-15 compare les épaisseurs de couches d'oxyde calculées précédemment avec celles mesurées au MEB dans le paragraphe I.2.b de ce chapitre. Des différences sont observées qui peuvent être dues aux incertitudes des gains de masse évalués à partir des épaisseurs de couches d'oxyde. En effet, lorsque les épaisseurs de couches d'oxyde sont calculées, les couches sont supposées denses alors qu'expérimentalement elles sont poreuses et présentent des aiguilles en surface. Cette hypothèse pourrait expliquer les différences constatées pour l'atmosphère 20%O_2-80%Ar mais pas pour l'air synthétique. Des incertitudes peuvent également découler de l'évaluation du gain de masse associé à la dissolution de l'oxygène. Il pourrait être sous-évalué à cause de la résolution de la microsonde électronique qui ne peut mesurer des teneurs en oxygène inférieures à 0,5 %at. environ. Ceci entrainerait ainsi une surestimation de celui associé à l'oxyde. Une autre source d'erreur est due à la présence d'azote dissous dans l'alliage, ce qui peut conduire à une surévaluation du gain de masse total d'oxygène et donc une surestimation du gain de masse associé à l'oxyde obtenu par différence. L'azote étant moins soluble que l'oxygène dans le titane [2, 161], et celui-ci diffusant à priori moins vite que l'oxygène [146], cette dernière source d'erreur semble assez faible. Cependant, comme il sera discuté plus tard, il est difficile de mesurer l'azote pour vérifier cette hypothèse.

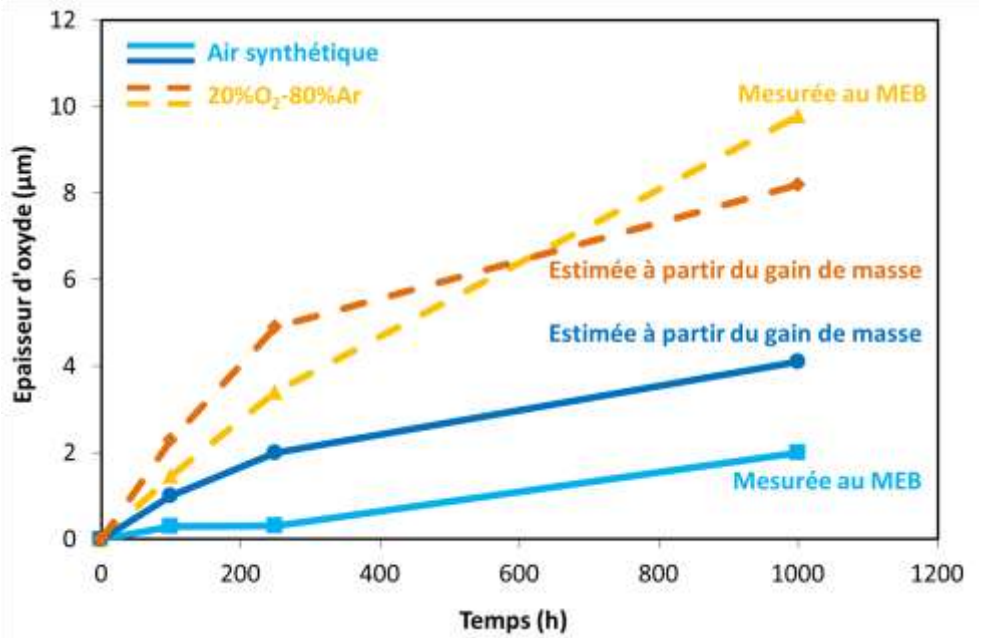


Figure IV-15 : Comparaison des épaisseurs mesurées au MEB avec celles évaluées à partir des gains de masse obtenus par différence du gain de masse total et de celui associé à la dissolution (déduit des données microsonde) en fonction de l'atmosphère d'oxydation à 650 °C, pour le Ti6242S

Afin de compléter les mesures de concentration en oxygène à l'interface alliage-oxyde entre les deux atmosphères, des profils en microdureté Vickers ont également été réalisés (Figure IV-16). Une

très faible augmentation de la dureté proche de l'interface alliage-oxyde est mesurée après 100 heures à 650 °C. Cette augmentation devient de plus en plus importante avec le temps. Elle est d'environ 450-500 HV à 20 µm de l'interface après 100 heures d'oxydation, puis monte à 500-600 HV à cette même profondeur après 250 heures. Enfin, à 20 µm de l'interface, elle s'approche des 650 HV après 1000 heures d'oxydation. Cette augmentation de la dureté avec le temps est compatible avec le fait que, d'après les profils en oxygène de la Figure IV-12, la concentration en oxygène à 20 µm de l'interface augmente progressivement entre 100 et 1000 heures. En revanche, il est très surprenant de n'observer aucune différence significative de dureté entre les atmosphères avec et sans azote malgré des teneurs en oxygène plus importantes sous 20%O_2-80%Ar. Ceci pourrait être expliqué par la dissolution d'azote au sein du matériau qui modifierait la solubilité de l'oxygène mais, étant également un élément plus durcissant que l'oxygène [75], entrainerait une augmentation de la dureté de l'alliage Ti6242S. Ainsi, même si cet alliage est moins oxydé, sa dureté semble tout autant affectée que lors d'une oxydation sous 20%O_2-80%Ar en raison de la dissolution d'azote dans le matériau.

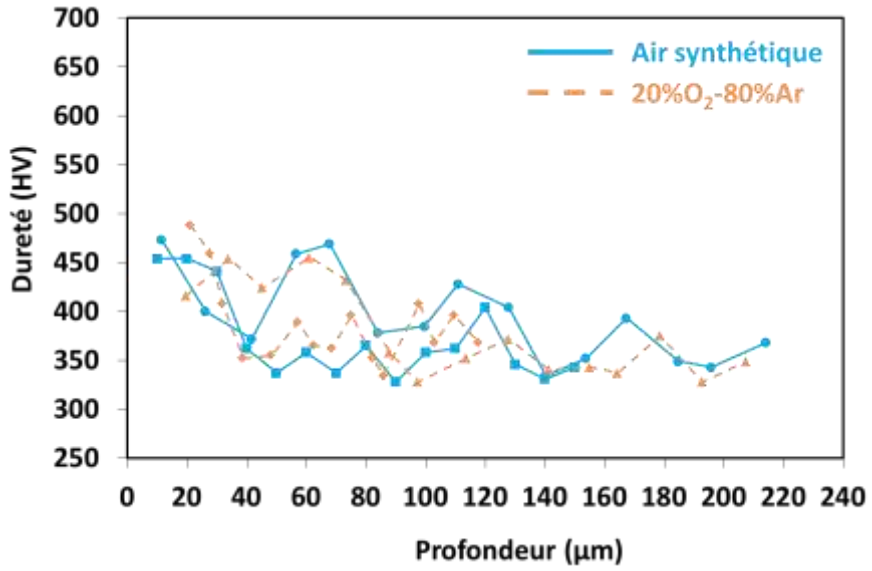
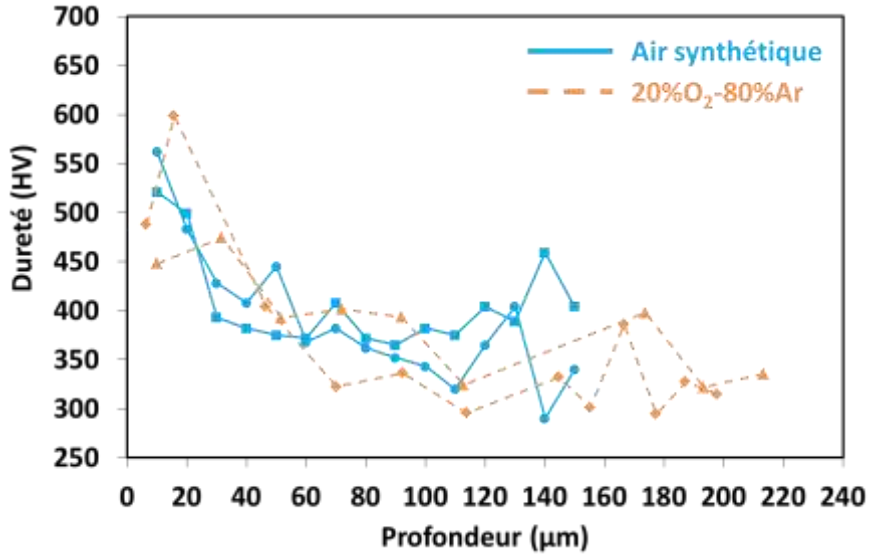
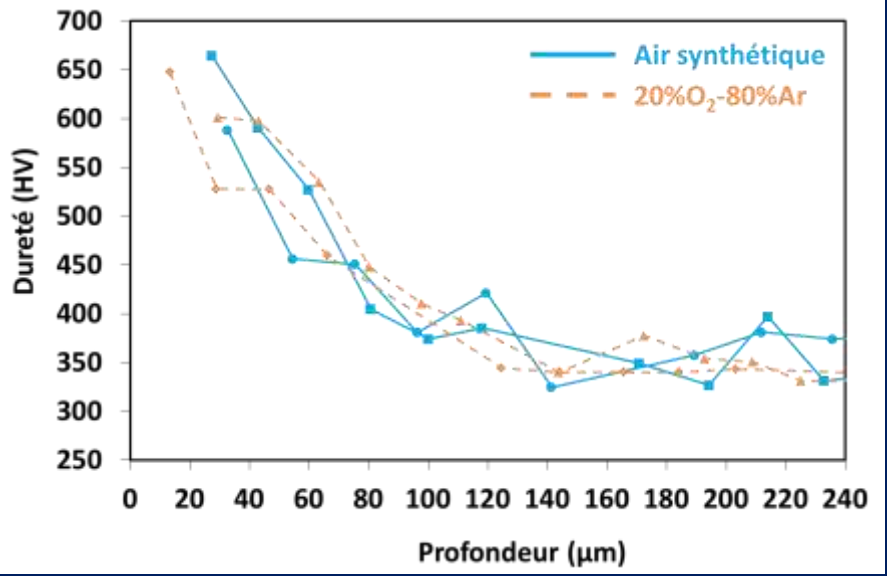
Durée	Profils de microdureté Vickers
100 h	
250 h	
1000 h	

Figure IV-16 : Profils en microdureté Vickers après oxydation du Ti6242S à 650 °C sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar

Cette première hypothèse d'une dissolution de l'azote au sein de l'alliage qui expliquerait le ralentissement des cinétiques d'oxydation a déjà été avancée par Coddet et Chaze [165] mais n'a pas été démontrée. Ces auteurs ont émis deux autres explications possibles pour le titane pur et des alliages binaires à base de titane. La seconde hypothèse concerne la couche d'oxyde et considère que l'azote pourrait réduire la concentration en lacunes d'oxygène au sein du dioxyde de titane à l'interface alliage-oxyde. En effet, en raison de sa diffusion rapide à travers l'oxyde et du fait de sa lente progression au sein de l'alliage, l'azote s'accumulerait à cette interface. Ceci pourrait expliquer la différence d'épaisseur de couche d'oxyde entre les deux atmosphères puisque la croissance du dioxyde de titane est anionique. Cependant, l'influence de l'azote sur la concentration en lacunes d'oxygène n'est pas clairement établie puisque des études récentes ont indiqué que le dopage à l'azote des couches de TiO_2 favoriserait leur formation [167]. Des analyses de concentration en azote au sein de l'oxyde permettraient de statuer sur la validité de cette hypothèse. Enfin, cette hypothèse n'explique pas la diminution de dissolution d'oxygène dans l'alliage car la quantité d'oxygène dissous dans l'alliage sous l'oxyde ne dépend pas du flux d'oxygène traversant la couche d'oxyde, si le système est à l'équilibre chimique local [152]. La troisième hypothèse concerne la couche d'oxyde et la dissolution de l'oxygène dans l'alliage. Proche de l'interface alliage-oxyde, la pression partielle en oxygène dans l'oxyde est suffisamment basse pour permettre la formation de nitrures ou d'oxynitrures stables. La Figure IV-17 montre le résultat d'un calcul thermodynamique à l'équilibre pour le système Ti-O-N, sous forme d'un diagramme de prédominance. Tout d'abord, il est constaté que la phase TiO_2 est bien la plus stable dans l'air, et qu'il faut augmenter énormément la pression partielle de N_2 ou diminuer très fortement celle de O_2 pour que les nitrures ou oxynitrures soient plus stables que l'oxyde. Deuxièmement, il existe un chemin de diffusion pour lequel les nitrures ne se forment pas entre l'oxyde et le métal (chemin du bas sur la figure). De plus, il existe un chemin de diffusion où il y a formation d'un oxynitrure à l'interface métal/oxyde. Enfin, un chemin de diffusion est compatible avec la succession de couches TiO_2/ TiO_xN_y /Ti_2N/Ti(O,N).Ce calcul thermodynamique montre donc, que suivant les coefficient de diffusion relatifs des espèces, il est possible de former, ou pas, des oxynitrures et/ou nitrures à l'interface oxyde-alliage. Il est connu qu'une couche de nitrures constitue une barrière de diffusion pour l'oxygène [168], de plus elle modifie l'équilibre chimique local et pourrait diminuer la solubilité de l'oxygène à l'interface nitrure/alliage de titane.

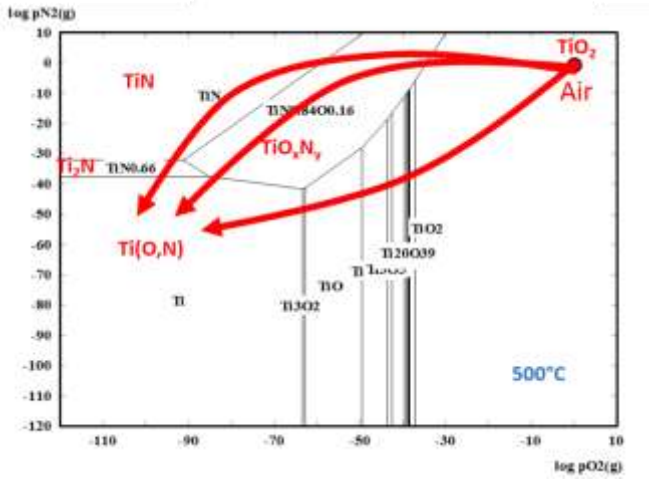


Figure IV-17 : Diagramme de stabilité du système Ti-N-O [164]

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses MET ont été réalisées sur deux lames minces obtenues par FIB et issues d'échantillons oxydés à 650 °C pendant 1000 heures sous air synthétique et sous 20%O_2-80%Ar (Figure IV-18). Une troisième lame issue du cœur de l'échantillon a également été préparée pour faire office de référence (Figure IV-19-a). Les analyses de diffraction électronique réalisées sur cette troisième lame, ont permis de confirmer la présence des deux phases du titane à savoir α et β (Figure IV-19-b) et de détecter une phase supplémentaire, Zr_5Si_3 (Figure IV-19-b.). La présence d'une telle phase aurait déjà été observée dans une étude précédente de Madsen et al. [64] et est en accord avec des calculs à l'équilibre réalisés à partir de la base Calphad TTTi3 grâce au logiciel Thermo-Calc qui ont montré qu'une phase de type (TiZr)Si était stable à 650 °C (Partie I-2 du Chapitre III). Le dioxyde de titane TiO_2 de type rutile a été détecté dans les couches d'oxyde pour les deux atmosphères d'oxydation (Figure IV-20). Aucun nitrure ou oxynitrure n'a pu être observé en imagerie et en diffraction électronique dans la lame issue de l'échantillon oxydé sous air synthétique. Cependant, des analyses EDX indiquent un enrichissement en azote et en oxygène au niveau de l'interface alliage-oxyde (Figure IV-21). En effet, au niveau du point EDS-1, les concentrations sont de 22,6 %at., 19,1 %at. et 46,8 %at. pour l'azote, l'oxygène et le titane respectivement. Il pourrait s'agir d'un oxynitrure de type Ti_2ON, d'un nitrure riche en oxygène ou d'une solution solide de titane riche en azote et oxygène dont les solubilités sont de 23 % at. et 33 %at dans le titane pur. Au niveau des points EDS-5 et EDS-6, les teneurs en azote et titane sont en moyenne de 21,7 %at et de 63,4 %at. soit à la limite de la solubilité de l'azote dans le titane. Les concentrations en aluminium sont de 9,0 %at., valeurs proches de la teneur en aluminium de l'alliage. Or, l'aluminium ne serait pas soluble dans le nitrure Ti_2N [207]. Il semblerait donc qu'il s'agisse davantage de la solution solide de titane riche en azote. Dans le cas de la lame issue de l'échantillon oxydé sans azote, seul un enrichissement en oxygène proche l'interface est constaté (Figure IV-22). L'oxyde, quant à lui, est riche en titane et aluminium. Ceci est cohérent avec les analyses DRX et de spectroscopie Raman et de fluorescence qui ont permis d'identifier du rutile et de l'alumine α.

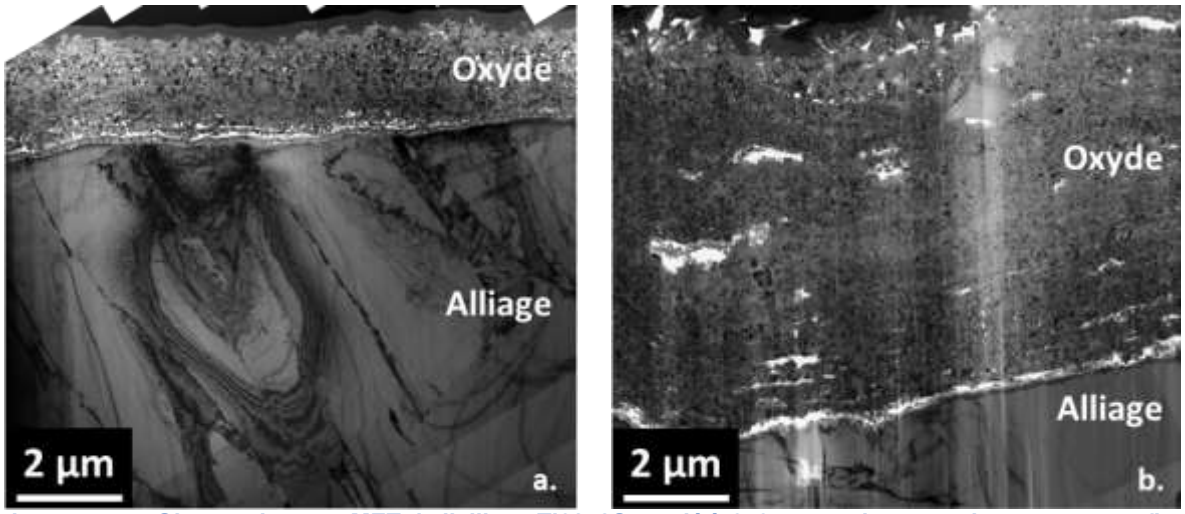


Figure IV-18 : Observations au MET de l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures a. sous flux d'air synthétique et b. sous flux de 20%O_2-80%Ar

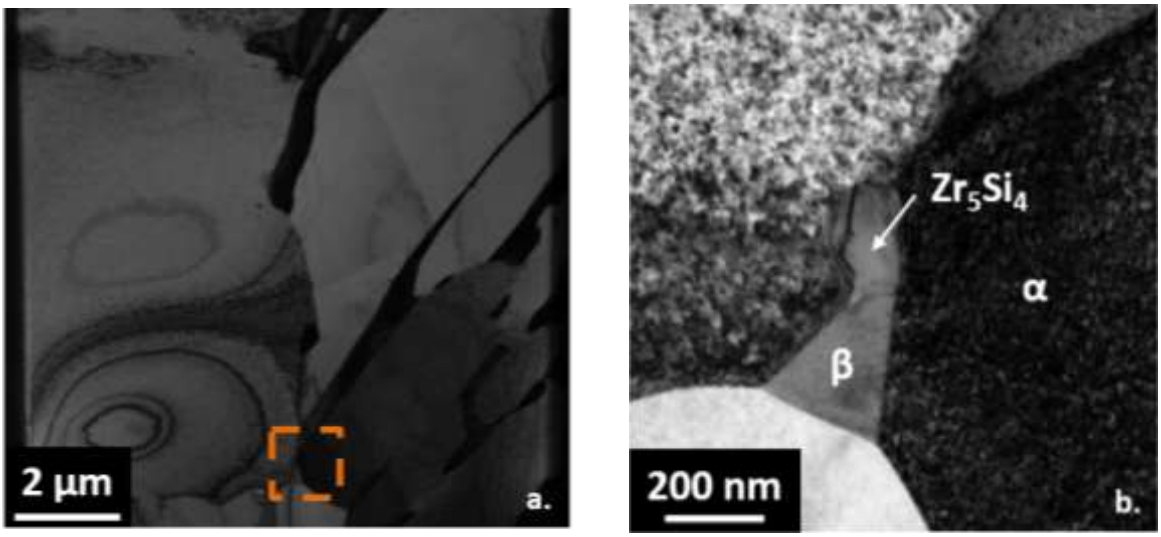


Figure IV-19 : Observations au MET de l'alliage Ti6242S à cœur après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures a. lame complète et b. zoom sur la zone encadrée en orange

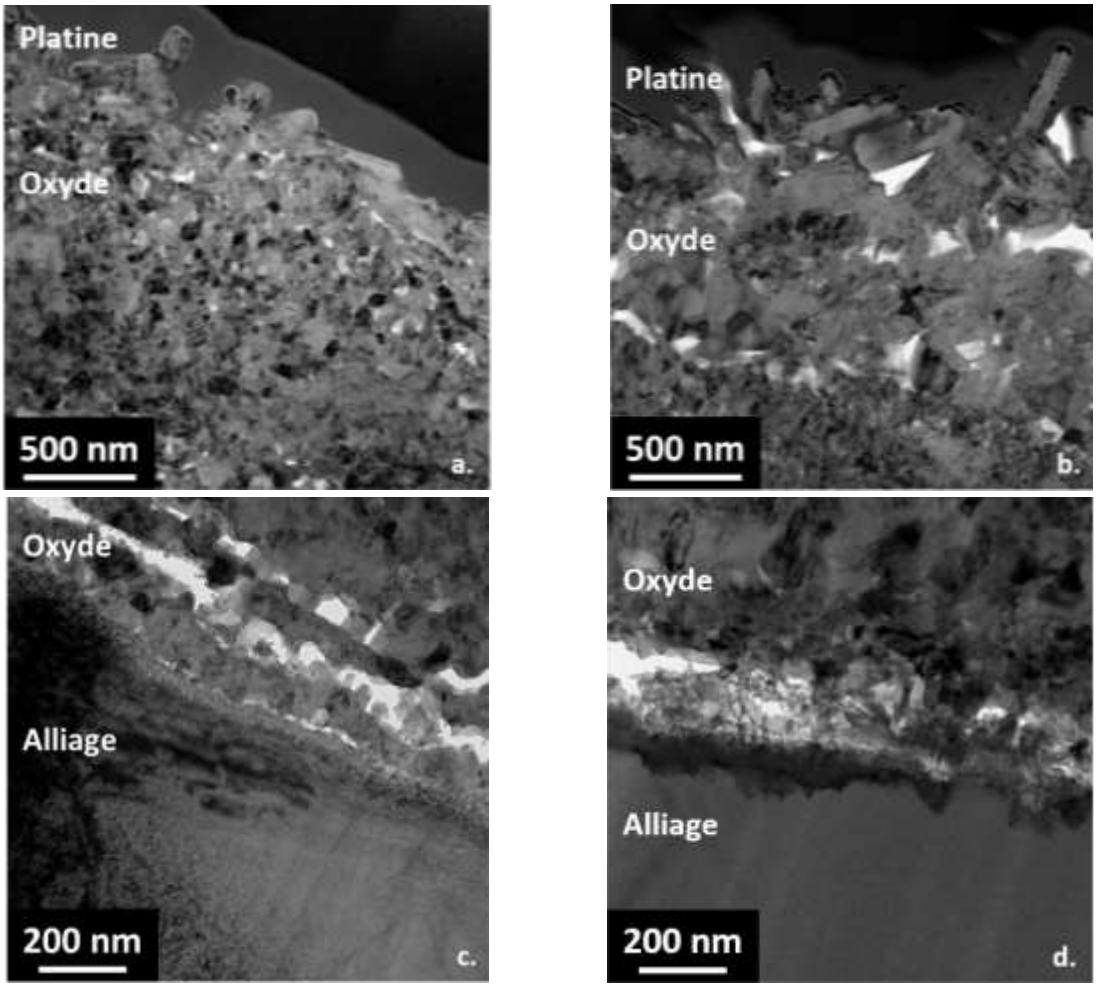


Figure IV-20 : Observations au MET de la surface externe de l'oxyde et de l'interface oxyde-alliage pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures a.et c. sous flux d'air synthétique et b. et d. sous flux de 20%O_2-80%Ar

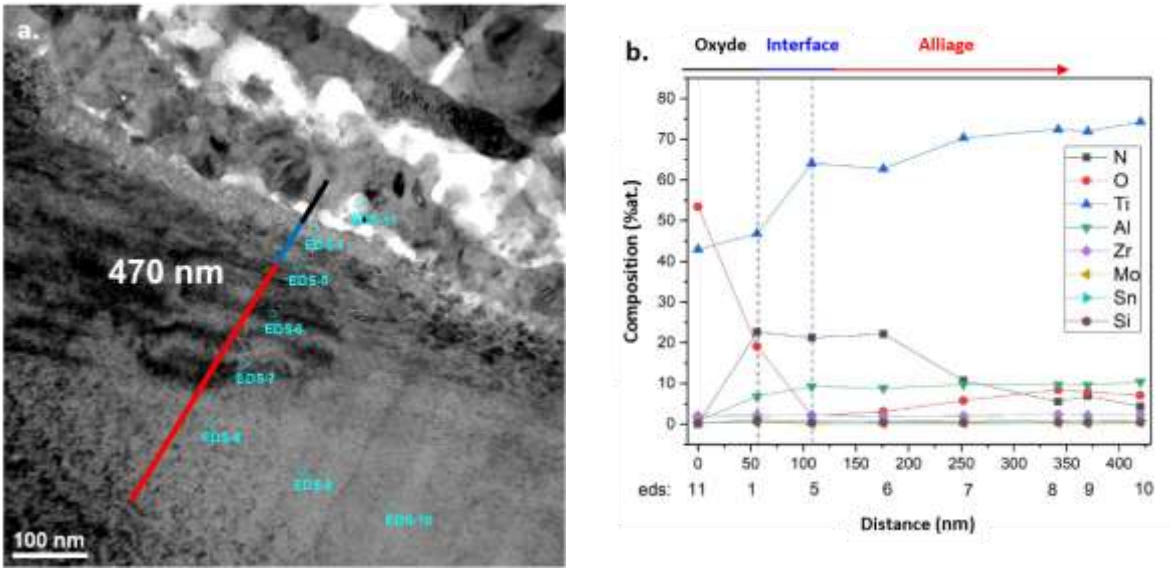


Figure IV-21 : a. Observations au MET de l'interface oxyde-alliage et b. profil de composition chimique réalisé en EDX pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique

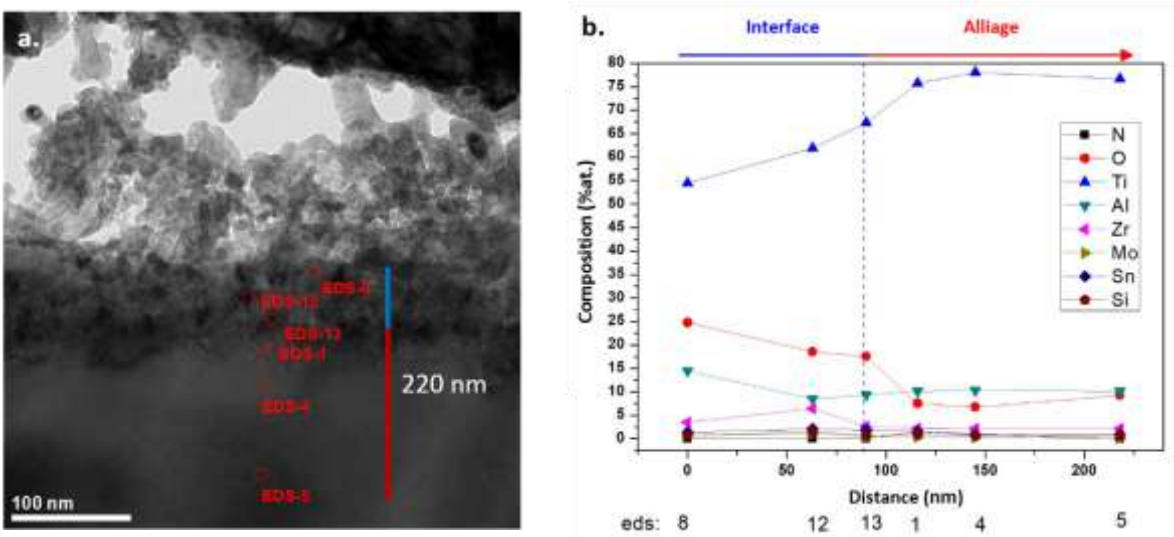


Figure IV-22 : a. Observations au MET de l'interface oxyde-alliage et b. profil de composition chimique réalisé en EDX pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar

A ce stade, en l'absence d'observation directe de nitrures ou d'oxynitrures, il est possible de favoriser la première hypothèse qui consiste à dire que l'azote et l'oxygène sont deux éléments interstitiels durcissants en compétition dans l'alliage. L'azote peut être présent sous la couche d'oxyde et ainsi entrainer des valeurs plus faibles de dissolution d'oxygène sous air synthétique. De plus, l'énergie mécanique due à la déformation locale du réseau cristallin, augmentant la dureté comme observé expérimentalement, peut être due aussi bien à l'azote qu'à l'oxygène.

Ainsi il semble nécessaire de mesurer la teneur en azote présente au sein de l'alliage. Pour cela, différentes techniques ont été utilisées afin de pouvoir comparer les concentrations obtenues. Tout d'abord, des analyses en microsonde électronique ont été entreprises malgré les difficultés rencontrées en raison de l'interférence entre la raie Ll du titane et la Kα de l'azote, rendant très difficile l'identification de l'azote. Des témoins ont été utilisés pour déterminer la position des pics utilisés pour l'identification de ces espèces, à savoir un titane métallique pur, de l'AlN pour l'azote et du TiN pour avoir la combinaison de ces éléments. Chaque analyse a été réalisée sur un cristal de type PC1 avec une tension de 15 kV, un courant de 100 nA et un temps d'analyse de 1s. Les spectres obtenus pour ces témoins sont présentés sur la Figure IV-23. Il faut noter que les pics du titane et de l'azote sont distincts d'environ 0,4 nm, il est donc possible de distinguer ces pics. Le pic observé pour TiN est quant à lui quasiment superposé à celui de l'azote puisqu'ils sont séparés de 0,1 nm, avec un léger épaulement à gauche pouvant correspondre à la contribution de TiLl. A la suite de ces calibrations, deux échantillons ont été analysés, à savoir ceux oxydés 1000 heures à 650 °C sous air synthétique et sous 20 %O_2-80%Ar, préparés dans les mêmes conditions que pour les analyses de microsonde décrites précédemment. Aucune différence entre les spectres de ces échantillons n'est observée : les deux pics sont parfaitement alignés avec ceux du titane pur (Figure IV-24). L'azote n'est donc pas détecté. Une seconde série d'analyses a été réalisée sur les mêmes témoins AlN et TiN et sur trois échantillons au niveau de la zone sous l'oxyde et à cœur. Il faut noter que le spectre du titane pur n'a pas été refait et

est donc reporté à titre indicatif sur les figures de la seconde série, les analyses à cœur permettant d'avoir une référence. Le premier échantillon est celui déjà étudié (Figure IV-24) et oxydé 1000 heures à 650 °C sous air synthétique (Figure IV-25), le second a été exposé 100 heures à 650 °C sous un mélange N_2+Ar/H_2 (Figure IV-26) et le troisième a subi le même traitement sous N_2+Ar/H_2 suivi d'un léger polissage et d'une oxydation sous air synthétique pendant 100 heures à 650 °C (Figure IV-27). Ces nouveaux traitements sous atmosphère azotée, dont le but est de réaliser un chargement en azote au sein de l'alliage, seront détaillés dans la partie I.3 de ce chapitre. Cette fois encore, aucun décalage du second pic vers le pic de l'azote n'est observé et les spectres sont superposés quelle que soit la zone d'analyse. D'après les analyses au MET et en EDX, l'azote est dissous en grande quantité dans l'alliage sous l'oxyde. La profondeur de la zone de dissolution de l'azote est de l'ordre de quelques centaines de nanomètres là où un pointé d'analyse en microsonde électronique est de 2 µm environ. Cela pourrait expliquer pourquoi l'azote n'a pas été détecté.

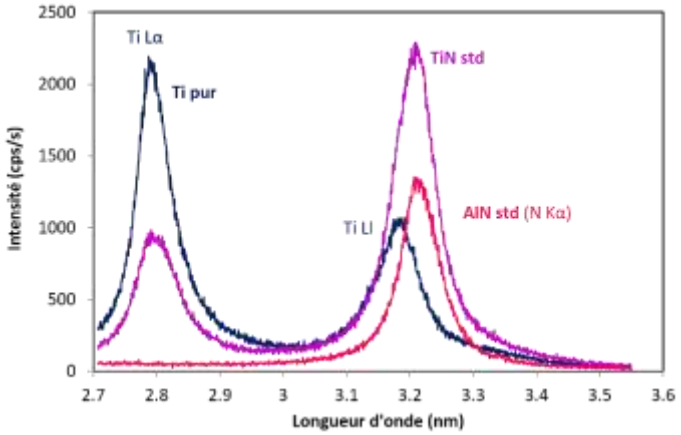


Figure IV-23 : Spectres des témoins pour le titane, l'azote et le nitrure de titane TiN

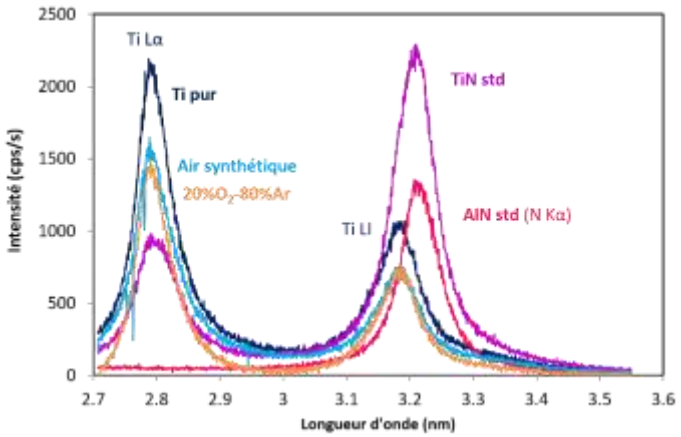


Figure IV-24 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux des échantillons oxydés à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique et de 20%O_2-80%Ar

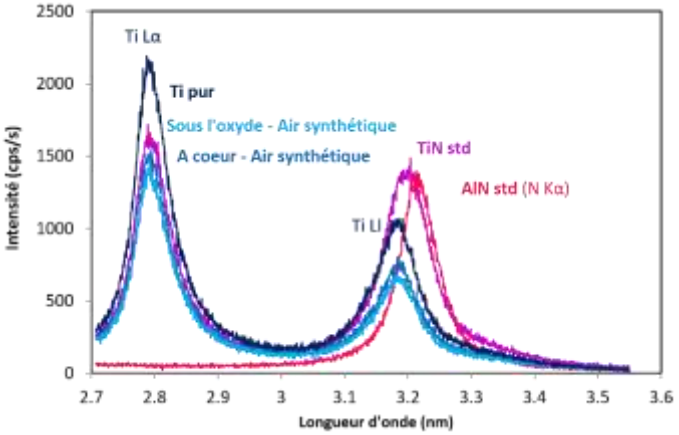


Figure IV-25 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique

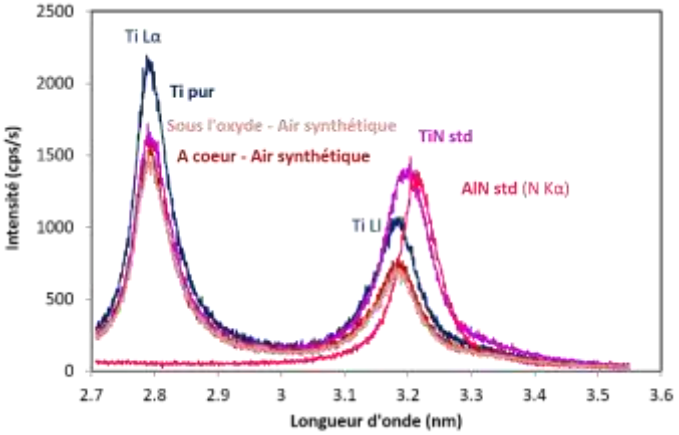


Figure IV-26 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 100 heures sous N_2+Ar/H_2

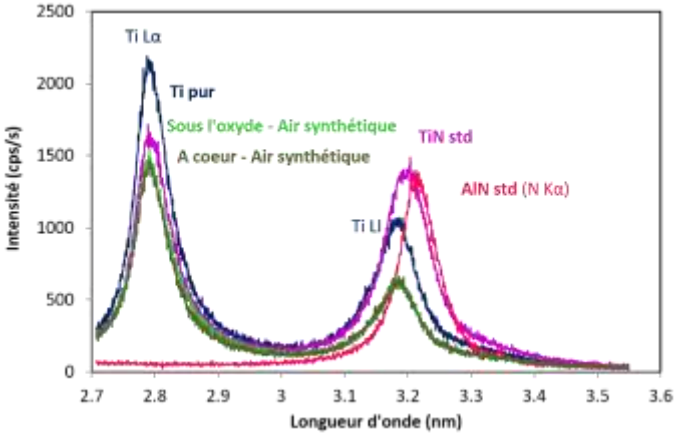


Figure IV-27 : Comparaison des spectres des témoins avec ceux de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 100 heures sous flux de N_2+Ar/H_2 puis ayant été poli et oxydé sous flux d'air synthétique pendant 100 heures à 650 °C

Afin de compléter les analyses précédentes et de déterminer de manière plus précise les teneurs en oxygène et en azote à l'interface oxyde-alliage, des analyses en sonde atomique ont été réalisées. Cette technique a déjà été utilisée pour comprendre l'abattement de la ductilité observé expérimentalement lorsque la teneur en oxygène atteint le niveau critique de 0,33 % at pour l'alliage TA6V fritté [208]. Il a été montré que pour un alliage contenant 0,49 %at. d'oxygène, des évolutions microstructurales étaient constatées. L'apparition de la phase α lamellaire au sein de la phase β, la précipitation de la phase α_2-Ti_3Al dans la phase α et une structure stabilisée aux joints de grains entre les grains de phase α ont été identifiées comme responsable de cette baisse de ductilité pour des teneurs supérieures à 0,33 %at. Elles ne sont pas détectées pour des teneurs inférieures à 0,33 %at, donc il ne s'agirait pas d'un simple vieillissement. Une seconde étude a étudié la répartition des éléments chimiques au sein des phases du TA6V élaboré par faisceau d'électrons afin de comprendre la baisse de la résistance en traction [205]. Elle serait liée à la ségrégation du vanadium et à l'appauvrissement au niveau du front de décomposition de la phase α' en phase α et β qui entrainerait la fragilisation des interfaces α/β. La sonde atomique, à notre connaissance, n'a par contre jamais été utilisée pour caractériser l'interface oxyde-alliage. Il est vrai que la perspective de réaliser des pointes FIB à une interface entre deux matériaux fragiles et isolants a de quoi décourager.

Dans cette thèse, la répartition des éléments chimiques ainsi que la détermination des phases en présence ont été étudiées au niveau de l'interface oxyde-alliage. Pour cela, plusieurs pointes ont été préparées par FIB à partir des échantillons oxydés 1000 heures à 650 °C sous air synthétique et sous 20%O_2-80%Ar. Compte tenu des risques de destruction des pointes lors des analyses en sonde atomique. Le premier type correspond à une pointe comprenant de l'oxyde et de la phase α de l'alliage, le deuxième à une pointe ne comprenant pas d'oxyde et constituée de phase α et, si possible, de phase β. La Figure IV-28 montre les six pointes fabriquées par FIB puis analysées en sonde atomique pour les deux atmosphères d'oxydation.

