



HAL
open science

De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane

Armand Kanjer

► **To cite this version:**

Armand Kanjer. De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2017. Français. NNT : 2017UBFCK003 . tel-01780211

HAL Id: tel-01780211

<https://theses.hal.science/tel-01780211v1>

Submitted on 27 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
Ecole Doctorale Carnot-Pasteur

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

en Chimie/Physique

par

Armand KANJER

Présentée à Dijon le **13 Novembre 2017**

**De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans
l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température
d'alliages de titane**

VERSION PUBLIQUE

Directeur de thèse
Tony MONTESIN

JURY

Michel VILASI	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy	Rapporteur
Jérôme FAVERGEON	Professeur, Université de Technologie de Compiègne (UTC)	Rapporteur
Manuel FRANCOIS	Professeur, Université de Technologie de Troyes (UTT)	Examineur
Patrice PEYRE	Directeur de Recherches CNRS, Arts et Métiers Paris Tech, Paris	Examineur
Véronique PERES	Ingénieur Procédés (HDR), AREVA MELOX, Bagnols sur Cèze	Examineur
Luc LAVISSE	Maître de Conférences (HDR), UBFC, Dijon	Co-encadrant
Tony MONTESIN	Professeur, UBFC, Dijon	Directeur de thèse
Pascal BERGER	Chargé de recherche CNRS, CEA, Saclay	Invité

REMERCIEMENTS

Je tiens dans un premier temps à remercier **Alain Dereux** directeur de l'ICB ainsi que **Sébastien Chevalier** ancien chef d'équipe de l'équipe M4OXE pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je souhaiterais également remercier **Tony Montesin** directeur de thèse pour m'avoir permis d'enrichir ma culture scientifique au travers cette thèse mais aussi par les différents colloques et déplacements que j'ai pu effectuer au cours de celle-ci. Je souhaite remercier très chaleureusement **Luc Lavisse** pour son soutien, sa gentillesse, son honnêteté, sa grande maîtrise de la microsonde nucléaire, son aide, la découverte de l'aire de Nemours sur L'A6 et la liste serait encore longue ...

Merci aux membres du jury : **Michel Vilasi** (CNRS), **Jérôme Favergeon** (UTC), **Véronique Peres** (AREVA), **Patrice Peyre** (ENSAM) pour avoir accepté de juger ce travail et **Manuel François** (UTT) de l'avoir présidé.

Je voudrais remercier chaleureusement **Carmen Marco De Lucas** pour son aide à la rédaction de papiers, les analyses Raman et ces conseils mais aussi **Virgil Optasanu** pour sa disponibilité, son aide et sa bonne maîtrise de l'anglais. Je voudrais aussi remercier les assistants ingénieurs de l'équipe à savoir **Nathalie Roudergues** à qui je souhaite une bonne retraite et **Paul Mathieu** à qui je souhaite bon courage pour sa future carrière. Je tiens aussi à remercier **Nicolas Geoffroy** pour les nombreuses analyses DRX, **Olivier Heintz** pour les analyses XPS et **Frédéric Herbst** pour les analyses liées au MEB.

Je tiens aussi à remercier **Patrice Peyre** ainsi que **Cyril Gorny** ingénieur CNRS pour nous avoir accueilli au sein du laboratoire PIMM de l'ENSAM afin d'effectuer les différents traitements de choc laser. Il ne faudra également pas oublier **Manuel François** qui nous à accueilli au sein de l'équipe LASMIS afin d'effectuer les traitements de grenailage. De même que **Pascal Berger** pour les nombreuses nuits passées lors des analyses de microsonde nucléaire au CEA Saclay à parler de train et de géo.

Je transmets mes remerciements envers plusieurs membres de l'IUT de Chalon sur Saône, on pourra citer **Gianni Pillon** (directeur de l'IUT), **Maxime Saint-Jean** (assistant ingénieur) pour la gestion du MEB, **Didier** pour sa bonne humeur et les différentes « bouffes » effectuées à « La Bonne Fourchette » et **Marie Girault** (ancienne ATER) pour les différentes démonstration de matériel comme le rugosimètre et pour différentes discussions que nous avons pu avoir.

Je souhaitais également remercier les membres du LEM3 à Metz et en particulier **Albert Tidu** pour les mesures de texture et les EBSD, **Auriane Mandrelli** pour ces conseils sur le polissage, **Jérôme Slowensky** pour la gestion de l'EBSD et **Christophe Schuman** pour sa connaissance du maclage.

Un merci tout particulier va aux stagiaires que j'ai pu encadrer et qui ont permis une avancée non négligeable pour le présent travail, on peut citer **François Gervais**, **Wu Zelin**, **Karine Cheveau** et **Quentin Fréville**. Je leur souhaite une bonne continuation dans leur vie professionnelle future.

Il faut aussi remercier les collègues thésards qui ont su me motiver, m'aider et me soutenir lors des périodes difficiles, on pourra citer **Vincent Duquesnes** dit « le Grand Duke » pour sa gentillesse et son amitié, **Jocelin Poinot** dit « Poinot », **Apolline Lecercle** dit « Apopo », **Maxime Berthaud** dit « Mr Berthaud », **Remy Bonzom** dit « El Bonzonn », **Arnold Tellier**, **Carlos, Ameur**, ...

Je tenais aussi à remercier ma mère qui a passé un temps non négligeable à la correction de ce travail en relevant toujours le même type de fautes : accords, se/ce, est/et et j'en passe.

SOMMAIRE

Introduction générale	- 9 -
Partie I	- 15 -
Synthèse bibliographique	- 15 -
I. Généralités sur le titane et ses alliages	- 16 -
A) Notions de base	- 16 -
1) Historique	- 16 -
2) Marché du titane	- 16 -
3) Propriétés de base du titane	- 17 -
a) Propriétés physiques d'usage	- 17 -
b) Propriétés chimiques	- 18 -
c) Propriétés mécaniques	- 19 -
d) En résumé	- 20 -
B) Aspect structural du titane, de ses oxydes, de ses nitrures	- 20 -
1) Structures du titane métal	- 20 -
2) Oxydes de titane	- 21 -
a) Diagramme de phase Ti-O	- 21 -
b) Structure des principaux oxydes	- 22 -
3) Nitrures de titane	- 23 -
a) Diagramme de phase Ti-N	- 23 -
b) Structure des principaux nitrures	- 24 -
C) Les alliages de titane	- 25 -
1) Principaux éléments d'alliage	- 25 -
2) Différents grades d'alliages	- 26 -
3) Classes et microstructures des alliages de titane	- 26 -
D) Déformation mécanique du titane	- 29 -
1) Déformation élastique	- 29 -
2) Déformation plastique	- 29 -
3) Maillage du titane	- 30 -
4) Influence des éléments d'addition	- 31 -
II. Oxydation à haute température du titane et de ses alliages	- 34 -
A) Généralités sur l'oxydation haute température	- 34 -
1) Généralités et mécanismes	- 34 -
2) Cinétique de croissance des couches	- 37 -
B) Oxydation du titane pur (titane alpha)	- 39 -
1) Dans l'oxygène	- 39 -
2) Dans l'air	- 43 -
C) Oxydation des alliages de titane	- 45 -
1) Influence de différents éléments	- 46 -
2) Cas de l'alliage TA6V (alliage $\alpha+\beta$)	- 48 -
3) Cas de l'alliage β 21-S (alliage β -métastable)	- 49 -
D) Propriétés mécaniques de la couche d'oxyde	- 51 -
1) Adhérence de la couche	- 51 -
2) Rugosité de la couche	- 52 -
3) Dureté de la couche	- 53 -
III. Techniques de protection du titane et de ses alliages contre l'oxydation haute température	- 55 -
A) Procédés amenant à un revêtement	- 55 -
1) Technique de pack-cémentation	- 55 -
2) Technique utilisant la PVD	- 57 -

3)	Technique de rechargement laser	- 60 -
B)	Procédés amenant une modification surfacique	- 61 -
1)	Technique d'implantation ionique	- 61 -
2)	Technique de refusion laser	- 63 -
3)	Techniques par traitement mécanique	- 64 -
a)	Traitement mécanique par choc laser	- 65 -
b)	Autres traitements mécaniques	- 65 -
IV.	Conclusion bibliographique	- 68 -
Partie II		- 71 -
Matériaux et techniques expérimentales		- 71 -
I.	Présentation des matériaux de base	- 72 -
A)	Titane « pur » GOODFELLOW (alliage- α)	- 72 -
B)	Alliage TIMETAL-21S (alliage β -métastable)	- 74 -
II.	Techniques de traitement de surface	- 76 -
A)	Grenaillage de précontrainte	- 76 -
1)	Principe	- 76 -
2)	Effets mécaniques	- 77 -
3)	Effets surfaciques et structuraux	- 78 -
4)	Traitements effectués à l'UT de Troyes	- 79 -
B)	Traitement de choc laser	- 81 -
1)	Principe de fonctionnement d'un laser	- 81 -
2)	Principe du choc laser	- 83 -
3)	Effets mécaniques et structuraux	- 85 -
4)	Traitements effectués aux Arts et Métiers de Paris	- 87 -
III.	Méthodes d'étude de l'oxydation haute température	- 89 -
A)	Oxydation isotherme : thermogravimétrie	- 89 -
B)	Oxydation pseudo-isotherme longue durée	- 90 -
IV.	Méthodes d'observation de la microstructure	- 91 -
A)	Préparation des échantillons	- 91 -
B)	Microscopie optique	- 91 -
C)	Microscopie électronique	- 92 -
V.	Méthodes d'analyse des phases	- 93 -
A)	Diffraction des rayons X	- 93 -
B)	Spectroscopie Raman	- 94 -
1)	Principes de base	- 94 -
2)	Appareillage utilisé	- 95 -
C)	Spectroscopie de photoélectron X (XPS)	- 97 -
1)	Principes de base	- 97 -
2)	Appareillage utilisé	- 98 -
D)	Analyse par faisceau d'ions : la microsonde nucléaire	- 99 -
1)	Principes de base	- 99 -
a)	Généralités	- 99 -
b)	Détecteur PIXE	- 100 -
c)	Détecteur RBS	- 100 -
d)	Détecteur NRA	- 101 -
e)	Détecteurs DIGE et PIGE	- 102 -

2) Appareillage utilisé	- 102 -
VI. Méthodes d'analyse mécaniques et microstructurales	- 105 -
A) Mesure de rugosité	- 105 -
B) Mesure de dureté	- 105 -
C) Mesure des contraintes par DRX	- 106 -
D) Détermination des textures	- 108 -
1) Principes de base et textures du titane	- 108 -
2) Techniques utilisées	- 109 -
VII. Conclusions de la partie	- 112 -
Partie III	- 113 -
Résultats obtenus sur un alliage Ti-alpha commercialement « pur »	- 113 -
I. Avant oxydation ...	- 114 -
A) Modifications de la morphologie de la surface	- 115 -
B) Modifications structurales	- 117 -
C) Modifications mécaniques	- 122 -
D) Modifications chimiques	- 124 -
E) Discussions	- 128 -
1) Traitement par choc laser	- 128 -
2) Traitement par grenailage	- 130 -
II. Après oxydation ...	- 134 -
A) Temps médian (100h/700°C/air sec)	- 134 -
1) Analyses thermogravimétriques	- 135 -
2) Caractérisations surfaciques	- 137 -
3) Caractérisations en coupe	- 139 -
B) Temps courts (5h et 10h/700°C/air sec)	- 142 -
1) Caractérisations cinétiques	- 142 -
2) Caractérisations surfaciques	- 143 -
3) Caractérisations structurales	- 146 -
C) Temps longs (3000h/700°C/air sec)	- 147 -
D) Discussions	- 150 -
1) Généralités	- 150 -
2) Oxydation des pièces prétraitées par choc laser	- 151 -
3) Oxydation des pièces prétraitées par grenailage	- 153 -
III. Modification des paramètres de base	- 156 -
A) Influence de la température d'oxydation	- 157 -
B) Influence de l'atmosphère	- 162 -
C) Influence du type de traitement de grenailage	- 164 -
1) Caractérisations avant oxydation	- 165 -
2) Caractérisations après oxydation	- 169 -
D) Influence du temps de traitement	- 174 -
E) Discussions	- 175 -
IV. Conclusions de la partie	- 179 -