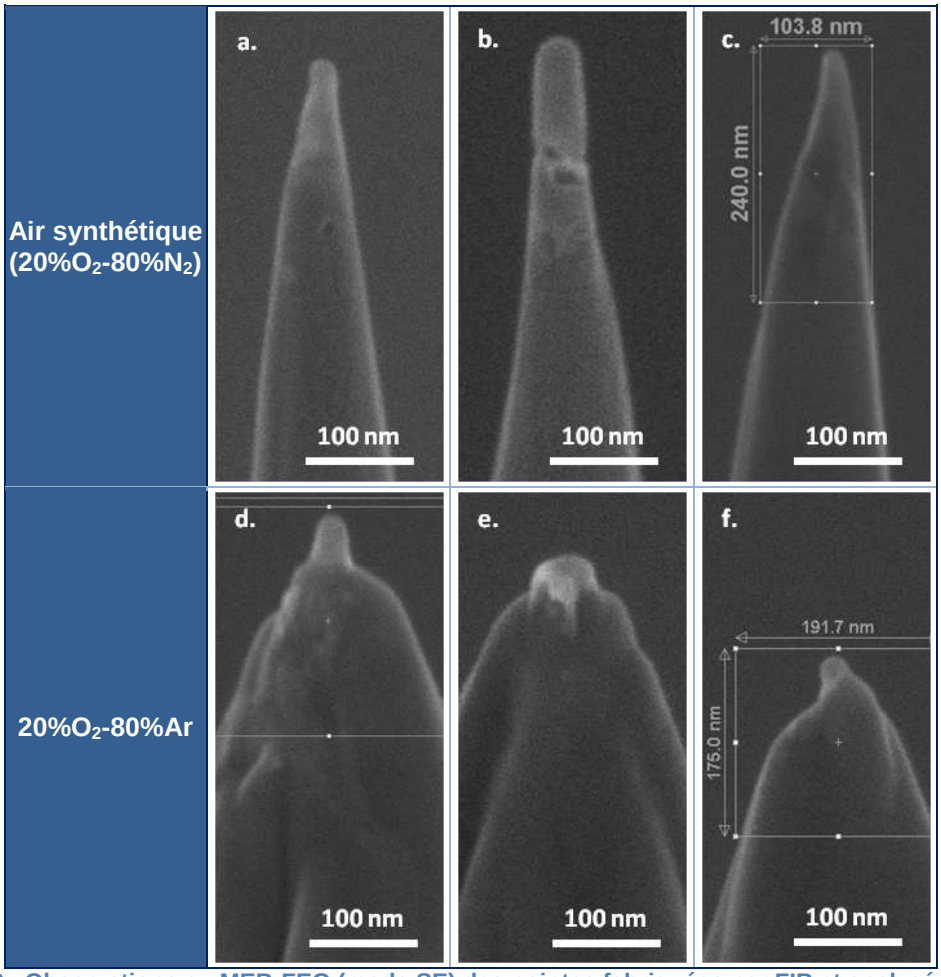
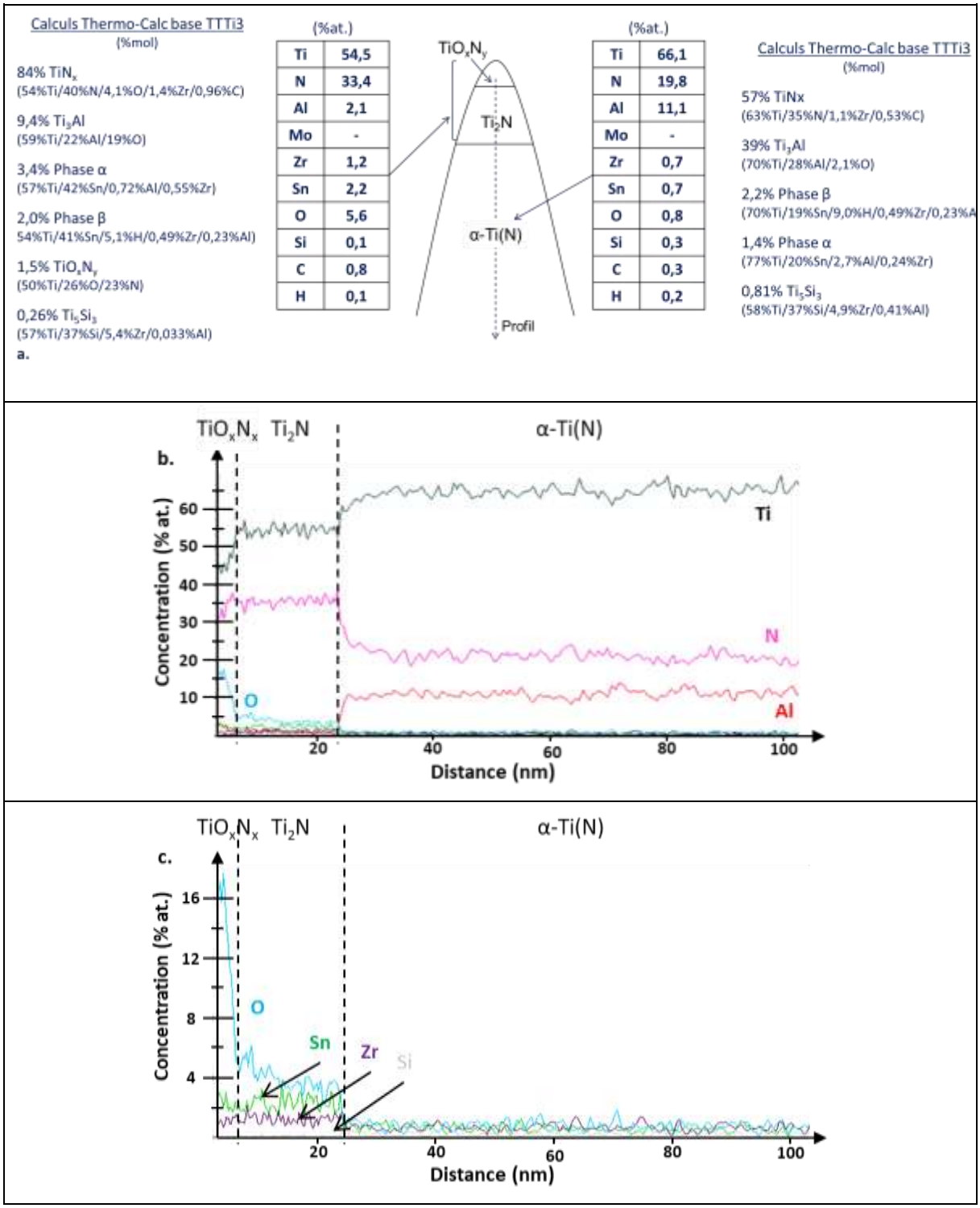


Figure IV-28 : Observations au MEB-FEG (mode SE) des pointes fabriquées par FIB et analysées en sonde atomique tomographique

Lors des essais en sonde atomique, six pointes sur sept ont résisté à la totalité du cycle d'analyse. La septième n'est pas présentée car elle n'a pas d'obtenir de résultats.

Les résultats de la pointe de la Figure IV-28-a sont présentés pour l'oxydation sous flux d'air synthétique. Ils sont identiques pour la pointe de la Figure IV-28-b. et en partie pour celle de la Figure IV-28-c. La Figure IV-29 schématise le bilan des observations obtenues sur la microstructure et la composition des phases présentes à l'interface oxyde-alliage après 1000 heures à 650 °C sous air synthétique. De plus, les calculs thermodynamiques réalisés à l'aide de la base TTTi3 et du logiciel ThermoCalc, afin de comparer les compositions obtenues en sonde atomique avec la stabilité des phases identifiées sont également présentés. Pour cela, les compositions chimiques mesurées par sonde atomique ont été mises comme entrée dans le logiciel Thermocalc qui donne en retour les fractions volumiques des phases à l'équilibre et leur composition. Sur le profil de concentration dans le sens long de la pointe (Figure IV-29-b et c), la zone en extrême surface est enrichie en oxygène par rapport au reste de la pointe. Elle contient également des teneurs importantes en azote et en titane. Il s'agit probablement d'un oxynitrure formé au niveau de l'interface oxyde-alliage dont la composition est donnée sur la Figure IV-29-a. Une seconde zone riche en azote et en titane et composée de quelques

pourcents d'oxygène (composition donnée sur la Figure IV-29-a.), pourrait correspondre au nitrure Ti_2N compte tenu du ratio entre ses deux éléments constitutifs ([Ti]/[N] = 1,6). De plus, l'appauvrissement en aluminium dans cette zone confirme cette hypothèse, car l'aluminium a une solubilité quasi nulle dans le nitrure Ti_2N [207]. La troisième zone est elle aussi enrichie en azote et titane mais également en aluminium (Composition donnée sur la Figure IV-29-a.). Il pourrait s'agir de la phase α du titane contenant une très grande quantité d'azote dissous. Il faut cependant noter que, d'après le diagramme de phase Ti-N (Cf. Chapitre I), un saut de concentration en azote devrait être observé à l'interface Ti_2N-Ti(N) puisque la teneur passe de 33 %at. à 5-6 %at. Dans ces analyses en sonde atomique, ce saut n'est pas observé. Ceci pourrait être dû au fait que la zone du diagramme correspondante est incertaine (domaine en pointillé) ou peut-être que la zone analysée est biphasée Ti_2N-Ti(N). Cette zone est appauvrie en oxygène comparée aux deux autres zones. Les cartographies en éléments chimique du volume de la pointe sont également présentées sur la Figure IV-29, et confirment la présence de la zone très enrichie en azote en extrême surface. Les éléments étain et zirconium sont présents en plus grande quantité dans le nitrure que dans la solution solide Ti(N). Ceci peut être dû au fait que ce sont des éléments lourds qui diffusent lentement. Par conséquent, ils apparaissent plus concentrés dans cette zone. Bien qu'ils ne soient pas aberrants, il faut noter que les calculs thermodynamiques ne permettent pas de prédire exactement les phases observées expérimentalement. Pour le premier calcul, en haut à gauche sur la Figure IV-29, le calcul de l'équilibre prévoit la formation du nitrure TiN et la formation de Ti_3Al en plus petite quantité. Cette dernière phase n'a pas été observée en sonde atomique. Il est possible que la zone analysée soit trop petite ou que cette phase ne soit pas présente pour des raisons cinétiques. Pour le second calcul, l'équilibre prévoit Ti_2N et 39% de Ti_3Al alors que la solution solide Ti(O,N) est observée. La encore, la phase Ti_3Al est prédite mais pas observée. Si cette phase n'est pas formée pour des raisons cinétiques, il y a plus d'aluminium disponible et la solution solide α peut alors se former. De ce fait, la solution solide va prendre l'azote en solution (alors que Ti_3Al ne dissout pas d'azote d'après le calcul), en conséquence de quoi le nitrure ne se formera pas, comme observé.


Calculs Thermo-Calc base TTTi3
(%mol)
84% TiNx
(54%Ti/40%N/4,1%O/1,4%Zr/0,96%C)
9,4% Ti3Al
(59%Ti/22%Al/19%O)
3,4% Phase α
(57%Ti/42%Sn/0,72%Al/0,55%Zr)
2,0% Phase β
54%Ti/41%Sn/5,1%H/0,49%Zr/0,23%Al)
1,5% TiOxNy
(50%Ti/26%O/23%N)
0,26% Ti5Si3
(57%Ti/37%Si/5,4%Zr/0,033%Al)
a.
(%at.)
Ti 54,5
N 33,4
Al 2,1
Mo -
Zr 1,2
Sn 2,2
O 5,6
Si 0,1
C 0,8
H 0,1
TiOxNy
Ti2N
α-Ti(N)
Profil
(%at.)
Ti 66,1
N 19,8
Al 11,1
Mo -
Zr 0,7
Sn 0,7
O 0,8
Si 0,3
C 0,3
H 0,2
Calculs Thermo-Calc base TTTi3
(%mol)
57% TiNx
(63%Ti/35%N/1,1%Zr/0,53%C)
39% Ti3Al
(70%Ti/28%Al/2,1%O)
2,2% Phase β
(70%Ti/19%Sn/9,0%H/0,49%Zr/0,23%A
1,4% Phase α
(77%Ti/20%Sn/2,7%Al/0,24%Zr)
0,81% Ti5Si3
(58%Ti/37%Si/4,9%Zr/0,41%Al)
TiOxNx Ti2N
α-Ti(N)
b.
Concentration (% at.)
Distance (nm)
Ti
N
Al
O
TiOxNx Ti2N
α-Ti(N)
c.
Concentration (% at.)
Distance (nm)
O
Sn
Zr
Si

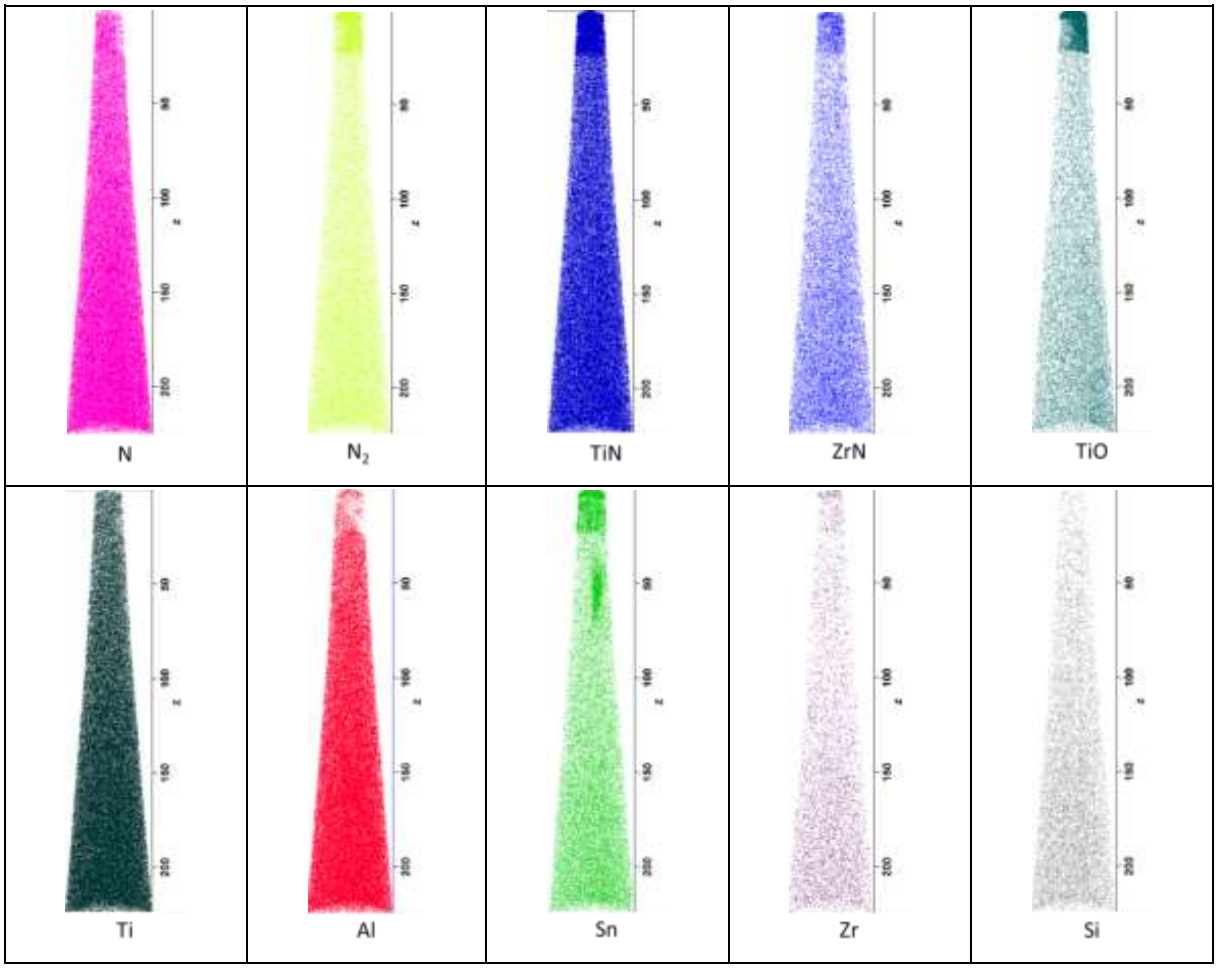
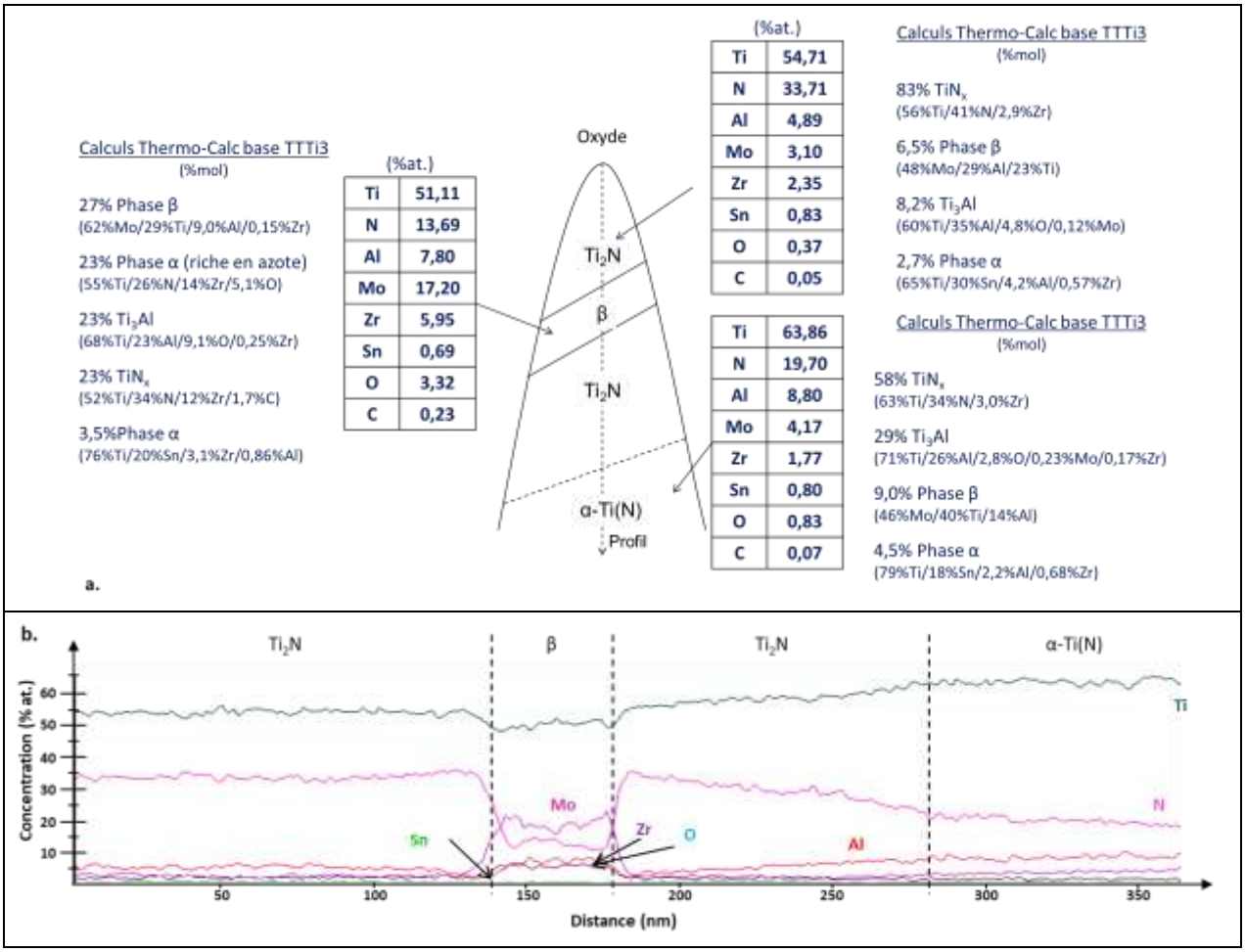


Figure IV-29 : Analyses en sonde atomique de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique a. Schéma de la pointe avec la composition moyenne (%at), b. Profils en éléments chimiques dans le sens long de la pointe et c. zoom des profils et cartographies en éléments

Pour l'échantillon oxydé sous air synthétique, une autre pointe analysée comprend de la phase β (Figure IV-28-c.) en plus de la phase α majoritaire dans l'alliage (Figure IV-30). Cette phase β est repérable grâce à une teneur en molybdène très supérieure à celle de la phase α (Figure IV-30). La solubilité du molybdène dans les nitrures de type Ti_2N est quasi-nulle [209]. Un appauvrissement en azote et un enrichissement en oxygène, en aluminium, en molybdène et en zirconium ont été constatés dans la phase β par rapport au nitrure qui l'entoure. Cette ségrégation préférentielle de l'aluminium et de l'oxygène au sein de la phase β est surprenante en première lecture car ces éléments sont connus pour être des éléments α-gènes, et pas β-gènes (Figure IV-30). Mais, ceci s'explique par le fait que, comme vu précédemment, les phases de part et d'autre sont des nitrures de type Ti_2N, présentant une solubilité relative aux autres éléments faible. L'aluminium, l'oxygène et le zirconium sont alors rejetés dans la phase β. Les calculs thermodynamiques réalisés à l'aide de la base TTTi3 et du logiciel Thermo-Calc sont à nouveau donnés dans la figure. Là où le nitrure Ti_2N est attendu, les calculs prévoient majoritairement le nitrure TiN et les phases α et α_2. Comme ces phases ne dissolvent pas d'azote d'après les données thermodynamiques de cette base TTTi3, il est normal qu'il y ait plus d'azote dans

le nitrure. Les mêmes types d'observations peuvent être réalisés pour l'ensemble des résultats. Les différences majeures entre les prévisions Thermo-Calc/TTTi3 proviennent donc du fait que TiAl3 est prédit sans être observé, qu'il ne contient pas d'azote d'après les données thermodynamiques, de même que la phase beta qui ne contient pas d'azote non plus. Il faudrait refaire ces simulations en interdisant la formation de Ti_3Al.



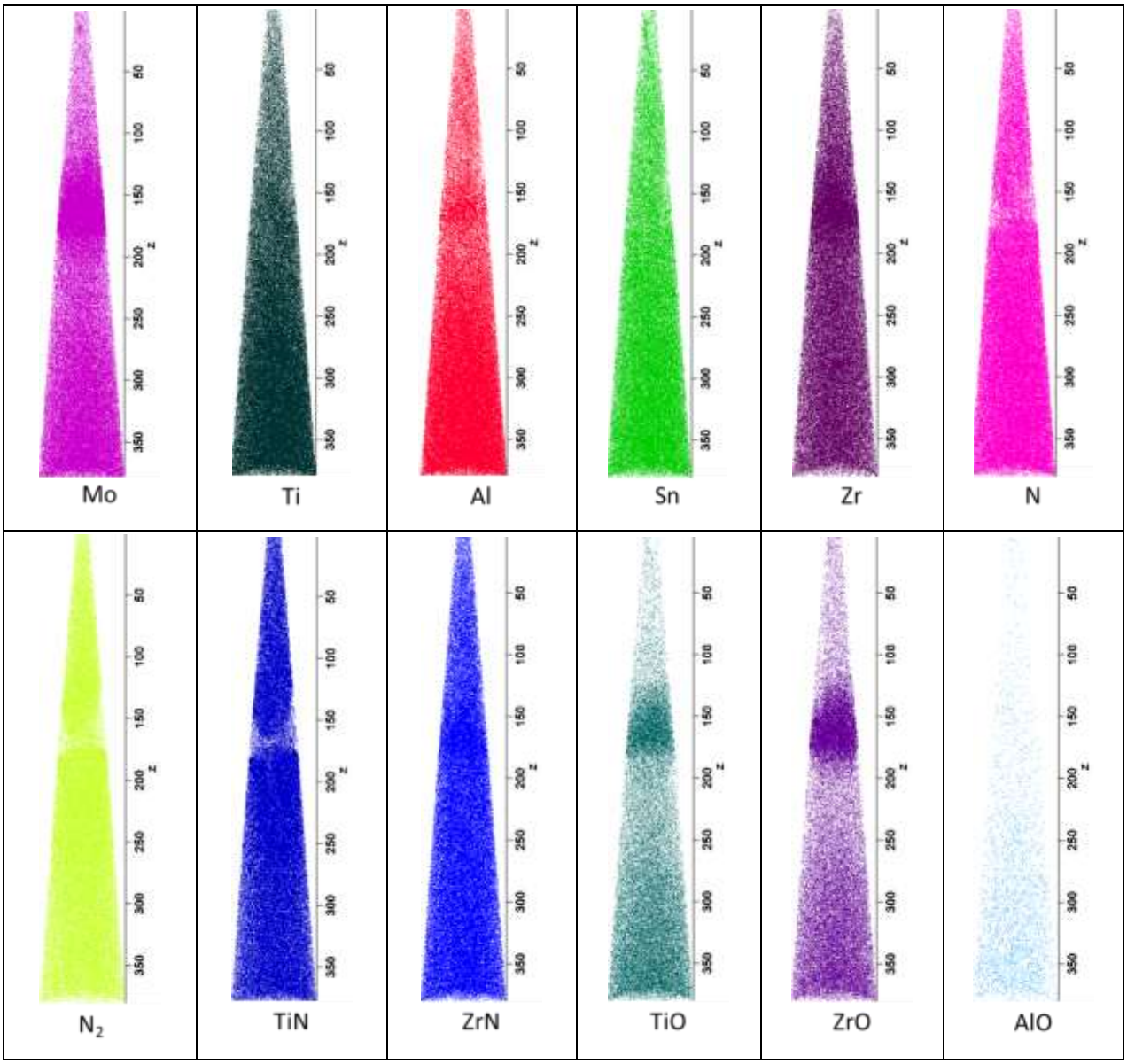
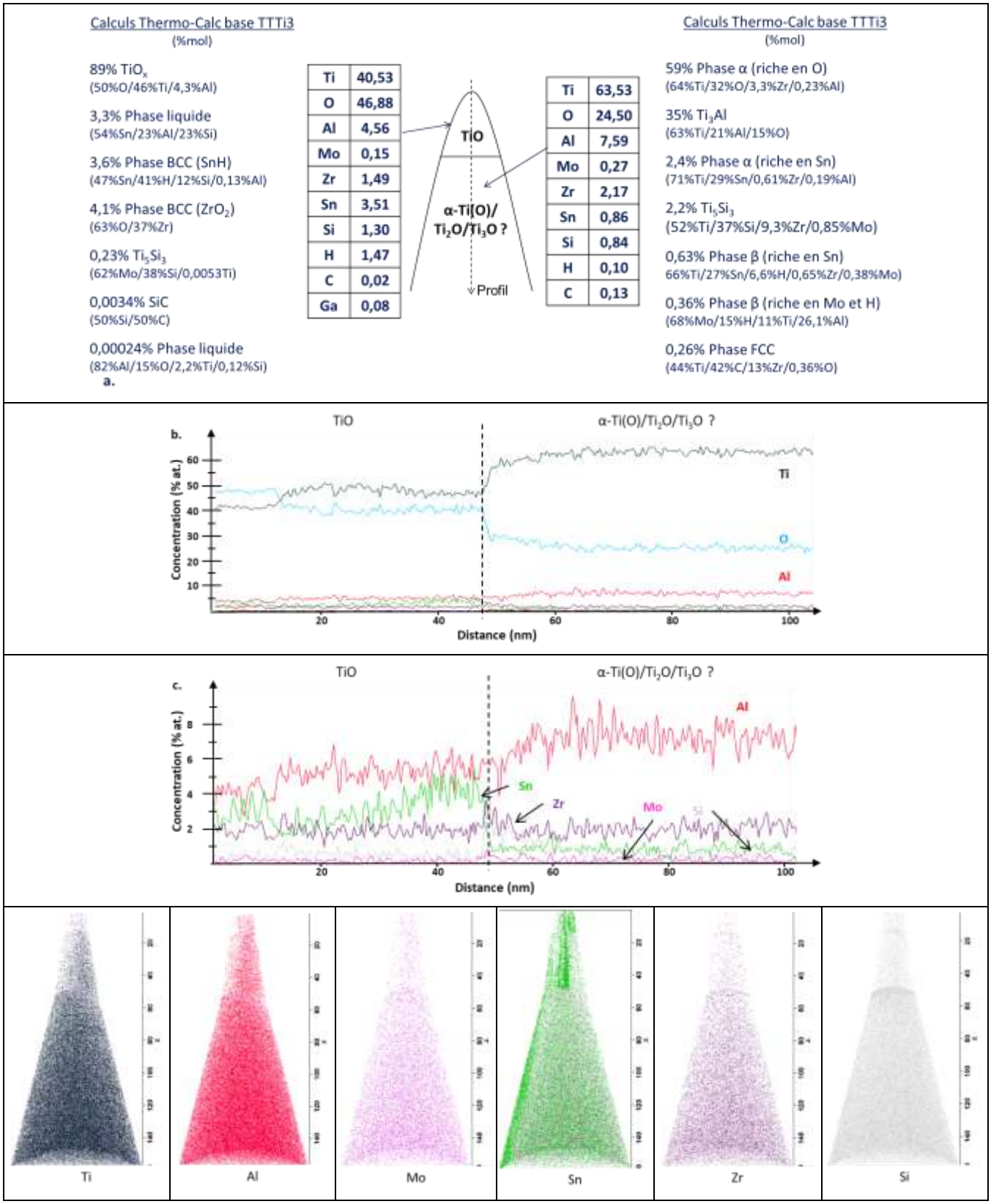


Figure IV-30 : Analyse en sonde atomique d'une zone contenant la phase β de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique a. Schéma de la pointe avec la composition moyenne, b Profils en éléments chimiques dans le sens long de la pointe et cartographies en éléments

Les résultats obtenus sur la pointe de la Figure IV-28-d sont présentés (Figure IV-31) pour les oxydations réalisées à 650 °C pendant 1000 heures sous le mélange 20%O_2-80%Ar. Ils sont similaires pour les trois pointes (Figure IV-28). Le profil (Figure IV-31-b) révèle une zone enrichie en oxygène et en titane qui est probablement la phase TiO. Plus en profondeur, il s'agirait de phase α du titane enrichie en oxygène. Il faut noter que dans ce cas l'azote n'est pas détecté, ce qui conforte nos précédentes analyses MET. Les calculs thermodynamiques réalisés à l'aide de la base TTTi3 et du logiciel Thermo-Calc sont donnés ici aussi dans la figure. Cette fois, il n'y a pas d'azote, ce qui simplifie le problème. Le calcul prévoit bien la formation de TiO, mais comme cette phase ne dissout pas les éléments d'alliage (Zr, Sn, Si) dans la prédiction thermodynamique, ces éléments se retrouvent dans des oxydes et

siliciures. Pour la solution solide, en dessous de l'oxyde TiO, les calculs prédisent toujours la formation de la phase Ti_3Al, qui est stabilisée par l'oxygène, alors qu'il n'est pas observé.



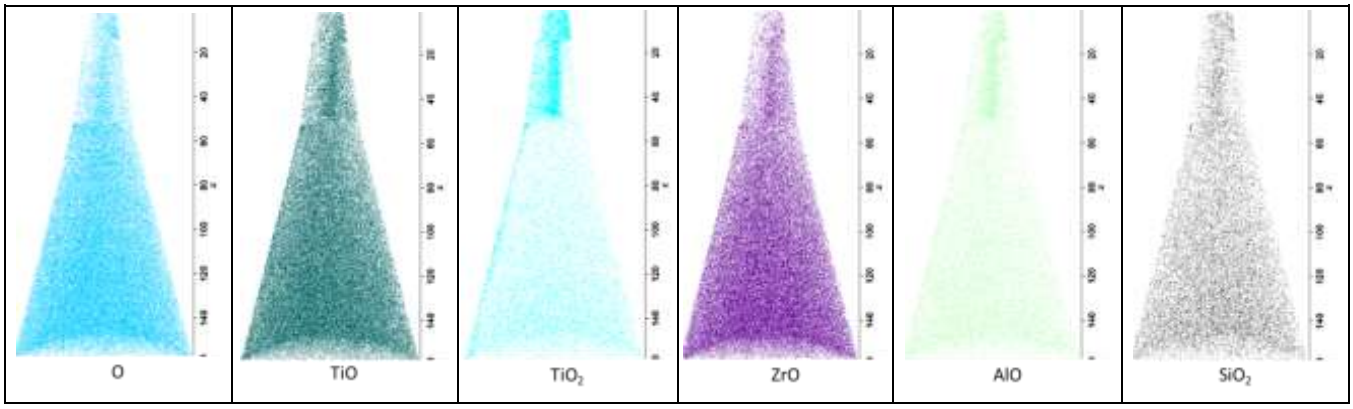


Figure IV-31 : Analyse en sonde atomique de l'échantillon oxydé à 650 °C pendant 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar a. Schéma de la pointe avec la composition moyenne, b. Profils en éléments chimiques dans le sens long de la pointe et c. zoom des profils et cartographies en éléments

Les analyses au MET n'ont pas révélé de nitrures en imagerie et en diffraction électronique pour l'échantillon oxydé sous flux d'air synthétique. Cependant, un enrichissement en azote a été détecté en EDX à l'interface oxyde alliage pouvant indiquer la présence d'un oxynitrure du côté de l'oxyde et un nitrure Ti_2N ou une solution solide de titane riche en azote côté alliage. Les analyses en sonde atomique montrent que du nitrure Ti_2N est formé sous l'oxyde. Elles confirment que ce nitrure dissout très peu d'oxygène (0,4 %at. à 650 °C), au lieu des 25 %at. observés dans la phase α sous la couche d'oxyde dans une atmosphère sans azote et que Ti_2N rejette O mais aussi Mo, Zr, Sn. De plus, après oxydation sous air, sous la couche de nitrure de 25 à 280 nm d'épaisseur suivant les zones, la phase α est à sa limite de solubilité pour l'azote d'environ 20 %at d'après les résultats présentés. Cette phase Ti-α riche en azote ne dissout elle aussi que peu d'oxygène (moins de 1 %at.). La barrière de diffusion pour l'oxygène est donc double : une fine couche de nitrure Ti_2N suivie de la phase Ti-α saturée en azote. Il est cependant possible qu'ils ne constituent pas deux couches continues. Ceci est cohérent avec la Figure IV-17 qui montre qu'il est possible d'obtenir différentes « séquences » de nitrures/oxynitrures/oxydes. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires dans la zone entre la solution solide riche en azote caractérisée en MET et en sonde atomique et celle riche en oxygène caractérisée en microsonde électronique.

Ainsi, il apparait que l'azote diminue les cinétiques d'oxydation de l'alliage Ti6242S à 650 °C en diminuant les épaisseurs de couches d'oxyde formées mais également en diminuant la dissolution de l'oxygène au sein de l'alliage.

I.3. Effet d'un chargement en azote avant oxydation

Les précédents résultats indiquent que la cinétique d'oxydation du Ti6242S à 650 °C est ralentie pendant au moins 1000 heures lorsque l'azote est présent dans l'atmosphère. Compte tenu des hypothèses énoncées pour expliquer cet effet, la cinétique d'oxydation pourrait être diminuée dans le cas d'une dissolution d'azote réalisée préalablement à l'oxydation. Ainsi, des essais de chargement en azote d'un échantillon poli au papier SiC P240, ont été réalisés à 650 °C pendant 100 heures dans une thermobalance. L'atmosphère riche en azote a été obtenue avec de l'azote ou bien de l'azote et de l'argon hydrogéné à 5 %. Pour ce mélange, utilisé pour abaisser la pression partielle en oxygène, les débits ont été fixés de manière à avoir 1 % de dihydrogène dans l'atmosphère (80% N_2+19% Ar+1% H_2). Une fois ces chargements réalisés, les échantillons ont été pesés puis découpés en deux. La première partie a permis l'analyse de la couche colorée formée à la surface de l'échantillon et la seconde a été polie à la main au papier SiC P240 jusqu'à disparition totale de la couche colorée. Des oxydations à 650 °C de 100 heures ont ensuite été réalisées en thermobalance sous flux d'air synthétique sur la deuxième partie de l'échantillon afin de comparer les gains de masse obtenus avec et sans chargement en azote préalable.

La Figure IV-32 représente les gains de masse obtenus lors des chargements en azote, lors des oxydations après chargement et lors des oxydations sous air synthétique et sous 20%O_2-80%Ar. Dans un premier temps, il faut noter que les prises de masse lors des chargements en azote sont inférieures à celles sous air synthétique et sous 20%O_2-80%Ar. De plus, celles obtenues dans le mélange N_2-Ar/H_2 sont 2,8 fois supérieures à celles sous azote seul. Ainsi, les impuretés d'oxygène présentes dans l'azote ont probablement oxydé l'alliage lors du chargement et ralenti la cinétique de nitruration. Cela sera discuté lors de la présentation des caractérisations réalisées. Dans un second temps, après oxydation sous air, les gains de masse obtenus sont inférieurs lorsqu'un chargement en azote préalable a eu lieu. Ils sont divisés par 1,7 dans le cas du chargement en azote sous atmosphère N_2-Ar/H_2. Cela n'a pas été réalisé dans cette thèse mais il serait intéressant de savoir si cette tendance se poursuit pour les longues durées.

A partir de ces courbes, les constantes paraboliques k_p ont été déterminées à l'aide de la loi parabolique complète (Equation IV-1) sur toute la durée du traitement ou sur une partie seulement. Les valeurs de ces constantes sont données dans le Tableau IV-3 et ont été évaluées pour un seul essai, excepté pour les oxydations sans chargement préalable.

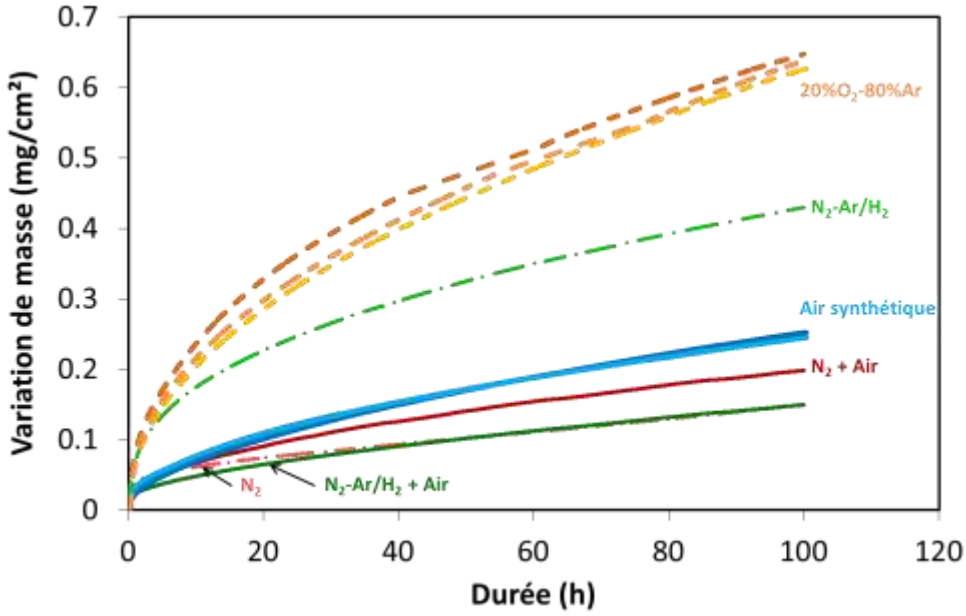


Figure IV-32 : Variations de masse suite aux chargements en azote et oxydations à 650 °C de l'alliage Ti6242S (N_2+air = oxydation sous air après une exposition sous N_2 et un léger polissage, idem pour N_2-Ar/H_2)

Tableau IV-3 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour le Ti6242S à 650 °C - Effet d'un chargement en azote avant oxydation

Atmosphère	k_p (x10^{-7} mg²/cm⁴/s¹)	
	1er régime	2nd régime
Air synthétique*	1,9 ± 0,3	
20%O_2-80%Ar*	10,2 ± 0,4	
Azote (N_2)**	0,3	-
Azote-Argon hydrogéné (N_2-Ar/H_2)***	6,9	3,4
N_2 puis air synthétique*	1,1	
N_2-Ar/H_2 puis air synthétique***	0,3	0,9

*Constantes évaluées sur la totalité de la courbe. Transition à **10h et ***5h.

Afin de comprendre les phénomènes pouvant expliquer ces différents comportements, la couche colorée présente en surface des échantillons a été observée au MEB (Figure IV-33). Il semble qu'après chargement sous azote, cette couche soit plus développée que dans le cas du chargement sous le mélange N_2-Ar/H_2. Ceci est confirmé par l'observation des rayures de polissage qui apparaissent plus nettement après une exposition sous N_2-Ar/H_2. Ceci pourrait s'expliquer par la présence de 7 ppm d'impuretés de dioxygène, d'eau, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone dans l'azote, permettant la formation d'une couche d'oxyde jouant le rôle de barrière de diffusion pour l'azote.

Le chargement en azote préalable influence également la morphologie de la couche d'oxyde formée ensuite sous air synthétique (Figure IV-33). En effet, la morphologie de l'oxyde obtenu avec chargement sous azote et argon hydrogéné est constituée d'aiguilles plus longues que celles formées sous air synthétique sans chargement en azote préalable (Figure IV-33).

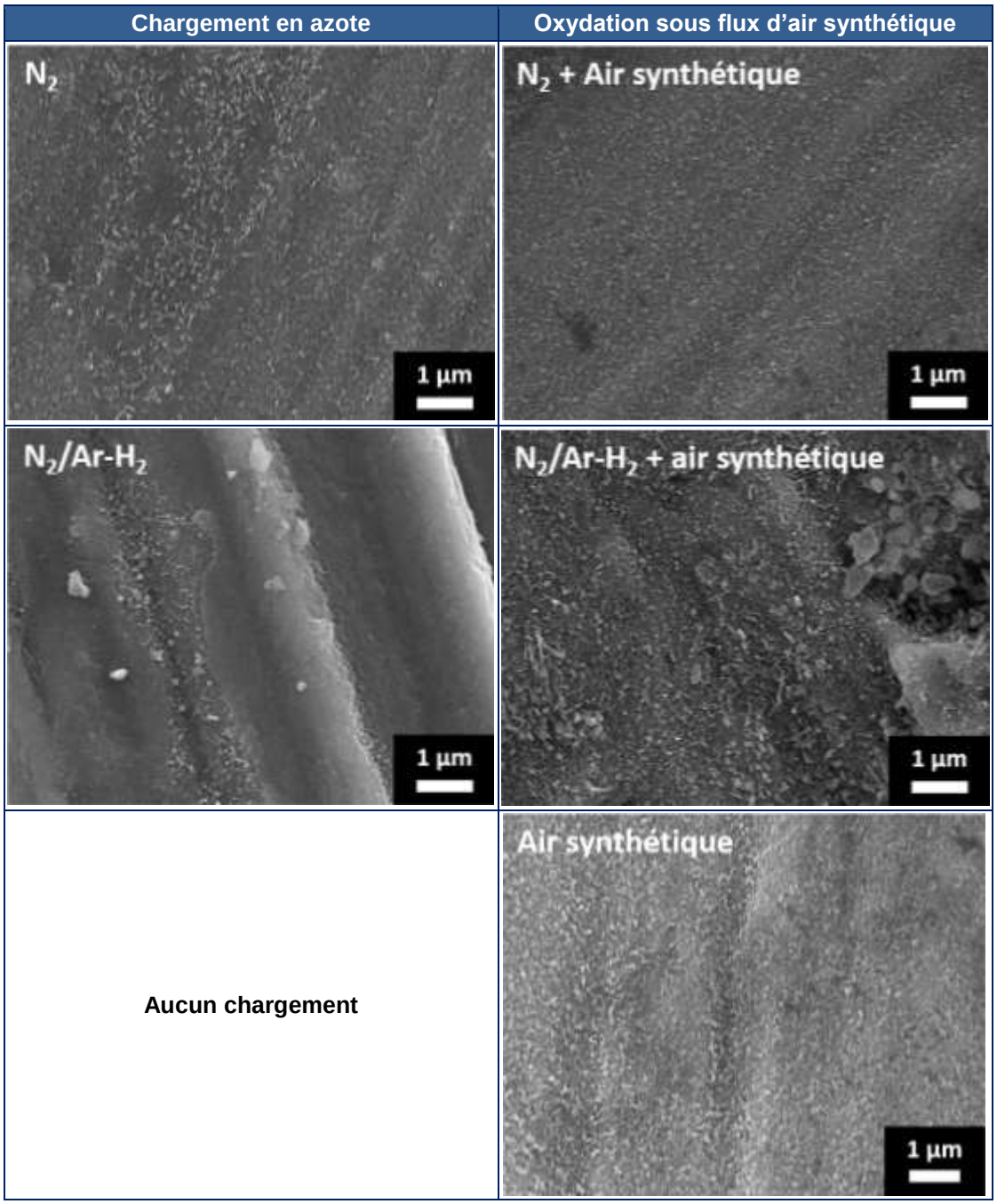


Figure IV-33 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 100 heures et sous flux d'air synthétique précédé ou pas d'un chargement en azote (N_2+air synthétique = oxydation sous flux d'air synthétique d'un échantillon préalablement traité sous N_2 puis légèrement poli, idem pour N_2-Ar/H_2)

Afin d'étudier les phénomènes de dissolution d'oxygène et d'azote, des profils de microdureté ont été réalisés sur les échantillons après chargement en azote et oxydation sous 20%O_2-80%Ar (Figure IV-34.a) et oxydation sous air synthétique (Figure IV-34.b). Après chargement en azote, une augmentation de dureté est constatée proche de l'interface couche colorée-alliage. Cette augmentation semble légèrement plus importante dans le cas du chargement sous atmosphère N_2+Ar/H_2. Il faut également noter que la profondeur affectée sous 20%O_2-80%Ar semble être plus importante que pour les chargements en azote. Ceci serait cohérent avec la diffusion plus rapide de l'oxygène au sein du titane par comparaison avec l'azote. Les valeurs de dureté obtenues après oxydation sous air synthétique après un chargement en azote sont plus élevées que sans chargement. Une fois encore, la dureté est légèrement plus grande lors d'un chargement sous N_2+Ar/H_2 que sous azote seul.

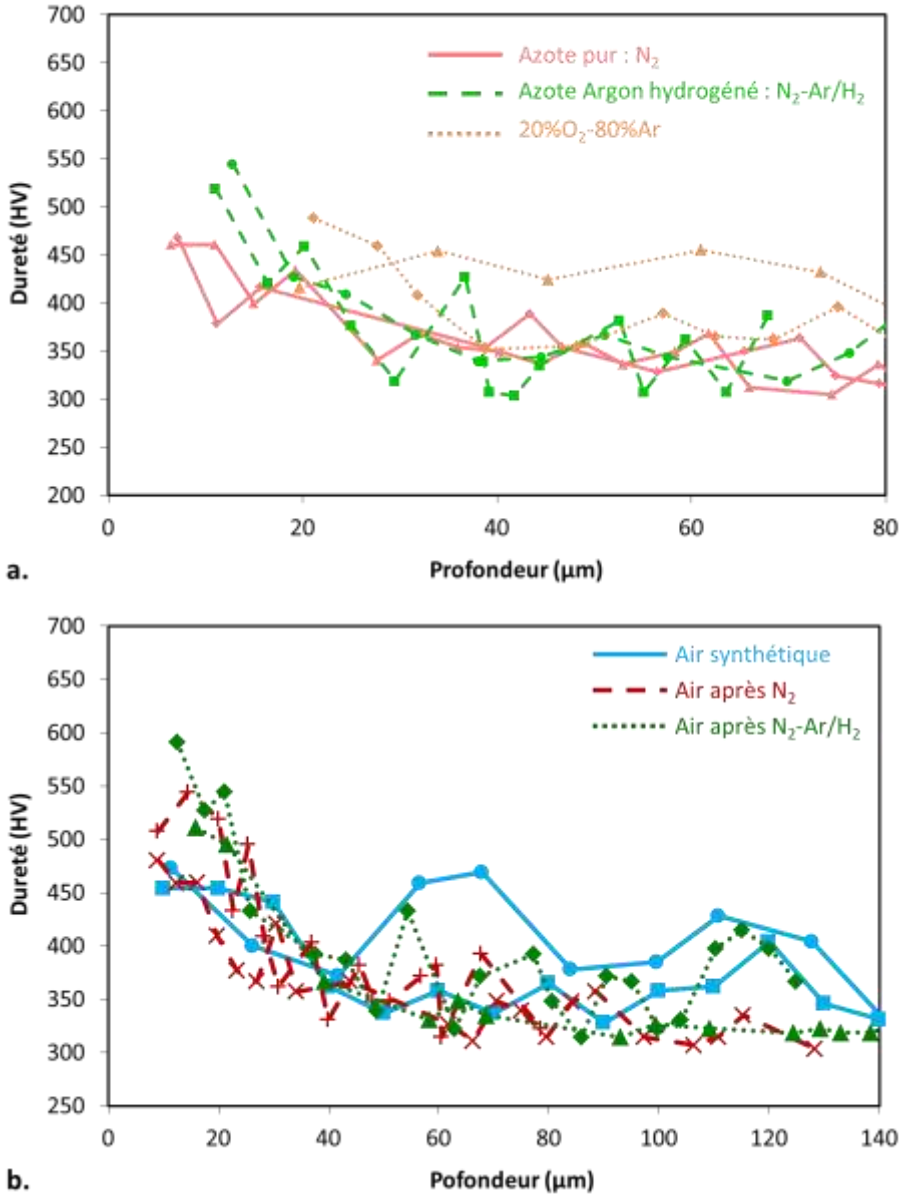


Figure IV-34 : Profils de microdureté obtenus sur l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C a. après chargement en azote et après oxydation sous20%O_2-80%Ar à 650 °C pendant 100 heures et b. après oxydation sous flux d'air synthétique de 100 heures à 650 °C avec et sans chargement en azote préalable

Les échantillons ont pu être nitrurés sous azote et un peu plus sous le mélange azote-argon hydrogéné. Cela est cohérent avec la formation d'une très fine couche d'oxyde sous azote. L'azote est oxydant car il contient environ 7 ppm de O_2, H_2O, CO et CO_2. La couche d'oxyde formée sous ces conditions limite partiellement la cinétique de nitruration. Cette cinétique de nitruration est plus faible que la cinétique d'oxydation sous 20%O_2-80%Ar. Cela s'explique par l'absence de formation d'une couche d'oxyde à croissance rapide et par la plus faible solubilité et diffusivité de l'azote dans le titane par rapport l'oxygène [146, 166]. Cela est également cohérent avec les profils de dureté vu précédemment pour les essais de 100 heures sous 20%O_2-80%Ar et sous air synthétique (Figure IV-16) où la profondeur affectée est de 40 µm environ sous 20%O_2-80%Ar alors qu'elle est de 30 µm environ sous azote (Figure IV-34-a et b).

Le chargement d'échantillons en azote, suivi d'un polissage qui retire la couche d'oxyde et/ou de nitrure éventuellement présente(s) à la surface, entraine une diminution nette de la cinétique d'oxydation. Ce résultat est très clair sur la Figure IV-32 entre les courbes obtenues sous N_2 + air et sous air. Le fait que la surface soit polie après nitruration laisse penser que la formation d'une couche de nitrure n'est pas nécessaire pour obtenir un ralentissement de la cinétique. Cependant, une couche de nitrure pourrait se former ensuite lors de l'oxydation sous air synthétique d'un échantillon déjà chargé en azote. Il serait intéressant de réaliser des essais complémentaires en pré-nitrurant 100 heures puis en oxydant 100 heures sous le mélange 20%O_2-80%Ar afin de pouvoir vérifier ce dernier point.

Même si le chargement en azote préalable permet de réduire la cinétique d'oxydation, il ne modifie pas de manière significative les profils de dureté observés sous la couche d'oxyde. Il faut n néanmoins noter les profils de dureté semblent moins profonds après 100 heures de chargement azote puis 100 sous air synthétique que ceux obtenus après 100 heures sous air synthétique et 20%O_2-80%Ar. L'azote durcit autant ou plus que l'oxygène malgré des concentrations certainement plus faibles. Un dosage de l'azote voire de l'oxygène serait nécessaire afin de déterminer leur pouvoir durcissant respectif et de mieux comprendre les différences de comportement en oxydation mesurés précédemment.

Comme il réduit les cinétiques de prises de masse d'après les résultats en thermogravimétrie et en four pour les longues durées et comme il limite la dissolution de l'oxygène dans le métal d'après les analyses en microsonde, l'azote peut être envisagé comme un élément protecteur. Il a d'ailleurs été démontré que la pré-nitruration, diminuait effectivement la cinétique de prise de masse pendant l'oxydation. Cependant, l'azote est également un élément durcissant et fragilisant qui, à concentration égale, durcit plus que l'oxygène [75]. Il conviendrait alors de vérifier que le « remède » azote n'est pas pire que le « mal » oxygène, du point de vue de la fragilisation. Une première façon d'évaluer l'effet des interstitiels sur le comportement mécanique consiste à réaliser des essais de dureté. Les caractérisations réalisées dans cette thèse montrent que l'effet de la nitruration, suivie d'un polissage retirant une éventuelle couche de nitrure, n'est pas flagrant de ce point de vue. Ceci pourrait être confirmé (ou non) par de simples essais de traction à froid.

Il résulte de l'ensemble de ces essais sur l'effet de l'azote que ce dernier réduit les cinétiques de variations de masse lorsque l'alliage de titane est oxydé dans un atmosphère riche en azote. La même tendance a été observée de manière plus importante lorsqu'une pré-nitruration est réalisée avant l'oxydation. Il diminue à la fois les cinétiques de croissance de couches d'oxyde et la dissolution d'oxygène au sein de l'alliage. Ce ralentissement serait dû à la présence de nitrure Ti_2N à l'interface oxyde-alliage qui ne dissous que peu d'oxygène (4%at à 650°C d'après la sonde atomique) et fait donc donc office de barrière de diffusion, mais aussi à la solution solide Ti(N), qui lorsqu'elle est saturée en azote ne dissous que moins de 1 at% de O. La pré-nitruration suivie d'un polissage semble également montrer que la formation d'un nitrure n'est pas nécessaire à la limitation de la dissolution d'oxygène ainsi qu'à la solution solide Ti(N).

Ces deux hypothèses avancées par Chaze et Coddet [165] (Partie I.2.a) seraient donc vérifiées. Cependant, il a été constaté dans cette thèse que cette dissolution d'azote au sein de l'alliage résultait en un durcissement très important. La solution envisagée d'une pré-nitruration afin de dissoudre de l'azote au sein du matériau pour ralentir l'oxydation de l'alliage à base de titane Ti6242S ne serait donc pas pertinente car elle ne permettrait pas de limiter le durcissement de l'alliage sous la surface, et cela devrait se traduire également par une perte de ductilité avec l'azote. Un effet positif de l'azote sur la profondeur affectée semble tout de même observé. Cela peut-être simplement dû au fait que l'azote diffuse moins vite que l'oxygène dans la phase α du titane.

II. Effet de la vapeur d'eau

Pour déterminer si la vapeur d'eau a un effet notable sur le comportement en oxydation, des oxydations sous air synthétique contenant 5 % en volume de vapeur d'eau ont été menées dans un banc d'oxydation isotherme (teneur en vapeur d'eau caractéristique de l'air ambiant). Les résultats obtenus à 400 °C pour les alliages TA6V et Ti17 et à 650 °C pour le Ti6242S seront comparés à ceux des oxydations réalisées sous flux d'air synthétique.

II.1. Oxydation des alliages à base de titane TA6V αβ, TA6V β et Ti17 à 400 °C

Les gains de masse obtenus suite à l'oxydation de 100 heures à 400 °C sous air synthétique sec et humide sont représentés sur la Figure IV-35. Les constantes cinétiques des oxydations sous air synthétique sont celles qui ont été déterminées dans le paragraphe I.1 de ce chapitre grâce à l'Equation IV-1. Cependant, elles ont également été calculées en utilisant l'Equation IV-3 pour permettre une comparaison avec les valeurs des constantes obtenues sous air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

dont les gains de masse ont été mesurés uniquement à 100 heures et non en continu. Ces dernières correspondent à une moyenne sur cinq échantillons.

$$\left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 = k_p \times t \qquad \text{Equation IV-3}$$

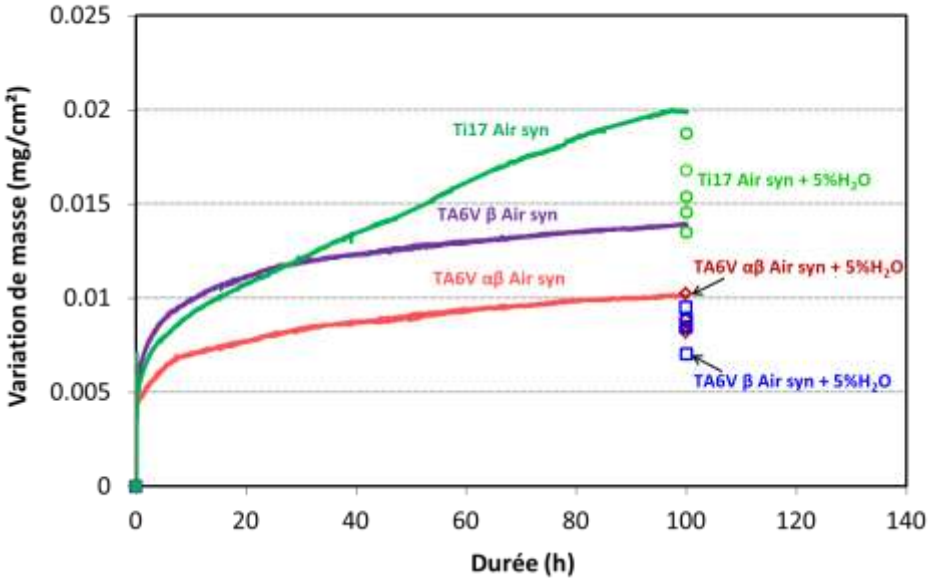


Figure IV-35 : Variations de masse des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 oxydés à 400 °C jusqu'à 100 heures sous flux d'air synthétique sec (lignes) et sous flux d'air synthétique humide (symboles)

Tableau IV-4 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour les TA6V et le Ti17 à 400 °C après 100 heures

Alliage	k_p ($x10^{-10}$ $mg^2.cm^{-4}.s^{-1}$)			
	Loi parabolique complète		Loi parabolique simple (0 à 100h)	
	Air synthétique sec		Air synthétique sec	Air synthétique humide
	1er régime	2nd régime		
TA6V αβ	4,5(1)	0,4(2)	2,8	2,2
TA6V β	4,8(1)	0,4(3)	5,4	2,0
Ti17	4,2(1)	14(4)	11,0	6,9

(1) 30 min à 7h30 (2) 8h à 100h, (3) 18h à 100h, (4) 18h30min à 100h

Quel que soit l'alliage, les variations de masse sont très faibles dans les deux atmosphères. Les gains de masse obtenus sous air synthétique humide sont plus faibles que sous air synthétique sec. Il semble donc que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère diminue les cinétiques d'oxydation à 400 °C pour ces trois alliages.

L'observation de la surface des couches d'oxyde formées suite à l'oxydation à 400 °C sous air synthétique sec et humide pendant 100 heures révèle des couches d'oxyde homogènes de couleur d'interférence dorée comme vu dans le paragraphe I.1.

L'analyse de la composition chimique des couches d'oxyde en DRX et en spectroscopie Raman et de fluorescence montre, comme dans le paragraphe I.1, la présence de dioxyde de titane TiO_2 de type rutile et l'absence de dioxyde de titane TiO_2 de type anatase et d'alumine.

Des observations de la surface des couches d'oxyde au MEB (Figure IV-36) confirment la faible oxydation des alliages. En effet, ici encore, la présence d'oxyde est difficile à confirmer. Cependant, une différence de morphologie de surface de couches d'oxyde est constatée avec la présence de petits grains d'oxyde sous air sec et d'une surface lisse sous air humide. Aucune observation en coupe de ces échantillons n'a été réalisée en raison de la difficulté à pouvoir observer les couches d'oxydes en MEB et MEB-FEG compte tenu de leur très faible épaisseur, comme expliqué dans le paragraphe I.1.

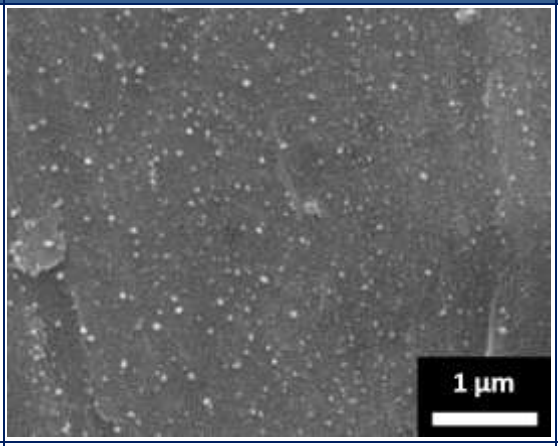
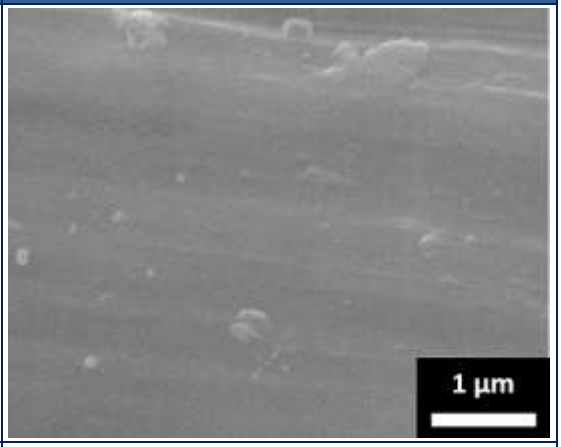
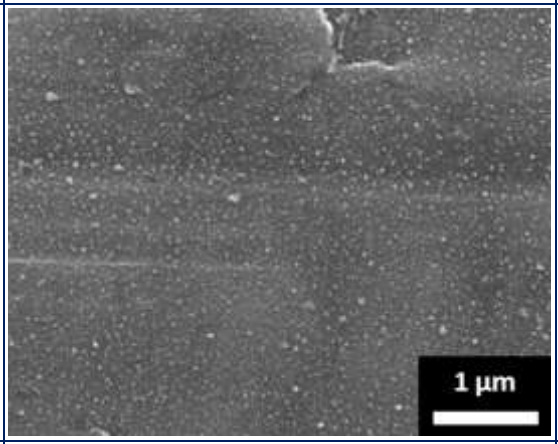
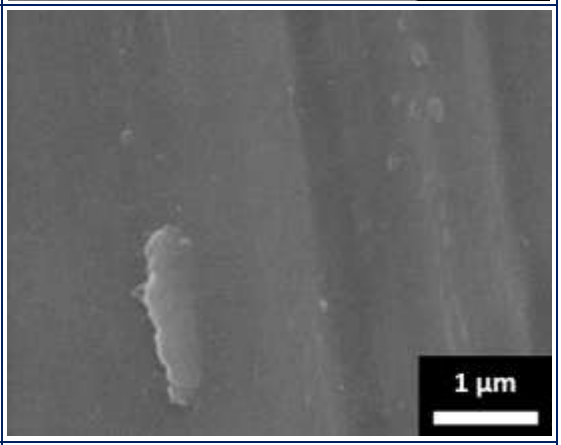
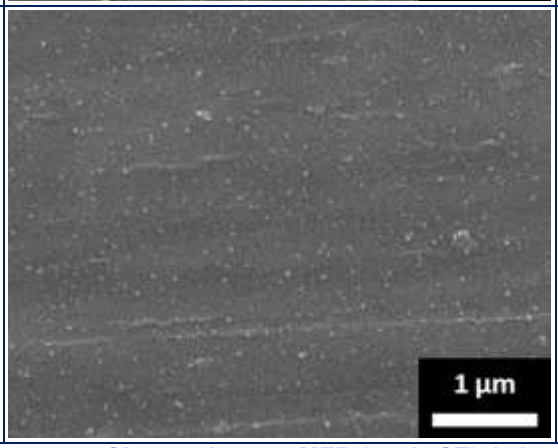
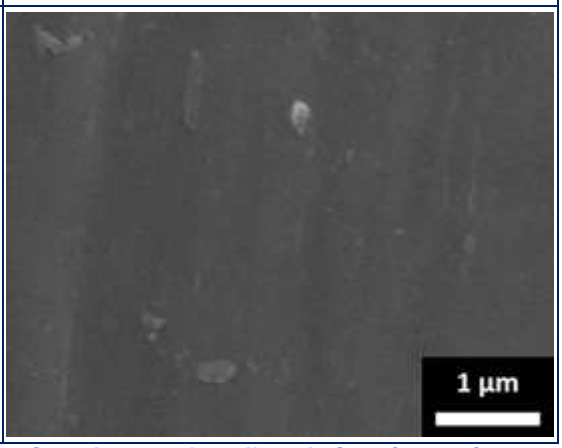
Alliage	Air synthétique sec	Air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau
TA6V αβ		
TA6V β		
Ti17		

Figure IV-36 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 °C pendant 100 heures sous flux d'air synthétique sec et humide

A 400 °C, il semble que, comme pour l'azote, la vapeur d'eau diminue les cinétiques d'oxydation pour les alliages TA6V et Ti17 mais il est difficile d'affirmer son effet de manière certaine. Une différence de morphologie des surfaces de couche d'oxyde est également observée entre les deux atmosphères, pouvant indiquer un effet de la vapeur d'eau sur la formation et la croissance des couches d'oxyde. Cependant, compte tenu des très faibles gains de masse, aucune caractérisation fine des couches d'oxyde et de la zone de dissolution, qui aurait permis de mieux comprendre les phénomènes en jeu, n'a été réalisée. En effet, les gains de masse associés à la dissolution après 1000 heures à 400 °C sous

flux d'air synthétique + 5 %vol. de vapeur d'eau déterminés dans le Chapitre III avaient montré qu'ils étaient respectivement de 0,012, 0,022 et 0,011 mg/cm² pour le TA6V αβ, TA6V β et le Ti17. Il est donc possible de supposer qu'ils sont inférieurs après 100 heures à 400 °C sous air synthétique sec et humide.

II.2. Oxydation de l'alliage à base de titane Ti6242S à 650 °C

La Figure IV-37 représente les variations de masse de l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C jusqu'à 1000 heures sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique + 5 %H_2O, chaque symbole représentant un échantillon. Sous air synthétique humide, cinq échantillons ont été oxydés jusqu'à 100 heures, quatre jusqu'à 250 heures puis trois jusqu'à 1000 heures. Contrairement à ce qui a été vu à 400 °C, à 650 °C la vapeur d'eau augmente les cinétiques d'oxydation puisque les gains de masse sont 1,4 fois supérieurs en atmosphère humide en comparaison de ceux sous air synthétique sec. Il faut cependant noter qu'ils sont inférieurs à ceux obtenus dans le mélange 20%O_2-80%Ar obtenus précédemment pour lesquels après 1000 heures à 650 °C le gain de masse était de 2,32 mg/cm² environ. A partir de ces variations de masse, les constantes paraboliques d'oxydation sous air synthétique sec et humide ont été calculées grâce à l'Equation IV-3 pour 100 heures et grâce à l'Equation IV-1 pour 1000 heures. Les valeurs moyennes sont récapitulées dans le Tableau IV-5. Les constantes paraboliques sous air humide sont environ deux fois plus grandes sous air humide que sous air sec.

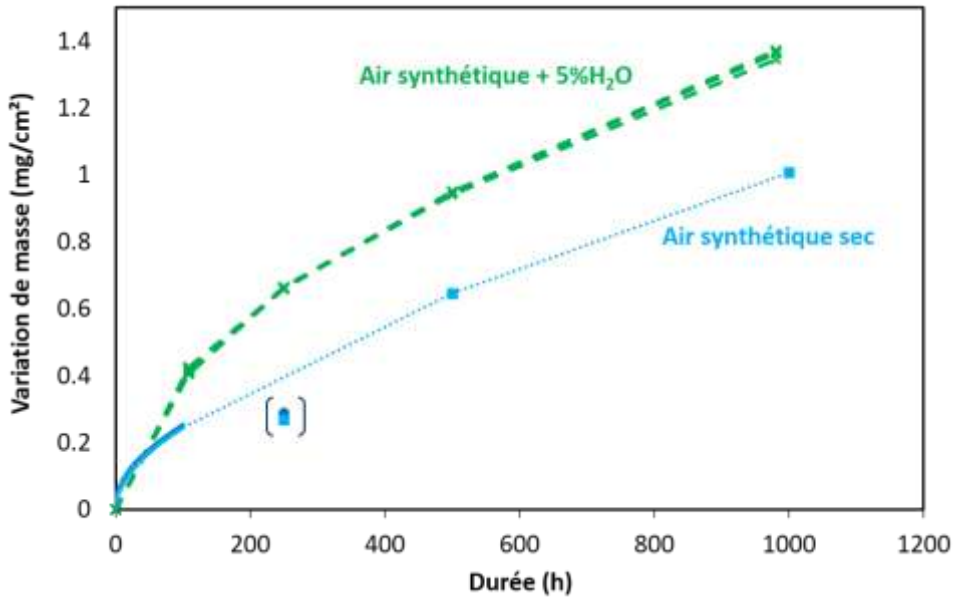


Figure IV-37 : Variations de masse de l'alliage Ti6242S après oxydation sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique + 5 % de vapeur d'eau jusqu'à 1000 heures à 650 °C (l'effet de la poussée d'Archimède pendant la chauffe est corrigé sur les courbes d'ATG)

Tableau IV-5 : Constantes d'oxydation paraboliques k_p pour le Ti6242S à 650 °C sous flux d'air synthétique sec et humide

Durée (h)	k_p ($x10^{-7}$ $mg^2/cm^4/s^1$)	
	Air synthétique sec	Air synthétique humide
100	1,9 ± 0,4*	4,4 ± 0,2*
1000	2,4**	6,2 ± 0,0**

*Loi parabolique simple, ** loi parabolique complète de 0 à 1000h

Après 100 heures d'oxydation, l'observation préliminaire des échantillons révèle des couleurs d'interférence bleu-vert pour ceux oxydés sous air synthétique sec et dorée pour ceux oxydés sous atmosphère humide pour les courtes durées. Les échantillons deviennent gris pour les longues durées quelle que soit l'atmosphère d'oxydation.

Du dioxyde de titane TiO_2 de types rutile et anatase ainsi que de l'alumine α ont été détectés suite à des analyses en DRX et spectroscopie Raman et de fluorescence pour les deux atmosphères, après 1000 heures d'oxydation à 650 °C. La vapeur d'eau ne semble donc pas avoir d'influence significative sur la composition de la couche d'oxyde.

L'observation au MEB de la surface des couches d'oxyde révèle des aiguilles pour les deux atmosphères d'oxydation après 100 heures d'oxydation. En revanche, pour les plus longues durées (1000h), les couches d'oxyde obtenues sous air synthétique sont composées de grains équiaxes alors que celles formées sous air synthétique humide sont constituées d'aiguilles (Figure IV-38). La vapeur d'eau modifie donc la morphologie de l'oxyde. Les observations en coupe après 1000 heures d'oxydation révèlent des couches d'oxyde de structure proche. Celle formée sous air synthétique sec semble tout de même être plus fine (2,0 µm) et compacte que celle obtenue sous air synthétique humide (2,4 µm) (Figure IV-39).

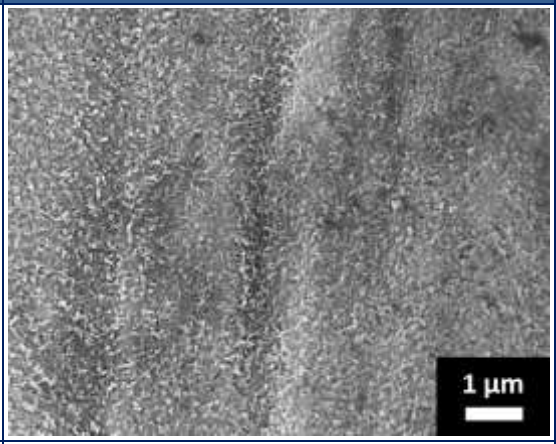
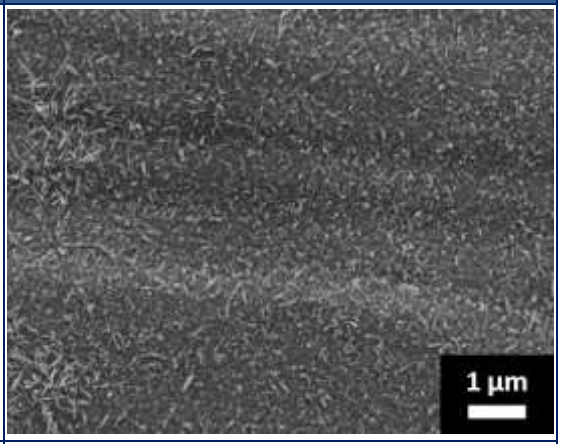
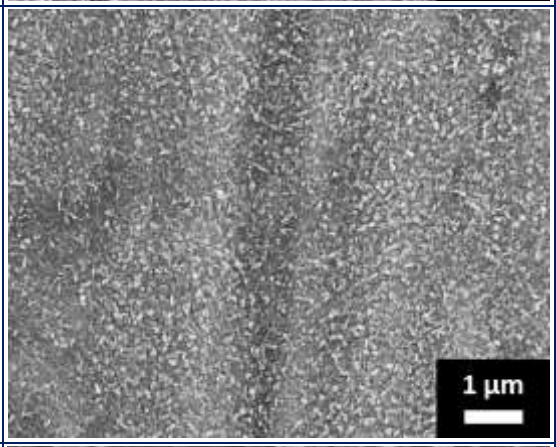
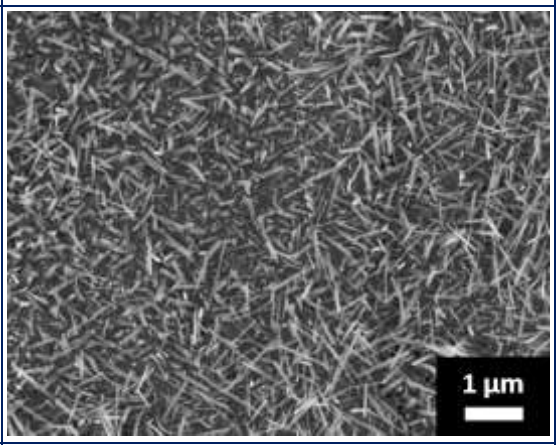
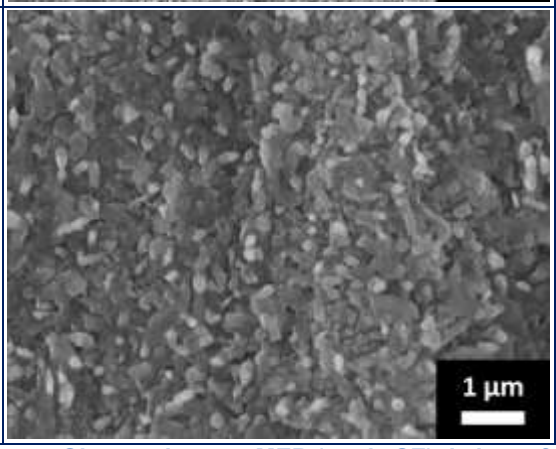
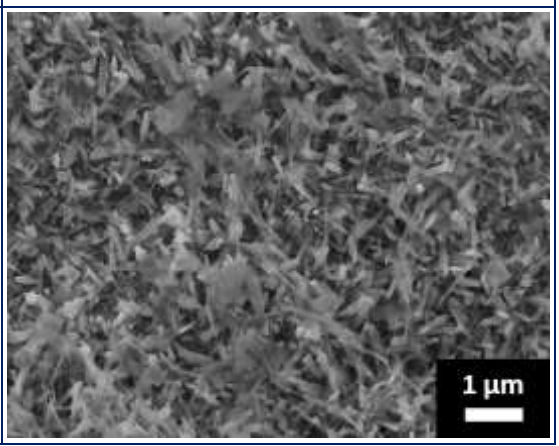
Durée	Air synthétique sec	Air synthétique humide
100 h		
250 h		
1000 h		

Figure IV-38 : Observations au MEB (mode SE) de la surface des couches d'oxyde formées sur le Ti6242S après oxydation à 650 °C pendant 100, 250 et 1000 heures sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique humide

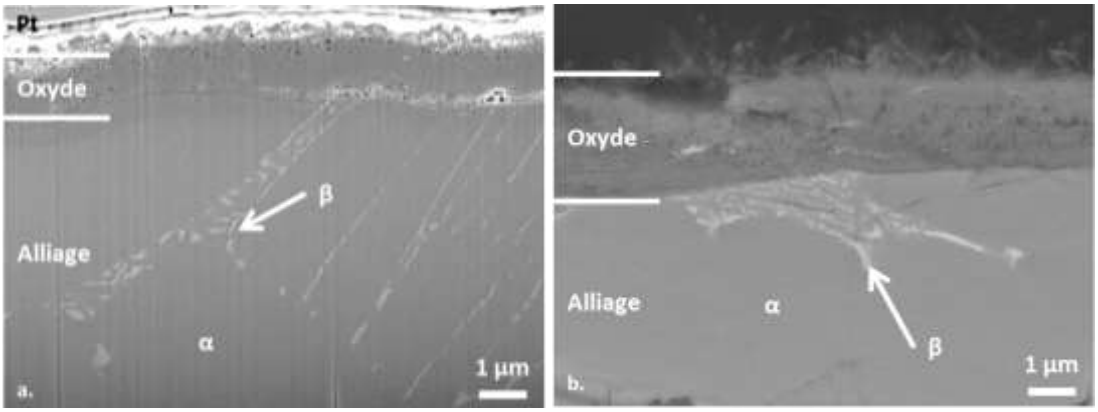


Figure IV-39 : Observations en coupe des couches d'oxyde formées après oxydation à 650 °C pendant 1000 heures a. sous flux d'air synthétique sec au MEB-FEG (mode BSE) après découpe au FIB et b. sous flux d'air synthétique humide au MEB (mode BSE)

Lors de l'oxydation en présence de vapeur d'eau, il est possible de relâcher de l'hydrogène. Le titane ayant une grande affinité pour cet élément, et des interactions entre H et O étant possibles dans le métal, il est intéressant de s'intéresser à la dissolution comparée de l'oxygène en air sec et humide. Afin de caractériser la dissolution de l'oxygène, des essais de dureté Vickers (Figure IV-40) et des analyses de l'oxygène en microsonde (Figure IV-41) ont été réalisés sur les deux échantillons oxydés à 650 °C pendant 1000 heures sous air synthétique sec et humide. Les valeurs de dureté proche de l'interface oxyde-alliage et les profondeurs affectées mesurées en microdureté sont identiques pour les deux échantillons. La vapeur d'eau ne semble donc pas modifier la dureté du matériau après une telle exposition. En revanche, les profils en microsonde révèlent des différences significatives. En effet, l'échantillon oxydé sous air synthétique humide possède une teneur en oxygène à l'interface oxyde-alliage supérieure à celle de l'échantillon oxydé sous air sec mais une profondeur de diffusion de l'oxygène plus faible.

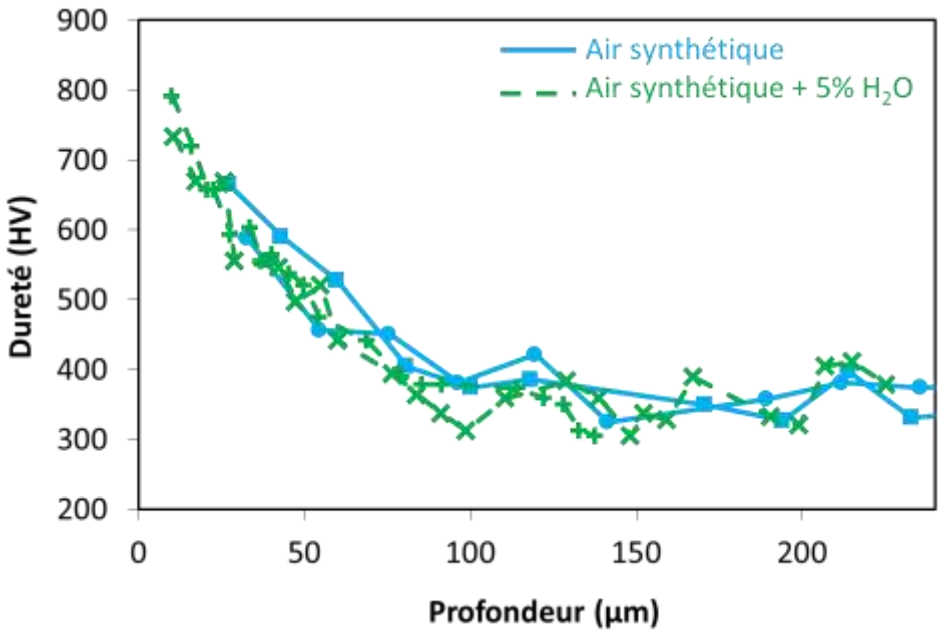


Figure IV-40 : Profils en microdureté Vickers après oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique humide

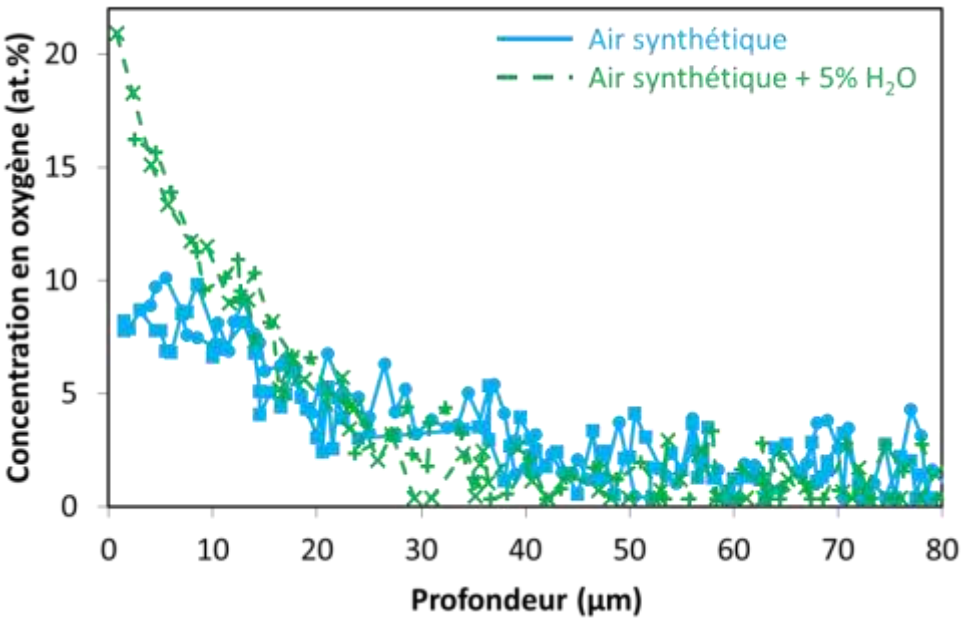


Figure IV-41 : Profils de concentration en oxygène obtenus par microsonde après oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique sec et sous flux d'air synthétique humide

A partir des données de microsonde électronique, les gains de masse associés à la dissolution de l'oxygène (Annexe 1) et, par différence avec le gain de masse total, aux couches d'oxyde ont été déterminés après 1000 heures et sont récapitulées dans le Tableau IV-6. Les gains de masse associés à l'oxyde ont été calculés d'une seconde façon à partir des épaisseurs de couches d'oxyde (Annexe 5),

et sont donnés dans le Tableau IV-7. De fortes différences apparaissent entre le gain de masse de l'oxyde calculé à partir des données de la microsonde et celui déterminé à partir de l'épaisseur de la couche d'oxyde. Ces différences peuvent en partie s'expliquer par la résolution de la microsonde qui ne peut pas mesurer des teneurs en oxygène inférieures à 0,5 %at. environ. Le gain de masse associé à la dissolution de l'oxygène pourrait donc être sous-évalué. Ceci entrainerait ainsi une surestimation de celui associé à l'oxyde. De plus, il est fortement probable que de l'azote soit dissous au sein de l'alliage comme vu sous air synthétique sec (Partie I.2.c de ce chapitre). Ainsi, le gain de masse total d'oxygène serait surestimé, conduisant à une surestimation du gain de masse associé à l'oxyde lorsqu'il est obtenu par différence. Aucune mesure d'azote n'a été réalisée sur l'échantillon oxydé sous atmosphère humide pour déterminer si cette hypothèse peut être vérifiée. Il apparait néanmoins que pour les deux atmosphères les proportions d'oxygène associées à la couche d'oxyde et à la dissolution sont similaires. Il n'est donc pas possible d'attribuer les variations de masse plus importante en présence de vapeur d'eau à une augmentation de la croissance de la couche d'oxyde ou de la dissolution.