Partie IV	- 181 -
Résultats obtenus sur un alliage aéronautique TIMETAL-21S	- 181 -
I. Avant oxydation ...	- 182 -
A) Modifications morphologiques	- 183 -
B) Modifications structurales	- 184 -
C) Modifications mécaniques	- 188 -
D) Modifications chimiques	- 189 -
E) Discussions	- 191 -
1) Traitement par choc laser	- 191 -
2) Traitement par grenailage	- 194 -
II. Après oxydation ...	- 197 -
A) Temps courts (5h/700°C/air sec)	- 198 -
B) Temps médian (100h/700°C/air sec)	- 202 -
1) Analyses thermogravimétriques	- 202 -
2) Caractérisations surfaciques	- 204 -
3) Caractérisations en coupe	- 206 -
C) Temps longs (3000h/700°C/air sec)	- 209 -
D) Discussions	- 215 -
1) Généralités	- 215 -
2) Oxydation des pièces prétraitées par choc laser	- 217 -
3) Oxydation des pièces prétraitées par grenailage	- 218 -
4) Hypothèses sur les mécanismes mis en jeu	- 220 -
III. Conclusions de la partie	- 222 -
Conclusions et perspectives	- 225 -
I. Conclusions	- 226 -
II. Perspectives	- 229 -
Articles et communications	- 231 -
Annexes	- 233 -
REFERENCES	- 249 -

Introduction générale

Selon l'académie de l'air et de l'espace (AAE), le nombre de passagers transportés par avion ainsi que le fret aérien devraient être multipliés par environ 2,5 d'ici 2050 [1]. Ainsi, de nouvelles technologies doivent être développées afin de répondre aux problèmes environnementaux liés à l'utilisation des turbomachines actuelles.

Aussi, une des options retenues par les industriels dans la conception des avions du futur consiste en l'utilisation d'alliages légers, tels que les alliages de Ti, dans la fabrication d'un nombre plus important de composants.

Le titane présente une très bonne résistance à la corrosion jusqu'à des températures d'environ 500°C en raison de sa passivation par le rutile (TiO₂) [2]. Il présente aussi de bonnes propriétés mécaniques à basse température (fatigue, dureté,...). Sa faible densité en fait un matériau de choix en terme de légèreté (densité de 4,5) par rapport aux aciers ou aux superalliages base nickel. L'ensemble de ces propriétés explique son utilisation dans plusieurs domaines. Le secteur aéronautique est le plus grand consommateur d'alliages de Ti. Ils entrent dans la fabrication de composants tels que les mâts de fixation des réacteurs, les nacelles, les trains d'atterrissage et les turboréacteurs (disques de turbines et pièces d'échappement telles que les exhausts). Plus récemment, les matériaux intermétalliques à base de titane tels que le TiAl sont aussi utilisés pour la confection des aubes et ailettes de turbine placées sur les disques [3-4].

Pour être efficaces, la plupart de ces pièces doivent posséder à la fois une résistance mécanique accrue et une bonne tenue à l'oxydation.

Malheureusement, au-delà de 500°C, le titane présente une dégradation de ses propriétés mécaniques en raison d'une oxydation importante. En effet le matériau pur perd son caractère ductile au dépend d'un caractère fragile du fait de la dissolution d'éléments tels que l'oxygène dans les cristaux métalliques.

Jusqu'à présent, deux types de solutions ont été envisagés par les industriels pour limiter ce phénomène :

- L'élaboration d'alliages permettant la mise en solution et/ou l'insertion d'éléments tels que l'aluminium, le niobium, le vanadium, le silicium, afin de limiter l'oxydation tout en augmentant les propriétés mécaniques de base du matériau pur,
- La mise en œuvre de traitements surfaciques chimiques de différents types (implantation ionique, PVD, cémentation en caisse,...). Les revêtements obtenus jouent généralement le rôle de « réservoir » d'éléments susceptibles de former un oxyde protecteur à haute température. Le principal problème concerne la trop forte différence de coefficient d'expansion thermique entre le substrat et le revêtement amenant un écaillage de ce dernier lors d'une exposition trop prolongée à haute température. Ces traitements peuvent également engendrer une interdiffusion entre le substrat et le dépôt.

Mon travail de thèse s'inscrit dans le prolongement de l'étude débutée en 2011 au laboratoire visant à étudier l'impact d'un champ de contrainte résiduelle appliqué à la surface d'une pièce métallique sur la diffusion d'espèces telles que l'oxygène dans un milieu thermiquement activé. Partant des équations fondamentales de la thermodynamique irréversible, *Raceanu* [5] est parvenue dans sa

thèse à exprimer le flux d'oxygène en fonction du type du champ de contraintes et de la distribution du gradient de contraintes dans une pièce de zirconium pure. Elle aboutit à l'équation suivante:

$$\vec{J}_{O_2} = -D_0 \left[1 - \frac{c}{RT} \eta_{ij} \frac{\partial \sigma_{ii}}{\partial c} + \frac{\eta_{ij}}{RT} \sigma_{ij} \right] \vec{\nabla} c \quad (\text{Equation 1})$$

Où c est la concentration en oxygène, D_0 le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau d'étude, η_{ij} les coefficients d'expansion chimique, R la constante des gaz parfaits, T la température et σ_{ij} le tenseur de contraintes.

Dans cette équation, le terme $-D_0 \left[\frac{\eta_{ij}}{RT} \sigma_{ij} \right] \vec{\nabla} c$ caractérise l'influence du type de contraintes sur le flux d'oxygène. Le terme $D_0 \left[\frac{c}{RT} \eta_{ij} \frac{\partial \sigma_{ii}}{\partial c} \right] \vec{\nabla} c$, quant à lui, caractérise l'influence du gradient de contraintes sur le flux d'oxygène.

Un champ de contrainte imposé au solide peut donc théoriquement agir sur le flux, soit pour ralentir la diffusion d'oxygène, soit pour l'accélérer.

Pour vérifier cette hypothèse théorique, *Optasanu et al.* [6] et *Raceanu et al.* [7] ont poursuivi leur travail par une démarche plus expérimentale. Un gradient de contraintes résiduelles a été introduit à l'aide d'un traitement de grenailage dans un échantillon de Zr avant d'être oxydé à haute température. Une réduction de la prise de masse d'un facteur 3 a ainsi pu être constatée sur cet échantillon préalablement grenailé, par rapport à un échantillon non traité.

Cette observation a été décisive pour initier en 2014 des travaux avec un autre élément du groupe du zirconium, le titane, beaucoup plus utilisé industriellement. Les premières conclusions sur les effets d'un traitement mécanique sur la tenue à l'oxydation haute température sont développées dans ce mémoire. L'objectif de ce travail est d'établir si un prétraitement thermomécanique de surface est susceptible de conférer également au titane et ses alliages une bonne tenue à l'oxydation dans une gamme de température supérieure à 500°C.

Trois raisons principales ont motivé les orientations purement expérimentales données à ce programme de recherche :

- Le zirconium et le titane présentent de nombreuses propriétés communes en termes de chimie, de structure et de mécanique. Les effets du grenailage, observés sur le comportement du Zr à l'oxydation, devraient donc avoir des conséquences similaires sur le Ti,
- Ces premiers travaux sur le Zr ouvrent une nouvelle perspective aux industriels pour améliorer la tenue à l'oxydation du Ti et de ses alliages, et ce sans modifier les nuances d'alliages déjà disponibles.
- Les travaux sur le Zr ont laissé sans réponse deux questions importantes :
 - Le gradient de contraintes généré par le prétraitement est-il seul responsable de cette réduction de prise de masse ? Maintenu à haute température, les contraintes mécaniques du matériau sont en effet susceptibles de se relaxer,

- Un autre procédé de traitement thermomécanique comme le choc laser pourrait-il conduire à de meilleurs résultats ?

Deux nuances ont été choisies pour cette étude. La première est un alliage de titane très faiblement allié (grade 1) afin de s'affranchir dans un premier temps des éléments d'alliage et de travailler avec un matériau dit « alphagène ». Cet alliage présente une structure hexagonale compacte et correspond à la forme thermodynamiquement stable du Ti à température ambiante.

L'autre correspond à un alliage aéronautique utilisé dans les parties d'échappements présentes sur les turboréacteurs (pièces d'exhausts) (Figure 1). Ce matériau fourni par TIMET (TIMETAL-21S) est fortement allié (à hauteur de 25 %m) et sa structure est dite « bêta métastable » (structure cubique centrée). Il présente l'avantage de ne pas être utilisé dans des zones fortement impactées d'un point de vue mécanique. Les modifications mécaniques apportées par le traitement lui-même ne seront donc dans ce cas pas un réel frein en termes de fonctionnement des pièces en condition. Ce matériau constitue une application directe des traitements apposés sur le titane faiblement allié dans l'optique d'analyser leur efficacité sur des alliages à visée industrielle.

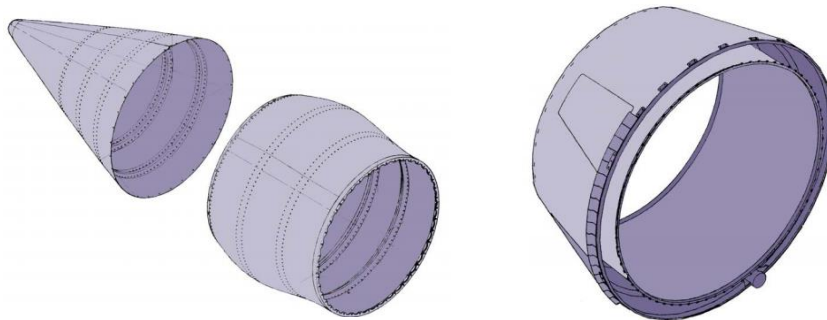


Figure 1 : Parties d'échappement d'un turboréacteur utilisant l'alliage aéronautique d'étude.

Notre étude consiste à prétraiter mécaniquement ces pièces par deux techniques :

- La première correspond à un grenailage dit ultrasonique (SMAT) avec des billes en carbure de tungstène, dans le même esprit que ce qui avait été mis en oeuvre pour le Zr par *Raceanu* [5]. Un grenailage avec une nature de bille différente (alumine, verre) est également effectué afin d'observer les différences chimiques surfaciques comparativement au traitement de base (billes en carbure de tungstène),
- La deuxième correspond à un traitement de choc laser effectué en surface des différents échantillons par déplacement des impacts laser. Cette technique non testé auparavant permettra la comparaison avec le traitement de grenailage.

La première partie de cette thèse vise à explorer la littérature propre au titane et de ses alliages du point de vue des propriétés chimiques, microstructurales, et mécaniques. Des rappels bibliographiques sur l'oxydation haute température des métaux et plus particulièrement sur le titane peu ou faiblement allié sont également explicités. Enfin une présentation d'études antérieures portant sur l'utilisation de techniques de protection appliquées par dépôt et/ou par traitements surfaciques directs (laser, mécanique) est aussi développée.