Tableau IV-6 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde et à la dissolution d'oxygène à partir des données de microsonde électronique pour l'alliage Ti6242S pour les atmosphères air synthétique sec et humide après 1000 heures à 650 C ($\frac{\Delta m}{S}total$ par pesée, $\frac{\Delta m}{S}dissolution$ par microsonde, $\frac{\Delta m}{S}oxyde$ par différence des deux précédents et proportion oxyde $\frac{\Delta m}{S}oxyde$ divisé par $\frac{\Delta m}{S}total$)

Atmosphère	$\frac{\Delta m}{S}total$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S}dissolution$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S}oxyde$ (mg/cm²)	Proportion oxyde (%)
Air synthétique sec	1,008	0,309	0,699	69
Air synthétique humide	1,363	0,392	0,971	71

Tableau IV-7 : Détermination des variations de masse associées à l'oxyde à partir des épaisseurs d'oxyde et à la dissolution d'oxygène pour l'alliage Ti6242S pour les atmosphères air synthétique sec et humide après 1000 heures à 650 C (Epaisseur d'oxyde mesurée en MEB, $\frac{\Delta m}{S}total$ par pesée$\frac{\Delta m}{S}oxyde$ d'après l'épaisseur d'oxyde, $\frac{\Delta m}{S}dissolution$ par différence des deux derniers et proportion oxyde $\frac{\Delta m}{S}oxyde$ divisé par $\frac{\Delta m}{S}total$)

Atmosphère	Epaisseur oxyde (µm)	$\frac{\Delta m}{S}total$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S}dissolution$ (mg/cm²)	$\frac{\Delta m}{S}oxyde$ (mg/cm²)	Proportion oxyde (%)
Air synthétique sec	2,0	1,008	0,669	0,339	34
Air synthétique humide	2,4	1,363	0,959	0,404	30

La vapeur d'eau semble augmenter les cinétiques d'oxydation globales du Ti6242S à 650 °C comme déjà observé sur du titane et ses alliages à des températures similaires ou plus élevées [174-176]. Elle favorise la croissance des couches d'oxyde et la quantité d'oxygène dissous au sein de

l'alliage. Ce phénomène d'augmentation des cinétiques d'oxydation globales et associées à la croissance serait d'autant plus important que la teneur en vapeur d'eau augmente d'après une étude du comportement en oxydation du titane CP et du TA6V entre 650 et 950 °C pour des pressions partielles en vapeur d'eau comprises entre 0,5 et 18 torr [174]. Cette augmentation des cinétiques de croissance a été attribuée à une modification de la croissance des couches d'oxyde de rutile. Ce changement de mécanisme serait dû aux ions OH^- qui diffuseraient plus rapidement que l'oxygène au sein de la couche d'oxyde en raison de leur faible rayon et de leur faible charge [175, 176]. Dans cette thèse, aucune différence significative n'a été observée en ce qui concerne les couches d'oxyde en atmosphères sèche et humide. Ceci peut être dû aux plus basses températures étudiées dans cette thèse qui n'ont pas permis d'exacerber les phénomènes. De plus, il faut noter que ces études reportées dans la littérature ont été menées sous oxygène + vapeur d'eau et sous oxygène. Dans cette thèse, aucun essai n'a été mené sous oxygène et vapeur d'eau seuls. Ainsi, la présence d'azote lors des essais sous atmosphère humide pourrait réduire l'effet de la vapeur d'eau en raison de sa dissolution dans l'alliage et de la formation de nitrures à l'interface oxyde-alliage. Il apparait cohérent que les gains de masse sous atmosphère humide soient plus importants que sous air synthétique sec.

III. Effet du cyclage thermique

Toutes les structures aéronautiques en alliage à base de titane sont cyclées thermiquement. Il est donc important d'étudier l'effet du cyclage thermique qui peut induire des contraintes d'origine thermique dans le système et ainsi provoquer des fissurations ou écaillages des couches d'oxyde. Des essais d'oxydation cyclique (1 cycle = 1 heure à haute température + refroidissement jusqu'à 60-70 °C) ont été menés sous atmosphère humide à 400 et 450 °C pendant 1000 cycles pour les alliages TA6V et Ti17. Ils ont été comparés aux mêmes essais menés en isotherme (Figure IV-42). A 400 °C, il semble que les gains de masse en cyclage thermique soient plus élevés qu'en isotherme alors qu'à 450 °C l'inverse est observé. Ceci peut être dû aux très faibles variations de masse et à l'absence d'écaillage à ces températures. Aucune caractérisation des couches d'oxyde et de la zone de dissolution de l'oxygène n'a été réalisée sur les échantillons cyclés du fait des très faibles variations de masse mesurées. Pour rappel, les caractérisations sont présentées pour les échantillons oxydés en isotherme dans le Chapitre III. Les épaisseurs d'oxyde formées sur le T6AV αβ, le TA6V β et le Ti17 après 5000 heures d'oxydation isotherme à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sont inférieures à 85 nm. Les gains de masse globaux associés à ces conditions d'oxydation isotherme sont similaires ou supérieurs à ceux obtenus après 1000 heures en cyclage thermique. Il est fortement probable que les épaisseurs d'oxyde soient également inférieures à 85 nm. Elles sont donc très fines et stockent donc moins d'énergie élastique pour l'écaillage. Il est également possible de déterminer la contrainte d'origine thermique σ_{ox} pour un oxyde mince (Equation IV-4) où E_{ox} est le module d'Young de l'oxyde (255,5-311,6 GPa [210]), ΔT est l'écart entre les températures du palier chaud (T=400 ou 450 °C) et du palier froid (T=70 °C) et α_M et α_{ox} sont les coefficients d'expansion thermique de l'alliage ($9{,}5.10^{-6}$ K^{-1} pour le TA6V) et de l'oxyde

(8,0-10,5. 10^{-6} K^{-1} [180]). Elle est estimée à -23,4 MPa en moyenne pour 400 °C et -26,9 MPa pour 450 °C. Cette valeur est faible en comparaison des 4 GPa obtenus pour de l'alumine sur un superalliage base nickel refroidit à partir de 1100°C, par exemple. Ainsi, les contraintes atteintes dans le système ne sont certainement pas suffisantes, et en tout cas beaucoup moins importantes que celles générées par la déformation de transformation du métal en oxyde pour provoquer l'écaillage des couches d'oxyde.

$$\sigma_{ox} = -E_{ox} \times \Delta T \times (\alpha_M - \alpha_{ox})$$

Equation IV-4

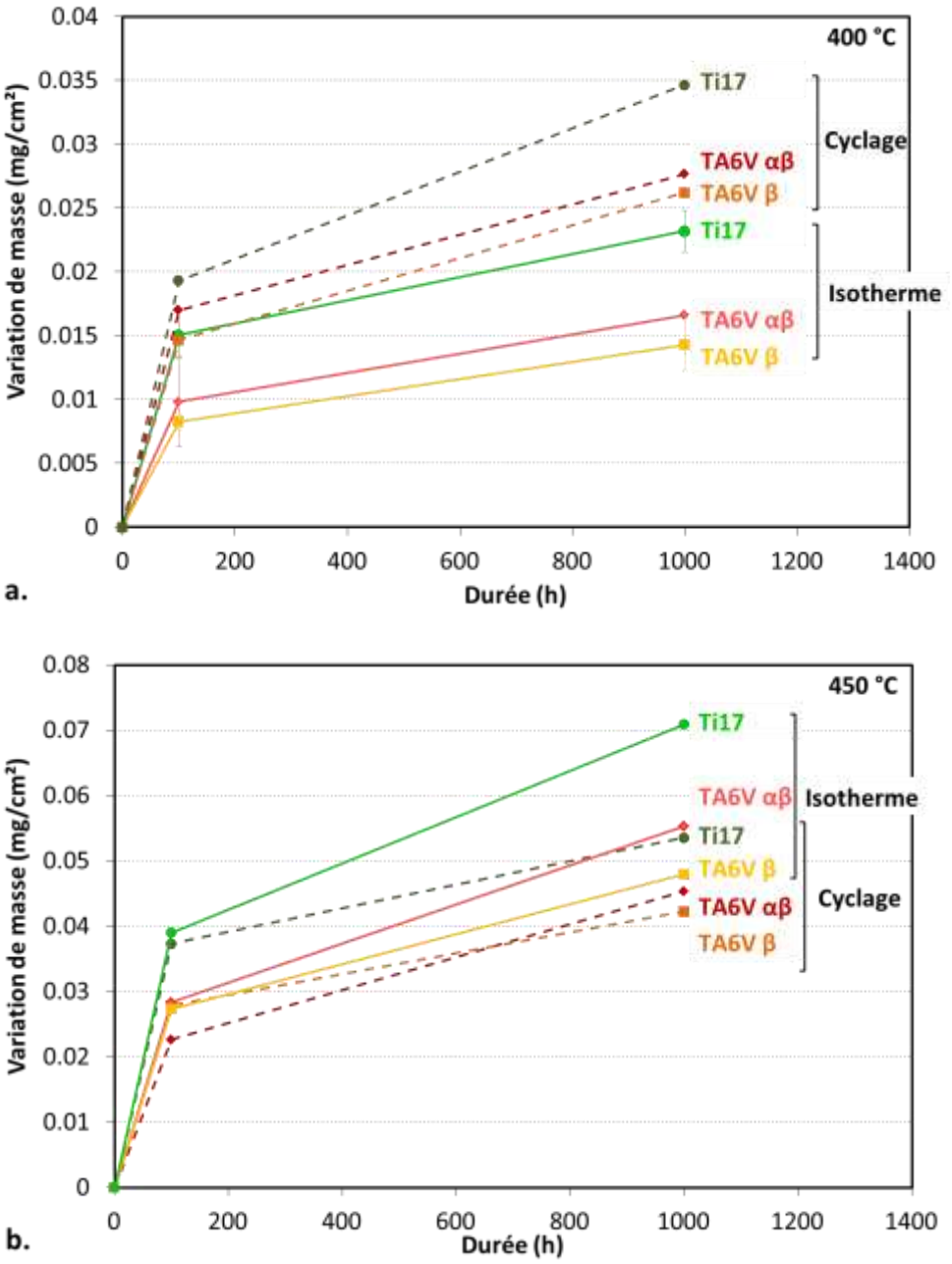


Figure IV-42 : Variations de masse en isotherme (lignes continues) et en cyclage thermique (lignes pointillées) sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau des alliages TA6V et Ti17 à a. 400 °C et b. 450 °C

Très peu d'études ont été menées pour étudier l'influence du cyclage thermique. Des travaux [136, 162] sur des alliages binaires Ti-Al et Ti-Cr par thermogravimétrie et pesées régulières ont montré des gains de masse similaires à des expositions isothermes jusqu'à 1000 heures d'oxydation entre 500 et 750 °C. Ainsi, les auteurs en ont déduits que le cyclage induit par les étapes de refroidissement/chauffage nécessaires au suivi de la masse par pesée toutes les 25 à 75 heures ne semblait donc pas influencer de manière significative l'oxydation des alliages à base de titane. Une autre étude comparant le comportement en oxydation isotherme et cyclique d'alliages à base de titane et d'aluminures de titane a montré un effet significatif du cyclage pour certains d'entre eux à 750 °C pour 3000 cycles d'une heure [130]. En effet, les alliages Ti-48Al-18Nb et Ti-22Al-25Nb présentent un écaillage important de leur couche d'oxyde qui intervient pour des gains de masse plus faibles en condition cyclique. Le cyclage semble donc ici diminuer la tenue en oxydation de ces deux alliages. Ainsi, l'effet du cyclage thermique apparait à partir d'une certaine gamme de prise de masse (donner des valeurs) qui est bien éloignée de celles que nous avons observées (à vérifier).

Synthèse

Effet de l'azote

Il a été montré que l'azote réduit les cinétiques de prises de masse lorsque l'alliage de titane Ti6242S est oxydé à 650 °C dans l'air. La même tendance a été observée de manière plus importante lorsqu'une pré-nitruration fut réalisée avant l'oxydation. L'azote diminue les cinétiques de croissance des couches d'oxyde, la quantité d'oxygène dissous au sein de l'alliage et la concentration en oxygène sous la couche d'oxyde. Ce ralentissement serait dû à la présence de nitrure Ti_2N à l'interface oxyde-alliage ainsi qu'à la solution solide Ti(N), qui ont été identifiés en sonde atomique. Ti_2N aussi bien que Ti(N) dissolvent peu d'oxygène (4 %at. et 1 %at respectivement) et constituent ainsi une barrière au flux d'oxygène. Un oxynitrure semble également avoir été détecté en sonde atomique, mais on ne sait pas s'il constitue une barrière de diffusion pour l'oxygène. La Figure IV-43 et la Figure IV-44 synthétisent l'ensemble des résultats obtenus en microsonde électronique, en MET et en sonde atomique sur l'alliage Ti6242S oxydé 1000 heures à 650 °C sous air synthétique et 20%O_2-80%Ar. Des analyses supplémentaires seraient nécessaires dans la zone entre la solution solide riche en azote caractérisée en MET et sonde atomique et celle riche en oxygène caractérisée en microsonde électronique.

Il a également été constaté que cette dissolution d'azote au sein de l'alliage résultait en un durcissement très important. La solution envisagée d'une pré-nitruration afin de dissoudre de l'azote au sein du matériau pour ralentir l'oxydation de l'alliage à base de titane Ti6242S ne serait donc pas forcément pertinente. Des essais mécaniques seraient nécessaires pour vérifie cela.

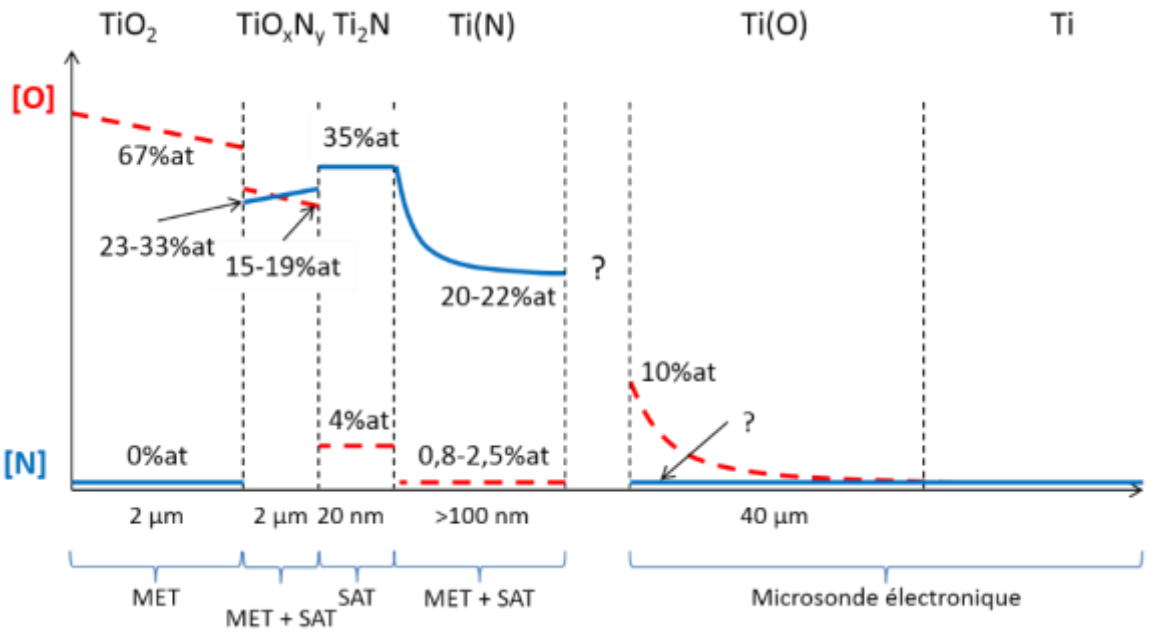


Figure IV-43 : Schéma de synthèse des phases formées lors de l'oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux d'air synthétique

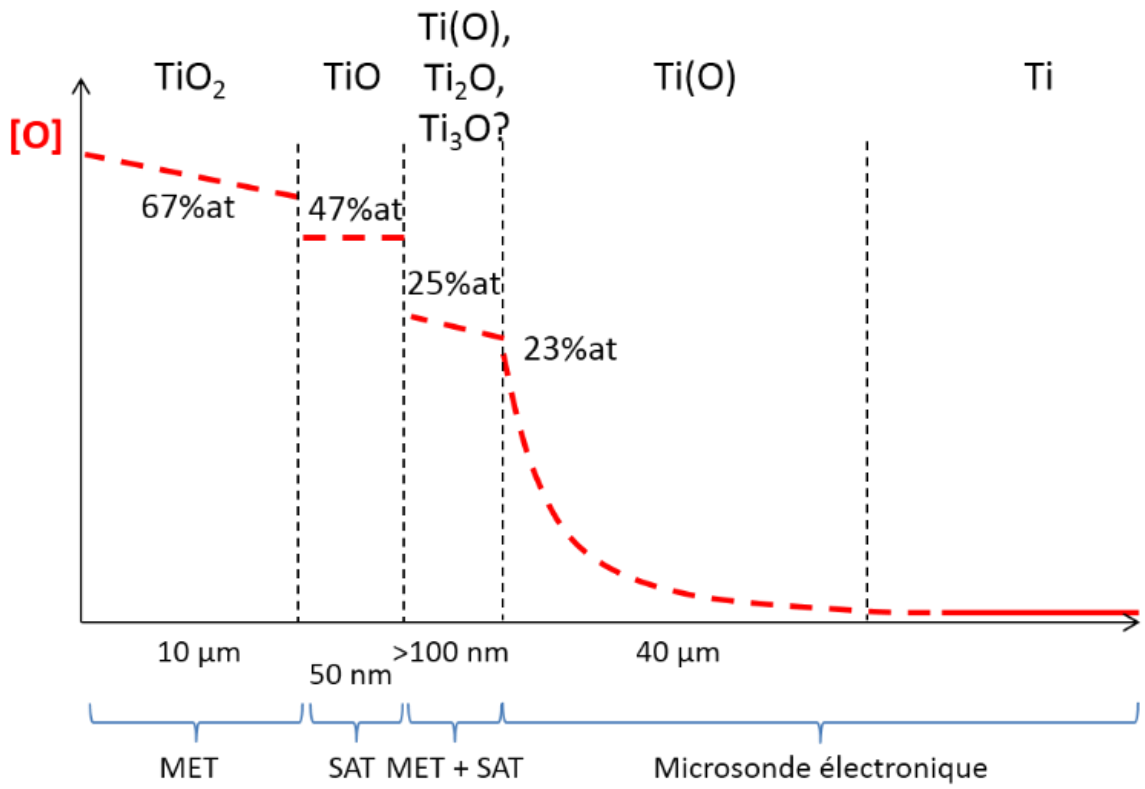


Figure IV-44 : Schéma de synthèse des phases formées lors de l'oxydation du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar

Effet de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau semble augmenter les cinétiques d'oxydation globales du Ti6242S à 650 °C sous air. Elle favorise la croissance des couches d'oxyde et la dissolution de l'oxygène au sein de l'alliage. Cette accélération des cinétiques n'a pas pu être attribuée à l'un de ces deux phénomènes plus qu'à l'autre. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'azote lors des essais réalisés dans cette thèse sous atmosphère humide, qui pourrait réduire l'effet de la vapeur d'eau en raison de sa dissolution dans l'alliage et de la formation de nitrures à l'interface oxyde-alliage. Autrement dit, il a été constaté que l'azote diminue la cinétique d'oxydation (couche d'oxyde plus fine et dissolution d'oxygène moindre) par rapport à une atmosphère avec la même activité en oxygène mais sans azote. Avec de la vapeur d'eau, la cinétique est toujours ralentie, mais moins que sans vapeur d'eau. Il pourrait donc y avoir une interaction entre l'azote et l'hydrogène. Il serait donc intéressant de réaliser des essais sous oxygène et vapeur d'eau pour découpler l'effet de la vapeur d'eau de celui de l'azote.

Effet du cyclage

Les essais d'oxydation cyclique réalisés sur le TA6V et le Ti17 à 400 et 450 °C sous atmosphère humide n'ont pas permis de mettre en évidence l'effet du cyclage thermique jusqu'à 1000 cycles d'une

heure à haute température, soit pour des épaisseurs d'oxyde inférieures à 100 nm. Les épaisseurs des couches d'oxyde étant faibles, l'énergie élastique d'origine thermique est très petite. De plus, la variation de température pendant le cyclage tout comme la différence de coefficients de dilatation entre le métal et l'oxyde sont faibles. Enfin, les contraintes d'origine thermique sont négligeables devant celles générées par la transformation du métal en oxyde à cause du fort ratio de Pilling et Bedworth. Il était cependant intéressant de le démontrer expérimentalement, qui plus est dans une atmosphère contrôlée contenant deux éléments fragilisants : l'oxygène et l'hydrogène.

Chapitre V : Modélisation des cinétiques d'oxydation

Table des matières

I. MODELISATION EMPIRIQUE DES CINETIQUES D'OXYDATION DES ALLIAGES A BASE DE TITANE 245

I.1. PRESENTATION DE LA MODELISATION EFFECTUEE DANS L'ETUDE PRECEDENTE 245
I.2. CAS DE L'ALLIAGE TI6242S 249
I.3. CAS DE L'ALLIAGE TA6V ET DU TI17 264

II. MODELISATION DE LA DIFFUSION ET DE LA DISSOLUTION DE L'OXYGENE AU SEIN DE L'ALLIAGE TI6242S 269

SYNTHESE 276

Dans ce chapitre, des modèles des cinétiques d'oxydation globales mais également de celles associées à la croissance des couches d'oxyde et à la dissolution de l'oxygène au sein des alliages à base de titane étudiés sont présentés. L'objectif est d'établir des lois simples et fiables décrivant les phénomènes d'oxydation mis en jeu aux températures d'étude, permettant ainsi de prévoir les cinétiques d'oxydation pour de plus longues durées et à des températures différentes en limitant le nombre des essais et de caractérisations.

Ces modèles ont été élaborés à partir des données obtenues dans cette thèse et comparés à des résultats issus d'une étude précédente menée en collaboration entre Airbus Operations SAS et le laboratoire du CIRIMAT [160].

I. Modélisation empirique des cinétiques d'oxydation des alliages à base de titane

I.1. Présentation de la modélisation effectuée dans l'étude précédente

Les variations de masse, d'épaisseurs de couches d'oxyde, de profondeurs affectées par l'oxygène mesurées en microdureté et de profondeurs de dissolution en oxygène mesurées par microsonde électronique sont tracées en fonction du temps sur des graphiques log-log afin de déterminer une première approximation du régime cinétique suivi. Si des droites sont obtenues dans ce graphique, ces grandeurs, notées Y par la suite, peuvent s'exprimer suivant l'Equation V-1 où k représente une constante cinétique, t le temps en heures et n traduit le régime suivi par la grandeur. Sur un graphique log-log, la valeur de n est déterminée avec la pente (Equation V-2).

$$Y = (k \times t)^{\frac{1}{n}} \qquad \text{Equation V-1}$$

$$\log Y = \frac{1}{n}\log t + \frac{1}{n}\log k \qquad \text{Equation V-2}$$

Si les pentes de ces courbes sont environ égales à ½ sur un certain intervalle de temps, les données suivent une loi parabolique, donnée par l'Equation V-3 où C_1 est une constante qui dépend de la température et k_p est la constante d'oxydation parabolique. Si la pente des courbes sur le diagramme log-log diffère légèrement de ½, il est possible que la cinétique soit parabolique après un régime transitoire ou qu'il y ait une variation de la constante parabolique au cours du temps. Il est par exemple usuel d'observer une diminution de la constante parabolique d'oxydation avec le temps à cause du

grossissement des grains lorsque la croissance est contrôlée par la diffusion aux joints de grains. Dans ce cas, on peut alors procéder à des ajustements locaux d'une loi parabolique après un régime transitoire (Equation V-3) ou un ajustement par une loi parabolique complète [150]. Si le coefficient n est proche de 1, 3 ou 4, les cinétiques peuvent également être tracées dans un diagramme correspondant au régime d'oxydation linéaire, cubique ou quadratique. Il est alors possible de déterminer une ou plusieurs constantes paraboliques d'oxydation k_p et également des constantes linéaires, cubiques ou quadratiques respectivement.

$$Y = \sqrt{k_p} \times \sqrt{t} + C_1 \qquad \textbf{Equation V-3}$$

Lorsque la loi parabolique est trouvée, cela veut généralement dire que la cinétique est contrôlée par la diffusion. La constante parabolique k_p est alors proportionnelle à un coefficient de diffusion [211]. De ce fait, elle suit une loi d'Arrhenius. Les constantes paraboliques peuvent donc être placées sur un diagramme d'Arrhenius afin de les comparer entre elles et avec les données de la littérature. Si des données sont disponibles à plusieurs températures et si les valeurs sont alignées sur une droite, cela permet de définir l'énergie d'activation associée. Cette droite correspond à la loi d'Arrhenius exprimée d'après l'Equation V-4 où k_p° est le facteur pré-exponentiel dont l'unité est la même que celle de k_p, E_a est l'énergie d'activation apparente en kJ/mol, R est la constante des gaz parfaits égale à 8,314 J/mol/K et T est la température en K.

$$k_p = k_p^\circ \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \qquad \textbf{Equation V-4}$$

Ainsi, dans ce cas, il est possible d'établir une expression du gain de masse, de l'épaisseur de couches d'oxyde et de la profondeur affectée mesurée par microdureté en fonction du temps et de la température dont les données k_p°, E_a C_2 diffèrent suivant la grandeur étudiée (Equation V-5).

$$Y = \sqrt{k_p^\circ \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \times t} + C_2 \qquad \textbf{Equation V-5}$$

Il faut noter que la courbe des constantes paraboliques associées aux variations de masse peut ne pas être une droite dans un diagramme d'Arrhenius car les gains de masse observés correspondent à la somme des phénomènes de croissance de couche d'oxyde et de dissolution d'oxygène dans

l'alliage décrits tous les deux par une loi d'Arrhenius. La résultante n'est donc pas obligatoirement une droite. Notons aussi que ces lois sont valides dans le domaine de température et de temps pour lequel le modèle est établi. En dehors de ce domaine, il est possible d'effectuer des extrapolations, mais celles-ci peuvent conduire à des erreurs importantes si le mécanisme change. Il faut noter que la constante C_2 dépend du régime transitoire et n'est pas possible à prédire. Elle pourrait varier avec la température.

La démarche pour établir ces modèles est récapitulée sur la Figure V-1.

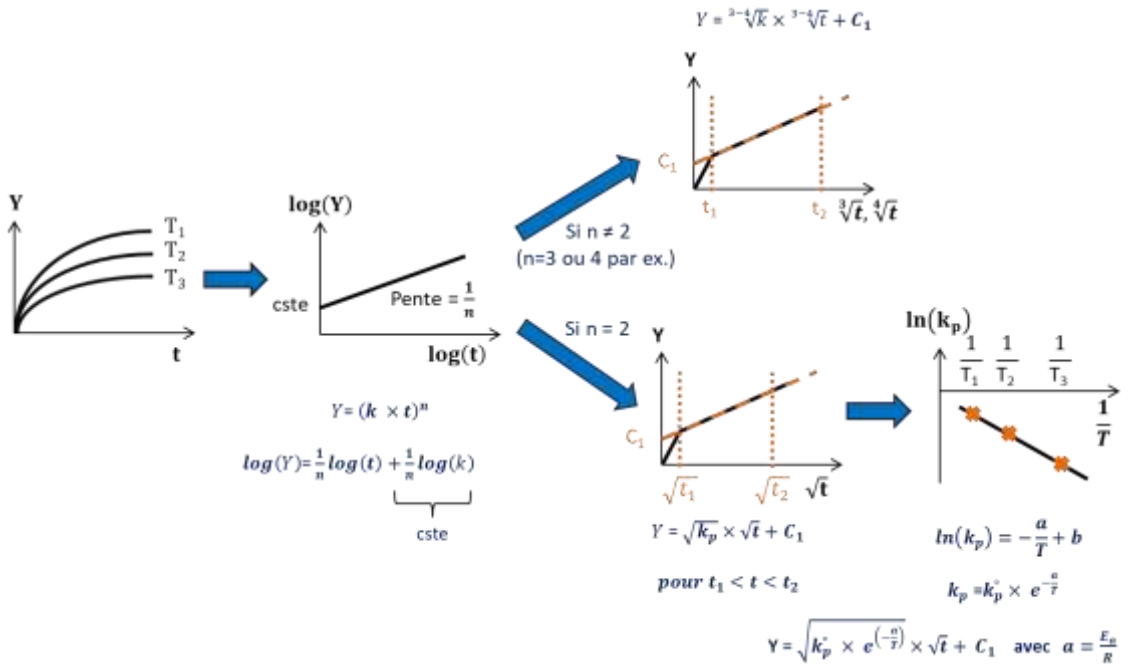


Figure V-1 : Schéma récapitulatif de la démarche adoptée pour établir le modèle

Afin de vérifier ce modèle, les variations de masse et les profondeurs affectées par microdureté ont été calculées selon les lois établies lors de la précédente étude [160] et confrontées aux valeurs expérimentales à 560 °C et 625 °C (Figure V-2 et Figure V-3) obtenues sur du Ti6242S équiaxe également lors de l'étude précédente [160]. Pour les épaisseurs de couches d'oxyde, le modèle a été appliqué seulement à 625 °C car c'est la seule température pour laquelle elles ont été mesurées (Figure V-4). Il apparait que pour les gains de masse et les épaisseurs de couches d'oxyde, les modèles prédisent bien les données expérimentales. En revanche, pour la dureté, des différences significatives existent entre les données expérimentales et celles prévues par le modèle. Il semble qu'il y ait un décalage des valeurs de profondeurs affectées en dureté en raison d'une mauvaise prévision aux courtes durées. Ceci s'explique par l'important écart qu'il existe entre les constantes C_1 aux différentes températures qui ont ensuite été moyennées pour obtenir une unique constante C_2, quelle que soit la température. Pour réaliser des prévisions plus précises, il faut soit utiliser la constante C_1 déterminée expérimentalement pour chaque température, soit trouver un modèle qui permette d'ajuster la constante C_1 en fonction de la température, ce qui n'a pas été fait jusqu'à présent.

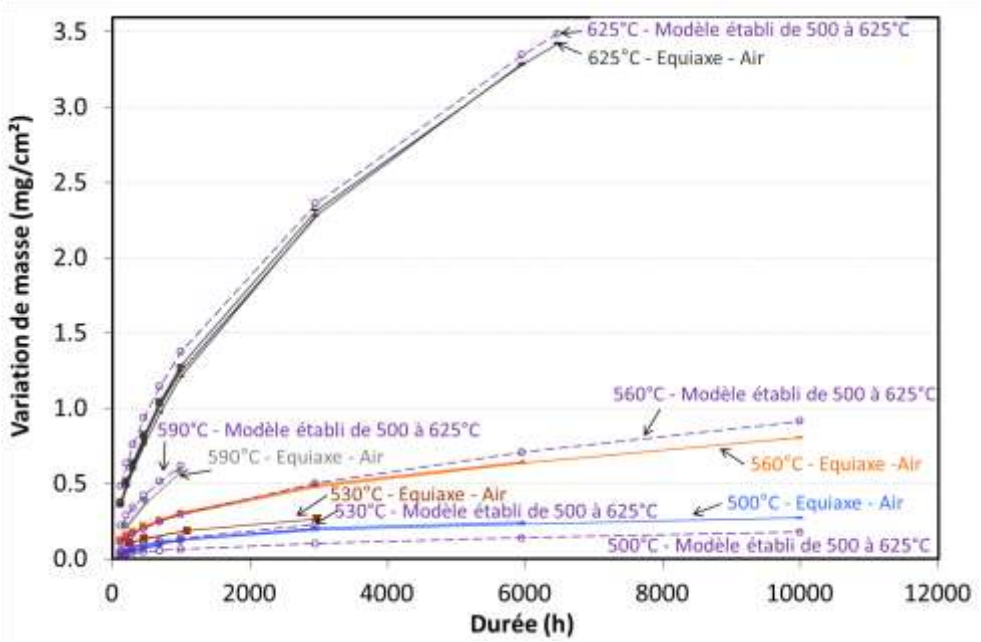


Figure V-2 : Variation de masse pour l'alliage Ti6242S équiaxe oxydé sous air ventilé (four Nabertherm Airbus) d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques déterminés entre 500 et 625 °C

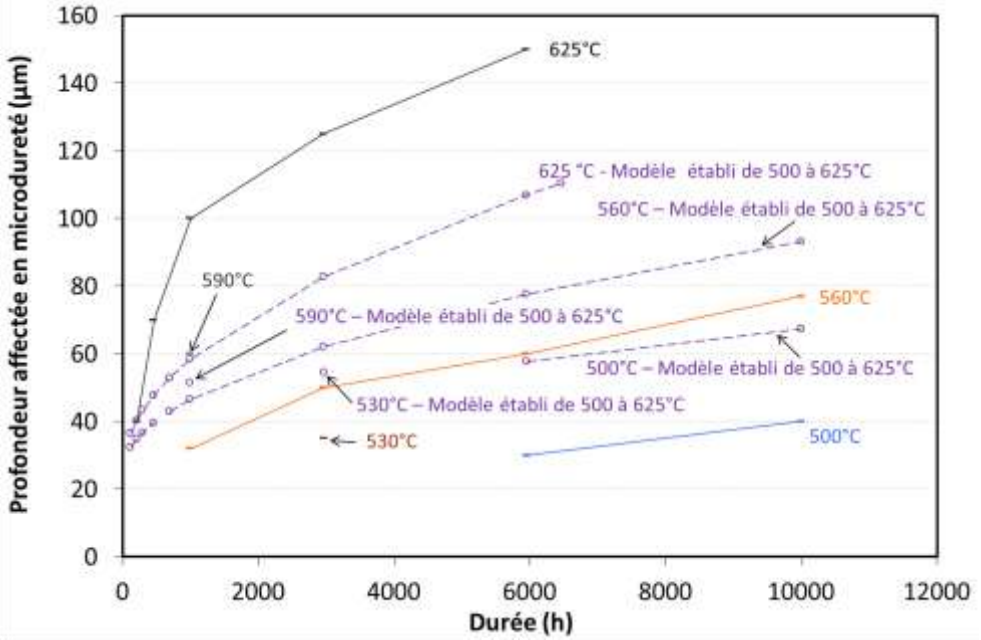


Figure V-3 : Evolution de la profondeur affectée en microdureté Vickers en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S équiaxe oxydé sous air ventilé d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques déterminés entre 500 et 625 °C

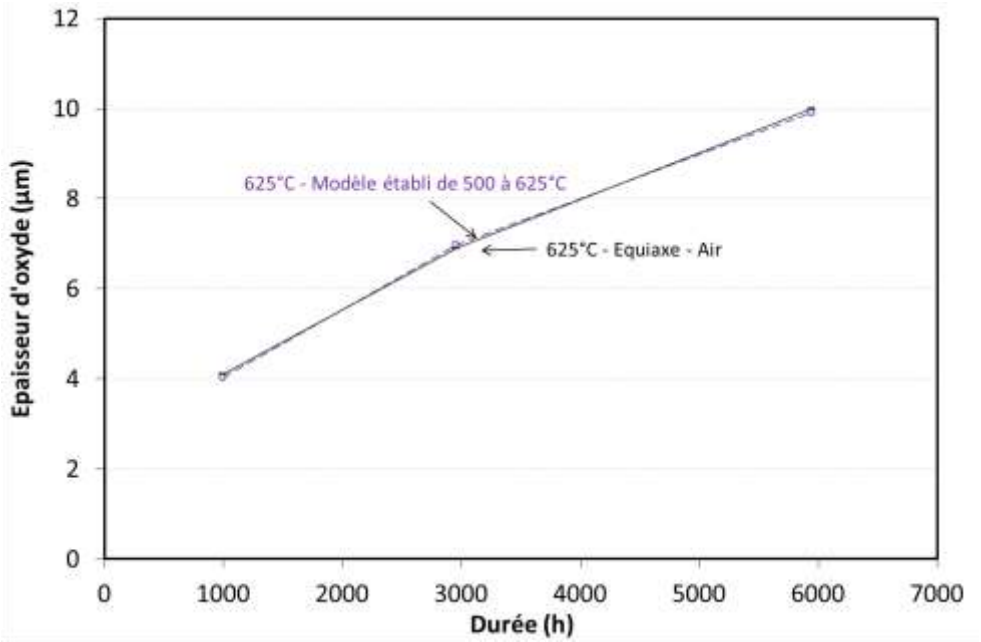


Figure V-4 : Evolution des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S équiaxe oxydé à 625 °C sous air ventilé d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques à 625 °C

I.2. Cas de l'alliage Ti6242S

Les modèles utilisés dans le paragraphe I.1 ont été établis selon la démarche présentée précédemment à partir de données d'oxydation obtenues à des températures comprises entre 500 et 625 °C sous air laboratoire dans un four ventilé Nabertherm N60/85HA et N120/85HA pour un alliage Ti6242S de microstructure équiaxe et poli P240 [160]. La même démarche est maintenant appliquée aux données obtenues lors de cette thèse à 650 °C.

Les diagrammes log-log pour les gains de masse, les épaisseurs de couches d'oxyde, les profondeurs de zone affectée mesurée par microdureté Vickers et les profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées en microsonde en fonction du temps sont présentés de la Figure V-5 à la Figure V-8. Les cinétiques de variations de masse pour la microstructure duplexe (Figure V-5-a.) apparaissent paraboliques quelle que soit l'atmosphère d'oxydation (n=1,7 à 2). Ce résultat est retrouvé pour les microstructures lamellaires fine et grossière oxydées pendant 5000 heures sous air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau (Figure V-5-b) (n=2). En revanche, la cinétique de la microstructure équiaxe est parabolique (n=1,8) jusqu'à 1000 heures, au-delà, une accélération vers un régime linéaire (n=1,3) est observée comme vu dans le Chapitre III. En ce qui concerne les épaisseurs de couches d'oxyde pour le Ti6242S duplex oxydé dans les trois atmosphères, les cinétiques sont intermédiaires entre un régime parabolique et linéaire (Figure V-6). Ceci est cohérent avec le fait que ces couches d'oxyde sont connues pour être peu protectrices, très poreuses, stratifiées et fissurées. Ceci a d'ailleurs été observé plusieurs fois dans les chapitres III et IV. Concernant les cinétiques de profondeurs affectées mesurées en microdureté, elles apparaissent sous-paraboliques (n=3,2 à 3,8) (Figure V-7). Mais il faut noter que les ajustements sont de mauvaise qualité et avec peu de points expérimentaux. Pour les profondeurs

de dissolution d'oxygène mesurées en microsonde, le régime semble être parabolique pour l'atmosphère 20%O_2-80%Ar (n=1,9) et entre parabolique et linéaire pour l'air synthétique (n=1,4) (Figure V-8). Cependant, pour les résultats sous air synthétique, seules les valeurs à 100 et 1000 heures sont disponibles car celle à 250 heures ne semble pas cohérentes avec les autres données.