La seconde partie permet de présenter plus en détails les matériaux et les techniques utilisées au cours de ce travail. Les deux traitements appliqués sur les différentes pièces ainsi que les paramètres de ces traitements y sont décrits. Les multiples analyses mises en œuvre pour caractériser nos échantillons sont justifiées par la transversalité des thématiques abordées dans ce travail aussi bien en termes de mécanique, que de microstructure et de chimie. Chacune d'entre elles y est plus longuement présentées et de façon plus précise pour les techniques plus « spécifiques » comme la microsonde nucléaire.

Les parties trois et quatre visent à présenter les résultats obtenus respectivement sur l'alliage de titane alpha et sur l'alliage de titane aéronautique bêta. Dans chacune des parties est abordé en premier lieu l'impact des différents prétraitements thermomécaniques sur les échantillons en termes de microstructure, chimie et mécanique. Viennent ensuite les analyses portant sur des oxydations menées selon différentes conditions :

- A courts temps à 700°C sous air sec (5 et 10 heures) en condition isotherme pour caractériser les espèces formées dans les premiers instants du processus,
- A 700°C sous air sec en condition isotherme durant des temps médians (100 heures). Cette durée d'oxydation servira de référence pour nos différentes analyses,
- A 600°C et 650°C sous air sec en condition isotherme durant des temps médians (100 heures). Evoquées uniquement dans la troisième partie, elles ont pour objet d'examiner le processus d'oxydation à plus basse température. Dans cette même partie, des oxydations isothermes sous oxygène pur (100 heures à 700°C) permettent d'établir si un changement d'atmosphère affecte les processus,
- En condition non-isotherme (pesées régulières) à 700°C sous air sec durant des temps longs (3000 heures) afin d'évaluer la tenue des différents traitements sur des durées comparables aux essais menés dans l'industrie aéronautique.

Des discussions ponctuent les différents chapitres développés dans ces deux dernières parties afin de formuler de façon plus précise l'interprétation des mécanismes observés, aussi bien pour ce qui relève des prétraitements que des oxydations. Des schémas décrivant les différents processus susceptibles d'être activés sont également proposés dans les discussions afin de clarifier nos conclusions.

Partie I

Synthèse bibliographique

I. Généralités sur le titane et ses alliages

A) Notions de base

1) Historique

Le titane a été découvert par le minéralogiste et pasteur britannique William Gregor en 1791. Cette découverte s'effectua de manière indirecte par l'isolement d'un des composés du titane : l'ilménite. Il l'appela « sable noir », effectua plusieurs manipulations chimiques sur ce composé et réussit à synthétiser un oxyde qu'il nomma menachanite en référence au lieu de sa découverte : Menachan en Cornouaille Britannique [8-11].

Dans le même temps, en 1795, alors qu'il travaille sur un composé nommé « Shörlite rouge », plus connu aujourd'hui sous le nom de rutil, le professeur de chimie analytique Martin Heinrich Klaproth découvrit aussi la présence d'un métal inconnu à l'intérieur du composé étudié. C'est d'ailleurs lui qui nomma ce métal titane en référence aux titans grecs [10-11].

C'est seulement en 1825 que le chimiste suédois Jöns Jacob Berzelius isola le titane par réduction de K_2TiF_6 grâce au potassium [12].

En 1897, Moissan réalise grâce à l'invention du four électrique des réductions du titane par le carbone [13]. Il obtient un titane sous forme de poudre.

En 1910, le chercheur américain Matthew Albert Hunter réussit à produire un titane d'une pureté proche de 99%, il laissera d'ailleurs son nom à une technique de métallurgie extractive [10].

C'est en 1949 qu'une révolution se produit dans le domaine du titane. Le chimiste et métallurgiste Wilhelm Justin Kroll permet la réduction des oxydes de titane à des coûts raisonnables grâce au procédé qui porte aujourd'hui son nom.

En 1954 apparaissent les premières techniques de purification visant à toujours plus augmenter la qualité du titane final après extraction [11].

2) Marché du titane

Le titane est un élément assez abondant sur terre (9ième élément le plus abondant) comme pour de nombreux autres métaux, son extraction est rendue difficile par le fait qu'il est toujours présent sous forme d'oxyde en raison de sa grande affinité avec l'oxygène. Ce métal reste peu utilisé à cause de sa chimie extractive complexe, dangereuse et coûteuse [14].

Le prix du titane au kilo atteignait, en 2005, 30 €. Il était en 2014 compris entre 5 et 13 € contre 0,2 € pour le fer, 1 € pour l'inox (alliage) et 1,65 € pour l'aluminium. Cette évolution à la baisse peut s'expliquer par une grande utilisation de ce matériau actuellement.

Malgré cela, ses excellentes propriétés mécaniques et sa bonne résistance à la corrosion à basse température lui permettent d'être de plus en plus utilisé dans des secteurs à forte valeur ajoutée. Le Tableau 1 présente l'évolution de l'utilisation du titane (en tonnes) dans différents secteurs entre 2010 et 2012 [15].

Année	2010	2011	2012
Aéronautique	35000-39000	38000-44000	40000-46000
Applications industrielles	47000-56000	66000-69000	60000-63000
Applications militaires	7000-8000	7000-8000	6000-7000
Biens de consommation	8000-10000	9000-12000	8000-10000
TOTAL	97000-113000	120000-133000	114000-126000

Tableau 1 : Evolution de la consommation de titane (en tonnes) entre 2010 et 2012 pour les différents secteurs d'utilisation.

Ce tableau montre qu'actuellement le secteur industriel est le plus consommateur de titane et en particulier :

- Le nucléaire (tuberie, vannes, ...),
- La pétrochimie (échangeur de chaleur, dessalement de l'eau de mer) qui utilise le plus de titane et ce à cause du développement des pays asiatiques et arabes [15].

Vient ensuite l'aéronautique ($\approx 33\%$). On constate également une augmentation progressive de la consommation ces dernières années.

Depuis une vingtaine d'années, on retrouve de plus en plus l'utilisation du titane dans le secteur biomédical. Du fait de la formation d'une couche de rutile passivante, les implants médicaux (hanche par exemple) ont de très bonnes caractéristiques tribologiques, mécaniques et résistent très bien à la corrosion. Cette couche d'oxyde agit comme une barrière ionique et électronique avec le milieu extérieur. Ainsi, elle assure au titane une très bonne biocompatibilité.

3) Propriétés de base du titane

Il est important de rappeler les propriétés thermiques, mécaniques et chimiques de base du matériau titane. La comparaison avec d'autres matériaux, tels que les superalliages base Ni utilisés en aéronautique ou des matériaux plus courants comme les aciers, permet aussi de mesurer l'importance de ce matériau pour certaines applications bien précises.

a) Propriétés physiques d'usage

Le titane est un métal de transition, il est le premier de la colonne IV de la classification périodique des éléments, juste avant le zirconium et le hafnium. Sa structure électronique est du type : $[\text{Ar}] 3d^2 4s^2$. Le degré d'oxydation maximal est de +IV. Le Tableau 2 présente une comparaison des propriétés physiques du titane et de plusieurs autres matériaux dont le zirconium, l'aluminium, les superalliages base nickel et l'acier [14,16-18].

Il est à remarquer que le titane et l'aluminium présentent des propriétés différentes (point de fusion, conductivité thermique, ...). Cela s'explique par l'absence de couche électronique d et donc par le fait

que l'aluminium n'est pas considéré comme un métal de transition. Par contre, le faible rayon atomique de celui-ci, lui confère une très faible masse volumique.

L'acier ainsi que les superalliages base Ni, présentent une occupation de leurs sites interstitiels par d'autres éléments (carbone, chrome, ...), ils présentent donc une masse volumique plus importante en comparaison au titane ou à l'aluminium. Ces deux matériaux sont donc de choix en termes de légèreté pour les structures aéronautiques.

Propriétés	Titane	Zirconium	Aluminium	Superalliages base Ni	Acier
Numéro atomique	22	40	13	/	/
Masse atomique	47,9	91,2	27	/	/
Rayon atomique (nm)	0,14	0,16	0,12	/	/
Masse volumique (g.cm⁻³)	4,5	6,5	2,7	8,3	7,9
Température de fusion (°C)	1670	1850	660	1400	1480
Température d'ébullition (°C)	3287	4409	2519	/	/
Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	16,7	21,1	237	10,5	50,2
Coefficient de dilatation à 20°C (K⁻¹)	9,5 x 10 ⁻⁶	5,8 x 10 ⁻⁶	24 x 10 ⁻⁶	12,6 x 10 ⁻⁶	11 x 10 ⁻⁶

Tableau 2 : Propriétés physiques d'usage du titane et de plusieurs autres matériaux.

Le titane et le zirconium possèdent tous deux des propriétés similaires. Par exemple, ils stabilisent facilement les structures tétravalentes (TiCl₄ /ZrCl₄), ils s'oxydent avec un degré maximum +IV. Ceci peut être corrélé par le fait qu'au niveau de leurs structures électroniques, ces deux métaux ont un déficit de 8 électrons sur leur couche d et qu'ils présentent tous les deux la même structure cristalline hexagonale compacte avec un rapport c/a inférieure à 1,63 [19]. Le titane stabilise, par perte d'électron de la couche 2s moins stable que la couche 4d, de nombreux oxydes. Sa petite taille fait que ses électrons sont plus proches du noyau et donc que la stabilité des états +II ou +III soit favorisée par rapport au zirconium.

b) Propriétés chimiques

Du point de vue chimique, la résistance à la corrosion aqueuse du titane, donc à basse température, réside dans la formation d'une couche d'oxyde de surface, à la fois passivante, insoluble et très stable. La Figure 2 présente le diagramme potentiel en fonction du pH pour le titane à 25°C et avec une concentration des espèces à 0,1 mol/L [20-21].

Le fort pouvoir réducteur du titane ($E_0(\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}) = -0,37 \text{ V} < 0$) se traduit par des potentiels de faibles niveaux. Le domaine de passivation du titane est assez vaste et englobe trois oxydes : TiO₂, Ti₂O₃ et TiO. Néanmoins, seul l'oxyde TiO₂ rutile [14] est thermodynamiquement stable car il présente un domaine commun à la fois avec l'eau et l'oxygène. Cette protection vient aussi du fait que le rutile est un excellent isolant avec un gap d'environ 3 eV [22].

Cette couche de passivation lui permet aussi de résister à l'eau de mer et à des éléments nuisibles pouvant s'y trouver comme les chlorures, les sulfates, les carbonates. L'eau ou la vapeur d'eau chaude (températures supérieures à 90°C) provoque un épaissement de la couche passivante et une bonne protection du titane dans ces milieux. Le titane résiste bien à des produits chimiques chlorés mais mal à certains acides comme H₂SO₄ ou HCl [15]. Néanmoins, à plus haute température,

la diffusion d'oxygène au sein du métal va favoriser la croissance catastrophique de cette couche (ceci sera développé dans la suite de ce chapitre).