Les diagrammes paraboliques pour les gains de masse, les épaisseurs de couches d'oxyde, les profondeurs de zone affectée mesurée par microdureté Vickers et les profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées en microsonde sont présentés de la Figure V-9 à la Figure V-12. Ces diagrammes ont été réalisés car les gains de masse et profondeurs affectées mesurées en microsonde étaient visiblement paraboliques sur les diagrammes log-log. En ce qui concerne les épaisseurs de couche d'oxyde, le diagramme log-log ne donne pas un coefficient n de 2. Mais il est cependant intéressant de tester ces représentations paraboliques parce qu'un coefficient n différent de 2 peut être compatible avec une cinétique qui devient parabolique après un régime transitoire différent. Il est d'ailleurs observé que les épaisseurs de couche d'oxyde dans l'atmosphère 20%O_2-80%Ar (Figure V-10) peuvent être ajustées par une loi parabolique. Pour les autres cinétiques (épaisseurs de couches d'oxyde sous air synthétique sec et humide), il n'y a pas assez de points expérimentaux pour conclure sur la nature de la cinétique. En ce qui concerne les profondeurs de substrat métallique affecté, mesurées par microdureté, le caractère parabolique de la cinétique n'est pas non plus démontré.

A partir des régressions linéaires, des lois cinétiques ont tout de même été calculées pour les oxydations menées à 650 °C dans les trois atmosphères et pour les différentes microstructures. Ceci a permis de calculer les constantes paraboliques associées à chacune des grandeurs caractéristiques de l'oxydation. Elles sont listées du Tableau V-1 au Tableau V-4 et représentées sur les diagrammes d'Arrhenius (Figure V-13 à Figure V-16). Lorsque le caractère parabolique n'est pas démontré, ces valeurs sont données entre parenthèses. Elles peuvent permettre des comparaisons quantitatives dans le domaine étudié (interpolations) mais elles ne doivent absolument pas être utilisées pour réaliser des extrapolations de très longues durées.

De même, les ajustements en loi puissance, d'après les ajustements linéaires sur les diagrammes log-log, ne doivent pas non plus être utilisés pour des extrapolations, car ils n'ont pas de sens physique si n est différent de 1 ou de 2. Ainsi, le coefficient n d'une loi puissance peut varier avec le temps et la température, ce qui rend les extrapolations très dangereuses.

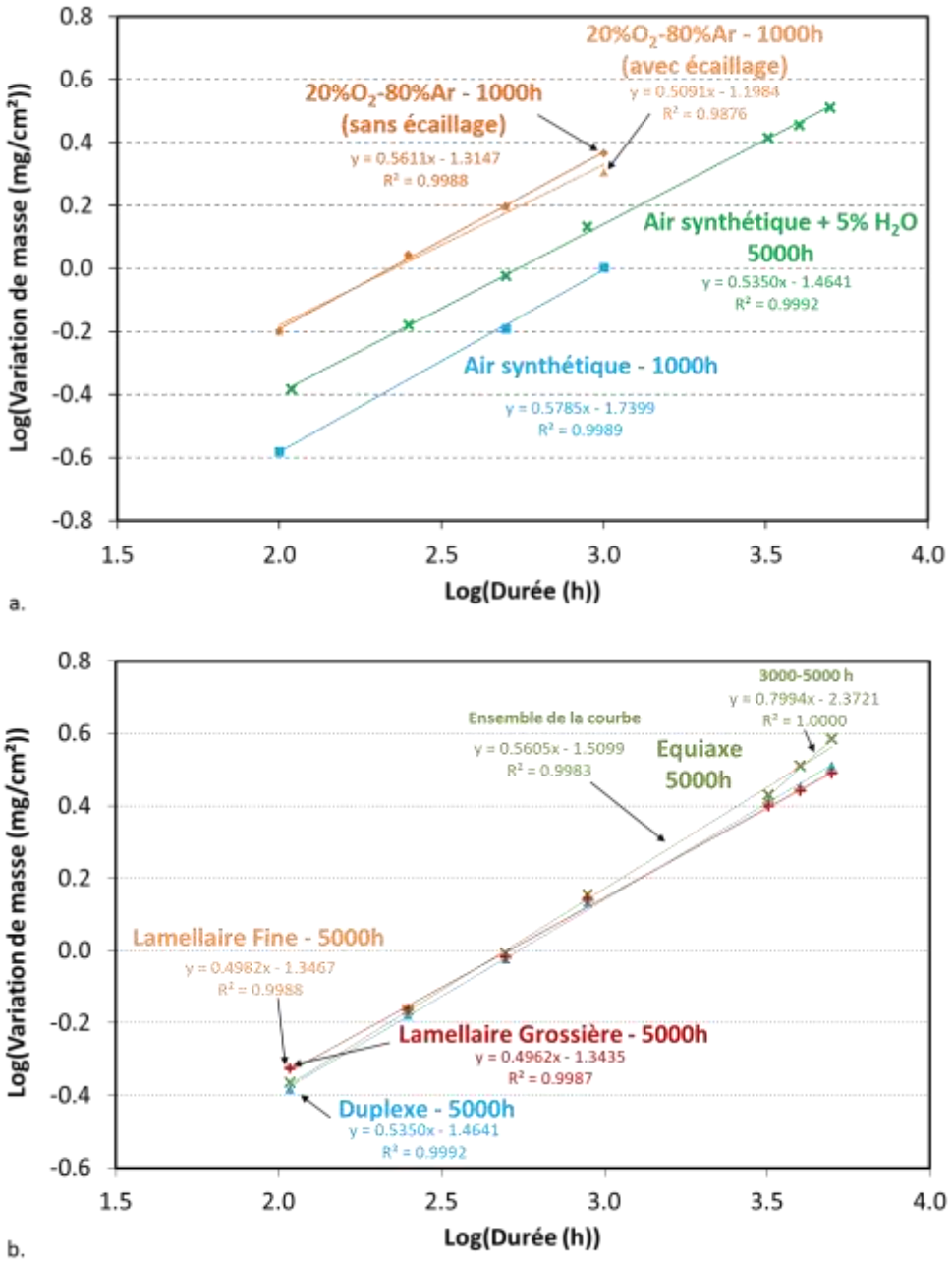


Figure V-5 : Représentation log-log des variations de masse lors de l'oxydation à 650 °C a. sous flux de 20%O_2-80%Ar, sous flux d'air synthétique pendant 1000 heures et sous flux d'air synthétique humide pendant 5000 heures de l'alliage Ti6242S duplex et b. sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures des quatre microstructures du Ti6242S

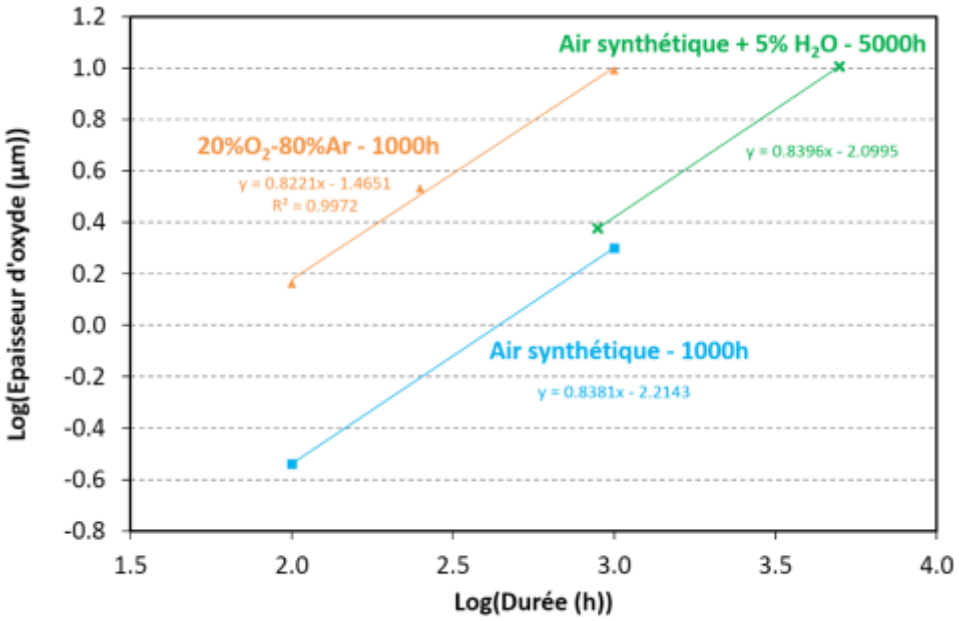


Figure V-6 : Représentation log-log des épaisseurs de couches d'oxyde sur l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures, d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures

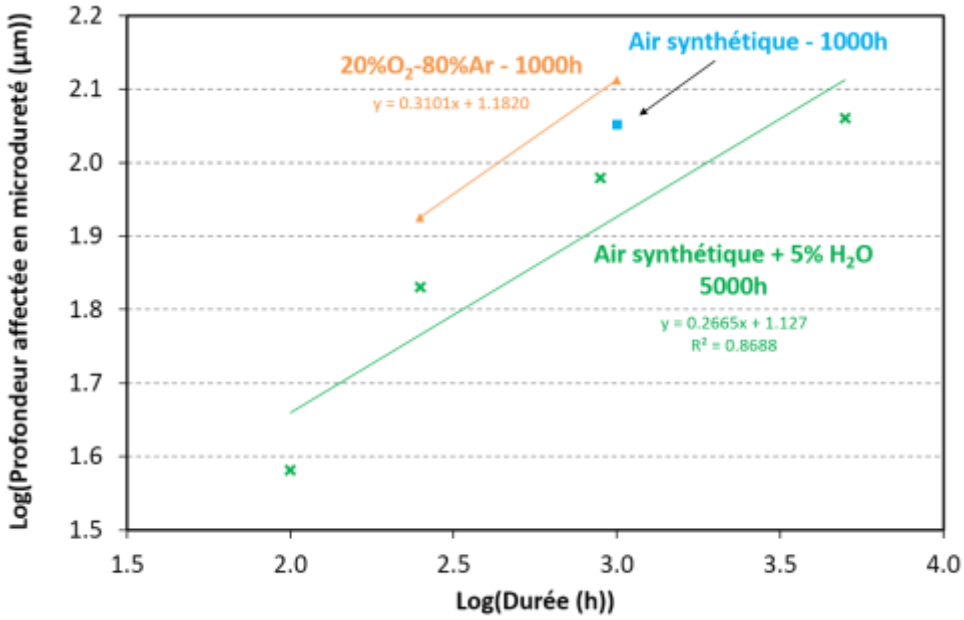


Figure V-7 : Représentation log-log des profondeurs affectées déterminées par microdureté pour l'alliage Ti6242S lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures, d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures

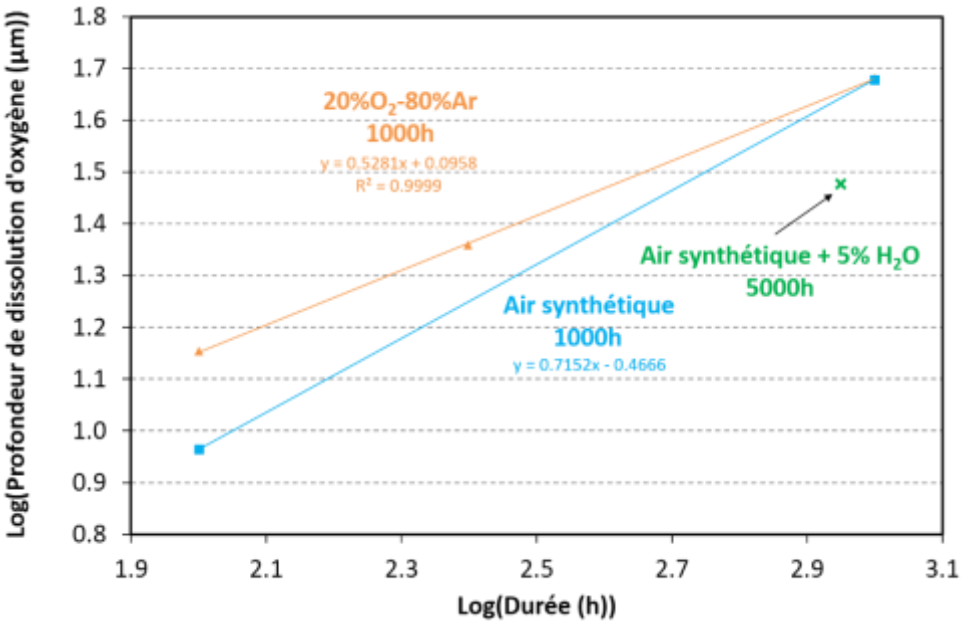


Figure V-8 : Représentation log-log des profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées par microsonde pour l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C de 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar, d'air synthétique et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau

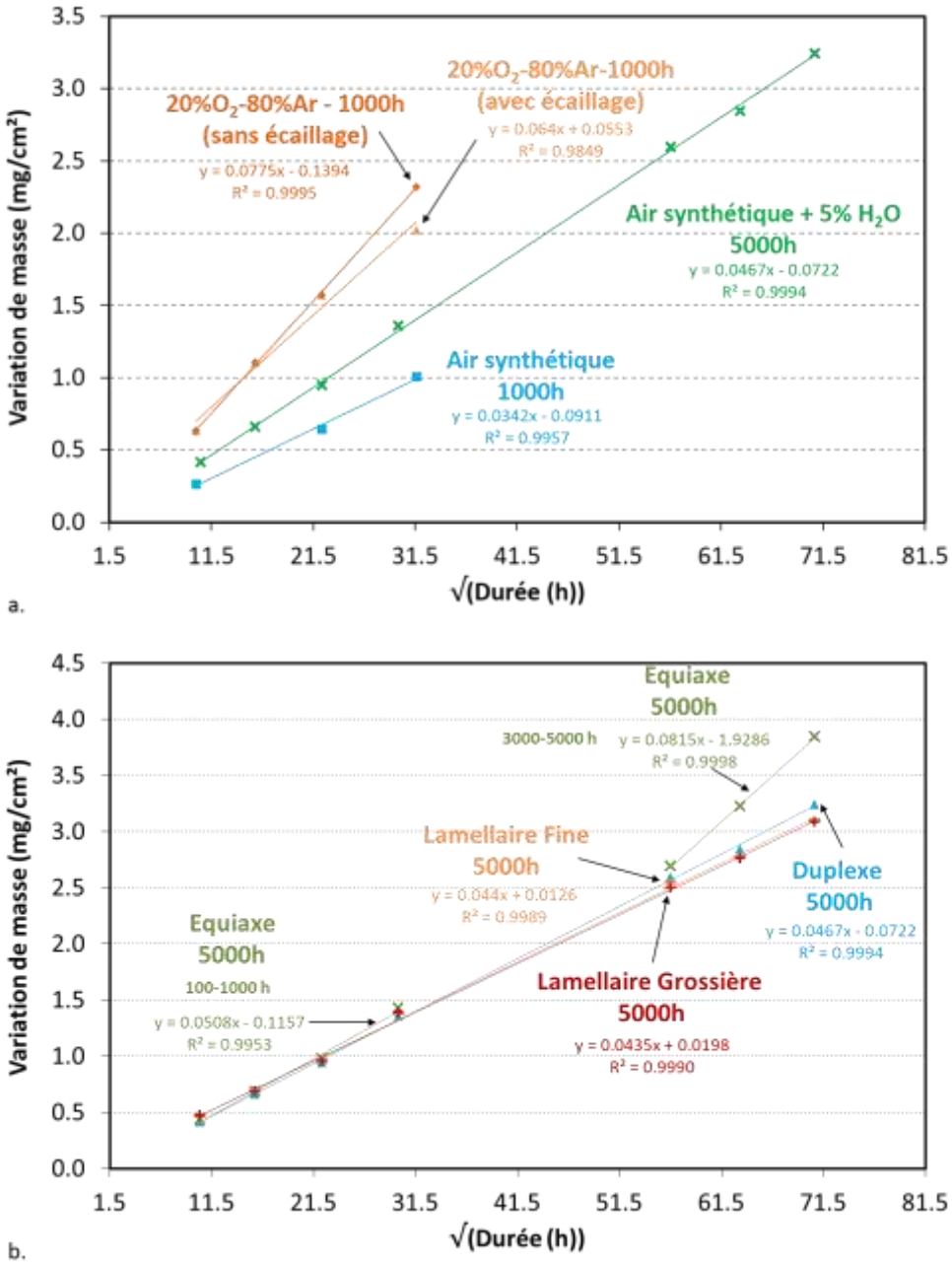


Figure V-9 : Représentation parabolique des variations de masse lors de l'oxydation à 650 °C a. sous flux de 20%O_2-80%Ar et d'air synthétique pendant 1000 heures de l'alliage Ti6242S duplex et b. sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures des quatre microstructures du Ti6242S

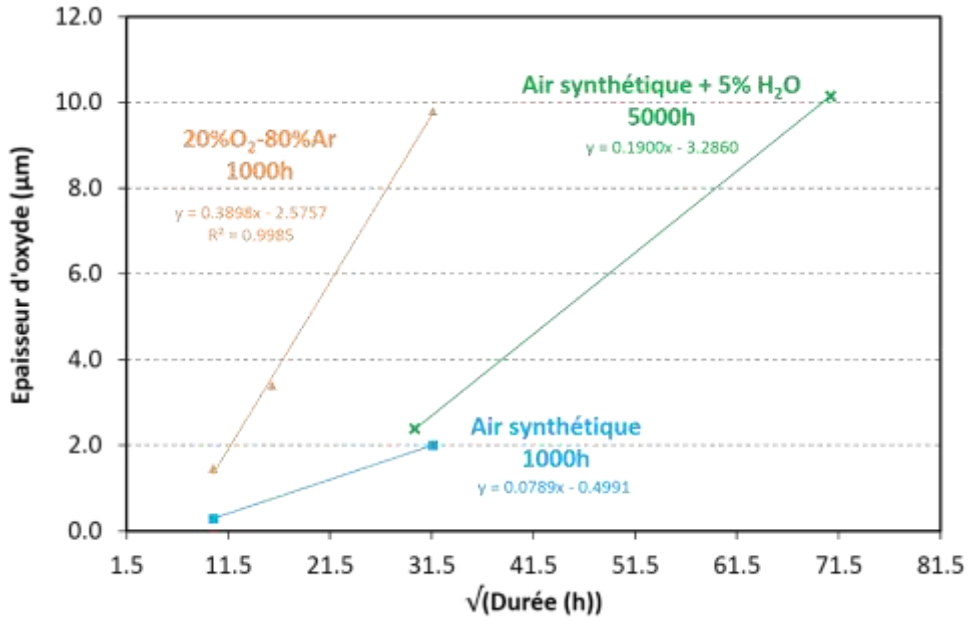


Figure V-10 : Représentation parabolique des épaisseurs de couches d'oxyde sur l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures,d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures

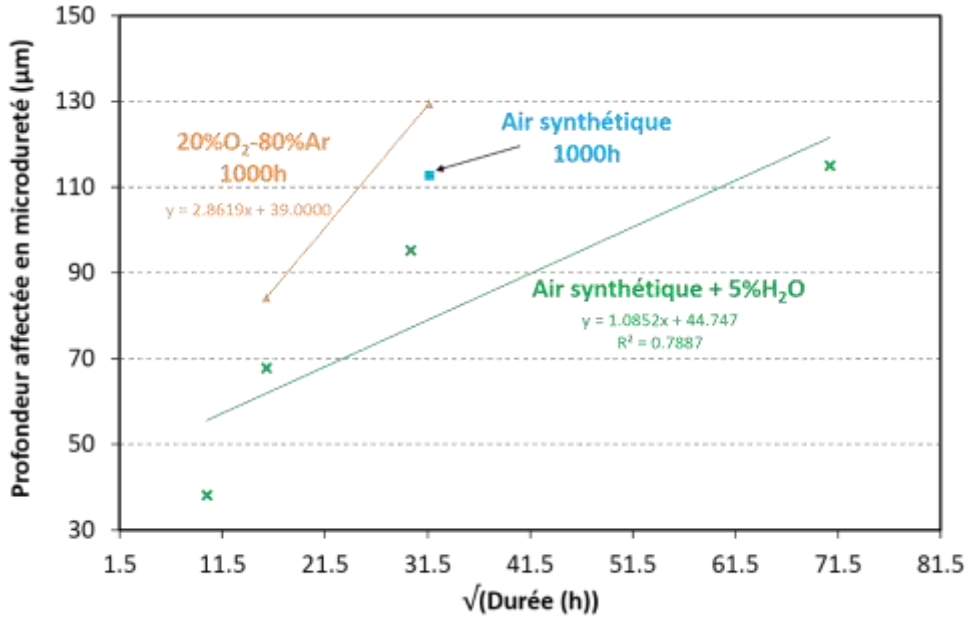


Figure V-11 : Représentation parabolique des profondeurs affectées mesurées par microdureté pour l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar pendant 1000 heures, d'air synthétique pendant 1000 heures et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures

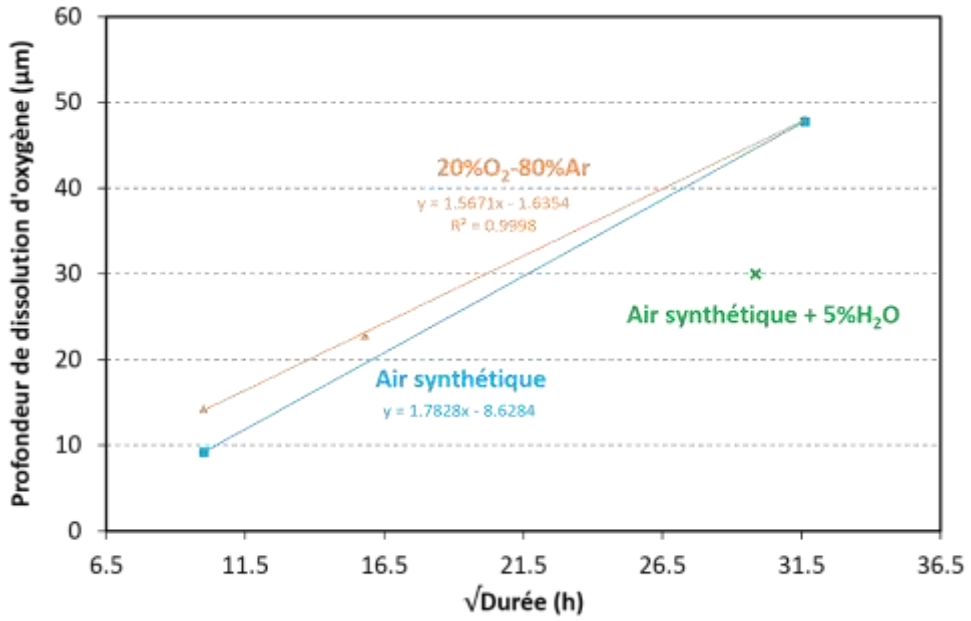


Figure V-12 : Représentation parabolique des profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées par microsonde pour l'alliage Ti6242S duplex lors de l'oxydation à 650 °C de 1000 heures sous flux de 20%O_2-80%Ar, d'air synthétique et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau

Tableau V-1 : Cinétiques de variations de masse $\frac{\Delta m}{S}$ pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pour les trois atmosphères et les quatre microstructures *(la loi entre parenthèses correspond à une cinétique pour laquelle le caractère parabolique n'est pas démontré)*

Atmosphère	Microstructure	Durée (h)	$\frac{\Delta m}{S}$ en mg/cm², t en h
20%O_2-80%Ar	Duplexe	100-1000	$0{,}078 \times \sqrt{t} - 0{,}014$
Air synthétique	Duplexe	100-1000	$0{,}034 \times \sqrt{t} - 0{,}091$
Air synthétique + 5%vol H_2O	Duplexe	100-5000	$0{,}047 \times \sqrt{t} - 0{,}072$
Air synthétique + 5%vol H_2O	Equiaxe	100-1000	$0{,}051 \times \sqrt{t} - 0{,}012$
Air synthétique + 5%vol H_2O	Equiaxe	3000-5000	$(0{,}082 \times \sqrt{t} - 1{,}9)$
Air synthétique + 5%vol H_2O	Lamellaire fine	100-5000	$0{,}044 \times \sqrt{t} - 0{,}013$
Air synthétique + 5%vol H_2O	Lamellaire grossière	100-5000	$0{,}044 \times \sqrt{t} - 0{,}020$

Tableau V-2 : Cinétiques d'épaisseurs de couches d'oxyde e_{ox} pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pour les trois atmosphères *(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)*

Atmosphère	Durée (h)	e_{ox} en µm, t en h
20%O_2-80%Ar	100-1000	$0{,}40 \times \sqrt{t} - 2{,}6$
Air synthétique	100-1000	$(e_{ox} = 0{,}079 \times \sqrt{t} - 0{,}50)$
Air synthétique + 5%vol H_2O	1000-5000	$(e_{ox} = 0{,}19 \times \sqrt{t} - 3{,}3)$

Tableau V-3 : Cinétiques de profondeurs affectées par la microdureté P_{HV} pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C pour les trois atmosphères sous flux de 20%O_2-80%Ar et d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau *(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)*

Atmosphère	Durée (h)	P_{HV} en µm, t en h
20%O_2-80%Ar	250-1000	$(2{,}9 \times \sqrt{t} + 39)$
Air synthétique + 5%vol H_2O	1000-5000	$(1{,}1 \times \sqrt{t} + 45)$

Tableau V-4 : Cinétiques de profondeurs de dissolution d'oxygène mesurée par microsonde $P_{microsonde}$ pour l'alliage Ti6242S oxydé à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar et d'air synthétique *(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)*

Atmosphère	Durée (h)	$P_{microsonde}$ en µm, t en h
20%O_2-80%Ar	100-1000	$1{,}6 \times \sqrt{t} - 1{,}6$
Air synthétique	100-1000	$(1{,}8 \times \sqrt{t} - 8{,}6)$

Il faut noter qu'il existe quelques données pour les gains de masse mais très peu pour les épaisseurs d'oxyde, les profondeurs affectées en microdureté et les profondeurs de dissolution d'oxygène. Les données de cette thèse sous air synthétique sec et sous air synthétique humide sont en accord avec celles de Sefer [134] mais nos valeurs de gains de masse sont inférieures à celles de McReynolds et al. [57] et de l'étude Airbus-CIRIMAT [160] qui ont toutes été obtenues sous air laboratoire. Divers paramètres peuvent être responsables de ces écarts tels que la composition chimique, la microstructure, l'état de surface, le débit et la vitesse du flux de gaz. Ces points seront discutés par la suite.

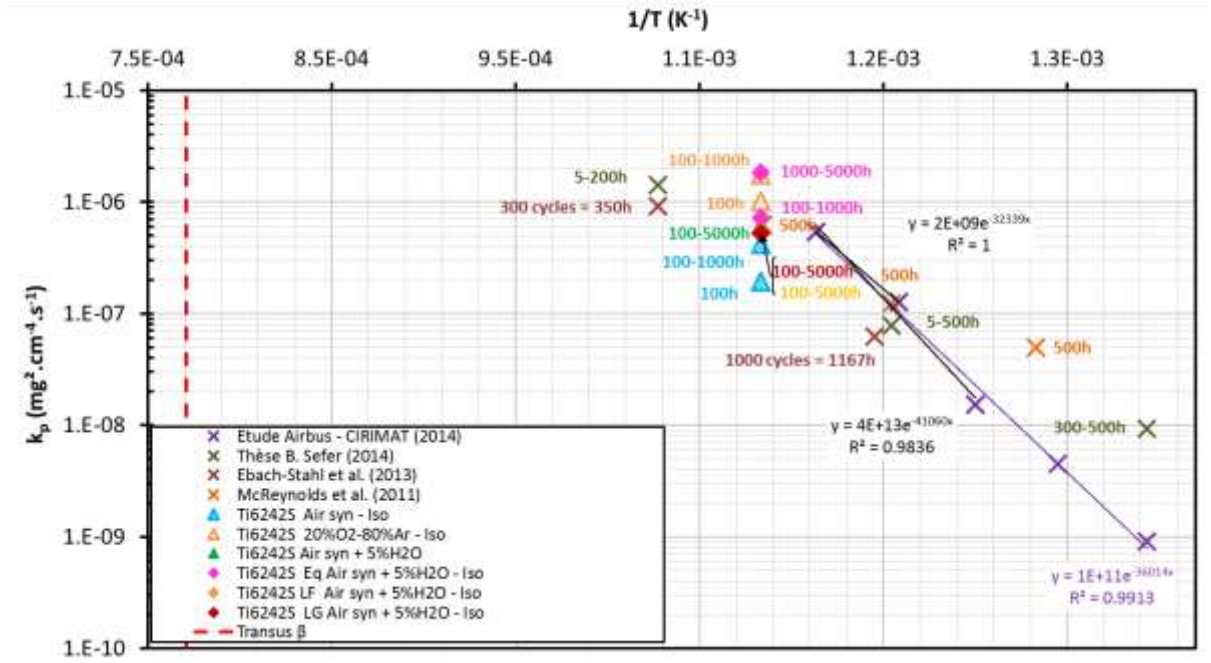


Figure V-13 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux variations de masse pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme)

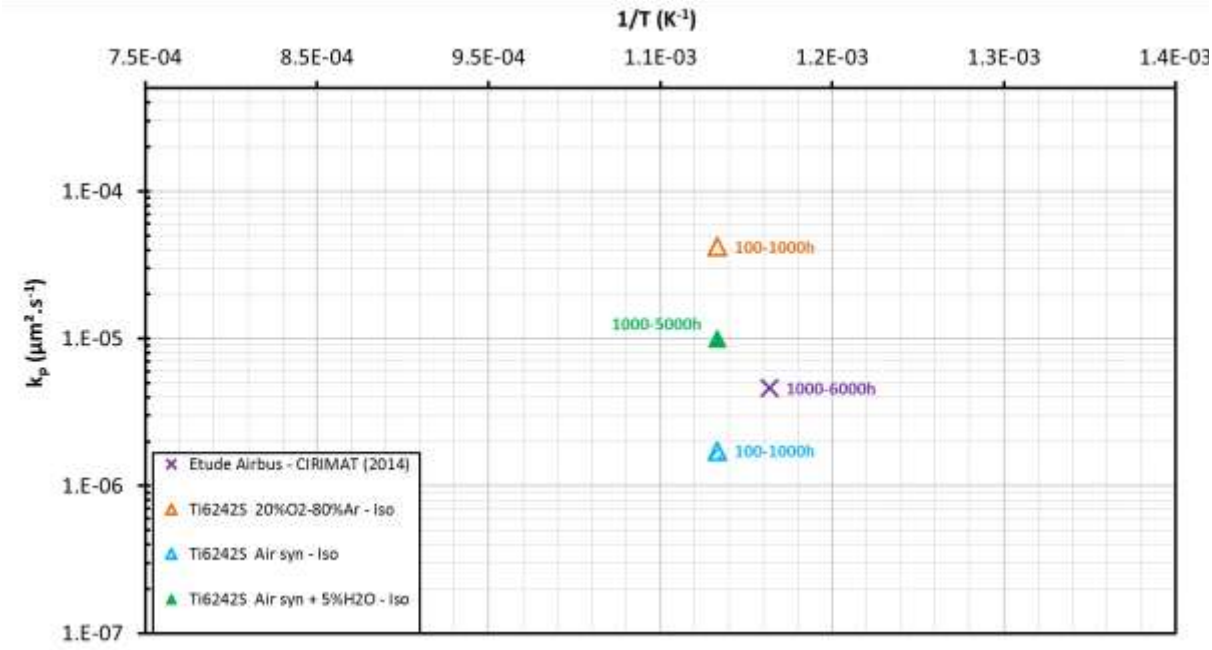


Figure V-14 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux épaisseurs de couches d'oxyde pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme)

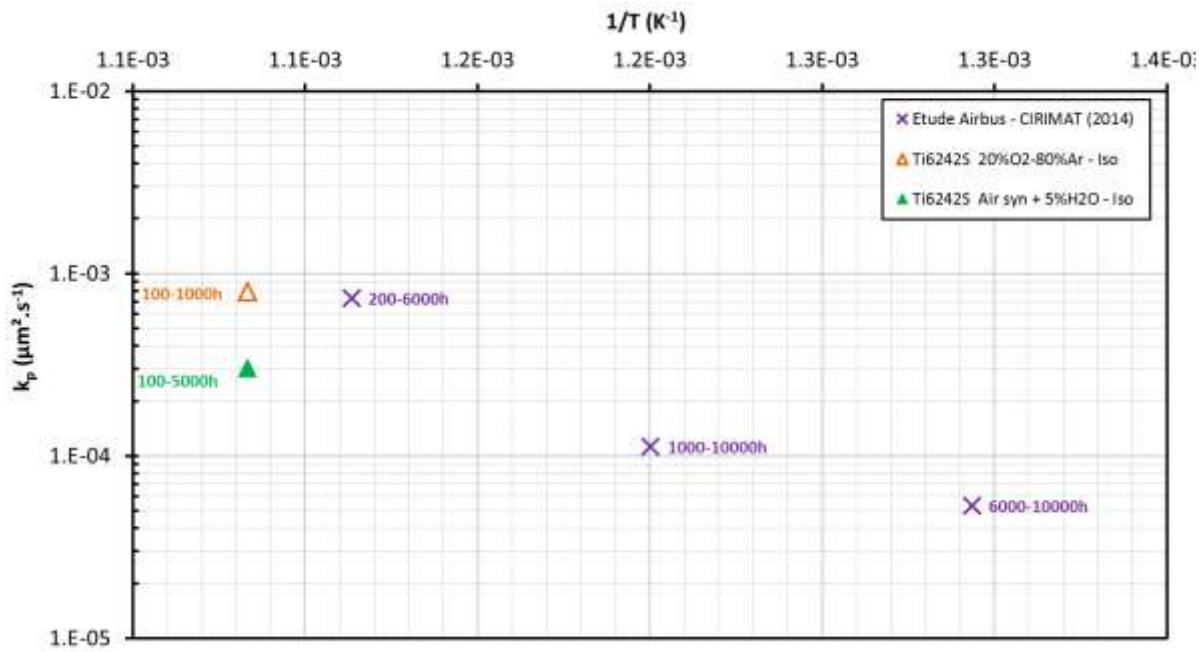


Figure V-15 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux profondeurs affectées en microdureté pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme)

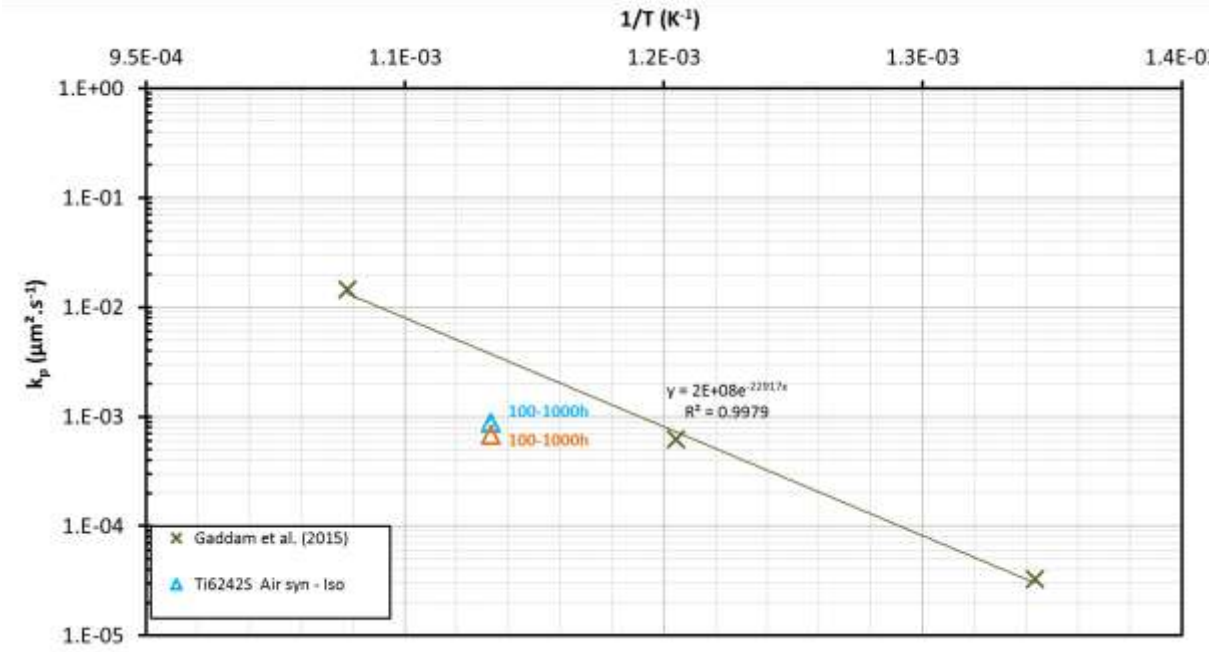


Figure V-16 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux profondeurs de dissolution d'oxygène mesurées par microsonde pour l'alliage Ti6242S (Iso = Isotherme)

D'après les données obtenues sur le Ti6242S après oxydation sous air laboratoire entre 500 et 625 °C dans l'étude précédente, des expressions pour les variations de masse, les épaisseurs de couches d'oxyde et les profondeurs affectées par microdureté ont été établies et sont présentées dans le Tableau V-5.

Tableau V-5 : Lois d'Arrhenius et cinétiques établies pour le Ti6242S pour les variations de masse, les épaisseurs de couches d'oxyde et les profondeurs affectées par microdureté pour des températures comprises entre 500 et 625 °C [160]. Les constantes paraboliques k_p pour les variations de masse sont en mg²/cm⁴/h et en µm²/h pour la microdureté. L'épaisseur est exprimée en µm. Le temps t et la température T sont respectivement en heure et en K.

Grandeurs	Validité	Lois
Variation de masse	500 à 625 °C	$\ln(k_p) = -3{,}6 \times \frac{10^4}{T} + 34$
Epaisseur d'oxyde	1000 à 5000 h - 625 °C	$e_{ox} = 0{,}13 \times \sqrt{t} - 0{,}039$
Profondeur affectée en microdureté	500 à 625 °C	$\ln(k_p) = -1{,}2 \times \frac{10^4}{T} + 11$

Les variations de masse obtenues à 650 °C dans cette thèse sont comparées à celles calculées à partir du modèle établi dans l'étude précédente (Figure V-17). Il est visible que le modèle donne des gains de masse nettement supérieurs aux données obtenues dans cette thèse. Les gains de masse à 650 °C sont en fait similaires à ceux obtenus précédemment dans les fours d'Airbus à 625 °C. Les cinétiques calculées par le modèle de l'étude précédente à 650 °C correspondent quant à elles aux cinétiques élevées obtenues sous 20%O_2-80%Ar dans cette thèse.

Etant donné les différences de pentes constatées sur le diagramme d'Arrhenius pour les données de 500 à 625 °C obtenues lors de l'étude Airbus-CIRIMAT précédente (Figure V-13), deux autres modèles ont été testés pour les cinétiques de variations de masse. Le premier correspond à celui établi en se limitant aux températures comprises entre 560 et 625 °C et le second pour les températures 590 et 625 °C. Quel que soit le modèle choisi, les valeurs de gains de masse sont bien supérieures à celles obtenues expérimentalement à 650 °C dans notre étude. Ainsi, ces modèles établis à partir des données de 500 °C à 625 °C obtenues dans les fours Nabertherm chez Airbus ne sont pas valides pour les conditions de cette étude sous flux d'air humide contrôlée. Cela ne permet pas d'intégrer ces nouvelles données dans le modèle déjà disponible.

Les différences constatées entre les données obtenues entre 500 et 625 °C et celles à 650 °C ne peuvent pas s'expliquer par les différences de composition chimique, microstructure ou état de surface. En effet, les deux alliages ont des compositions chimiques très proches (Tableau V-6). De plus, les essais réalisés à 500-625 °C ont été réalisés sur l'alliage Ti6242S de microstructure équiaxe poli P240. Dans cette thèse, les oxydations ont été menées sur le Ti6242S de microstructure duplexe mais également équiaxe poli P240. Enfin, il faut noter que la thermique des deux dispositifs expérimentaux a été calibrée avec soin. Ainsi, les différences significatives de variations de masse prédites et obtenues à 650 °C pourraient provenir de l'atmosphère.

Les expériences réalisées à 500-625 °C ont été effectuées dans un four Nabertherm sous ventilation d'air de laboratoire, qui doit donc contenir un taux d'humidité variable de quelques %vol. Les expériences réalisées au CIRIMAT ont été effectuées dans un four cylindrique, sous un flux d'air synthétique humide (5%vol H_2O). Or il a été démontré dans cette thèse qu'une variation du taux

d'humidité de 0 à 5 %vol. donnait des variations de masse de 1,0 à 1,4 mg/cm², ce qui n'explique pas la différence observée ici. Le paramètre suivant est la vitesse des gaz. Dans l'étude à 650 °C, une vitesse de $0{,}7.10^{-4}$ m/s a été utilisée. En début de la thèse, une expérience en thermobalance avait été réalisée avec plusieurs vitesses de gaz pour vérifier que le débit (et donc la vitesse) n'influençait pas le résultat, c'est-à-dire la vitesse de prise de masse. Des vitesses de 5.10^{-5} à $4{,}5.10^{-4}$ m/s ont été testées. Cependant, les fours utilisés par Airbus présentent des vitesses de gaz bien plus importantes. Elles n'ont pas été mesurées mais peuvent être estimées à plus de 1 m/s. Les écarts de variations de masse observées pourraient être dues aux différences de vitesse de flux lors des essais d'oxydation.

Concernant les épaisseurs de couches d'oxyde (Figure V-18), celles mesurées à 650 °C sous air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau sont dans l'ensemble inférieures à celles mesurées à 625 °C. Dans le cas du Ti6242S équiaxe, la valeur obtenue à 650 °C correspond à celle à 625 °C lors de l'étude Airbus-CIRIMAT. Comme pour les variations de masse, une différence significative des épaisseurs de couches d'oxyde est donc constatée entre les deux fours. En ce qui concerne les profondeurs affectées, mesurées par microdureté pour l'atmosphère humide, elles sont plus importantes pour les microstructures équiaxe et lamellaires et plus faibles pour la microstructure duplexe que celles mesurées à 625 °C sous air de laboratoire ventilé. Cette fois, il semble que la profondeur pour la microstructure équiaxe soit en accord avec ce qui pourrait être attendu. Il est donc possible que la vitesse du gaz n'ait pas d'influence sur la profondeur affectée mesurée par microdureté.

Ces observations paraissent cohérentes avec la théorie : si la vitesse de gaz influence la cinétique d'oxydation, cela veut dire que lorsque la vitesse des gaz est faible, la cinétique d'oxydation est partiellement limitée par le flux d'oxygène à travers une couche limite à la surface de l'échantillon [211]. Mais il n'y a aucune raison pour que cela affecte la cinétique de dissolution de l'oxygène dans le substrat métallique puisque celle-ci est contrôlée par l'équilibre oxyde/métal à l'interface couche d'oxyde-alliage.

S'il s'avérait que la vitesse du gaz a une influence significative sur la cinétique de croissance des couches d'oxyde formées sur les alliages à base de titane à haute température, cela signifierait qu'il serait très difficile de comparer les données existantes dans la littérature, car c'est un paramètre qui est très rarement voire jamais spécifié. De plus, les variations de masse et les épaisseurs d'oxydes seraient donc très sous-estimées par rapport à celles qui pourraient être obtenues réellement en service, par exemple à la sortie d'un réacteur d'avion. Afin d'être représentatif des conditions d'utilisation de ces alliages, il faudrait réaliser des essais d'oxydation avec des vitesses de gaz beaucoup plus importantes que celles classiquement rencontrées dans les essais conventionnels.

Cependant, comme noté précédemment, cette vitesse du gaz ne semble pas avoir d'effet sur la profondeur affectée mesurée par microdureté Vickers. La dissolution d'oxygène au sein de l'alliage étant le phénomène d'oxydation le plus critique pour certaines propriétés mécaniques, il ne serait pas inquiétant d'avoir mis de côté ce paramètre jusqu'à présent, sauf si les épaisseurs de couches d'oxyde et donc de métal consommé deviennent très élevées.

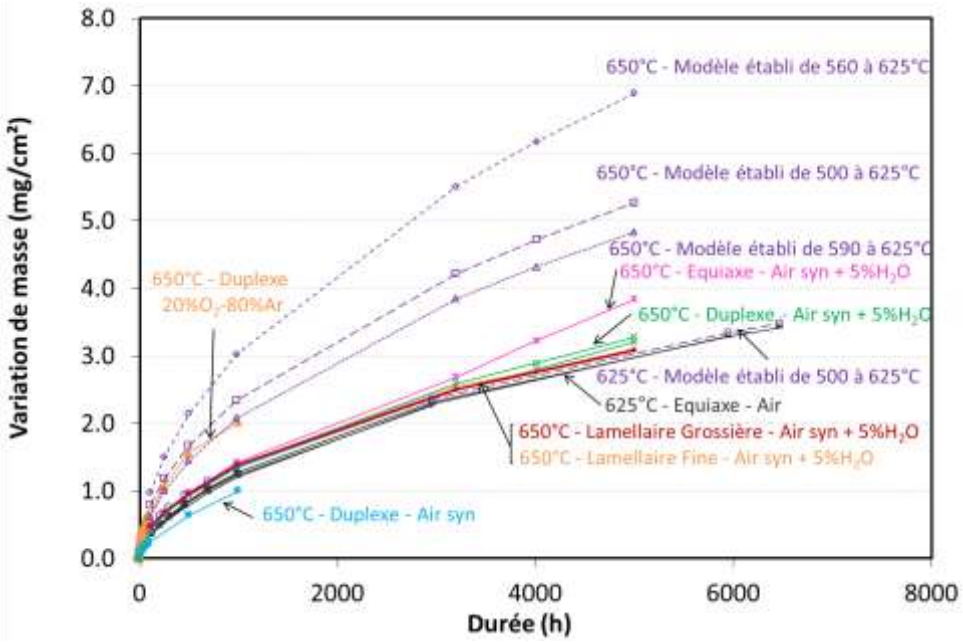


Figure V-17 : Variation de masse pour l'alliage Ti6242S d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques à 625 °C (données étude Airbus-CIRIMAT) et 650 °C

Tableau V-6 : Composition chimique moyenne du Ti6242S de cette étude et de l'étude précédente entre Airbus et le CIRIMAT (% massique et atomique)

Eléments	Ti6242S (Cette étude)		Ti6242S (Etude précédente)	
	%mass.	%at.	%mass.	%at.
Ti	Matrice		Matrice	
Al	6,0	10,5	6,3	11,0
Zr	4,0	2,1	3,7	1,9
Mo	2,1	1,0	1,6	0,8
Sn	1,8	0,7	2,0	0,8
Si	0,1	0,2	0,075	0,1
C*	26	103	19	74
N*	<5	<17	13	43
O*	1200	3550	850	2506
S*	8,2	12,0	<5	<7
H*	44	2062	30	1401

*ppm

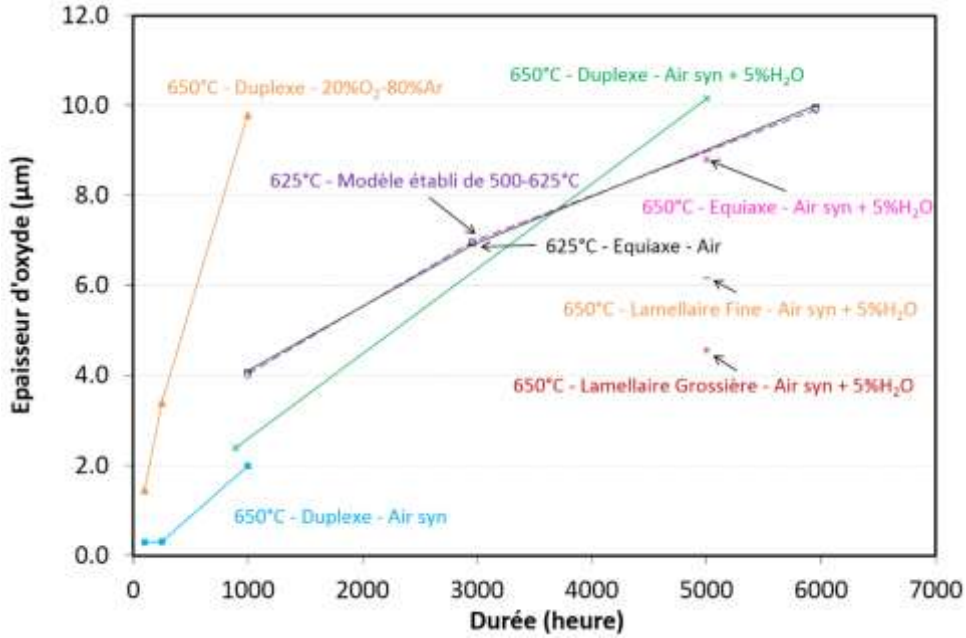


Figure V-18 : Evolution des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques à 625 et 650 °C

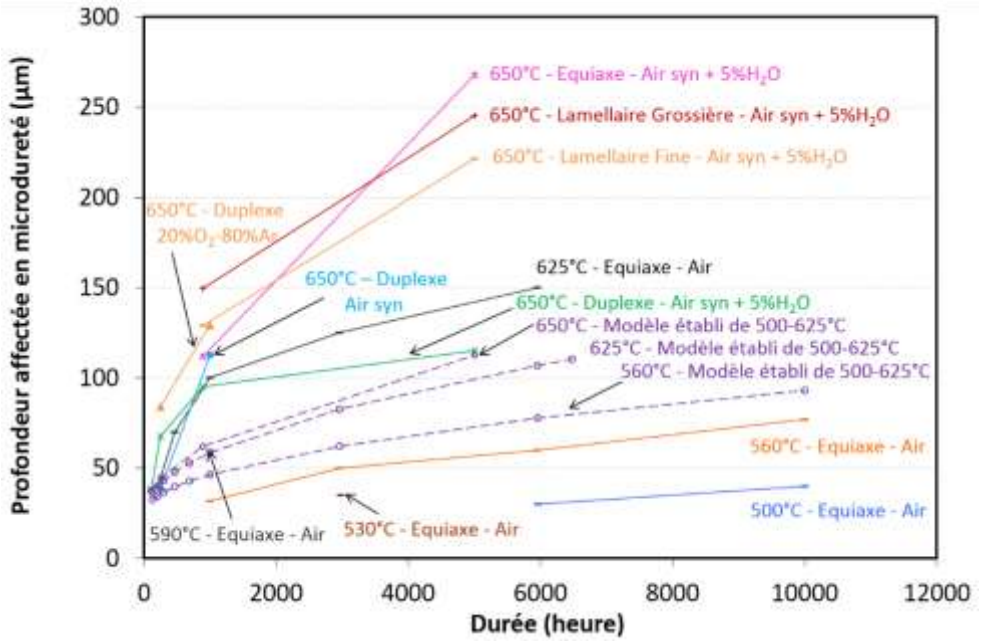


Figure V-19 : Evolution de la profondeur affectée en microdureté Vickers en fonction du temps pour l'alliage Ti6242S d'après les données expérimentales et les modèles cinétiques entre 500 et 650 °C

Au final, il n'est donc pas possible aujourd'hui d'établir un modèle de 500 à 650 °C comprenant les données des deux études. Cependant, il est possible de donner des modèles de prédiction à 650 °C pour les différents paramètres caractéristiques de l'oxydation pour différentes atmosphères et différentes microstructures (Tableau V-1 à Tableau V-4).

I.3. Cas de l'alliage TA6V et du Ti17

Pour les alliages TA6V et Ti17, la même démarche a été adoptée pour les oxydations isothermes menées sous air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pendant plusieurs milliers d'heures. Les diagrammes log-log des variations de masse et épaisseurs de couches d'oxyde sont représentés respectivement sur la Figure V-20 et la Figure V-21. Les cinétiques de variations de masse sont sous-paraboliques (n=2,8 à 3,7), proches d'un régime cubique pour les deux TA6V et proche d'un régime quadratique pour le Ti17. Pour les cinétiques d'épaisseurs de couches d'oxyde, un régime cubique (n=2,7 à 2,8) est suivi pour le Ti17. En revanche, pour les deux microstructures de TA6V, elles sont presque paraboliques à 400 °C (n=2,2) et sous-quadratiques à 450 °C (n=5,1) pour le TA6V αβ et sous-quadratiques à 400 °C (n=5,1) et quadratiques à 450 °C (n=3,9) pour le TA6V β. Aucune tendance significative ne se dégage entre les deux microstructures probablement du fait des très faibles épaisseurs d'oxyde mesurées. Malgré le fait que ces cinétiques ne suivent apparemment pas un régime parabolique sur un diagramme log-log, elles ont été tracées sur un diagramme parabolique pour les mêmes raisons qu'exposées précédemment (Figure V-22 et Figure V-23). Il est constaté que les cinétiques de prise de masses peuvent parfaitement être ajustées par des lois paraboliques qui ne passent pas par l'origine. Cela montre bien les dangers des ajustements en log-log. Il est facile de démontrer qu'une cinétique parabolique après un régime transitoire plus rapide, même limité, peut donner une cinétique cubique ou quadratique sur un diagramme log-log. En ce qui concerne les épaisseurs de couches d'oxyde, il n'y a pas assez de points pour conclure. Des constantes paraboliques ont ainsi pu être déterminées et ont été placées sur des diagrammes d'Arrhenius (Figure V-24 à Figure V-27).

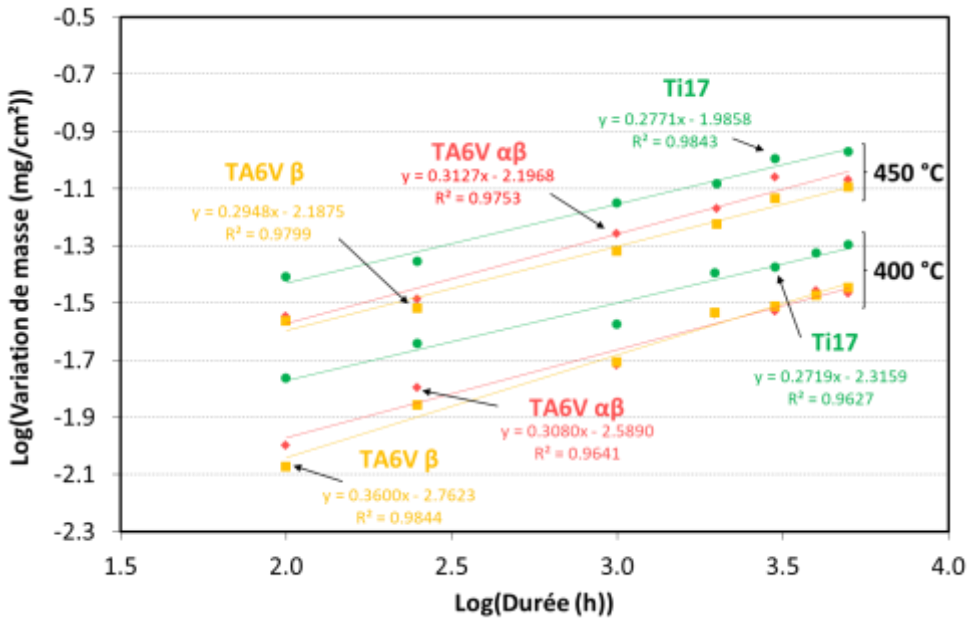


Figure V-20 : Représentation log-log des variations de masse des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5% de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C

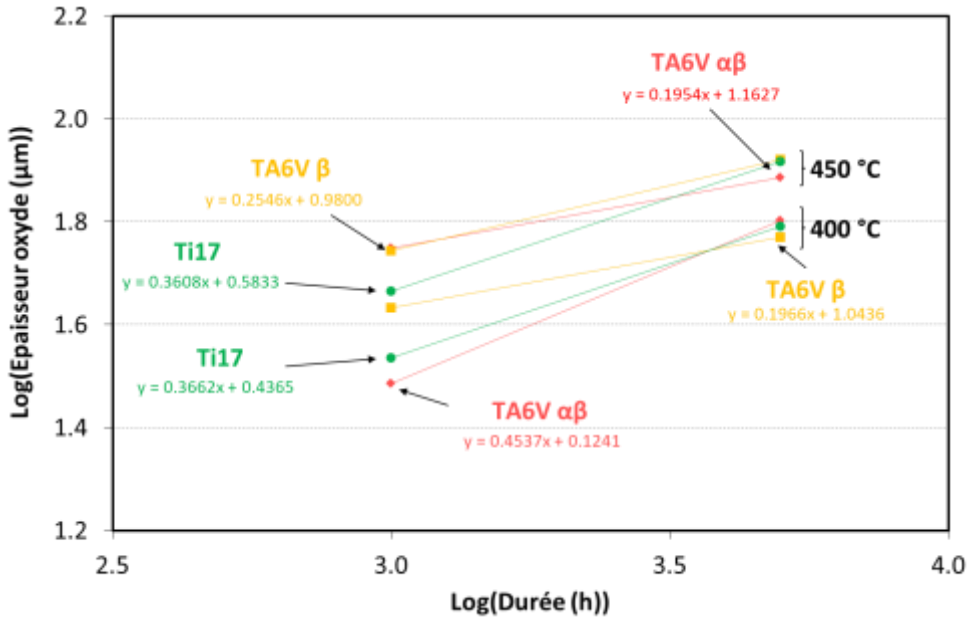


Figure V-21 : Représentation log-log des épaisseurs de couches d'oxydes des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C

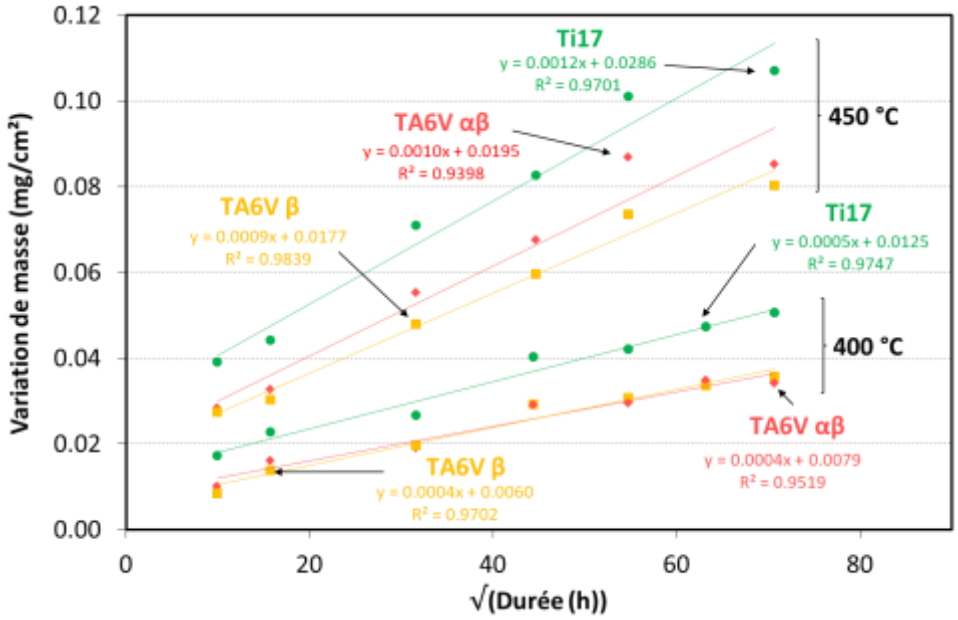


Figure V-22 : Représentation parabolique des variations de masse des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C

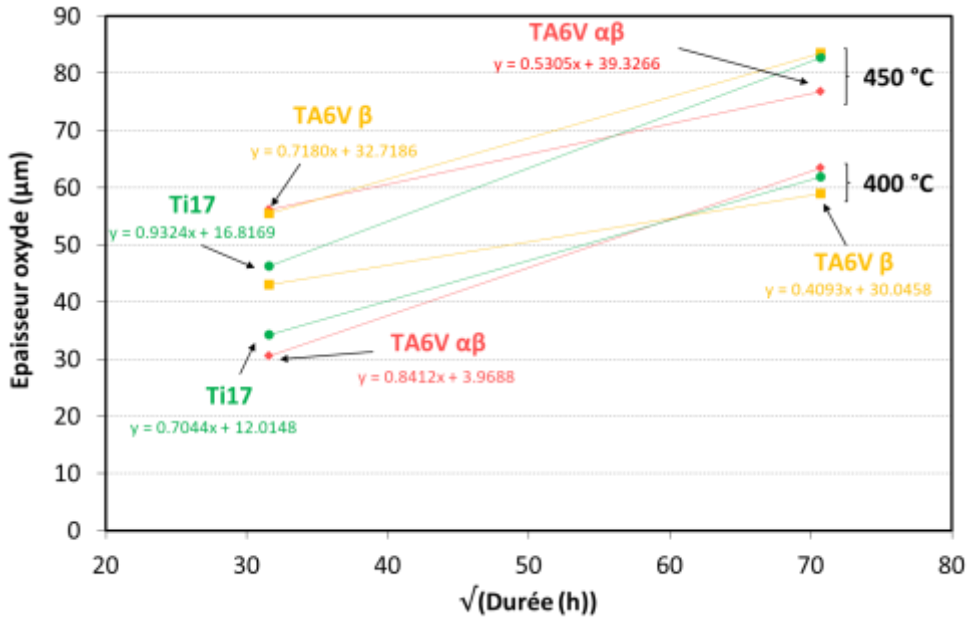


Figure V-23 : Représentation parabolique des épaisseurs de couches d'oxydes des alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 lors de l'oxydation sous flux d'air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau pendant 5000 heures à 400 et 450 °C

Tableau V-7 : Cinétiques paraboliques des variations de masse $\frac{\Delta m}{S}$ pour les alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 oxydés à 400 et 450 °C sous air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau (100-5000 heures)

Alliage	Température (°C)	$\frac{\Delta m}{S}$ en mg/cm², t en h
TA6V αβ	400	$0{,}00040 \times \sqrt{t} - 0{,}0079$
	450	$0{,}0011 \times \sqrt{t} - 0{,}020$
TA6V β	400	$0{,}00044 \times \sqrt{t} - 0{,}0060$
	450	$0{,}00093 \times \sqrt{t} - 0{,}0018$
Ti17	400	$0{,}00055 \times \sqrt{t} - 0{,}013$
	450	$0{,}0012 \times \sqrt{t} - 0{,}029$

Tableau V-8 : Cinétiques d'épaisseurs de couches d'oxyde e_{ox} pour les alliages TA6V αβ, TA6V β et Ti17 oxydés à 400 et 450 °C sous air synthétique + 5%vol de vapeur d'eau (1000-5000 heures) ***(les lois entre parenthèses correspondent aux cinétiques pour lesquelles le caractère parabolique n'est pas démontré)***

Alliage	Température (°C)	e_{ox} en nm, t en h
TA6V αβ	400	$(0{,}84 \times \sqrt{t} - 4{,}0)$
	450	$(0{,}53 \times \sqrt{t} - 39)$
TA6V β	400	$(0{,}41 \times \sqrt{t} - 30)$
	450	$0{,}72 \times \sqrt{t} - 33$
Ti17	400	$(0{,}70 \times \sqrt{t} - 12)$
	450	$(0{,}93 \times \sqrt{t} - 17)$

Le TA6V étant l'alliage de titane le plus utilisé, il existe beaucoup de données sur son comportement en oxydation (Figure V-24). Cependant, elles sont toutes pour des températures supérieures à 600 °C. Comme dans le cas du Ti6242S, les données de la littérature sous air laboratoire semblent supérieures à celles obtenues dans cette thèse pour des atmosphères d'air synthétique sec et humide. Il peut être considéré que là aussi des paramètres liés au matériau et à l'environnement sont responsables de ces écarts. Il peut également être envisagé que pour les basses températures, les mécanismes sont différents de ceux à hautes températures. Cependant, il n'est pas évident de les déterminer compte tenu des très faibles épaisseurs d'oxyde et profondeurs de diffusion de l'oxygène.

Pour le Ti17, seulement une étude a été trouvée sur son comportement en oxydation cyclique à plus hautes températures (Figure V-25). Il est donc difficile de savoir si nos valeurs sont cohérentes avec cette étude.

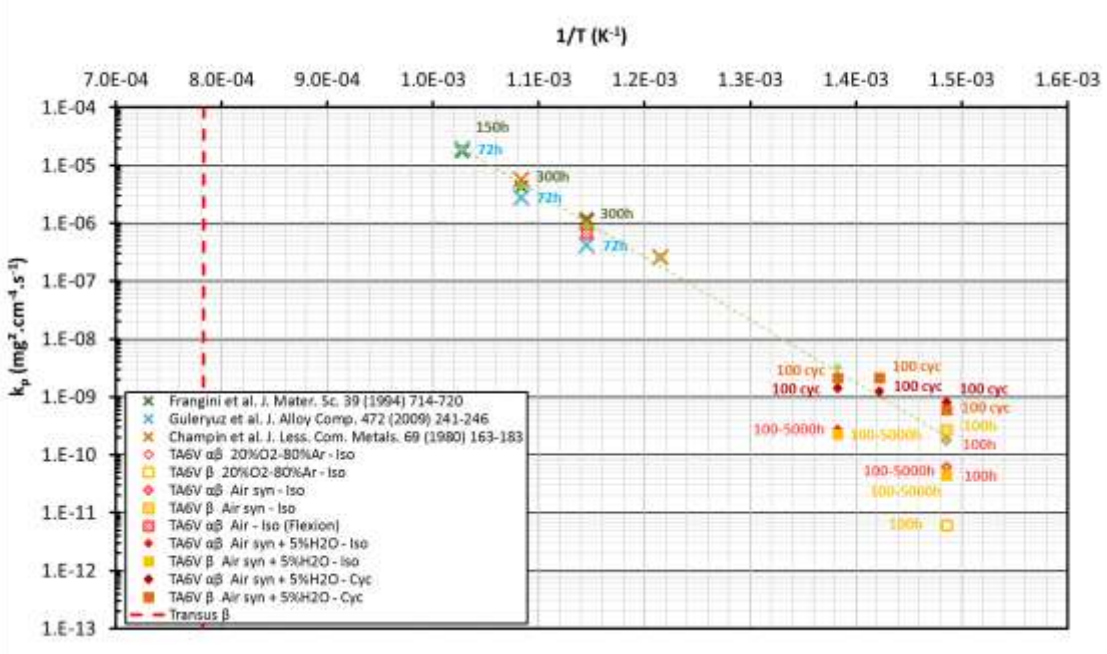


Figure V-24 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux variations de masse pour l'alliage TA6V

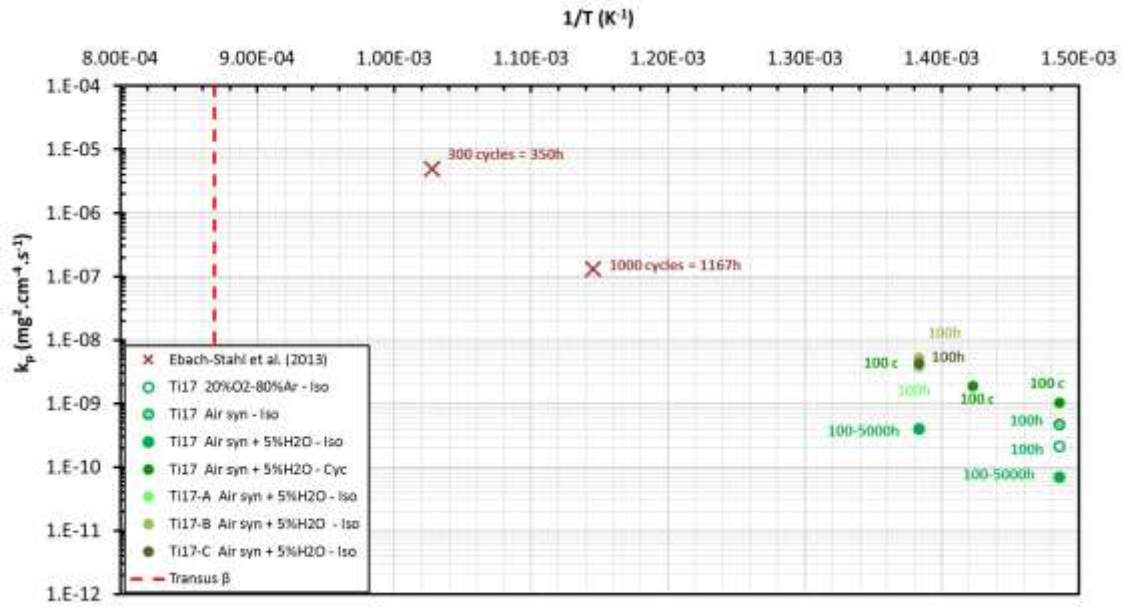


Figure V-25 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux variations de masse pour l'alliage Ti17

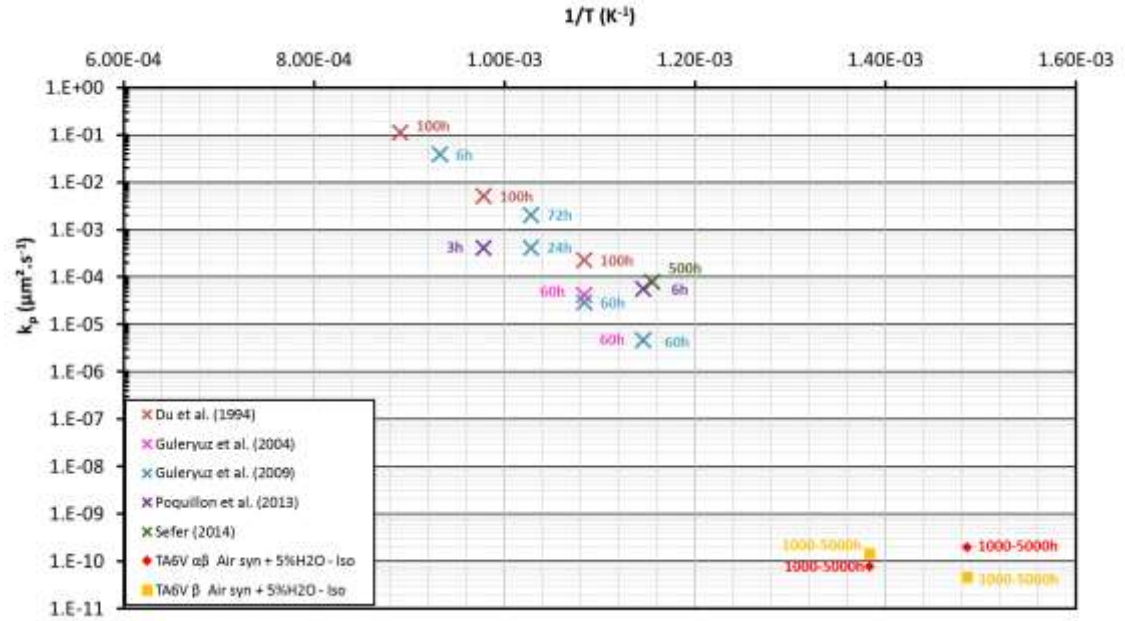


Figure V-26 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux épaisseurs de couches d'oxyde pour l'alliage TA6V

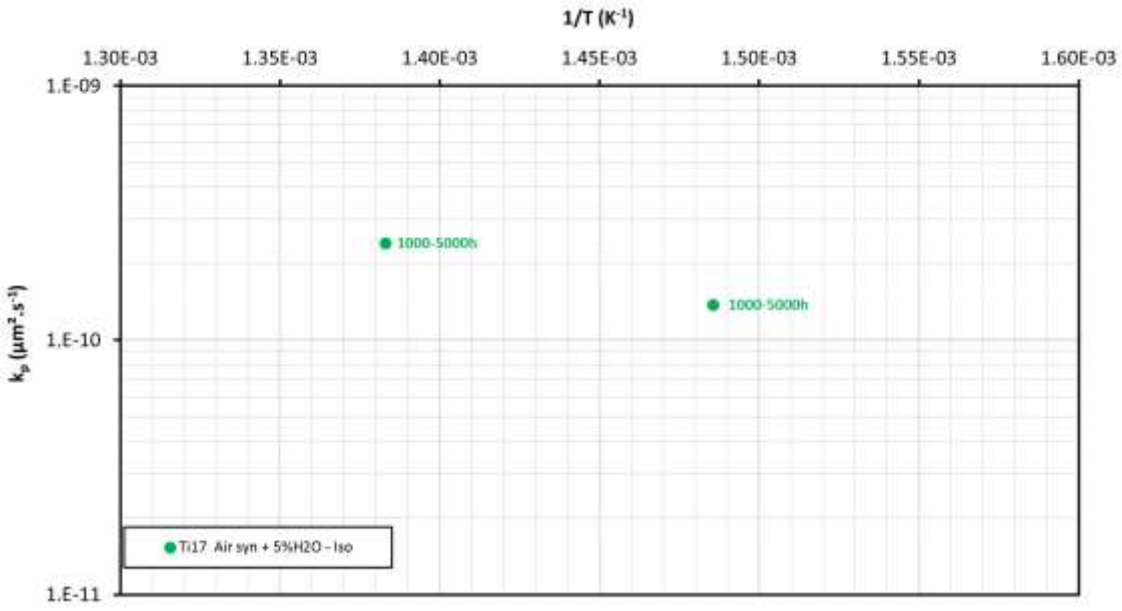


Figure V-27 : Diagramme d'Arrhenius des constantes paraboliques correspondant aux épaisseurs de couches d'oxyde pour l'alliage Ti17

II. Modélisation de la diffusion et de la dissolution de l'oxygène au sein de l'alliage Ti6242S

Lors de l'utilisation en service des alliages à base de titane, la problématique majeure liée à l'oxydation est la dissolution et la diffusion de l'oxygène au sein du matériau qui peut entrainer sa fragilisation. Il est important de caractériser et de décrire ce phénomène le mieux possible. Si les mécanismes sont correctement identifiés, cela peut permettre une modélisation cinétique plus robuste et il est alors possible de prévoir le phénomène de façon plus précise.

D'après le modèle de Wagner [152], la diffusion de l'oxygène dans le substrat métallique est contrôlée par plusieurs paramètres (Cf. Chapitre I partie IV.3.b) : la concentration en lacunes anioniques aux deux interfaces oxyde-gaz et oxyde-métal, la limite de solubilité de l'oxygène dans le métal à l'interface oxyde-métal et les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal. Si la vitesse de déplacement de l'interface oxyde-métal est négligeable devant la vitesse de pénétration de l'oxygène dans le métal, on peut montrer que la pénétration de l'oxygène dans le substrat est principalement contrôlée par la solubilité de l'oxygène dans le métal et par le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal. Le modèle de Wagner suppose l'équilibre chimique local à l'interface oxyde-métal ce qui implique que la concentration en oxygène dans le métal à l'interface avec l'oxyde est constante. Dans ce cas, le problème devient un simple problème de diffusion avec concentration constante en surface. La résolution de la seconde loi de Fick avec une concentration constante en surface donne une solution en erf [212].

Il est donc important de s'assurer que cette hypothèse est vérifiée, d'autant plus que certains travaux disponibles dans la littérature sur l'oxydation du titane la remettent en cause. Dans leurs simulations de la cinétique d'oxydation du titane pur, Kitashima et al. pensent démontrer que cette concentration interfaciale dépend du temps, et qu'elle rejoint l'équilibre d'autant plus vite que la température est élevée [59]. Mais les données expérimentales sont difficiles à obtenir parce qu'après des oxydations à relativement basses températures, les gradients de concentration en oxygène sont élevés et les profondeurs affectées assez faibles, et il est donc difficile de mesurer la concentration en oxygène à l'interface oxyde-métal.

Dans cette étude, les analyses en microsonde électronique réalisées sur les échantillons de Ti6242S oxydé à 650 °C sous le mélange 20%O_2-80%Ar et sous air synthétique ont montré que la teneur en oxygène est constante à l'interface oxyde-alliage pour des durées supérieures à 100 heures (fig chap IV). Aucune analyse n'a été réalisée après quelques heures d'oxydation donc il est difficile de savoir si cette valeur évolue ou pas dans les premières heures d'oxydation. Cependant, l'alliage est utilisé pour plusieurs milliers d'heures en service, il est donc possible de considérer que cette concentration n'évolue pas pour la modélisation de la durée de vie.

Il faut ensuite connaitre la solubilité de l'oxygène au sein de l'alliage étudié. D'après les analyses en microsonde électronique et en sonde atomique faites sur les échantillons oxydés 1000 heures à 650 °C (Chapitre IV), elle est de 22-25 % at. pour l'atmosphère 20%O_2-80%Ar et de 12-15 %at. pour l'air synthétique. Il faut noter que ces teneurs mesurées en microsonde électronique sont constantes à 100, 250 et 1000 heures d'oxydation. L'application d'une loi de mélange, prenant en compte la proportion des phases α et β ainsi que la solubilité de l'oxygène dans chacune d'entre elles pour du titane pur, montre que cette valeur est compatible avec la thermodynamique pour l'atmosphère 20%O_2-80%Ar (Chapitre IV). Cependant, dans l'air, cette thèse montre qu'il faudrait prendre en compte la dissolution de l'azote au sein de l'alliage qui abaisse la teneur en oxygène à l'interface.

La microdureté et la microsonde électronique sont deux techniques couramment utilisées pour caractériser la dissolution de l'oxygène. Cependant, la seconde est moins facile à mettre en œuvre et plus coûteuse. Ainsi, il est intéressant d'établir une correspondance entre les profils de dureté et de microsonde. La Figure V-28 et la Figure V-29 représentent donc respectivement la comparaison entre les profils de microdureté et de concentration en oxygène mesurée en microsonde pour un échantillon oxydé sous air synthétique et sous le mélange 20%O_2-80%Ar à 650 °C pendant 1000 heures. L'ajustement utilisé pour les profils de microsonde est sous la forme de l'Equation V-6 où A, B, C sont des variables d'ajustement. Elle correspond à la solution de la seconde loi de Fick pour un solide semi-infini où $A = C_0$, $B = C_s - C_0$ et $C = D \times t$ où C_x est la concentration en atomes ayant diffusés à une distance x après un temps t, C_0 est la concentration initiale dans le cœur du métal, C_s est la concentration en surface et D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal, comme justifié plus haut (Cf. Chapitre I partie IV.3.b). Il faut noter que, dans le cas de l'oxydation sous air synthétique, l'oxygène n'est pas le seul à contribuer à l'augmentation de dureté proche de l'interface. L'azote est également un élément durcissant [75] comme démontré dans la partie X du Chapitre IV.