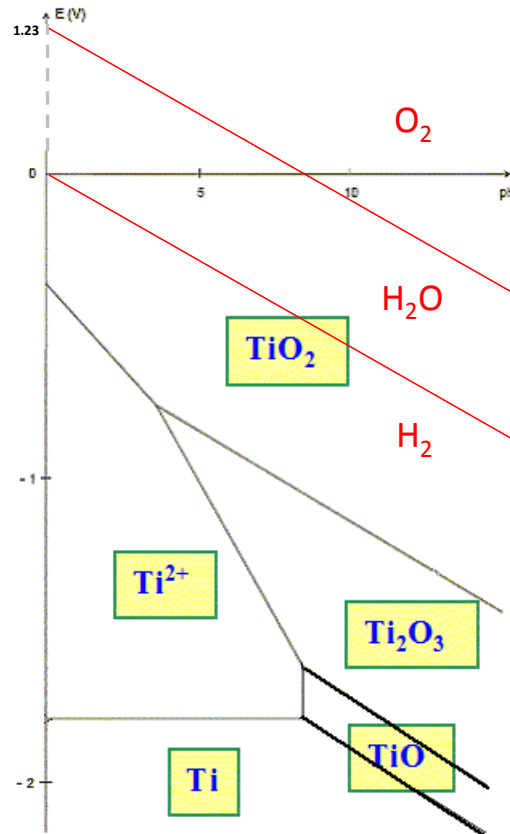


Figure 2 : Diagramme de Pourbaix du titane à 25°C avec une concentration des espèces à 0.1 mol/L. Les droites $E=f(\text{PH})$ des couples $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ sont également représentées.

c) Propriétés mécaniques

En plus d'avoir de bonnes propriétés chimiques lui permettant une résistance envers la corrosion à basse température, le titane présente une bonne tenue mécanique dans un domaine de température compris entre 25°C et 500°C [8, 10]. Le Tableau 3 présente les propriétés mécaniques du titane à 20°C et de plusieurs autres matériaux dont le zirconium, l'aluminium, les superalliages base-Ni et l'acier [8], [14], [16-18].

Propriétés à 20°C	Titane	Zirconium	Aluminium	Superalliages base Ni	Acier
Module d'élasticité (GPa)	110	100	70	206	210
Limite d'élasticité (MPa)	250	200	30	900/1000	350
Contrainte de rupture (MPa)	450	400	75	550	360
Allongement à rupture (%)	28	25	30	50	15/20
Coefficient de Poisson	0,33	0,35	0,35	/	0,28
Résistance mécanique Spécifique (MPa)	105	60	30	65	45

Tableau 3 : Propriétés mécaniques du titane à 20°C et de plusieurs autres matériaux.

Il est à remarquer les relativement bonnes propriétés mécaniques du titane par rapport aux autres métaux natifs. On notera surtout la forte valeur du coefficient de résistance mécanique spécifique à

20°C correspondant au rapport entre sa contrainte de rupture et sa densité. Ceci traduit le fait que le titane est à la fois léger et résistant mécaniquement. Par contre, les superalliages base Ni présentent en tous points, et surtout pour des hautes températures, de meilleures propriétés mécaniques par rapport à ce dernier.

Il est toutefois important de signaler l'anisotropie de comportement élastique en fonction des directions dans la structure α cristallisée sous forme hexagonale pseudo-compacte [14] :

- Selon la direction [001] : $E = 145$ GPa,
- Selon la direction [100] : $E = 100$ GPa.

d) En résumé

Le Tableau 4 présente les principaux avantages et inconvénients du titane. Malgré un coût de production encore élevé, le titane présente plusieurs avantages non négligeables en termes de légèreté, de propriétés mécaniques, de biocompatibilité ou encore de résistance à la corrosion aqueuse en dessous de 300°C. Au-dessus de cette température, la croissance de la couche de passivation tendra à réduire certaines propriétés (chimiques, mécaniques, ...).

Avantages	Inconvénients
Bonne propriétés mécaniques	Coût de production élevé
Bonne résistance à la corrosion aqueuse	Mauvaise résistance à l'oxydation (> 500°C)
Faible masse volumique	Mauvaise usinabilité
Biocompatibilité	Moulage de pièce difficile
Température de fusion élevée	Formabilité complexe

Tableau 4 : Avantages et inconvénients relatifs au titane.

B) Aspect structural du titane, de ses oxydes, de ses nitrures

1) Structures du titane métal

Le titane pur a la particularité de se présenter sous deux formes cristallines (polymorphes) qui dépendent de la température. Ceci est assez contraignant en termes de résistance à l'oxydation haute température (variation du taux d'oxygène dissout entre ces deux phases) mais aussi du point de vue des propriétés mécaniques qui varient assez fortement entre les deux structures.

La structure hexagonale compacte dite pseudo-compacte se stabilise en dessous de 882°C. Elle est plus communément appelée phase alpha-Ti. Les paramètres de mailles sont $a = 0,295$ nm et $c = 0,468$ nm [23]. Il est important de noter la valeur du rapport $c/a = 1,578$ plus faible que la valeur classique de 1,633 pour une structure telle que le cobalt ou le magnésium. Cette structure présente alors un affaissement de la maille élémentaire le long de l'axe c et par conséquent une favorisation de l'insertion des éléments légers tels que l'azote ou l'oxygène favorisant alors la dilatation de cette direction par rapport aux deux autres. Elle peut contenir en insertion des atomes dans deux types de sites : les sites tétraédriques (T) au nombre de 4 par maille et octaédriques (O) au nombre de 2 par maille. Les tailles des sites d'insertions sont d'environ 37 pm pour un site tétraédrique régulier et d'environ 61 pm pour un site octaédrique régulier [24].

La structure cubique centrée se stabilise entre 882°C et 1670°C (température de fusion du titane). Cette phase est plus communément appelée phase bêta-Ti. Le paramètre de maille est $a = 0,332 \text{ nm}$ [20]. Elle peut contenir en insertion des atomes dans deux types de sites : les sites tétraédriques (T) au nombre de 8 par maille et octaédriques (O) au nombre de 4 par maille. Les tailles des sites d'insertions sont d'environ 42 pm pour un site tétraédrique régulier et d'environ 22 pm pour un site octaédrique régulier [24]. La Figure 3 présente la structure du α -Ti (A) et du β -Ti (B) [25].

Compte tenu de la taille des sites d'insertions donnés précédemment et de la taille d'éléments légers courants tels que O (rayon covalent de 0,66 nm) et N (rayon covalent de 0,70 nm), ceux-ci s'inséreront préférentiellement dans les sites octaédriques du réseau hexagonal compact mais plus difficilement dans les sites du réseau cubique centré [24]. Ce sont donc des éléments alphagènes.

Ces deux formes cristallines présentent une transformation dite de transition ou transus- β . Elle s'établit en température à une valeur égale à 882°C dans le cas du titane pur. Cette transformation s'effectue selon des relations d'orientation entre des plans cristallographiques des structures α -Ti et β -Ti [14].

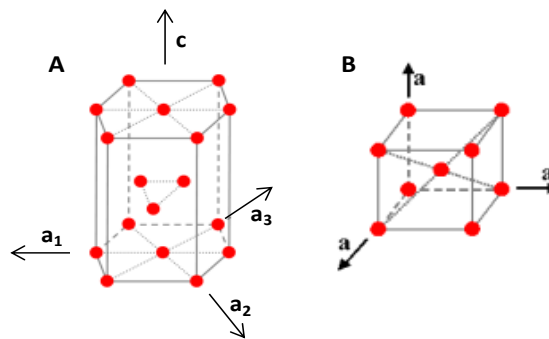


Figure 3 : Structure hexagonale compacte du α -Ti et cubique centrée du β -Ti [25].

2) Oxydes de titane

a) Diagramme de phase Ti-O

La Figure 4 présente le diagramme d'équilibre Ti-O calculé sous 1 bar de pression d'oxygène par Waldner *et al.* [26] :

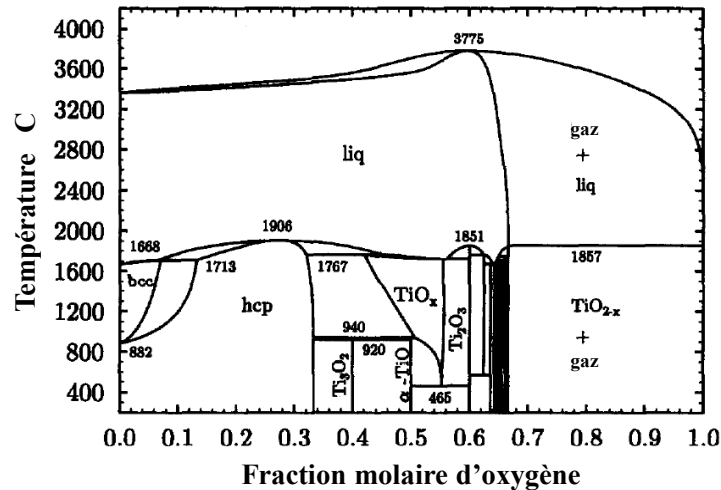


Figure 4 : Diagramme d'équilibre Ti-O calculé [26].

Ce diagramme montre un grand nombre de composés pouvant être formés par insertion d'oxygène dans le titane en fonction de la température. Il est à remarquer que la dissolution d'oxygène est forte dans la phase α en comparaison avec la phase β (ceci est expliqué auparavant). Ceci laisse supposer un changement de comportement en oxydation haute température à la température de transition transus β . Les limites de solubilité d'oxygène sont d'environ 0,33 en fraction molaire dans α -Ti et d'environ 0,08 en fraction molaire dans β -Ti, proportions confirmées par *Unnam et al.* [27] et *Ebrahimi et al.* [28]. Selon *Deschamps et al.* [29], à partir d'une teneur en oxygène de 15 % at, les phases formées deviennent fragiles. Il est aussi à noter la complexité des phases formées avec l'augmentation du % d'oxygène avant d'obtenir du rutile stable. La zone comprise entre 0,33 et 0,66 en fraction molaire montre un grand nombre de sous oxydes plus communément appelés phases de Magnelli, celles-ci sont décrites par *Waldner et al.* [26].

b) Structure des principaux oxydes

La formation de tel ou tel oxyde stable dépend avant tout des conditions de pression et température. Les principaux oxydes répertoriés sont :

- Le dioxyde de titane (TiO_2). Il comporte trois formes polymorphes qui se forment en fonction des conditions de pression et de température du milieu [30-31] :
 - La première est l'anatase qui cristallise dans un système quadratique avec un réseau de Bravais I. Ses paramètres de maille sont $a = 0,379 \text{ nm}$ et $c = 0,951 \text{ nm}$ et elle possède une densité relative de 3,88 à 20°C ,
 - La deuxième est la brookite qui cristallise dans un système orthorombique avec un réseau de Bravais P. Ses paramètres de maille sont $a = 0,918 \text{ nm}$, $b = 0,5477 \text{ nm}$ et $c = 0,5145 \text{ nm}$ et elle possède une densité relative de 4,12 à 20°C ,
 - La troisième est le rutile qui cristallise dans un système quadratique avec un réseau de Bravais P. Ses paramètres de maille sont $a = 0,459 \text{ nm}$ et $c = 0,296 \text{ nm}$ et sa densité relative est de 4,23 à 20°C . C'est une forme allotropique stabilisée à partir de 700°C [27]. Les atomes d'oxygène occupent les sites interstitiels et les atomes de titane les sites de la maille quadratique.

La Figure 5 présente les principales formes allotropiques du dioxyde de titane avec de gauche à droite: rutile, brookite et anatase [31]. Les atomes rouges vifs correspondent à l'oxygène et les atomes gris correspondent au titane.

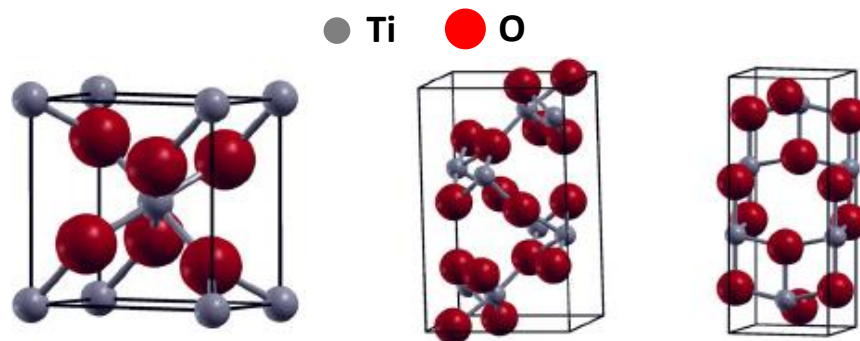


Figure 5 : Différentes formes polymorphiques du dioxyde de titane (de gauche à droite : rutile, brookite et anatase).

- Le monoxyde de titane (TiO). Il présente une structure non stœchiométrique en raison de lacunes dans le réseau de titane et d'oxygène. Il est estimé qu'environ 15% des sites de titane et d'oxygène sont vacants dans cet oxyde. Le α -TiO cristallise dans un système monoclinique (à basse température) et le β -TiO cristallise dans un système cubique à faces centrées (à haute température). C'est d'ailleurs pour cela qu'il est noté TiO_x ($0,4 < x < 0,55$) dans le diagramme de la Figure 4. En effet il existe une transformation ordre-désordre (dite du second ordre) qui voit les lacunes passées d'une organisation planaire à basse température, qui limite ainsi la symétrie à celle d'un réseau monoclinique, à une répartition aléatoire qui limite alors la symétrie à celle du système cubique,
- Le trioxyde de titane (Ti_2O_3). Il est moins stable que les autres et donc moins courant. Il cristallise selon un système trigonal et avec un réseau de Bravais R comme le corindon.

3) Nitrures de titane

a) Diagramme de phase Ti-N

La Figure 6 présente le diagramme d'équilibre Ti-N théorique sous 1 bar de pression tracé par *Wriedt et al.* [32]. Les différents points apparaissant sur ce diagramme correspondent à une comparaison par rapport à des tracés antérieurs provenant de la littérature.

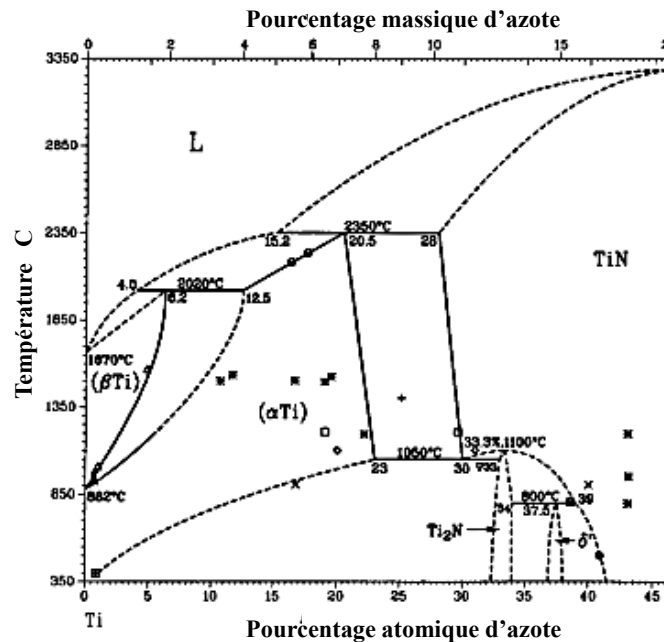


Figure 6 : Diagramme d'équilibre Ti-N théorique [32].

Ce diagramme est moins complexe que celui du système Ti-O présenté précédemment. Comme pour l'oxygène, la phase β -Ti est moins avide d'azote par rapport à la phase α -Ti. Les limites de solubilité d'azote sont d'environ 32 %at dans α -Ti et d'environ 6 %at dans β -Ti. La phase TiN présente un vaste domaine d'existence entre $\text{TiN}_{0,6}$ et $\text{TiN}_{1,1}$.

b) Structure des principaux nitrures

L'azote ayant un rayon covalent légèrement supérieur à celui de l'oxygène (environ 70 pm), les sites d'insertions dans les structures α et β du titane seront les mêmes que pour l'oxygène. Le vaste domaine de solubilité de l'azote dans le titane alpha remarqué à partir du diagramme Ti-N (Figure 6) montre une facilité de son insertion par rapport au titane bêta. A haute température, la formation d'un nitrure ou d'un oxyde dépendra avant tout de la vitesse de diffusion de l'oxygène par rapport à l'azote dans l'oxyde et dans la matrice métallique, mais aussi du type de structure dans laquelle diffusent ces deux éléments.

Comme précédemment, la formation de tel ou tel nitrure stable dépend avant tout des conditions de pression et température. Les principaux nitrures répertoriés sont [24], [33] :

- Le nitrure δ -TiN: Ce nitrure présente une structure cristalline du type cubique à faces centrées (CFC) avec un paramètre de maille $a = 0,424$ nm et une densité de 5,22 à 20°C. Les atomes d'azote occupent les sites octaédriques. Ce composé est considéré comme matériau à liaison métallique mais présente aussi un degré de liaison covalente et ionique. La nature covalente provient de l'interaction entre l'état 2p de l'azote et l'état d du métal. La nature ionique provient du transfert d'électrons du métal vers l'azote,
- La phase de nitrure δ' correspond à un nitrure TiN mais avec une structure cristalline quadratique et un paramètre de maille $a = 0,414$ nm,

- Le nitrure Ti_2N : Ce nitrure présente une structure cristalline quadratique anti-rutile avec un paramètre de maille $a = 0,494$ nm (réseau de Bravais P). Dans cette structure, les atomes d'azote occupent les sites du réseau et les atomes de titane les sites interstitiels de la maille quadratique.

La Figure 7 présente les principales formes polymorphiques des composés de nitrure de titane avec, de gauche à droite: δ -TiN et Ti_2N [26].

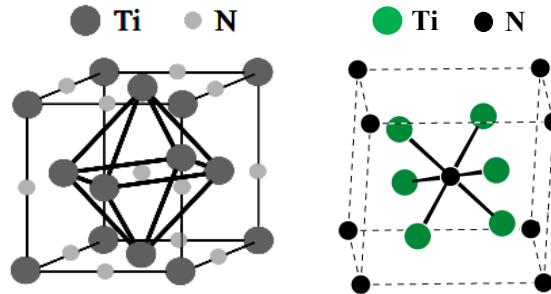


Figure 7 : Différentes formes polymorphiques de nitrures de titane (de gauche à droite : δ -TiN et Ti_2N) [33].

C) Les alliages de titane

1) Principaux éléments d'alliage

Même si le titane pur présente de bonnes propriétés aussi bien chimiques que mécaniques, l'utilisation de celui-ci dans des conditions de plus en plus contraignantes a obligé les industriels à développer des alliages de plus en plus performants. Ces alliages ont surtout été développés dans l'optique d'améliorer le formage et/ou les propriétés mécaniques, aussi bien pour des usages à basse qu'à haute température [23].

Nous avons vu précédemment, que le titane change de structure à la température de transus β ($882^\circ C$). L'existence de ces deux phases : α -Ti et β -Ti, permet d'ajuster le comportement du matériau aux conditions recherchées. Néanmoins, seule la phase α -Ti est stable à basse température. Les éléments d'alliage vont permettre de stabiliser l'une ou l'autre de ces structures dans un domaine de température bien précis. La Figure 8 présente l'influence de différents éléments sur la stabilisation d'un domaine plutôt alphasène (stabilise α -Ti) ou bêtasène (stabilise β -Ti) [14].

Il est à remarquer que les éléments de la même famille que le titane (Zr, Hf) ne stabilisent ni la phase α et ni la phase β . Comme il a été montré précédemment, les gaz comme le dioxygène (O_2) ou le diazote (N_2), ont plutôt tendance à stabiliser la phase α sauf le dihydrogène H_2 . L'action de tous ces éléments repose surtout sur une variation soit de la phase alpha, soit de la phase bêta dans l'alliage. Cela engendrera alors pour celui-ci, un changement du paramètre de maille et/ou de la température de transus β .

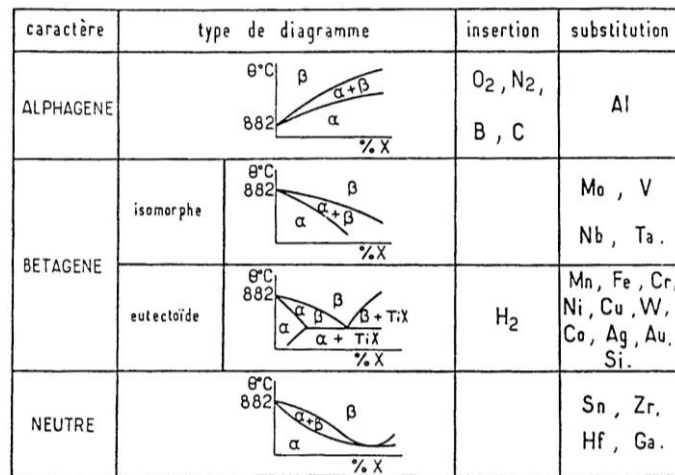


Figure 8 : Influence des principaux éléments d'alliage sur la stabilisation des phases propres au titane d'après [14].

C'est pour cela que les industriels ont développé divers alliages afin de répondre à des cahiers des charges de plus en plus exigeants sur les propriétés des matériaux.

2) Différents grades d'alliages

Les grandes familles d'alliages de titane produites par les industriels sont appelés « grades ». Le nombre de grades dépend des spécifications ATSM (American Society for Testing and Material).

Les grades de 1 à 4 (CP-Ti) désignent généralement des alliages peu alliés (pureté du titane ≈ 99,5%). Plus le chiffre de désignation du grade de l'alliage augmente et plus la pureté du titane diminue mais les propriétés mécaniques s'améliorent (résistance à la traction) [34]. Les grades les plus faibles seront aussi ceux correspondant à une bonne résistance à la corrosion. Ces alliages sont surtout composés d'éléments d'insertion comme l'oxygène, l'azote ou l'hydrogène. Ils présentent aussi de faibles quantités de fer (durcissement structural) et de carbone.

Les grades supérieurs possèdent un plus grand nombre d'éléments d'alliages et en plus grandes quantités. Par exemple le grade 5 correspond à l'alliage TA6V (4 % de vanadium et 6 % d'aluminium en masse), le grade 7 correspond à un grade 2 avec un ajout d'environ 0,2 % de palladium en masse. De même, le grade 12 correspond à un grade 3 avec un ajout de molybdène (0,3 % en masse) et de nickel (0,8 % en masse) [34].

3) Classes et microstructures des alliages de titane

Dans leur étude sur le traitement thermique des alliages de titane, *Combres et al.* [23] proposent un diagramme pseudo binaire montrant les phases susceptibles d'apparaître dans les alliages de titane (Figure 9).

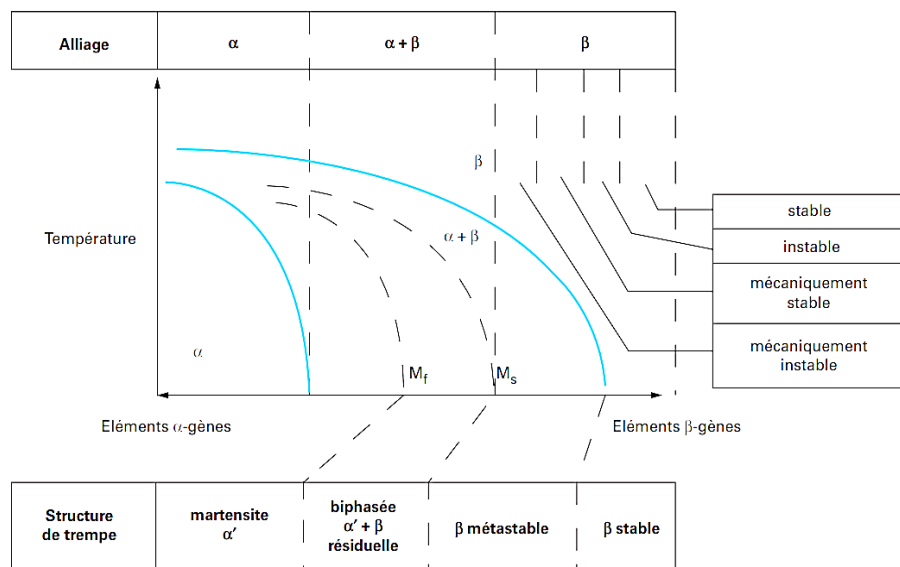


Figure 9 : Diagramme pseudo- binaire des alliages de titane selon *Combres et al.* [23].