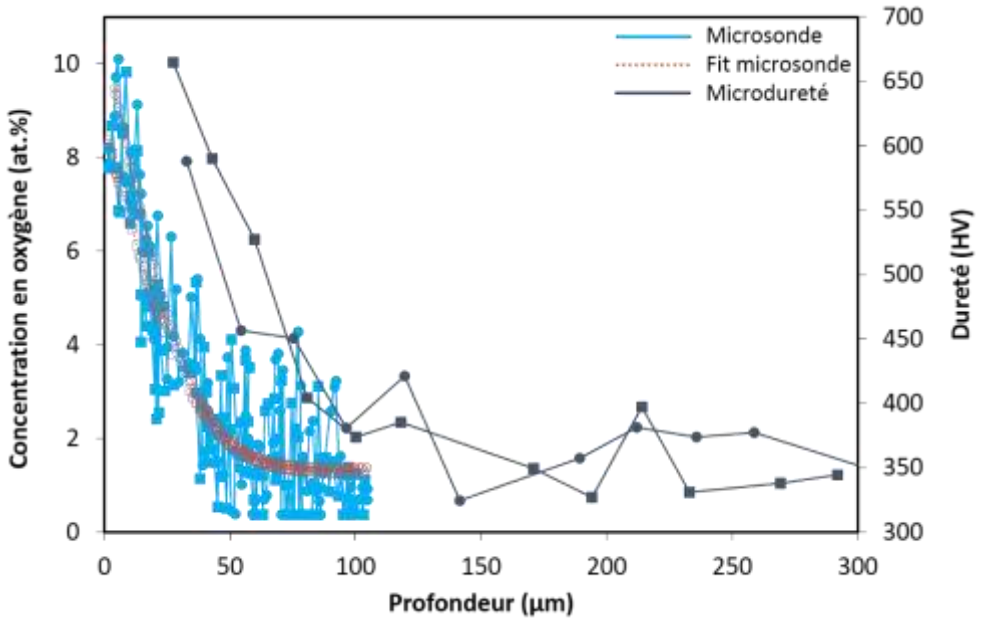


Figure V-28 : Profil de la concentration en oxygène mesurée par microsonde électronique et profil de microdureté Vickers pour le Ti6242S oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique (D=1,1.10^{-16} m²/s)

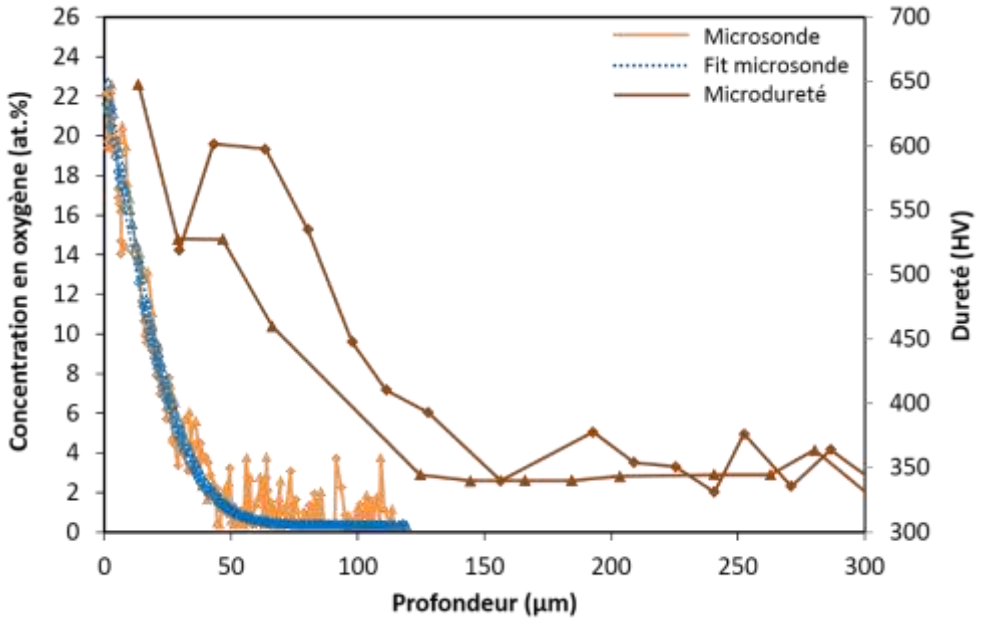


Figure V-29 : Profil de la concentration en oxygène mesurée par microsonde électronique et profil de de microdureté Vickers pour le Ti6242S oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux de 20%O_2-80%Ar (D=7,7.10^{-17} m²/s)

$$C_x = A + B \times \left(1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{C}}\right)\right)$$ **Equation V-6**

A partir de ces figures, il est possible d'établir une corrélation entre une valeur de dureté et une teneur en oxygène (Figure V-30 et Figure V-31). Pour cela, pour les deux atmosphères, les deux expressions de la concentration C_x obtenues à partir des deux profils de microsonde (Equation V-6) ont été utilisées pour corréler les concentrations en oxygène avec les valeurs de microdureté. Il apparait que, dans l'intervalle étudié, les valeurs de dureté peuvent être reliées aux concentrations en oxygène par une loi polynomiale d'ordre 2, mais uniquement pour des valeurs de concentrations en oxygène détectables en microsonde. Pour des valeurs de concentration en oxygène variant supposément entre 1200 %wt ppm soit 3500 %at ppm (valeur à cœur) et 0,5 %at., la dureté augmente très vite avec la concentration en oxygène, en passant de 450 ou 520 HV suivant l'atmosphère d'oxydation. Il manque des données dans la zone proche de l'interface oxyde-alliage pour pouvoir établir une relation plus précise. De plus, il y a une dispersion très importante entre les profils de dureté. Il faut noter que plusieurs auteurs ont appliqué cette solution de la seconde loi de Fick aux valeurs de dureté pour en déduire les teneurs en oxygène, des coefficients de diffusion ou les gains de masse associés à la dissolution en considérant qu'il existait une relation de proportionnalité entre la dureté Vickers et la concentration en oxygène [20, 136, 169]. Cependant, cette relation n'a pas été vérifiée dans ces études et d'après les résultats de cette thèse elle n'est pas correcte. Les relations établies avec le meilleur R^2 pour les deux atmosphères sont ensuite vérifiées en les appliquant au cas des oxydations à 250 heures à 650 °C (Figure V-32) afin de déterminer le profil en oxygène à partir de celui de microdureté. Il faut noter que cette loi peut être utilisée car la concentration à l'interface oxyde-alliage est constante. Il apparait que ces relations permettent d'avoir le bon ordre de grandeur des teneurs en oxygène à partir des valeurs de microdureté mais les profils de concentration ne sont retrouvés. Ceci est certainement dû au manque de données de dureté dans la zone d'intérêt proche de l'interface oxyde-alliage où la concentration en oxygène varie et de mesures de concentration en dessous de 0,5-1 %at. où la dureté varie de 500 à 350 HV. Le domaine couvert par les corrélation est donc de 1 à 5 %at. Il serait nécessaire de faire davantage d'essais de dureté dans cette zone puis de mesurer en microsonde électronique la concentration en oxygène au niveau des empreintes de dureté afin d'avoir de meilleures lois.

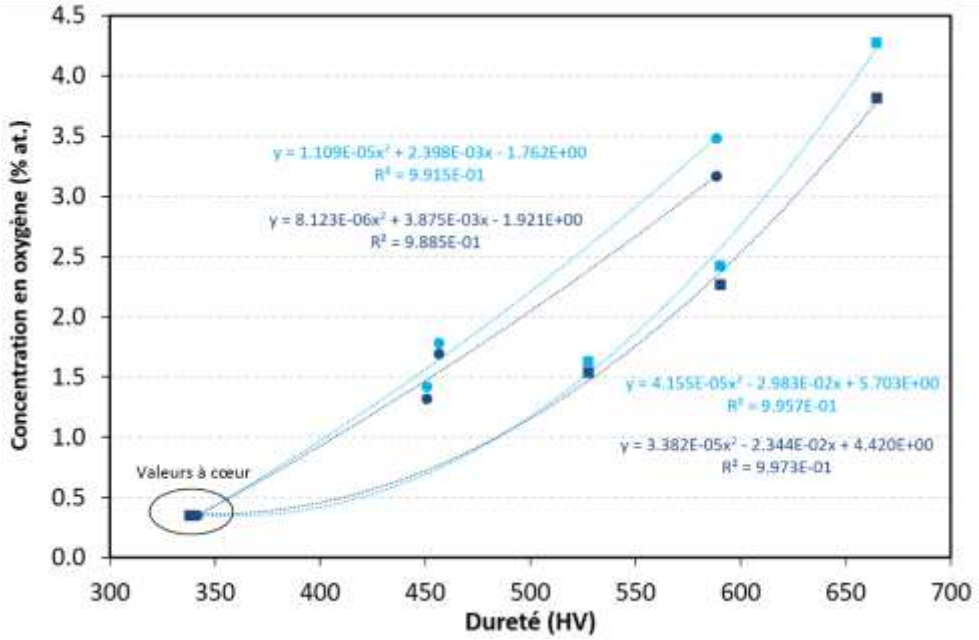


Figure V-30 : Corrélation entre les valeurs de dureté (profil 1 : carrés, profil 2 : ronds) et les teneurs en oxygène (bleu clair : fit profil microsonde 1, bleu foncé : fit profil microsonde 2) pour un échantillon oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux d'air synthétique

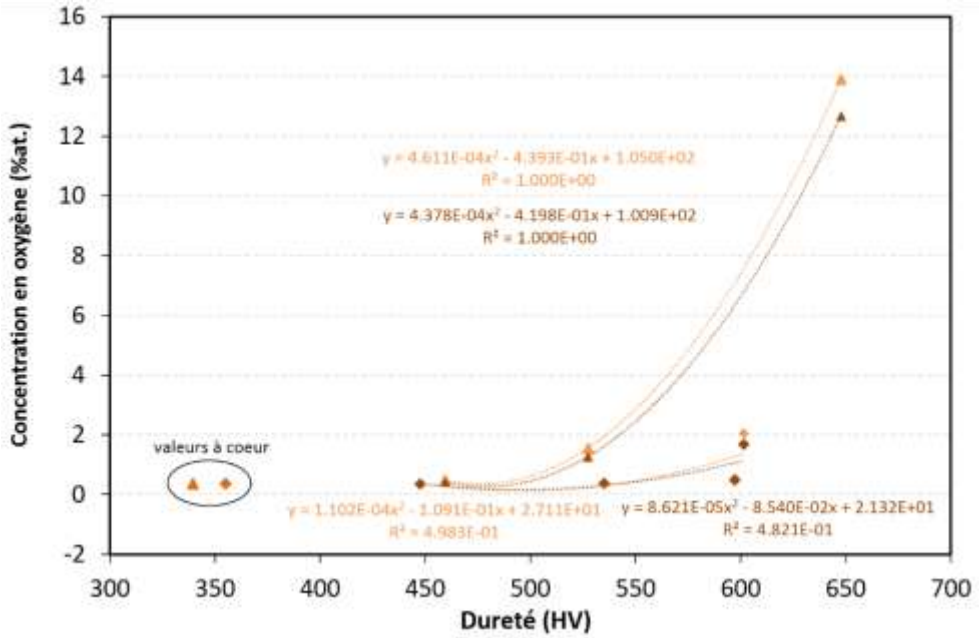


Figure V-31 : Corrélation entre les valeurs de dureté (profil 1 : triangles, profil 2 : losanges) et les teneurs en oxygène (orange clair : fit profil microsonde 1, orange foncé : fit profil microsonde 2) pour un échantillon oxydé 1000 heures à 650 °C sous flux de20%O_2-80%Ar

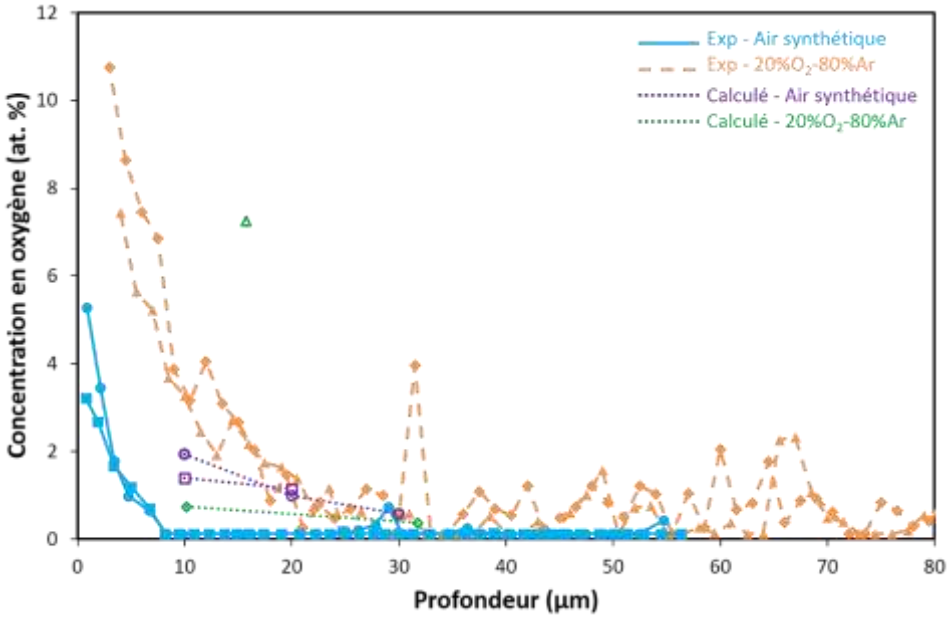


Figure V-32 : Comparaison des profils de concentration en oxygène expérimentaux et obtenus à partir de la relation dureté-teneur en oxygène pour les atmosphères sous flux d'air synthétique et de 20%O_2-80%Ar

A partir des ajustements réalisés sur les deux profils de microsonde réalisés sur les échantillons oxydés 1000 heures, il a été possible d'en déduire les coefficients de diffusion D de l'oxygène au sein de l'alliage Ti6242S duplex pour ces deux atmosphères à 650 °C. Ils sont très proches et égaux à $1{,}1.10^{-16}$ m²/s sous air synthétique et à $7{,}7.10^{-17}$ m²/s sous 20%O_2-80%Ar. Ils sont cohérents avec ceux répertoriés dans la revue bibliographique de Liu et Welsch [142] pour l'oxygène dans la phase α (Figure V-33). De plus, les valeurs obtenues dans cette thèse sont supérieures à celles reportées dans la littérature pour le Ti6242S et déterminées à partir des profondeurs d'α-case. Cette différence d'une décade environ vient sans doute du fait que ces auteurs ont utilisé l'Equation V-7.

$$profondeur = \sqrt{D \times t} \qquad \textbf{Equation V-7}$$

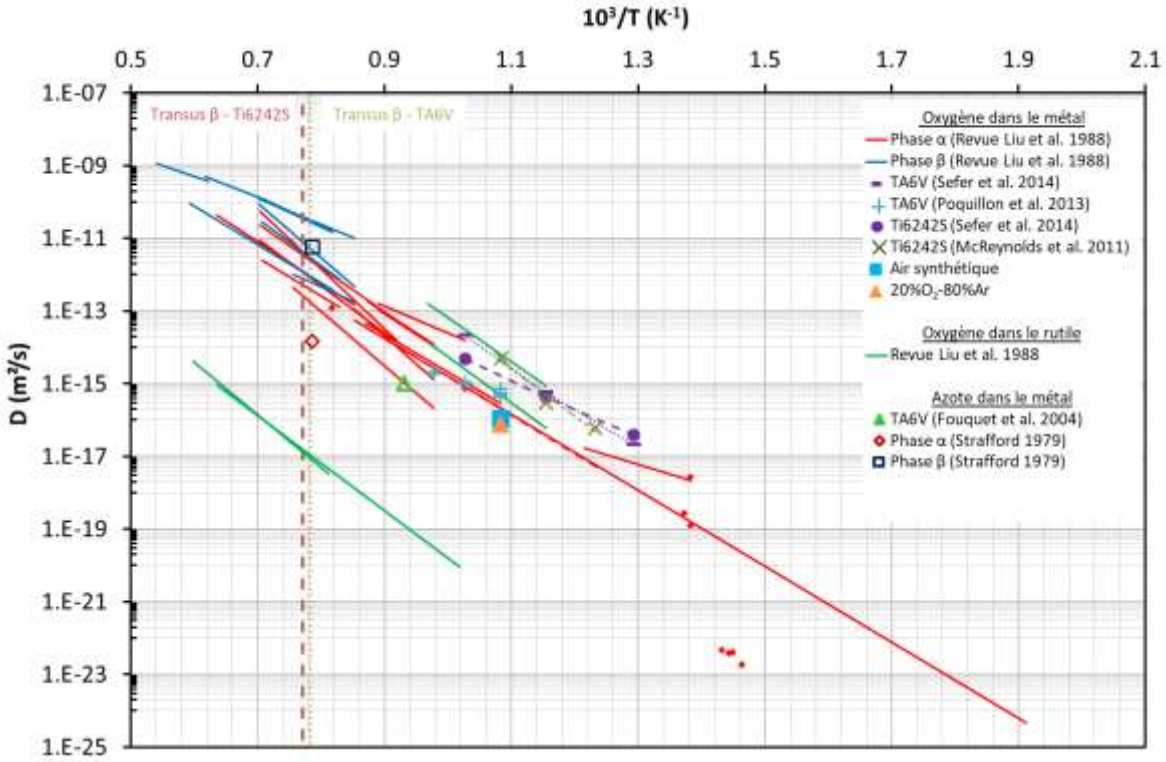


Figure V-33 : Diagramme d'Arrhenius correspondant aux coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'azote au sein de la phase α, de la phase β, du dioxyde de titane et des alliages TA6V et Ti6242S

Synthèse

Alliage Ti6242S

Un modèle simple avait été proposé dans une étude précédente menée sur l'oxydation du Ti6242S de microstructure équiaxe entre 500 et 625 °C sous air de laboratoire ventilé [160]. Ce modèle prédit les gains de masse, les épaisseurs d'oxyde et les profondeurs affectées mesurées par microdureté en utilisant des cinétiques paraboliques après un régime transitoire. La constante cinétique suit une loi d'Arrhenius. Il y a donc trois paramètres pour chaque grandeur : le facteur pré-exponentiel k^0, l'énergie d'activation apparente pour la constante cinétique parabolique, et une valeur initiale de la grandeur déterminée à un temps égal à 0, C_1, qui est la même quelle que soit la température. Il a été constaté que ce modèle permettait de décrire correctement les variations de masse entre 500 et 625 °C mais pas les profondeurs affectées en microdureté qui étaient soit sous-estimées soit surestimées. Cela est dû à la constante C_1 qui dépend en fait de la température. Les épaisseurs d'oxyde n'ayant été mesurées qu'à 625 °C, une loi parabolique avait été proposée pour déterminer ce paramètre à cette température en fonction de la durée d'oxydation.

Ce modèle a ensuite été appliqué aux résultats de variations de masse obtenus dans cette thèse, à une température supérieure (650 °C). Il est apparu que les gains de masse prédits étaient très supérieurs à ceux mesurés expérimentalement. La composition de l'atmosphère différait légèrement entre les deux séries d'expériences, mais il a été montré qu'il était peu probable que cela explique les différences de cinétique observées. Il est probable que ces différences de cinétique soient dues à la vitesse du gaz, les vitesses faibles pouvant entrainer une limitation de la cinétique par la diffusion de l'oxygène moléculaire dans la couche limite. De plus, en comparant les épaisseurs d'oxyde et les profondeurs affectées en microdureté avec celles de l'étude précédente, il a été constaté que la croissance de la couche d'oxyde était davantage affectée par les changements de vitesse de flux de gaz que la dissolution. Les écarts observés ont par conséquent été attribués à une différence de vitesse du gaz car les autres paramètres tels que la composition chimique, la microstructure et l'état de surface étaient proches. Des tests sont cependant nécessaires pour vérifier ces hypothèses.

Afin d'avoir des expressions permettant la prévision des variations de masse, des épaisseurs de couches d'oxyde, des profondeurs de diffusion de l'oxygène et des profondeurs affectées en microdureté à 650 °C pour les trois atmosphères, la démarche du modèle précédent a été utilisée. Il a été constaté que, pour la microstructure duplexe sous flux de 20%O_2-80%Ar, d'air synthétique sec et d'air synthétique humide, les cinétiques de variations de masse étaient paraboliques. Le même résultat a été obtenu pour les deux microstructures lamellaires oxydées sous flux d'air humide ainsi que pour la microstructure équiaxe jusqu'à 1000 heures d'oxydation, durée au-delà de laquelle les cinétiques tendent vers un régime linéaire. En ce qui concerne les épaisseurs d'oxyde, les profondeurs affectées par l'oxygène déterminées par microdureté et les profondeurs de diffusion de l'oxygène obtenues par microsonde électronique, un manque de données a rendu difficile la détermination du régime suivi par les cinétiques associées. Cependant, il a quand même été observé que les cinétiques d'épaisseurs

d'oxyde sous 20%O_2-80%Ar et les profondeurs de diffusion mesurées en microsonde suivaient un régime parabolique.

La dissolution et la diffusion de l'oxygène ont ensuite été étudiées à travers les profils de concentration en oxygène et de microdureté. La teneur en oxygène à l'interface entre 100 et 1000 heures est constante d'après les mesures en microsonde électronique. Il est donc possible d'utiliser la solution de la seconde loi de Fick avec C_s constante en supposant qu'il n'y a pas de déplacement de l'interface. Les profils de microsonde après 1000 heures à 650 °C ont permis la détermination des coefficients de diffusion sous air synthétique et sous 20%O_2-80%Ar qui s'avèrent être similaires et en accord avec les valeurs basses de la littérature. Quel que soit l'environnement, des relations polynomiales d'ordre 2 ont été établies entre les valeurs de concentrations en oxygène et les valeurs de dureté. Cependant, elles ne permettent pas de retrouver les profils de concentration à partir des profils de dureté en raison des incertitudes sur les profils de dureté (pas assez de données) et à cause du manque de recoupement entre les domaines de mesures de la microsonde et de la microdureté.

Alliages TA6V et Ti17

Pour ces deux alliages, la même démarche que pour le Ti6242S a été appliquée afin de déterminer des expressions permettant la prévision des variations de masse et des épaisseurs de couches d'oxyde à 400 et 450 °C (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il a été constaté que les cinétiques de variations de masse suivaient un régime parabolique jusqu'à 5000 heures sous flux d'air synthétique humide. Il faut noter que d'après le diagramme log-log, elles apparaissaient cubiques. Il s'agit là d'un artéfact auquel il faut faire attention, notamment dans le cas de dimensionnement de pièces.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de déterminer le comportement en oxydation de trois alliages industriels à base de titane à savoir le TA6V, le Ti17 et le Ti6242S, afin d'établir des modèles permettant de prédire les cinétiques d'oxydation globales mais également celles associées à la formation de la couche d'oxyde et à la dissolution de l'oxygène. L'effet du matériau (composition, microstructure et proportion de phases), ainsi que de l'environnement (azote, vapeur d'eau, cyclage thermique) sur le comportement en oxydation des trois alliages a également été étudié.

Les effets des « paramètres matériaux » ont été étudiés avec les alliages TA6V αβ et Ti17 à travers des oxydations sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau à 400 et 450 °C pendant 5000 heures à 650 °C. A 400 et 450 °C, aucun effet de la proportion de phase α n'a été constaté sur la nature, la morphologie et l'épaisseur de la couche d'oxyde. De plus, la microstructure n'a montré aucun effet sur le comportement en oxydation du TA6V à 400 et 450 °C et du Ti17 à 450 °C. Il faut noter que les très faibles gains de masse obtenus rendent l'étude des phénomènes difficile. A 650 °C, les différents comportements observés entre les trois matériaux ne peuvent pas être expliqués par la proportion initiale de phase α des alliages. Par contre, un effet de la microstructure sur l'initiation du « breakaway » a été observé mais seulement pour le Ti6242S après plus de 1000 heures d'oxydation. Excepté cette dernière observation, l'effet de la microstructure est faible ou inexistant pour un alliage donné à taux de phase α constant. Par ailleurs, si les trois alliages sont comparés, il n'y a pas de corrélation entre le taux de phase α et la prise de masse. Les différentes cinétiques observées entre les alliages seraient donc dues à la composition chimique de leurs phases α et/ou β.

Pour les trois températures étudiées, il a été constaté que la microstructure sous-jacente de l'alliage n'influence ni la composition ni l'épaisseur de la couche d'oxyde. De plus, aucune différence significative de la microstructure entre la zone enrichie en oxygène et le cœur de l'alliage n'a été observée même après de longues durées d'oxydation.

L'effet de l'environnement et plus particulièrement de l'azote et de la vapeur d'eau a été étudié pendant 100 heures à 400 °C pour le TA6V et Ti17 et à 650 °C pour le Ti6242S. La comparaison du comportement en oxydation sous flux d'air synthétique et sous flux de 20%O_2-80%Ar pour le Ti6242S a révélé que l'azote diminuait les cinétiques d'oxydation globales, les épaisseurs de couches d'oxyde, la quantité d'oxygène dissous ainsi que la concentration en oxygène à l'interface oxyde-alliage. Les analyses MET et par SAT ont montré que cela s'explique par un enrichissement en azote dans l'alliage sous l'oxyde, conduisant à la formation de nitrure Ti_2N et d'une solution solide Ti(N) saturée en azote qui jouent le rôle de barrière de diffusion. Un oxynitrure a également été détecté à l'interface oxyde-nitrure en sonde atomique. Des caractérisations supplémentaires sont à envisager pour confirmer les

résultats déjà obtenus mais également pour compléter les mesures d'oxygène et d'azote entre l'interface oxyde-alliage et les premiers micromètres de l'alliage. Des résultats similaires en terme de cinétiques d'oxydation globales ont été observés à 400 °C mais les gains de masse sont tellement faibles qu'il est difficile de conclure à cette température. En ce qui concerne l'effet de la vapeur d'eau, les essais ont été réalisés sous flux d'air synthétique et d'air synthétique contenant 5%vol de vapeur d'eau. A 400 °C, aucun effet significatif de la vapeur d'eau n'a été observé, sûrement en raison des très faibles gains de masse. A 650 °C, une augmentation des cinétiques globales, des épaisseurs de couches d'oxyde et de la concentration en oxygène à l'interface oxyde-alliage a été constatée. Cependant, cet effet semble réduit par rapport aux données reportées dans la littérature, probablement du fait de la présence d'azote dans l'environnement. La réalisation d'essais sous flux d'un mélange oxygène-argon-vapeur d'eau pourrait permettre de découpler les effets de l'azote et de la vapeur d'eau. Pour les alliages TA6V et Ti17, la comparaison des essais menés à 400 et 450 °C en conditions isothermes et cycliques n'a révélé aucune différence sûrement en raison des températures d'oxydation trop basses entrainant des variations de masse trop faibles.

Enfin, un modèle donnant les cinétiques de croissance des différentes couches en fonction du temps et de la température avait été développé lors d'une collaboration précédente entre Airbus et le CIRIMAT. Ce modèle prévoit des cinétiques plus élevées que celles qui ont été observées dans cette thèse à 650 °C. De ce fait, nos données ne peuvent pas être utilisées pour compléter la base de données de ce modèle. Les différences de cinétiques d'oxydation entre les deux études ont été attribuées à une différence de vitesse de gaz entre les essais. Des oxydations menées avec des vitesses de gaz très supérieures pourraient permettre de confirmer cette hypothèse. Une démarche de modélisation similaire à la précédente étude a néanmoins été adoptée et a permis de proposer des lois permettant de prédire les variations de masse et les épaisseurs d'oxyde à 400 et 450 °C pour les alliages TA6V et Ti17 et à 650 °C pour le Ti6242S. Des équations pour les profondeurs affectées en microdureté et de dissolution d'oxygène mesurées par microsonde électronique ont également été déterminées pour le Ti6242S à 650 °C.

Dans cette thèse, il a été constaté que les proportions de phase et la microstructure (excepté pour le Ti6242S) ne permettaient pas d'expliquer les cinétiques d'oxydation obtenues. Les raisons des différences de cinétiques d'oxydation observées doivent donc être recherchées dans la composition des phases α et β. Ainsi, il apparait nécessaire de mesurer expérimentalement ces compositions pour les trois alliages afin de comparer le rôle des différents éléments d'alliage. Cela peut être fait avec différents moyens de caractérisation tels que la microsonde, le MET et la sonde atomique. Une comparaison avec des calculs thermodynamiques pourrait permettre d'améliorer les bases CALPHAD. Le but final serait de modéliser thermodynamiquement l'évolution de la solubilité de l'oxygène en fonction des éléments métalliques d'addition, mais aussi les interactions entre les interstitiels O, N, H et C. L'élaboration d'alliages ayant la composition chimique des phases α et β de ces trois alliages industriels serait également un moyen de vérifier le rôle des éléments d'alliage sur le comportement en

oxydation. Il faudrait également étudier l'effet de la composition sur l'écaillage des couches d'oxyde afin de comprendre pourquoi le TA6V s'écaille plus que le Ti6242S par exemple.

En ce qui concerne l'effet de l'environnement, il a été constaté que l'azote diminuait les cinétiques d'oxydation (globale, oxyde, dissolution) du Ti6242S à 650 °C pendant 1000 heures. Cependant, des données sont manquantes dans la zone située entre l'interface métal ou nitrure/oxyde et la zone de dissolution de l'oxygène en solution solide dans α-Ti. Des analyses supplémentaires en sonde atomique à différentes profondeurs seraient nécessaires pour compléter cette étude. Pour ce qui est de la vapeur d'eau, une accélération des cinétiques a été observée sous air humide en comparaison de l'air sec. Cependant, cet effet est limité, sûrement en raison de la présence d'azote dans l'atmosphère d'oxydation. Des essais en atmosphère oxygène-argon-vapeur d'eau permettraient de mettre en évidence de manière plus significative l'effet de la vapeur d'eau. Des teneurs en vapeurs d'eau supérieures pourraient également être testées, sachant que des teneurs de 10 %vol. voire plus avec la pression totale, peuvent être rencontrées en sortie de réacteur. Enfin, les essais de cyclage thermique n'ont pas permis de révéler un effet du cyclage sur le comportement en oxydation des alliages. Ceci est certainement dû aux trop basses températures impliquant des gains de masse trop faibles pour observer la fissuration ou l'écaillage des couches d'oxyde. Des essais cycliques à plus hautes températures et des cycles plus complexes, permettraient d'être plus représentatifs des conditions en service.

Un point important constaté dans cette thèse est que les modèles établis précédemment n'ont pas pu être utilisés en raison d'une vitesse de gaz plus élevée dans l'étude précédente entre Airbus et le CIRIMAT. Ainsi, il faudrait réaliser une revue bibliographique des vitesses utilisées dans les études de la littérature afin de savoir si ce paramètre peut expliquer les dispersions parfois observées. De plus, il serait nécessaire de mener des oxydations à des vitesses de gaz différentes et plus élevées que celles testées dans cette thèse afin de déterminer l'importance de ce paramètre sur le comportement en oxydation.

Annexes

Annexe 1. Calcul du gain de masse associé à la dissolution de l'oxygène au sein d'un alliage

Comme énoncé précédemment, le gain de masse global mesuré par pesée continue ou discontinue prend en compte le gain de masse associé à la formation de l'oxyde et celui associé à la dissolution de l'oxygène au sein de l'alliage. Ici, le but est de déterminer la variation de masse liée à la dissolution de l'oxygène grâce à des profils de concentration en oxygène obtenus par microsonde électronique de Castaing. Pour cela, l'aire sous les courbes a été évaluée. La Figure A-1 montre le schéma d'un profil en oxygène dont l'aire sous la courbe est appelée A_{profil} et correspond à l'oxygène dissous dans l'alliage.

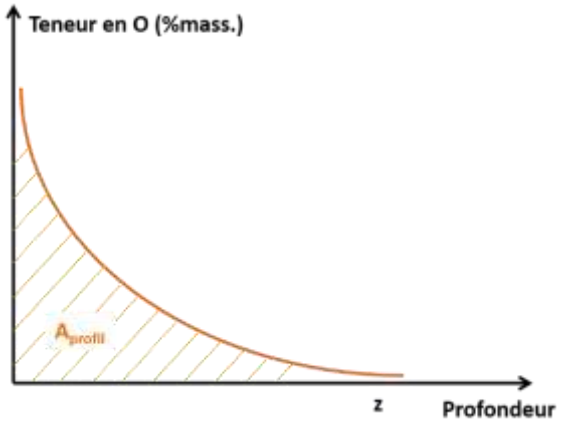


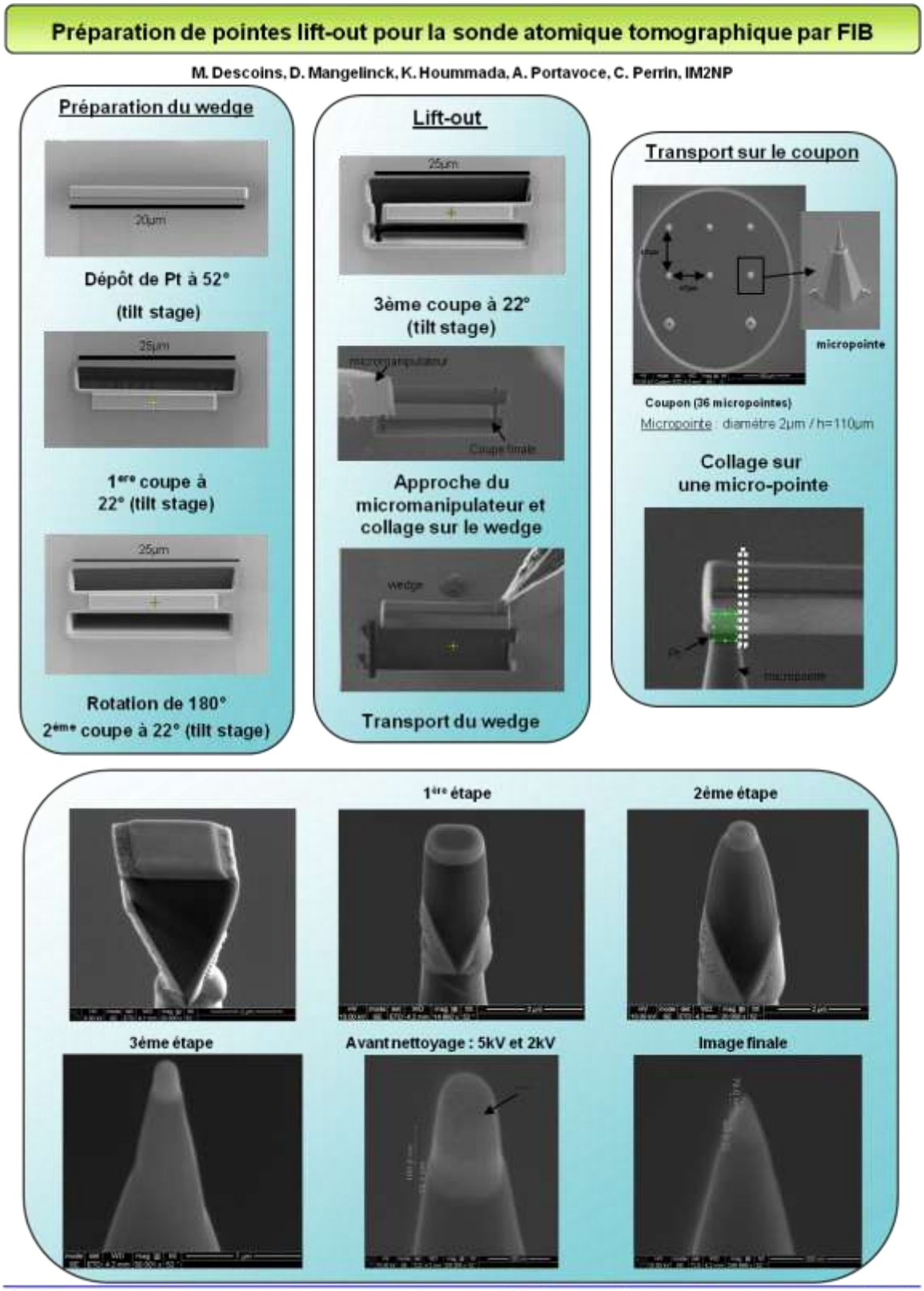
Figure A-1 : Schéma d'un profil de concentration en oxygène obtenu par microsonde électronique

Ainsi, la quantité d'oxygène dissous par unité de surface de l'échantillon soit le gain de masse $\frac{\Delta m}{S} diss$ est donnée par l'Equation A-1 où S correspond à la surface de l'échantillon (cm²), A_{profil} à l'aire sous la courbe (g.cm), C_O à la fraction massique en oxygène et $\rho_{alliage}$ à la masse volumique de l'alliage (g/cm³).

$$\frac{\Delta m}{S} diss = \frac{\Delta m_{oxygène\ dissout}}{S} = \frac{A_{profil} \times S \times \rho_{alliage}}{S} = A_{profil} \times \rho_{alliage} = \int C_0\, dx \quad \textbf{Equation A-1}$$

Afin d'évaluer l'aire sous les profils, la méthode des trapèzes a été utilisée.

Annexe 2. Préparation par FIB des pointes pour les analyses en sonde atomique tomographique



Annexe 3. Méthode de mesure des épaisseurs des couches d'oxyde

Afin d'être le plus représentatif et le plus reproductible possible, il a été décidé de réaliser des mesures selon la procédure suivante :

- Pour les couches d'oxyde formées aux basses températures, les mesures ont été réalisées tous les 50 nm à partir d'images obtenues au MEB-FEG avec la première mesure prise au bord à gauche de l'image.
- Pour les couches d'oxyde formées à 650 °C, les mesures ont été réalisées tous les 10 µm grâce aux images MEB avec la première mesure prise au bord à gauche de l'image.
- La valeur d'épaisseur finale représente la moyenne sur une vingtaine de mesures et l'écart-type.

Annexe 4. Observations après 1000 h d'oxydation à 400 et 450 °C des couches d'oxydes formées sur les alliages TA6V et Ti17

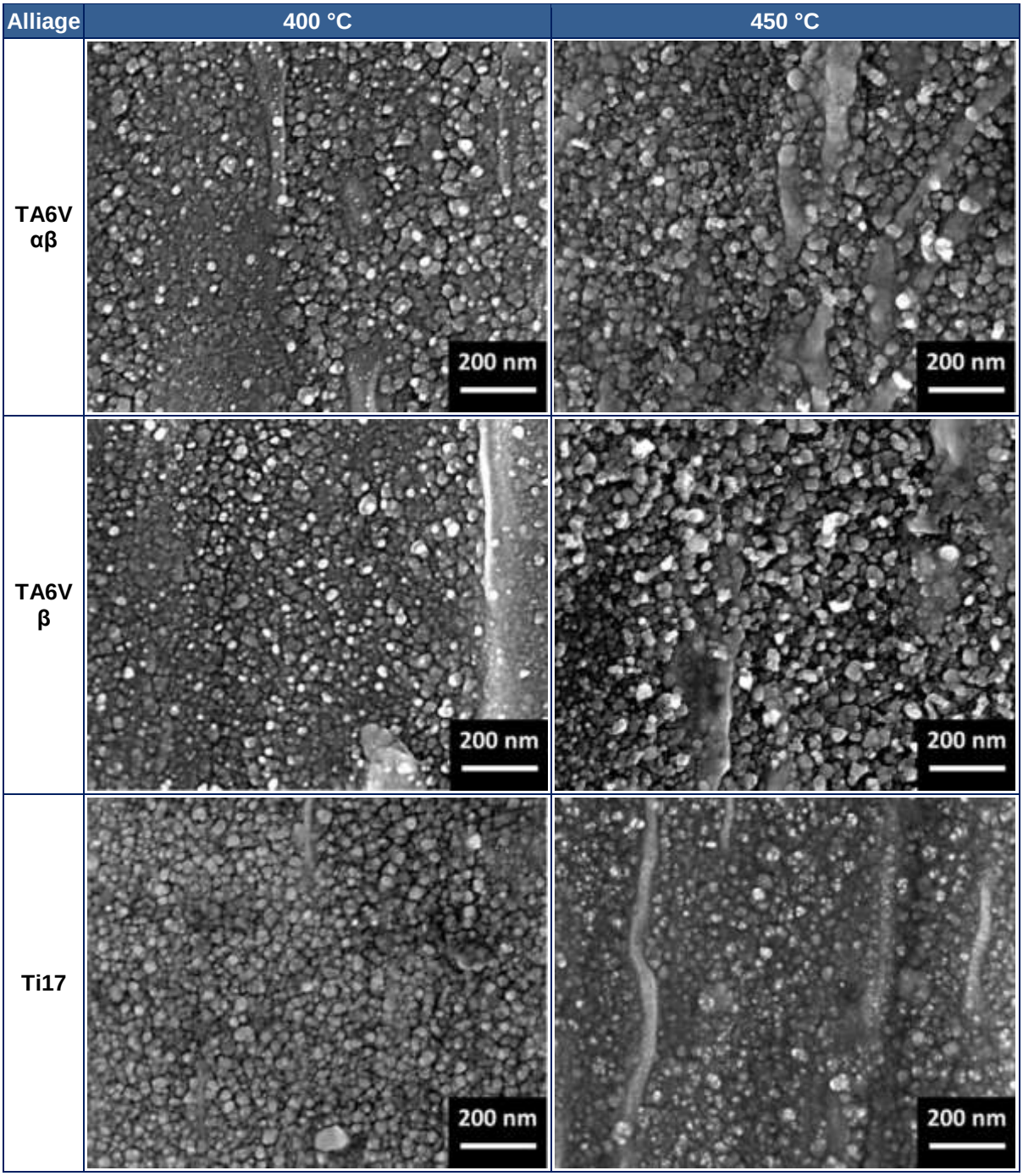


Figure A-2 : Observations au MEB-FEG de la surface des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

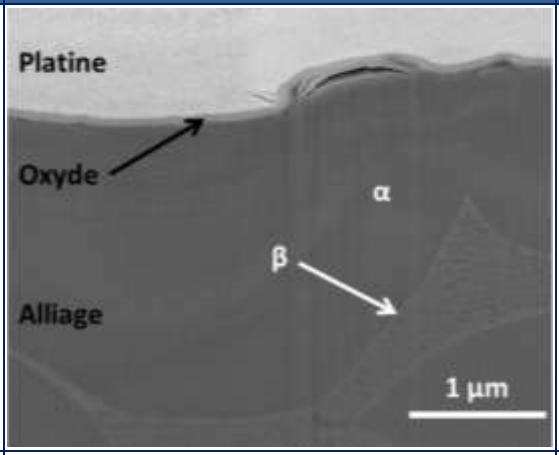
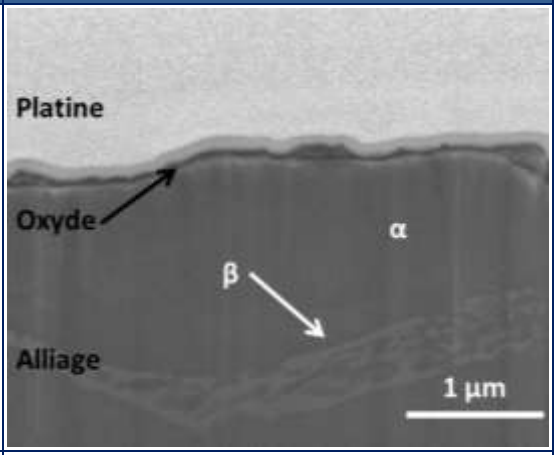
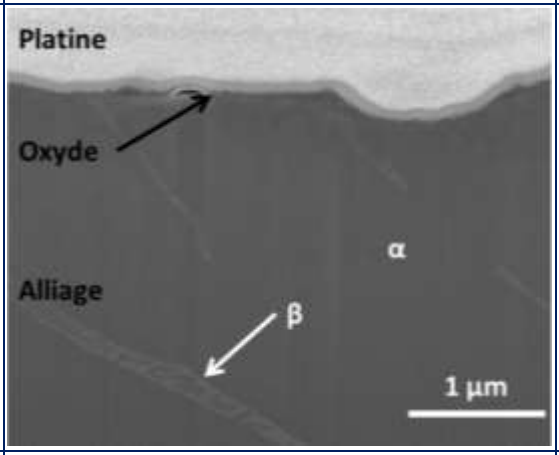
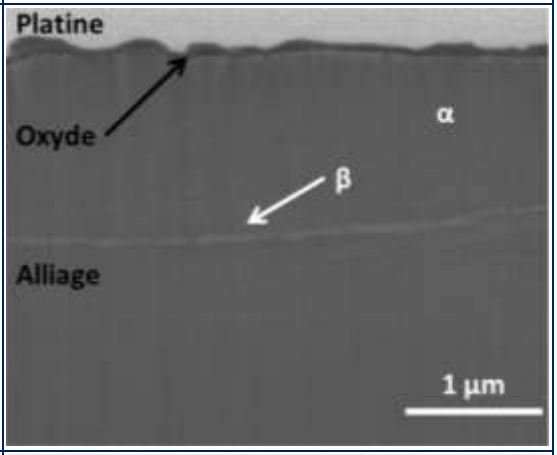
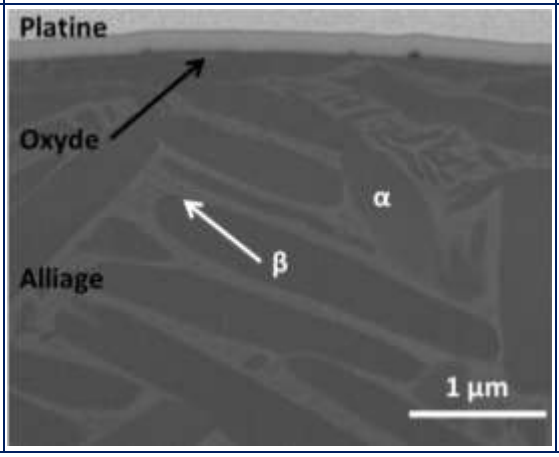
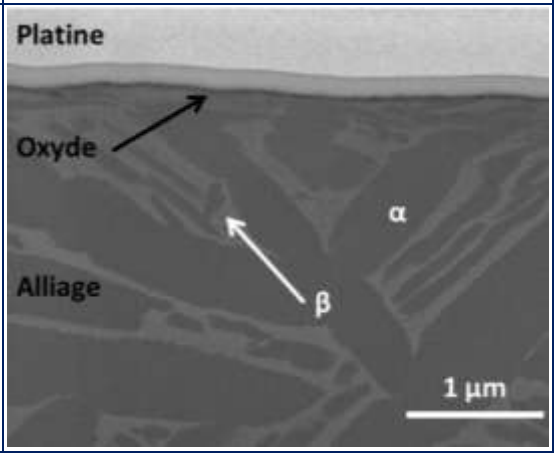
Alliage	400 °C	450 °C
TA6V αβ		
TA6V β		
Ti17		

Figure A-3 : Observations en coupe au MEB-FEG des couches d'oxyde formées après oxydation à 400 et 450 °C pendant 5000 heures sous flux d'air synthétique + 5 %vol de vapeur d'eau

Annexe 5. Expression du gain de masse en fonction des caractéristiques de la couche d'oxyde

L'Equation A-2 donne l'expression du gain de masse lié à l'oxyde en fonction de la masse volumique de l'oxyde ρ_{ox}de dioxyde titane TiO_2 (4,23 g/cm^3), de son épaisseur e_{TIo_2} (en cm) et des masses molaires de l'oxygène M_o(16 g/mol) et du dioxyde de titane M_{TiO_2} (79,9 g/mol).