Ce diagramme montre clairement la possibilité de stabiliser des composés monophasés (α ou β) mais aussi des composés biphasés ($\alpha + \beta$). La possible formation de martensite est aussi visible ici. La suite décrit les différentes classes d'alliages qui peuvent être générées en fonction de la composition de l'alliage mais aussi de la température de traitement ou de la vitesse de refroidissement [14], [23] :

- Les alliages α . Ils sont constitués de 100% de phase alpha et d'une certaine quantité d'éléments alphasgènes (Ti-40, TA5E (Ti-5Al-2,5Sn (% massique)), ...). La Figure 10A montre une microstructure de grains α -Ti (refroidissement lent à partir du domaine bêta) [14],
- Les alliages $\alpha + \beta$. Il s'agit d'un mélange des phases alpha et bêta avec un ratio de taux de phase dépendant des éléments introduits. Il existe par conséquent une grande quantité de sous-classes d'alliages :
 - Quasi ou super α : alliages avec une teneur en phase $\beta \leq 5\%$ (Ti6242 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si (% massique)) ou IMI 685 (Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,2Si (% massique))),
 - $\alpha + \beta$: alliages avec un taux de phase β compris entre 5 % et 20 % (TA6V (Ti-6Al-4V (% massique)) ou Ti6246 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (% massique))). Les Figure 10C et Figure 10D montrent les deux microstructures possibles : équiaxe ou duplex selon la vitesse de refroidissement à partir du domaine $\alpha + \beta$ [14],
 - β riches : alliages qui pourront favoriser la phase β métastable après un refroidissement rapide qui elle-même redonnera un mélange $\alpha + \beta$ (taux de phase β compris entre 20% et 25%) après un traitement thermique (Ti17 (Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr (% massique)) ou β -Cez (Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe (% massique))),
 - β métastable : alliages qui conduiront à une phase β métastable après un refroidissement normal, qui elle-même redonnera un mélange $\alpha + \beta$ (taux de phase β compris entre 25% et 35%) après un traitement thermique (TIMETAL 21-S (Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si (% massique)) ou Ti10-2-3 (Ti-10V-2Fe-3Al (% massique))). La Figure

10B présente la microstructure type d'un alliage β métastable : le TIMETAL 21-S [35].

- Les alliages β : Constitué de 100% de phase β et d'une certaine quantité d'éléments β tagène.

Un refroidissement rapide depuis le domaine β pourra, comme dans le cas d'un refroidissement rapide depuis le domaine austénitique dans les aciers, former plusieurs structures [14, 36] :

- Phase ω : Phase hexagonale compacte obtenue avec de forts taux d'éléments β tagènes dans l'alliage,

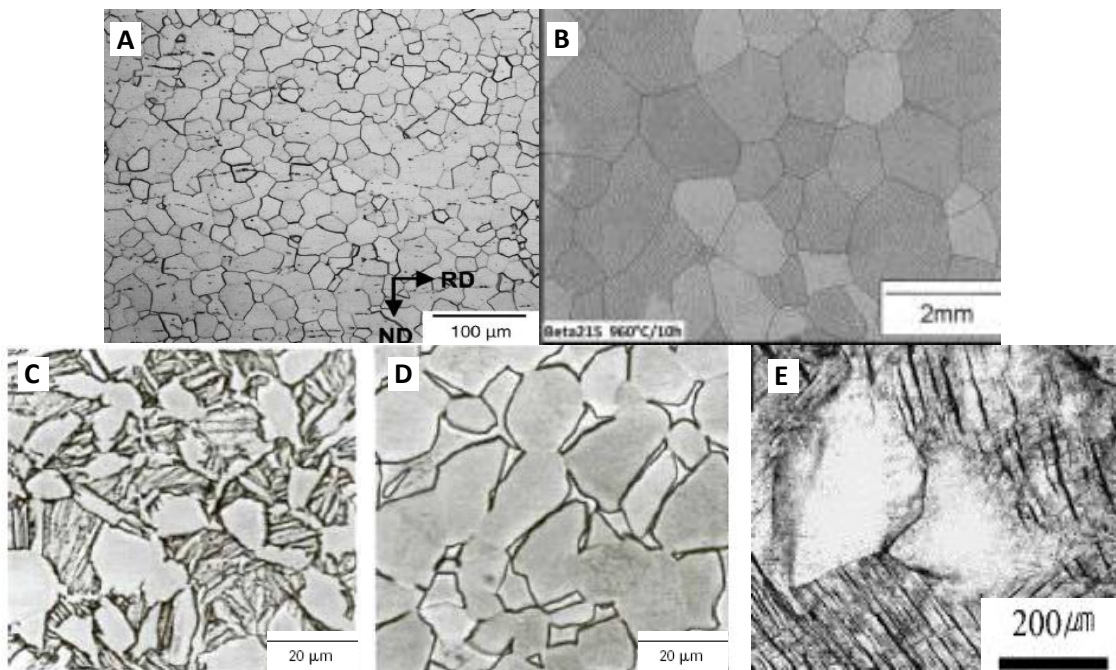


Figure 10 : Différentes microstructures type de titane: A: Titane alpha; B: Titane β métastable (TIMETAL-21-S); C: Structure duplexe de TA6V ($\alpha+\beta$), D: Structure équiaxe de TA6V ($\alpha+\beta$); E: Formation de martensite à partir d'un alliage β métastable contraint mécaniquement.

- Martensite α' : Phase hexagonale compacte de même nature que la phase β d'origine. Comme pour les aciers, la température de début de transformation est notée M_s et celle de fin M_f ,
- Martensite α'' : Phase orthorombique obtenue avec de fort taux d'éléments β tagènes dans l'alliage.

L'application d'une déformation mécanique sur une structure β métastable peut aussi permettre la génération de la phase ω_s (HC) par activation du système de maillage $\{332\} \langle 113 \rangle$ et comme précédemment des deux types de martensite : α' (HC) ou α'' (orthorombique) [36]. La Figure 10E présente la structure martensitique obtenue sur un alliage β métastable après déformation mécanique [37].

D) Déformation mécanique du titane

Au regard des traitements de déformation mécanique effectués, il est important d'expliciter les phénomènes de déformations mécaniques liés au titane alpha et au titane bêta. Les deux structures très différentes de ces deux phases (hexagonale compacte (HC) et cubique centrée (CC)) amèneront forcément à des déformations et donc des effets mécaniques différents. L'introduction de larges quantités d'éléments d'addition dans le cas des alliages bêta modifiera aussi forcément la déformation de ces derniers.

1) Déformation élastique

Selon *Fisher et al.* [38], qui étudient l'élasticité d'un titane quasi pur entre 4 et 1156K, le module d'élasticité décroît fortement quand la température augmente. De plus, ils constatent une grande anisotropie de comportement suivant les différentes directions de la maille et donc une affectation notable des propriétés du polycristal.

L'impact des éléments d'insertion, comme l'oxygène ou l'azote, est aussi considéré d'un point de vue mécanique par *Conrad* [39]. Pour cela, il définit la grandeur η à l'aide de la relation suivante comme caractérisant la variation du module de Young avec la concentration en éléments d'insertion :

$$\eta = \frac{1}{E} \frac{dE}{dC_i} \quad (\text{Equation 2})$$

Avec **E** : module de Young et **C_i** : la concentration de l'élément d'insertion.

A partir de ce calcul, il constate que pour des éléments d'insertion tels que l'oxygène ou l'azote, la grandeur η est très importante par rapport au carbone. Ainsi, à l'aide de ce module, il met en évidence le caractère contractant de ces éléments d'insertion envers la maille hexagonale pseudo-compacte du α -Ti. Quant aux éléments bétagènes, ils contribueront par substitution et/ou durcissement structural à augmenter le module de Young du matériau.

2) Déformation plastique

Cette déformation est le plus souvent caractérisée par un glissement des dislocations. Elle se traduit au niveau cristallin par des ruptures localisées : dislocation coin (annihilation d'un demi plan atomique) ou dislocation vis (translation d'un demi plan atomique). Chaque structure cristalline présente des systèmes de glissement différents. Pour le titane pur (HC), les systèmes de glissement sont au nombre de 18 répartis en 5 familles (Figure 11). Les vecteurs de Burger traduisant l'amplitude de la déformation transportée par une dislocation sont de deux natures pour la structure α -Ti: $\langle a \rangle$ et $\langle a+c \rangle$ (pas de cisaillement direct sur l'axe c). La Figure 11 présente les différents systèmes de glissement d'une maille α -Ti [40].

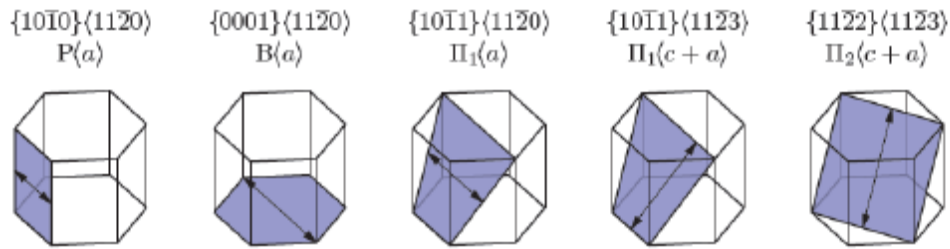


Figure 11 : Différents systèmes de glissement du titane alpha [35].

Le titane- β (CC) se déforme lui beaucoup plus facilement car il possède 48 systèmes [36]. Pour celui-ci, la direction dense de glissement majoritaire est du type $\langle 111 \rangle$. La Figure 12 présente les différents systèmes de glissement d'une maille β -Ti [36].

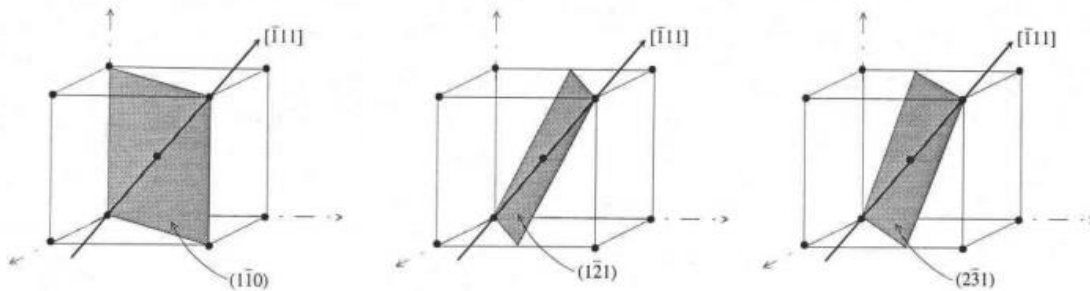


Figure 12 : Trois principaux systèmes de glissement du titane bêta [36].

L'activation de ces différents plans de glissements dépend de l'intensité de la contrainte appliquée sur l'échantillon. Il faudra que l'intensité de la contrainte (τ_{CRSS}) appliquée dépasse celle de la contrainte critique de cisaillement afin d'entraîner le glissement du plan. Celle-ci pourra être déterminée par la loi de Schmid et Boas [41] qui prend en compte l'orientation du plan de glissement par rapport à l'axe sur lequel s'oriente la contrainte ainsi que la direction de glissement.

Dans le cas du titane pur, c'est le plan prismatique P qui est le plus souvent activé. Le glissement basal B ainsi que les glissements pyramidaux étant eux largement moins sollicités en termes d'activation de glissement.

Les glissements de type $\langle a \rangle$ et $\langle a+c \rangle$ sont influencés par la présence d'éléments d'insertions tels que l'oxygène ou l'aluminium ainsi que la température. Selon *Faugas et al.* [42], l'activation des plans basaux et pyramidaux est alors possible avec la variation de ces paramètres. La théorie de Peirls-Nabarro considère que pour un rapport de $c/a < 1,63$, ce sont plutôt les plans prismatiques P qui sont activés.

Selon *Churchman* [43], la valeur de contrainte suffisante pour activer les glissements dans le plan prismatique serait de 15 MPa environ contre 60 MPa pour un plan basal. Il montre aussi que les éléments d'addition (O, N) favorisent l'activation de certains plans.

3) Maclage du titane

Le glissement des dislocations n'est pas toujours le seul mode de déformation actif au sein du matériau, on trouve aussi le maclage qui correspond à un cisaillement du réseau dans une direction précise. La Figure 13 présente le schéma de la macle traversant dans une direction donnée le réseau cristallin. Ces causes dépendent de plusieurs facteurs comme le taux de déformation en compression

[44], le temps et la vitesse de déformation [45], ou encore de la température [46]. Une macle est souvent caractérisée par trois éléments de géométrie principaux :

- Plan Invariant K_1 : Plan de symétrie entre les deux réseaux distordus,
- Plan S : Plan normal à K_1 ,
- Direction de cisaillement η_1 .

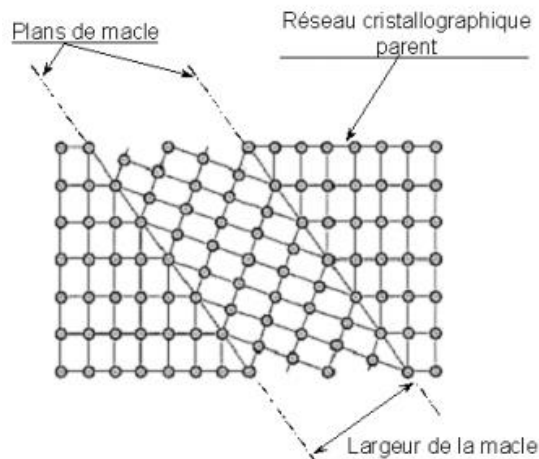


Figure 13 : Schéma d'une macle en désorientation avec le réseau cristalllographique de base [40].

Selon *Conrad* [39], le titane alpha est soumis principalement à 4 systèmes de maillage présenté sur la Figure 14 [40]. Systèmes de traction ($\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$ et $\{11\bar{2}1\} \langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$) qui apparaissent de 78 K jusqu'à l'ambiante et les systèmes de compression ($\{11\bar{2}2\} \langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$ et $\{10\bar{1}1\} \langle \bar{1}012 \rangle$) qui apparaissent plutôt de l'ambiante et au-delà pour des compressions suivant l'axe c.

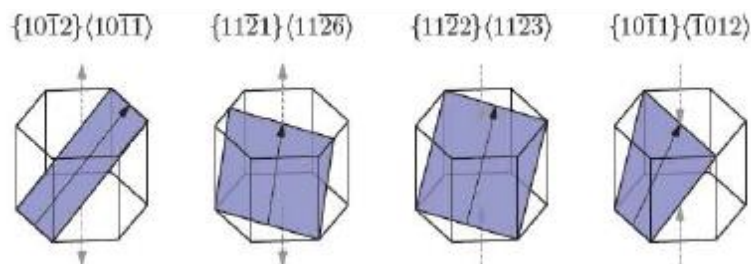


Figure 14 : Différents systèmes de maillage du titane pur (K_1 et η_1) [40].

Le grand nombre de systèmes de glissement dans le titane- β limite considérablement son maillage. Il faudra imposer des vitesses de déformation très importantes pour y parvenir. Le système de déformation par maillage couramment rencontré dans un système cubique centrée est $\{112\} \langle 111 \rangle$. Néanmoins pour le titane bêta métastable, il est possible de trouver un système du type $\{332\} \langle 113 \rangle$ [36].

4) Influence des éléments d'addition

La Figure 15 présente la variation de la contrainte nécessaire à l'activation d'un plan de glissement par rapport à la température et au taux d'éléments d'insertion [39]. Il est clairement mis en évidence ici que plus le taux d'éléments interstitiels est important, plus la contrainte d'activation devra être élevée. Par voie de conséquence, la contrainte maximale R_m et la limite d'élasticité R_e vont

augmenter mais l'allongement A% sera moindre. Par ailleurs, avec l'augmentation de la température, les propriétés mécaniques du matériau s'abaissent. Il a été vu précédemment que le taux d'éléments d'insertions comme l'oxygène pouvait perturber le glissement par activation d'autres plans tels que les pyramidaux ou les basaux par rapport aux plans prismatiques s'activant en conditions normales. Dans le cas de l'élément alphasène Al, il est observé par Sakai *et al.* [47] que les propriétés mécaniques dépendent de sa teneur : pour un taux inférieur à 1 %at, un adoucissement est observé (augmentation de l'allongement à la rupture), pour un taux compris entre 1 en 5,2 %at, les valeurs de R_e et R_m sont modifiées par un durcissement (Al en solution solide), pour un taux de l'ordre de 5,2 %at, ils observent un adoucissement. Selon eux, ces observations dépendent du type de dislocation activée durant la déformation : pour de forts taux d'aluminium, ce sont les dislocations vis qui sont favorisées, pour des faibles taux d'éléments interstitiels, ce sont les dislocations coins qui sont activées. Comme les éléments interstitiels, le taux d'aluminium modifie l'activation des systèmes de glissement.

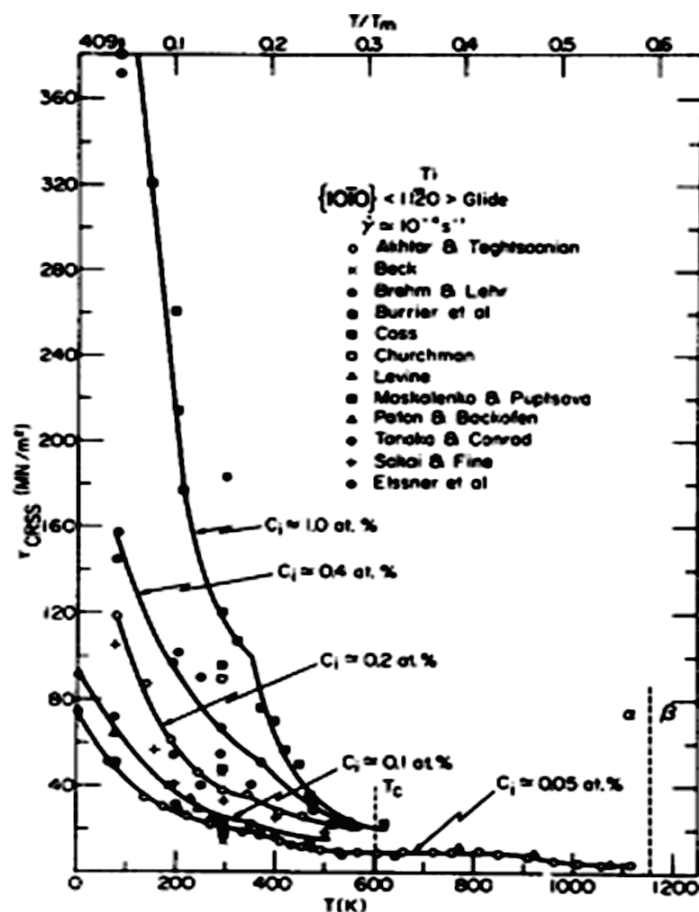


Figure 15 : Variation de la contrainte d'activation de glissement en fonction du taux d'élément d'insertion et de la température pour un α -ti [39].

L'influence des autres éléments (plutôt bétagènes) va surtout impacter mécaniquement la stabilisation de la phase bêta. Ces éléments vont beaucoup jouer sur la température de transus bêta et donc sur la vitesse de refroidissement à imposer pour obtenir la phase désirée. Ces éléments auront alors la possibilité de générer d'autres phases comme les phases ω ou α'' qui influenceront fortement les systèmes de maillage et/ou de glissement de l'alliage [36]. Par exemple l'étain (élément neutre) avec une teneur de 4 %at, retarde la précipitation de la phase ω pendant la trempe et favorise la formation de martensite après déformation [48]. Le fer et le vanadium présents dans

des alliages béta métastables favorisent la formation de martensite α' après déformation [49]. Les alliages béta métastables contenant du molybdène semblent favoriser l'activation du système de maillage $\{332\} \langle 113 \rangle$ mais pas les alliages béta stables [50].

Il a été vu dans ce premier chapitre, que le titane présente de bonnes propriétés chimiques et mécaniques à basse température. L'introduction d'éléments interstitiels va par contre modifier le type de phase et/ou la classe de microstructure après traitement thermique et de ce fait les propriétés du matériau obtenu. L'augmentation de la température va faire croître de façon catastrophique la couche native et donc amener à une modification chimique mais aussi mécanique de la matrice métallique. Les mécanismes liés à cela seront explicités dans la suite de cette étude.

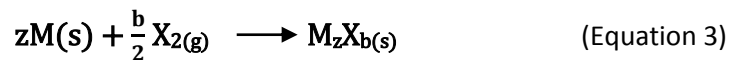
II. Oxydation à haute température du titane et de ses alliages

A) Généralités sur l'oxydation haute température

1) Généralités et mécanismes

Les métaux non nobles ont tendance à retourner dans leur état natif, c'est-à-dire sous la forme oxydée tels qu'ils se présentaient au sein du minerai. La vitesse à laquelle se fait ce retour dépend de la cinétique de la réaction d'oxydation, de la température, de la nature et des caractéristiques physicochimiques des produits de réactions ou encore de l'état de surface du matériau. Le principal élément responsable de cette tendance est l'oxygène. Mais on peut aussi selon l'application considérée rencontrer des atmosphères variées riches en soufre, en vapeur d'eau, des mélanges d'oxydants (oxygène + vapeur d'eau), des mélanges plus ou moins carburants ou réducteurs (atmosphères de combustion) [51]. Ces atmosphères peuvent d'un endroit à un autre (mer, ville, ...) changer fortement et donc influencer plus ou moins ce comportement.

On considère que l'équation-bilan traduisant l'oxydation d'un métal à haute température par l'oxydant, $X_2(g)$ est du type [52] :



Avec $\text{M}_{(s)}$: métal, M en phase solide; $X_{2(g)}$: réactif gazeux présent dans l'atmosphère de l'élément d'attaque X; $\text{M}_z\text{X}_b(s)$: Produit de réaction (en général un oxyde voire un nitrure à l'état solide thermodynamiquement le plus stable).

A partir de cette équation, on peut en déduire l'expression de l'enthalpie libre standard dans la phase gazeuse qui s'écrit à l'aide de la relation suivante :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (\text{Equation 4})$$

Avec $\Delta_r G^0$: Enthalpie libre standard associée à l'équation 2; $\Delta_r H^0$: Enthalpie standard associée à l'équation 2; $\Delta_r S^0$: Entropie libre standard associée à l'équation 2 dans l'approximation d'Ellingham.