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{\rho_{TiO_2} \times e_{TiO_2} \times 2 \times M_O}{M_{TiO_2}} \qquad \textbf{Equation A-2}$$

Références bibliographiques

1. Document confidentiel Liebherr Toulouse Aerospace
2. J. L. Murray, H. A. Wriedt, The O-Ti (oxygen-titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 148-165 (1987).
3. C. Thouron, A. Rouaix-Vande Put, D. Monceau *et al.*, Test program on Ti6242 ageing and oxidation for A350 APF (2013).
4. T. A. Parthasarathy, W. J. Porter, S. Boone *et al.*, Life prediction under tension of titanium alloys that develop an oxygenated brittle case during use. *Scripta Materialia* **65**, 420-423 (2011); published online EpubSep (
5. Y. Combres, Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur* **M2355**, (1997).
6. A. D. McQuillan, M. K. McQuillan, *Titanium*. (Academic Press, 1956).
7. G. Lütjering, J. C. Williams, *Titanium*. Springer, Ed., (2007), pp. 449.
8. W. G. Burgers, On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica* **1**, 561-586 (1934).
9. M. Surand, Etude du comportement viscoplastique en traction et en fluage de l'alliage TA6V de 20 à 600°C - Partie 1, Université de Toulouse - INP Toulouse, Toulouse (2013).
10. Y. Combres, Traitements thermiques des alliages de titane. *Techniques de l'ingénieur* **M1335**, (2013).
11. A. Settefrati, Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de alpha dans les alliages de titane beta-métastable, Université de Lorraine, Nancy (2012).
12. T. Sakai, M. E. Fine, Failure of Schmid's law in Ti-Al alloys for prismatic slip. *Scripta Metallurgica* **8**, 571 (1974).
13. G. Gray, G. Lütjering, J. C. Williams, The influence of oxygen on the structure, fracture and fatigue crack propagation behavior of Ti-8.6 Wt Pct Al. *Metallurgical and Materials Transactions* **21 A**, 95 (1990).
14. Y. Combres, Propriétés du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur* **M4780**, (2010).
15. T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian *et al.*, *Binary alloy phase diagrams*. (ASM International, ed. 2nd edition, 1990).
16. K. Ramoul, C. Coddet, G. Béranger *et al.*, Influence des éléments Va sur la résistance à l'oxydation du titane entre 500 et 850°C - I: Cas du vanadium. *Journal of the Less Common Metals* **98**, 221-243 (1984).
17. J. L. Murray, The Ti-V system. 319-327 (1987).
18. H. Baker, *Alloy Phase Diagrams*. (ASM USA, 1992), vol. 3.
19. A. M. Chaze, C. Coddet, Influence of Silicon on the Oxidation of Titanium between 550-Degrees-C and 700-Degrees-C. *Oxidation of Metals* **27**, 1-20 (1987); published online EpubFeb (
20. C. J. Rosa, Oxidation of Ti-1Si and Ti-5Si alloys. *Oxidation of metals* **17**, 359-369 (1982).
21. J. Huez, X. Feaugas, A. L. Helbert *et al.*, Damage process in commercially pure alpha-titanium alloy without (Ti40) and with (Ti40-H) hybrides. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **29**, 1615 (1998).
22. J. L. Murray, *The Ti-Zr system*. (ASM International, 1987), pp. 340-345.
23. W. H. Rosenberg, *The science, technology and application of titanium*. P. Press, Ed., (Oxford, UK, 1970), pp. 851.
24. E. K. Molchanova, *Phase diagrams of titanium alloys*. I. P. f. S. Translation, Ed., (Jerusalem, 1965).

25. G. Lütjering, J. C. Williams, A. Gysler, in *Microstructure and properties of materials,* J. C. M. Li, Ed. (World Scientific Syngapore, 1998), vol. 2, pp. 1-77.
26. E. W. Collings, R. Boyer, G. Welsch, *Materials Properties Handbook: Titanium alloys*. (ASM International 1993).
27. R. Tricot, Traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l'aéronautique. *Matériaux et Techniques* **76**, 47-64 (1988).
28. J. Béchet, E. Gautier, C. Quesne, Glossaire des microstructures (Alliages de titane). (1995).
29. B. Hocheid, A. Klima, C. Beauvais *et al.*, Study of transformations of titanium alloy TA6V under isothermal conditions. *Mémoires Scientifiques de la Revue de Métallurgie* **67**, 583 (1970).
30. C. Angelier, J. Béchet, (1993).
31. C. Buirette, Etude des mécanismes de propagation de fissures dans l'alliage de titane TA6V soudé par faisceau d'électrons, CIRIMAT-ENSIACET, Toulouse (2011).
32. E. Laude, Etude expérimentale et calcul des cinétiques de transformation de phase d'alliages de titane béta-métastables en fonction des traitements thermomécaniques, Institut National Polytechnique de Lorraine, (1997).
33. T. Furuhara, S. Takagi, H. Watanabe *et al.*, Cristallography of grain boundary alpha precipitates in a beta titanium alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science* **27**, 1635-1646 (1996).
34. Cézus*,* Ed^Eds.
35. Lütjering G., W. J.C., *Titanium*. (Springer, 2010).
36. J. H. Kim, S. L. Semiatin, C. S. Lee, Constitutive analysis of the high-temperature deformation mechanisms of Ti-4Al-6V and Ti-6.85Al-1.6V alloys. *Materials Science and Engineering* **394 A**, 366 (2005).
37. C. Lemaître, Corrosion sous contrainte : méthodes d'essai. (1990).
38. M. H. Campagnac, Structures et propriétés mécaniques d'alliages de titane à bas transus Ti-10V-2Fe-3Al et Ti-10V-3Cu-3Al, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1988).
39. P. Duwez, The martensie transformation temperature in titanium binary alloy. *Transactions of the American Society for Metals* **45**, 934 (1953).
40. M. K. McQuillan, Phase transformation in titanium and its alloys. *Metallurgical Reviews* **8**, 41 (1963).
41. A. K. Singh, C. Ramachandra, M. Tavafoghi *et al.*, Structure of martensite in titanium alloy Ti-6Al-1.6Zr-3.3Mo-0.3Si. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE LETTERS* **12**, 697 (1993).
42. T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter *et al.*, Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al. *Acta Metallurgica* **30**, 2161-2172 (1982).
43. T. Grosdidier, M. J. Philippe, Deformation induced martensite and superelasticity in a beta-metastable titanium alloy. *Materials science and Engineering A* **291**, 218-223 (2000).
44. C. Quesne*,* Ed^Eds.
45. S. Bein, J. Béchet*,* Ed^Eds. (1995).
46. T. W. Duerig, G. T. Terlinde, J. C. Williams,H. K. a. O. Izumi, in *Titanium '80 : Science and Technology,* Ed^Eds. (Kyoto, Japan, 1980), pp. 1299-1305.
47. F. Prima, Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane beta-métastable Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2000).
48. S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan *et al.*, omega-assited nucleation and growth of alpha-precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe beta titanium alloy. *Acta Materialia* **57**, 2136-2147 (2009).
49. J. C. Williams, M. J. Blackburn, Influence of misfit on the morphology and stability of the omega phase in titanium-transition metal alloys. *Transactions of Metallurgical Society of AIME* **245**, 2352-2355 (1969).
50. A. Henri, Relation micostructure-propriété d'emploidans les alliages de titane beta-cez, Université de Paris VII, (1993).
51. B. S. Hickman, The formation of omega phase in titanium and zirconium: A review. *Journal of Materials Science* **4**, 554-563 (1969).

52. S. Azimzadeh, H. J. Rack, Phase transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science* **29**, 2455-2467 (1998).
53. F. Langmayr, P. Fratzl, G. Vogl *et al.*, Crossover from omega-phase to alpha-phase precipitation in bcc Ti-Mo. *Physical Review B* **49**, 11759-11766 (1994).
54. F. Prima, P. Vermaut, G. Texier *et al.*, Evidence of alpha-nanophase heterogeneous nucleation from omega particles in a beta-metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy. *Scripta Materialia* **54**, 645-648 (2006).
55. J. Huez, Influence de l'hydrogène sur les mécanismes d'endommagement du titane alpha et d'un alliage de titane biphasé alpha/beta, Université de technologie de Compiègne, Compiègne (1996).
56. R. Sanguinetti, Influence des séquences de traitements thermiques sur les transformations structurales de l'alliage beta-cez : easpects cinétiques et morphologiques, INPL, (1994).
57. K. S. McReynolds, S. Tamirisakandala, A Study on Alpha-Case Depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science* **42A**, 1732-1736 (2011); published online EpubJul (
58. M. Peters, J. Kumpfert, C. H. Ward *et al.*, Titanium alloys for aerospace applications. *Advanced Engineering Materials* **5**, 419-427 (2003).
59. T. Kitashima, L. J. Liu, H. Murakami, Numerical Analysis of Oxygen Transport in Alpha Titanium during Isothermal Oxidation. *Journal of the Electrochemical Society* **160**, C441-C444 (2013).
60. R. R. Boyer, An overview on the use of titanium in the aerospace industry. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **213**, 103-114 (1996); published online EpubAug (
61. TIMET, Ed^Eds. (2017), vol. 2017.
62. G. Welsch, R. Boyer, E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*. (ASM International, 1993), pp. 1206.
63. A. Madsen, H. Ghonem, EFFECTS OF AGING ON THE TENSILE AND FATIGUE BEHAVIOR OF THE NEAR-ALPHA TI-1100 AT ROOM-TEMPERATURE AND 593-DEGREES-C. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **177**, 63-73 (1994); published online EpubApr (10.1016/0921-5093(94)90478-2).
64. A. Madsen, E. Andrieu, H. Ghonem, Microstructural changes during aging of a near-α titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A* **171**, 191-197 (1993); published online Epub1993/11/01/ (https://doi.org/10.1016/0921-5093(93)90406-5).
65. A. P. Woodfield, P. J. Postans, M. H. Loretto *et al.*, The effect of long-term high temperature exposure on the structure and properties of the titanium alloy Ti 5331S. *Acta Metallurgica* **36**, 507-515 (1988); published online Epub1988/03/01/ (https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90082-X).
66. X. D. Zhang, D. J. Evans, W. A. Baeslack *et al.*, Effect of long term aging on the microstructural stability and mechanical properties of Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr alloy. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **344**, 300-311 (2003); published online EpubMar (10.1016/s0921-5093(02)00448-3).
67. L. Sasaki, G. Henaff, M. Arzaghi *et al.*, Effect of long term aging on the fatigue crack propagation in the 13 titanium alloy Ti 17. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **707**, 253-258 (2017); published online EpubNov (10.1016/j.msea.2017.09.052).
68. H. Fukai, H. Iizumi, K. Minakawa *et al.*, The effects of the oxygen-enriched surface layer on mechanical properties of alpha+beta type titanium alloys. *Isij International* **45**, 133-141 (2005)10.2355/isijinternational.45.133).
69. R. W. Evans, R. J. Hull, B. Wilshire, The effects of alpha-case formation on the creep fracture properties of the high-temperature titanium alloy IMI834. *Journal of Materials Processing Technology* **56**, 492-501 (1996); published online EpubJan (10.1016/0924-0136(96)85109-0).

70. H. Y. Ma, M. C. Wang, W. T. Wu, Oxygen permeation behaviors and hardening effect of titanium alloys at high temperature. *Journal of Materials Science & Technology* **20**, 719-723 (2004); published online EpubNov (
71. H. Conrad, EFFECT OF INTERSTITIAL SOLUTES ON THE STRENGTH AND DUCTILITY OF TITANIUM. *Progress in Materials Science* **26**, 123-404 (1981)10.1016/0079-6425(81)90001-3).
72. J. Baillieux, D. Poquillon, B. Malard, Observation using synchrotron X-ray diffraction of the crystallographic evolution of α-titanium after oxygen diffusion. *Philosophical Magazine Letters* **vol. 95**, pp.-245-252 (2015); published online Epub2015 (10.1080/09500839.2015.1014876).
73. J. Liu, G. E. Welsch, Effects of Oxygen and Heat Treatment on the Mechanical Properties of Alpha and Beta Titanium Alloys. *Metallurgical Transactions* **19A**, 527-542 (1988).
74. R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson *et al.*, Oxidation and alpha-case formation in Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo alloy. *Materials Characterization* **99**, 166-174 (2015); published online Epub2015/01/01/ (https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.11.023).
75. W. L. Finlay, J. A. Snyder, Effects of three interstitial solutes (Nitrogen, Oxygen and Carbon) on the mechanical properties of high-purity alpha titanium. *Journal of Metals* **188**, 227-286 (1950).
76. W. J. Jia, W. D. Zeng, J. R. Liu *et al.*, Influence of thermal exposure on the tensile properties and microstructures of Ti60 titanium alloy. *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* **530**, 511-518 (2011); published online EpubDec (
77. Y. Wouters, Oxydation thermique des métaux dans la vapeur d'eau

cas du nickel et du titane, Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble (1992).
78. I. Konilov, V. Glazova, *Journal of Inorganic Materials*, 1612 (1965).
79. P. G. Wahlbeck, P. W. Gilles, Reinvestigation of the phase diagram for the system titanium-oxygen. *Journal of the American Ceramic Society* **49**, 180-183 (1966).
80. H. Okamoto, O-Ti (Oxygen-Titanium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **32**, 473-474 (2011).
81. A. Magneli, S. Andersson, S. Asbrink *et al.*, Crystal Chemistry Of Titanium, Vanadium and Zirconium Oxides at Elevated Temperatures. *U.S. Dept. Comm., Office Tech. Serv., PB Rep* **82**, 145-923 (1961).
82. B. Holmberg, Disorder and Order in Solid Solutions of Oxygen in Alpha-Titanium. *Acta Chemica Scandinavica* **16**, 1245-1250 (1962).
83. A. Dubertret, The solid solutions alpha-titanium-oxygen and alpha-zirconium-oxygen, Part I. *Métaux Corrosion-Industrie* **46**, 1-24 (1971).
84. A. Dubertret, The solid solutions alpha-titanium-oxygen and alpha-zirconium-oxygen, Part II. *Métaux Corrosion-Industrie* **46**, 69-83 (1971).
85. S. Anderson, The crystal structure of the so-called alpha-titanium oxide and its structural relation to the omega-phases of some binary alloy systems of titaniump. *Acta Chemica Scandinavica* **13**, 415-419 (1959).
86. A. D. Pearson, Studies on the lower oxides of titanium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **5**, 316-327 (1958).
87. E. Hilti, New phases in the titanium-oxygen system. *Naturwissenschaften* **55**, 130-131 (1968).
88. D. Watanabe, J. R. Castles, The ordered structure of TiO. *Acta Crystallographica* **23**, 307-313 (1967).
89. E. Hilti, F. Laves, X-ray investigation of the low-temperature modification of titanium monoxide. *Naturwissenschaften* **55**, 131 (1968).
90. D. Watanabe,in *International Conference Of Electron Diffraction and Crystal Defects,* Ed^Eds. (Melbourne, 1965).
91. S. Yamaguchi, M. Koiwa, M. Hirabayashi, Interstitial superlattice of Ti6O and its transformation. *Journal of Physical Society of Japan* **21**, 2096 (1966).

92. D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostsons *et al.*, The ordered structure of TiO1.25. *Journal of Physical Society of Japan* **25**, 292 (1968).
93. C. N. R. Rao, S. Ramdas, R. E. Loehman *et al.*, Semiconductor-metal transition in Ti3O5. *Journal of Solid State Chemistry* **3**, 83-88 (1971).
94. H. Iwasaki, N. F. H. Bright, J. F. Rowland, The polymorphism of the oxide Ti3O5. *Journal of the Less Common Metals* **17**, 99-110 (1969).
95. G. Asbrink, S. Asbrink, A. Magneli *et al.*, A Ti3O5 modification of V3O5-type structure *Acta Chemica Scandinavica* **25**, 3889-3890 (1971).
96. L. K. Keys, L. N. Mulay, Magnetism of the titanium-oxygen system. *JAP INST METALS J* **6**, 122-123 (1967).
97. L. K. Keys, L. N. Mulay, Magnetic-susceptibility studies on the magneli phases of the titanium-oxygen system. *Journal of Applied Physics* **38**, 1404-1466 (1967).
98. L. N. Mulay, W. J. Danley, Cooperative magnetic transitions in the titanium-oxygen system:a new approach. *Journal of Applied Physics* **41**, 877-879 (1970).
99. C. N. R. Rao, R. E. Loehman, J. M. Honig, Crystallographic study of the transitions in Ti2O3. *Physics Letters A* **27**, 271-272 (1968).
100. R. E. Newnham, Y. M. De Haan, Refinement of the alpha Al2O3, V2O3 and Cr2O3 structures. *Z. Krist.* **117**, 235-237 (1962).
101. S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna *et al.*, Phase analysis studies on the titanium-oxygen system. *Acta Chemica Scandinavica* **11**, 1641-1652 (1957).
102. W. R. Robinson, The crystal structures of Ti2O3, a semiconductor, and (Ti0.900V0.100)2O, a semimetal. *Journal of Solid State Chemistry* **9**, 255-260 (1974).
103. S. Asbrink, A. Magneli, Crystal structure studies on trititanium pentoxyde, Ti3O5. *acta Crystallographica* **12**, 575-581 (1959).
104. A. A. Rusakov, G. S. Ladanov, Crystal structure and stoichiometry of Ti3O5 (Anosovite). *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **77**, 411-414 (1951).
105. S. Asbrink, A. Magneli, Note on the crystal structure of trititanium pentoxide. *Acta Chemica Scandinavica* **11**, 1606-1607 (1957).
106. S. Andersson, B. Collen, G. Kruuse *et al.*, Identification of Titanium oxides by X-ray powder patterns. *Acta Chemica Scandinavica* **11**, 1653-1657 (1957).
107. R. R. Merritt, B. G. Hyde, L. A. Bursill *et al.*, The themodynamics of the titanium-oxygen system: An isothermal Gravimetric strudy of the composition range Ti3O5 to TiO2 at 1304K. *Philosophical Magazine* **274**, 628-661 (1973).
108. Y. Le Page, M. Marezio, Structural chemistry of Magneli phases TinO2n-1 (4<n<9). IV. Superstructure in Ti4O7 at 140K. *Journal of Solid State Chemistry* **53**, 13-21 (1984).
109. Y. Le Page, P. Strobel, Structural chemistry of the Magneli phases TinO2n-1 (4<n<9). I. Cell and structure comparisons. *Journal of Solid State Chemistry* **43**, 314-319 (1982).
110. S. Andersson, L. Jahnberg, Crystal structure on the homologous series TinO2n-1, VnO2n-1 and Cr2O2n-1. *Arkiv. Kem* **21**, 413-426 (1963).
111. S. Andersson, The crystal structure of Ti5O9. *Acta Chemica Scandinavica* **14**, 1161-1172 (1960).
112. W. H. Baur, Determination of refined crystal structure for several compounds of the rutile type: TiO2, SnO2, GeO2 and MgF2. *Acta Crystallographica* **9**, 515-520 (1956).
113. D. T. Cromer, K. Herrington, The structures of anatase and rutile. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4708-4709 (1955).
114. M. E. Straumanis, The TiO2 phase explored by the lattice constant and density method. *Acta Crystallographica* **14**, 493-497 (1961).
115. B. Weyl, Precision determination of the crystal structure of brookite, TiO2. *Z. Krist.* **111**, 401-420 (1959).
116. S. R. Yoganarasimhan, Titanium dioxide (brookite) TiO2. *analytical Chemistry* **33**, 155 (1961).
117. N. A. Bendeliani, S. V. Popova, L. F. Vereshchagin, New modification of titanium dioxide obtained at high pressures. *Geochem. Int.* **3**, 387-390 (1966).

118. P. Y. Simons, F. Dachille, The structure of TiO2 II, ahigh pressure phase of TiO2 (Part 2). *Acta Crystallographica* **23**, 334-335 (1967).
119. R. G. McQueen, J. C. Jamieson, S. P. Marsh, Shock-wave compression and X-ray studies of titanium dioxide. *Science* **155**, 1401-1407 (1967).
120. L. G. Liu, A fluorite isotype of SnO2 and a new modification of TiO2: Implications for the earth's lower mantle. *Science* **199**, 422-424 (1978).
121. H. Okamoto, O-Zr (Oxygen-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **28**, 498 (2007).
122. A. Galerie, L. Antoni, Corrosion sèche des métaux - Mécanismes. *Techniques de l'ingénieur* **M4 221**, (2003).
123. P. Kofstad, *High temperature corrosion*. E. A. Science, Ed., (Springer, London and New York, 1988), pp. 558.
124. W. Kinna, W. Knorr, Über die Oxydation von Ti. *Z. Metallkd.* **47**, 594-598 (1956).
125. P. KOFSTAD, high-temperature oxidation of titanium. *Journal of the Less Common Metals* **12**, 449-464 (1967).
126. N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*. (Cambridge University Press, ed. Edition: 2, 2006), pp. 338.
127. P. Kofstad, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity of Binary Metal Oxides*. (Wiley, New York, 1972).
128. G. Bertrand, K. Jarraya, J. M. Chaix, Morphology of oxide scales formed on titanium. *Oxidation of Metals* **21**, 1-19 (1983).
129. J. Stringer, The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures. *Acta Metallurgica* **8**, 758-766 (1960).
130. L. C., M. Peters, *Titanium and titanium alloys - Fundamentals and applications*. (2003).
131. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis *et al.*, Air Oxidation Behavior of Ti-6al-4v Alloy between 650-Degrees-C and 850-Degrees-C. *Corrosion Science* **36**, 631-642 (1994); published online EpubApr (
132. J. Rakowski, D. Monceau, F. S. Pettit *et al.*,S. B. Newcomb, M. J. Bennett, in *Microscopy of Oxidation 2,* Ed^Eds. (The Institute of Materials, Selwyn College, U. of Cambridge, 1993), pp. 476-487.
133. S. Becker, A. Rahmel, M. Schorr *et al.*, Mechanism of isothermal oxidation of the intel-metallic TiAl and of TiAl alloys. *Oxidation of Metals* **38**, 425-464 (1992); published online EpubDecember 01 (10.1007/bf00665663).
134. B. Sefer, Oxidation and Alpha–Case Phenomena in Titanium Alloys used in Aerospace Industry: Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo and Ti–6Al–4V. (2014); published online Epub2014 (
135. E. Dong, W. Yu, Q. Cai *et al.*, High-Temperature Oxidation Kinetics and Behavior of Ti–6Al–4V Alloy. *Oxidation of Metals* **88**, 719-732 (2017); published online EpubDecember 01 (10.1007/s11085-017-9770-0).
136. A. M. Chaze, C. Coddet, Influence of aluminium on the oxidation of titanium between 550 and 750°C. *Journal of the Less-Common Metals* **157**, 55-70 (1990).
137. A. M. Chaze, C. Coddet, Influence of Alloying Elements on the Dissolution of Oxygen in the Metallic Phase During the Oxidation of Titanium-Alloys. *Journal of Materials Science* **22**, 1206-1214 (1987); published online EpubApr (
138. C. Leyens, M. Peters, K. W.A., Influence of microstructure on oxidation behaviour of near-alpha titanium alloys. *Materials Science and Technology* **12**, 213-218 (1996).
139. Y. A. Bertin, J. Parisot, J. L. Gacougnolle, Modèle atomique de diffusion de l'oxygène dans le titane α. *Journal of the Less Common Metals* **69**, 121-138 (1980); published online Epub1980/01/01/ (https://doi.org/10.1016/0022-5088(80)90049-1).
140. R. G. Hennig, D. R. Trinkle, J. Bouchet *et al.*, Impurities block the α to ω martensitic transformation in titanium. *Nat. Mater.* **4**, 129 (2005); published online Epub01/23/online (10.1038/nmat1292).

141. H. H. Wu, D. R. Trinkle, Direct Diffusion through Interpenetrating Networks: Oxygen in Titanium. *Physical Review Letters* **107**, 045504 (2011); published online Epub07/22/ (10.1103/PhysRevLett.107.045504).
142. Z. Liu, G. Welsch, Literature Survey on Diffusivities of Oxygen, Aluminium and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium and in Rutile. *Metallurgical Transactions* **19A**, 1121-1125 (1988).
143. C. Dupressoire, A. Rouaix - Vande Put, P. Emile *et al.*, Effect of nitrogen on the kinetics of oxide scale growth and of oxygen dissolution in the Ti6242S titanium-based alloy. *Oxidation of Metals* **vol. 87**, pp. 343-353 (2017); published online Epub2017-04 (10.1007/s11085-017-9729-1).
144. D. Poquillon, C. Armand, J. Huez, Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti–6al–4V Alloy: Improving Measurements During Sims Analysis by Rotating the Sample. *Oxidation of Metals* **79**, 249-259 (2013); published online Epub2013/04// (10.1007/s11085-013-9360-8).
145. V. Fouquet, L. Pichon, A. Straboni *et al.*, Nitridation of Ti6Al4V by PBII: study of the nitrogen diffusion and of the nitride growth mechanism. *Surface and Coatings Technology* **186**, 34-39 (2004); published online Epub2004/08/02/ (https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.04.006).
146. K. N. Strafford, A comparison of the high temperature nitridation and oxidation behaviour of metals. *Corrosion Science* **19**, 49-62 (1979).
147. B. Sefer, Oxidation and alpha-case phenomena in titanium alloys used in aerospace industry - Ti6242 and TA6V, University of Technology Lulea, (2014).
148. P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*. (Wiley, New York, 1966).
149. P. Kofstad, K. Hauffe, H. Kjollesdal, Investigation on the Oxidation Mechanism of Titanium. *Acta Chemica Scandinavica* **12**, 239-266 (1958).
150. D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves. *Oxidation of Metals* **50**, 477-493 (1998).
151. J. Debuigne, Contribution à l'étude de l'oxydation du zirconium et de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde et dans le métal, (1966).
152. C. Wagner, in *Diffusion in Solids, Liquids and Gases*. (Academic Press, New York, 1952), pp. 71.
153. G. R. Wallwork, W. W. Smeltzer, C. J. Rosa, The parabolic oxidation kinetics of alpha-zirconium at 850°C. *Acta Metallurgica* **12**, 409-415 (1964).
154. A. Dubertret, Contribution à l'étude des solutions solides titane alpha-oxygène et zircinium alpha-oxygène. (1970).
155. E. A. Garcia, J. Com-Nougue, G. Béranger *et al.*, *Comptes Rendus Acadmie Des Sciences* **277c**, 1291 (1973).
156. A. Ebach-Stahl, C. Eilers, N. Laska *et al.*, Cyclic oxidation behaviour of the titanium alloys Ti-6242 and Ti-17 with Ti-Al-Cr-Y coatings at 600 and 700°C in air. *Surface and Coatings Technology* **223**, 24-31 (2013).
157. S. Frangini, A. Mignone, F. de Riccardis, Various aspects of the air oxidation behaviour of a Ti6Al4V alloy at temperatures in the range 600–700 °C. *Journal of Materials Science* **29**, 714-720 (1994); published online EpubJanuary 01 (10.1007/bf00445984).
158. H. Guleryuz, H. Cimenoglu, Oxidation of Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Alloys and Compounds* **472**, 241-246 (2009); published online EpubMar (
159. B. Champin, L. Graff, M. Armand *et al.*, Oxydation des alliages de titane au voisinage des températures d'utilisation dans les turbomoteurs. *Journal of the Less Common Metals* **69**, 163-183 (1980).
160. C. Thouron, A. Rouaix - Vande Put, D. Monceau *et al.*, "HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF THREE DIFFERENT TI-ALLOYS MICROSTRUCTURAL EVOLUTIONS AND KINETICS," (2014).
161. H. A. Wriedt, J. L. Murray, The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **8**, 378-388 (1987).
162. A. M. Chaze, C. Coddet, Influence of Chromium on the Oxidation of Titanium between 550°C and 700°C. *Oxidation of Metals* **21**, 205-231 (1984).
163. K. N. Strafford, J. M. Towel, *Oxidation of Metals* **10**, 41 (1976).

164. D. Monceau, B. Dod, Cours « Ma3 – Maîtrise de l'oxydation des alliages de titane », Daniel Monceau et Benjamin Dod, Les entretiens de Toulouse, 10 et 11 AVRIL (2018).
165. A. M. Chaze, C. Coddet, The role of nitrogen in the oxidation behaviour of titanium and some binary alloys. *Journal of the Less Common Metals* **124**, 73-84 (1986).
166. M. Raffy, Etude de l'oxydation de l'alliage eutectique Ti-Si à 8,5% en poids de Si aux températures inférieures à 850°C. Influence de l'état structural. (1981).
167. X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu *et al.*, Defective TiO2 with oxygen vacancies synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale* **5**, 3601-3614 (2013).
168. P. Pérez, V. A. C. Haanappel, M. F. Stroosnijder, The effect of niobium on the oxidation behavior of titanium in Ar/20% O2 atmospheres. *Oxidation of Metals* **53**, 481-506 (2000).
169. K. N. Strafford, J. M. Towell, The interaction of titanium and titanium alloys with nitrogen at elevated temperatures. I. The kinetics and mechanism of the titanium-nitrogen reaction. *Oxidation of Metals* **10**, 41-67 (1976); published online EpubFebruary 01 (10.1007/bf00611698).
170. N. Zheng, W. J. Quadakkers, A. Gil *et al.*, Studies concerning the effect of nitrogen on the oxidation behavior of TiAl-based intermetallics at 900°C. *Oxidation of Metals* **44**, 477-499 (1995); published online EpubDecember 01 (10.1007/bf01051039).
171. P. Schaaf, W. J. Quadakkers, N. Zheng *et al.*, Beneficial and detrimental Effects of Nitrogen on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallics. *Materials and Corrosion* **48**, 28-34 (1997)10.1002/maco.19970480106).
172. H. Okamoto, H-Ti (hydrogen-titanium). *Journal of Phase Equilibria* **13**, 443-443 (1992); published online EpubAugust 01 (10.1007/bf02675000).
173. P. Perez, On the influence of water vapour on the oxidation behaviour of pure Ti. *Corrosion Science* **49**, 1172-1185 (2007); published online EpubMar (
174. F. Motte, C. Coddet, P. Sarrazin *et al.*, Comparative-Study of Oxidation with Water-Vapor of Pure Titanium and of Ti-6al-4v. *Oxidation of Metals* **10**, 113-126 (1976); published online Epub1976 (
175. P. Sarrazin, F. Motte, J. Besson *et al.*, Mécanisme d'oxydation du titane et de l'alliage TA6V par la vapeur d'eau. *Journal of the Less Common Metals* **59**, 111-117 (1978).
176. Y. Wouters, A. Galerie, J. P. Petit, Thermal oxidation of titanium by water vapour. *Solid State Ionics* **104**, 89-96 (1997).
177. A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet,R. a. W. Streiff, I.G. and Krutenat, R.C. and Caillet, M. and Galerie, A., in *5th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials,* Ed^Eds. (LES EMBIEZ, FRANCE, 2001), vol. 369-3, pp. 231-238.
178. C. Coddet, La corrosion sèche à haute température: processus diffusionnels et propriétés mécaniques - Cas des alliages à base Titane. (1977).
179. Y. He, R. B. Schwarz, T. Darling *et al.*, Elastic constants and thermal expansion of single crystal γ-TiAl from 300 to 750 K1Presented at the 4th International Conference on High-Temperature Intermetallics, San Diego, CA, 27 April–1 May, 1997.1. *Materials Science and Engineering: A* **239-240**, 157-163 (1997); published online Epub1997/12/01/ (https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00575-3).
180. F. A. Grant, Properties of rutile (titanium dioxide). *Reviews of Modern Physics* **31**, 646-674 (1959).
181. A. M. Chaze, C. Coddet, G. Béranger, Influence de l'aluminium sur la tenue à l'oxydation du titane entre 550 et 750°C. *Journal of the Less Common Metals* **83**, 49-70 (1982).
182. I. A. Menzies, K. N. Strafford, The scaling of binary alloys of titanium containing 5wt% of Al, Cu or Co in carbon dioxide at 1000°C. *Journal of the Less Common Metals* **12**, 85-106 (1967).
183. A. E. Jenkins, *Journal of the Institute of Materials* **84**, 1 (1955-1956).
184. M. Schütze, D. R. Holmes, I. o. Corrosion, *Protective oxide scales and their breakdown*. (Wiley, 1997).
185. I. A. Menzies, K. N. Strafford, A kinetic and morphological study of the oxidation of Ti-Cr alloys in CO2 at 1000°C. *Corrosion Science* **7**, 23-38 (1967).

186. T. Hurlen, On the defect structure of rutile. *Acta Chemica Scandinavica* **13**, 365-376 (1959).
187. P. Courtine, A. Véjux, *Comptes Rendus Acadmie Des Sciences* **286**, 135 (1978).
188. P. Courtine, A. Véjux, *Journal of Solid State Chemistry* **23**, 93-103 (1978).
189. J. Stringer, G. Metcalf, M. L. Nicholson, The high-temperature oxidation of a commercial titanium-molybdenum alloy. *Journal of the Less Common Metals* **4**, 69-77 (1962); published online Epub1962/02/01/ (https://doi.org/10.1016/0022-5088(62)90061-9).
190. K. Ramoul, C. Coddet, G. Béranger *et al.*, Influence des éléments IVa sur l'oxydation du titane entre 550 et 800°C (rôles du zirconium et du hafnium). *Journal of the Less Common Metals* **99**, 63-76 (1984).
191. R. F. Voitovich, E. I. Golovko, L. V. Dyakonova, *Zashch. Met.* **12**, 590 (1976).
192. K. Ramoul, C. Coddet, B. G. *et al.*, Influence des éléments Va sur la résistance à l'oxydation du titane entre 500 et 850°C - II: Cas du niobium. *Journal of Less-Common Metals* **99**, 45-62 (1984).
193. K. V. Sai Srinadh, V. Singh, Oxidation behaviour of the near alpha-titanium alloy IMI 834. *Bulletin of Materials Science* **27**, 347-354 (2004).
194. T. Sugahara, D. A. P. Reis, C. Moura Neto *et al.*, in *Advanced Materials Forum V, Pt 1 and 2*. (2010), vol. 636-637, pp. 657-662.
195. A. Gil, H. Hoven, E. Wallura *et al.*, The effect of microstructure on the oxidation behaviour of TiAl-based intermetallics. *Corrosion Science* **34**, 615-630 (1993).
196. B. Mazeres, C. Desgranges, C. Toffolon-Masclet *et al.*, Contribution to Modeling of Hydrogen Effect on Oxygen Diffusion in Zy-4 Alloy During High Temperature Steam Oxidation. *Oxidation of Metals* **79**, 121-133 (2013); published online EpubFeb (
197. T. Kitashima, T. Kawamura, Prediction of oxidation behavior of near-alpha titanium alloys. *Scripta Materialia* **124**, 56-58 (2016).
198. C. Schuman, E. Lenarduzzi, S. Weber *et al.*, *Modeling the oxygen Diffusion Profile in the TA3V and T40 during heat - treatment under air between 620 and 850 °C*. (2006), vol. 200.
199. Y. Matychak, V. M. Fedirko, O. Tkachuk, Modeling of Diffusion Saturation of Titanium by Nitrogen Taking into Consideration Structural and Phase Transformations *Journal for the basics principles of diffusion theory, experiment and application* **48**, 1-2 (2009).
200. M. H. Song, S. M. Han, D. J. Min *et al.*, Diffusion of oxygen in beta-titanium. *Scripta Materialia* **59**, 623-626 (2008); published online EpubSep (
201. D. P. Satko, J. B. Shaffer, J. S. Tiley *et al.*, Effect of microstructure on oxygen rich layer evolution and its impact on fatigue life during high-temperature application of alpha/beta titanium. *Acta Materialia* **107**, 377-389 (2016); published online EpubApr (10.1016/j.actamat.2016.01.058).
202. http://www.im2np.fr/recherche/sat/index.html, Ed^Eds. (18-05-2018).
203. N. Maury, (2018).
204. G. T. Gray, G. Luetjering, J. C. Williams, The influence of oxygen on the structure, fracture, and fatigue crack propagation behavior of Ti-8.6 Wt Pct Al. *Metallurgical Transactions A* **21**, 95-105 (1990); published online Epub1990/01/01/ (10.1007/BF02656428).
205. X. Tan, Y. Kok, W. Q. Toh *et al.*, Revealing martensitic transformation and alpha/béta interface evolution in electron beam melting three-dimensional-printed Ti-6Al-4V. *Nature* **6**, 1-10 (2016).
206. U. R. Evans, paper presented at the Royal Society of London, 1925.
207. S. B. Kislitsin, A. I. Potekaev, V. V. Uglov *et al.*, Steel surface TiCrN, TiMoNcoatings structural phase state change features after low-energy alpha particles irradiation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **289**, 012010 (2018).
208. M. Yan, M. S. Dargusch, T. Ebel *et al.*, *A transmission electron microscopy and three-dimensional atom probe study of the oxygen-induced fine microstructural features in as-sintered Ti–6Al–4V and their impacts on ductility*. (2014), vol. 68, pp. 196–206.
209. J. C. Schuster, J. Bauer, The ternary system titanium-aluminum-nitrogen. *Journal of Solid State Chemistry* **53**, 260-265 (1984); published online Epub1984/07/01/ (https://doi.org/10.1016/0022-4596(84)90100-2).

210. J. B. Wachtman, W. E. Tefft, D. G. Lam Jr, Elastic Constants of Rutile (Ti0 2) *journal of research of the National Bureau of Standards* **66A**, 465-471 (1962).
211. D. J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*. T. Burnstein, Ed., Elsevier Corrosion Series (Elsevier, Amsterdam, 2008), pp. 574.
212. J. Philibert, *Diffusion et Transport de Matière dans les Solides*. M. d. physique, Ed., (Les éditions de Physique, Paris, 1990), pp. 472.