La stabilité des oxydes formés (ou réciproquement celle des métaux) peut alors être examinée en traçant l'évolution de la valeur algébrique de l'enthalpie libre pour un couple $\text{M}_{(s)}/\text{M}_z\text{X}_b(s)$ en fonction de la température (Equation 3). Cette représentation (Figure 16) porte le nom de diagramme d'Ellingham. Les valeurs de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont considérées indépendantes de la température et b dans l'équation (2) est pris égal à 2 de façon à considérer tous les couples de manière relative; c'est-à-dire dans un environnement contenant une quantité molaire unitaire de $X_{2(g)}$ [53]. L'activité du métal et celle de l'oxyde sont par convention égales à 1 (à l'unité) car ces deux composés n'appartiennent pas à la phase gazeuse.

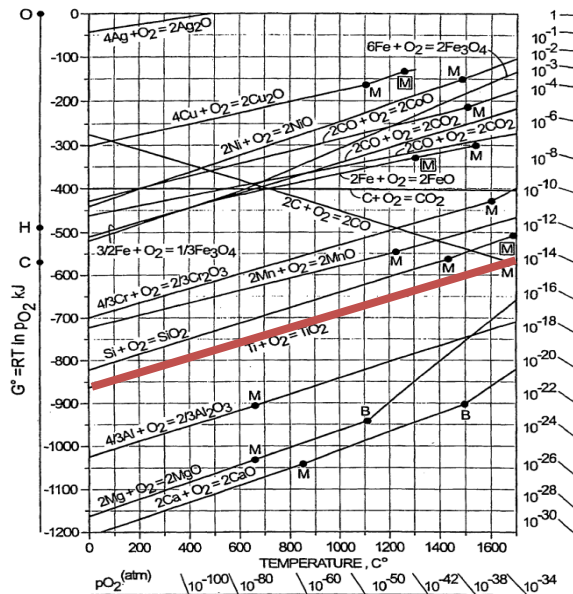


Figure 16 : Diagramme d'Ellingham pour une mole d' $O_{2(g)}$. Courbe rouge: système $Ti_{(s)}/TiO_{2(s)}$.

De manière générale, plus la température est élevée, moins les oxydes sont stables (car $|\Delta_r G^\circ|$ augmente). Il convient également de remarquer que plus la droite définissant l'équilibre $M_{(s)}/M_xX_{b(s)}$ se positionne vers les températures basses sur ce diagramme et plus l'oxyde qui lui est associé est stable. Dans le cas qui nous intéresse, comme le titane est situé sur la partie basse de ce diagramme (courbe rouge), c'est un métal très réducteur donc très oxydable. Aussi, l'oxyde qui lui est associé est très stable. Cependant, il est moins stable que l'alumine $Al_2O_{3(s)}$ formée dans le cas de l'oxydation de l'aluminium en présence de dioxygène. L'axe à droite permet de lire les pressions d'équilibre d'oxygène à l'interface $M_{(s)}/M_xX_{b(s)}$. On peut voir que la pression d'oxygène nécessaire à l'oxydation du titane est extrêmement faible d'où sa bonne passivation si on le compare à d'autres métaux comme le fer. Celles-ci sont de 10^{-156} bar à 298 K pour le couple $Ti_{(s)}/TiO_{2(s)}$ contre seulement 10^{-88} bar à 298 K pour le couple $Fe_{(s)}/Fe_3O_{4(s)}$.

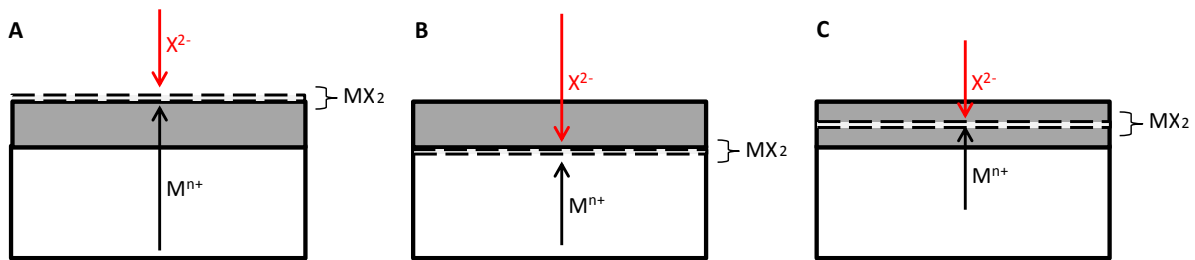
L'oxydation d'un métal [54] s'opère par une succession de mécanismes : dans un premier temps le dioxygène s'adsorbe à la surface du métal, puis il se dissocie et les premiers germes d'oxyde se forment. Leur croissance s'effectue de façon bidimensionnelle d'où le recouvrement complet de la surface du métal. L'orientation cristalline des germes de base conditionnera leur capacité à recouvrir entièrement cette surface. Une fois créée une couche d'oxyde continue, sa croissance ne peut se poursuivre que par la diffusion des espèces ioniques en phase solide, soit dans le réseau de l'oxyde soit aux joints de grains. Ce transport étant généralement assez lent, il contribue par la suite à limiter la vitesse de la réaction d'oxydation.

La diffusion aux joints de grains est la plus délicate à traiter car leur proportion est souvent difficile à établir. On considérera trois situations caractérisant la diffusion volumique à haute température :

- La première se caractérise par une diffusion majoritaire des cations métalliques, M^{n+} , (diffusion cationique) à travers la couche vers la surface. La croissance de la couche se produit alors à l'interface oxyde/gaz. Des lacunes peuvent être générées à l'interface métal/oxyde par le départ du métal. Ceci fragilisant l'adhérence entre métal et couche

d'oxyde. La Figure 17A présente une vue schématique de la croissance de l'oxyde dans ce cas,

- La deuxième se caractérise par une diffusion des anions oxydes, O^{2-} (diffusion anionique) et une croissance de la couche à l'interface métal/oxyde vers l'intérieur du substrat. Ce type de croissance induit souvent plus de contraintes mécaniques que dans le cas de la croissance cationique car le développement de l'oxyde est confiné à l'interface métal/oxyde. Il en résulte une tendance marquée à la desquamation des couches d'oxyde. La Figure 17B présente une vue schématique de la croissance de l'oxyde dans ce cas,
- La troisième consiste à considérer la croissance de l'oxyde au confluent des flux anioniques et cationiques; c'est-à-dire au sein de l'oxyde lui-même. Considérant les faibles propriétés mécaniques des oxydes, cette situation n'est pas non plus très avantageuse en cas de cyclage thermique. La Figure 17C présente une vue schématique de la croissance de l'oxyde dans ce cas.



Ce transport en phase solide s'effectue par l'intermédiaire des défauts ponctuels de l'oxyde (lacunes, sites interstitiels) ou des défauts électroniques dus aux migrations d'espèces et/ou aux transformations s'effectuant dans la couche. Les contraintes générées au cours de ces différents processus de diffusion pourront provoquer le décollement (desquamation) ou l'écaillage de la couche.

La bonne adéquation entre le métal et la couche d'oxyde est considérée au regard de plusieurs paramètres [55] :

- Le premier paramètre est la différence de coefficient de dilatation thermique entre la couche d'oxyde et le métal. Si cette différence est élevée, une perte d'adhérence de l'oxyde est à prévoir lors du cyclage thermique pouvant conduire au décollement de la couche d'oxyde et à la perte de son caractère protecteur,
- Le deuxième paramètre est la différence existant entre le volume molaire de la couche d'oxyde et celui du métal. Le coefficient de Pilling-Bedworth (R_{pb}) correspondant au rapport entre ces deux grandeurs permet de prévoir la capacité de l'oxyde à recouvrir le métal :

$$R_{pb} = \frac{V_{Ox}}{z \cdot V_M} \quad (\text{Equation 5})$$

avec V_{Ox} : Volume molaire d'oxyde ($m^3 \cdot mol^{-1}$); V_M : Volume molaire du métal ($m^3 \cdot mol^{-1}$); z : Coefficient stœchiométrique du métal

Si $R_{pb} < 1$, l'oxyde n'est pas couvrant car des contraintes de traction apparaissent dans la couche d'oxyde, ceci est surtout le cas pour les alcalinos-terreux (Mg).

Si $R_{pb} > 1$, alors la couche sera compacte et couvrante et donc elle pourra assurer une protection élevée contre l'oxydation [55]. Si par contre ce coefficient devient largement supérieur à 1, les contraintes dans la couche d'oxyde amènent à une fissuration et/ou un écaillage de la couche d'oxyde [56].

L'aspect thermodynamique de l'oxydation met en évidence une possibilité de former des oxydes par réaction directe du métal et d'un gaz ambiant dépendant de sa nature mais aussi de la température et de la pression de l'environnement réactif. Néanmoins, ces transformations sont aussi caractérisées par un aspect cinétique qui est explicité ensuite.

2) Cinétique de croissance des couches

La cinétique des réactions d'oxydation à haute température repose principalement sur deux lois selon l'efficacité (barrière de diffusion ou pas) de la couche d'oxyde formée. Les paramètres définissant ces lois seront déterminés par thermogravimétrie, c'est-à-dire en suivant la vitesse d'adsorption de l'oxygène (la prise de masse des échantillons) au cours du temps d'exposition à une température donnée [55].

La première loi est dite de type linéaire : la masse d'oxyde formée évolue de manière proportionnelle au temps d'exposition. Cette loi caractérise la formation d'une couche d'oxyde non protectrice. On l'observe souvent dans les premiers stades de l'oxydation (réaction directe d' $O_{2(g)}$ avec les zones nues ou non protégées du métal). On peut également observer ce type d'oxydation après une rupture de couche ou lorsque le métal ou l'alliage perd son aptitude à former des couches d'oxydes protectrices.

$$\frac{dm_{Ox}}{dt} = k'_l \quad (\text{Equation 6})$$

On obtiendra alors après intégration avec l'hypothèse que $m_{Ox} = 0$ à $t=0$:

$$m_{Ox} = k'_l \times t \quad (\text{Equation 7})$$

Avec m_{Ox} : Masse d'oxyde formée (kg); k'_l : constante d'oxydation linéaire ($kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$); t : temps (s)

La seconde est une loi de type parabolique caractérisant une couche d'oxyde protectrice rencontrée pour des temps d'oxydation plus importants. Cette loi traduit également la croissance de la couche d'oxyde par diffusion des espèces anioniques ou cationiques dans un milieu limitant. La vitesse de diffusion de ces espèces sera alors inversement proportionnelle à la masse d'oxyde déjà présente, de sorte que :

$$\frac{dm_{Ox}}{dt} = \frac{k_p}{m_{Ox}} \quad (\text{Equation 8})$$

On aura alors, après intégration avec l'hypothèse que $m_{Ox} = 0$ à $t=0$:

$$m_{Ox} = \sqrt{2 * k_p} * \sqrt{t} \quad (\text{Equation 9})$$

Avec m_{Ox} : Masse d'oxyde (kg); k_p : constante d'oxydation parabolique ($\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$); t : temps (s)

La troisième est une loi de type cubique caractérisant une transition entre loi parabolique et loi logarithmique. On la retrouve surtout dans la traduction d'une compétition entre diffusion d'oxygène dans le métal de base et croissance d'une couche d'oxyde dans le cas du zirconium [52] ou du titane entre 450 et 600°C [57]. On peut aussi la retrouver lors d'une compétition entre oxydation et transformation de phase intervenant durant l'oxydation d'un matériau.

La quatrième est une loi de type logarithmique caractérisant la transition entre une vitesse de réaction initiale rapide qui deviendra par la suite lente à cause de la faible température de transformation. Cette loi est surtout retrouvée en dessous de 300/350°C [52], [57].

Dans la réalité, les lois décrivant les cinétiques d'oxydation sont souvent complexes car elles ne résultent généralement pas d'une suite simple de mécanismes réactionnels; plusieurs réactions peuvent s'opérer de manière simultanée. Ces réactions dépendent de divers facteurs :

- Physiques: la température T et la pression totale P de l'atmosphère environnant,
- Cinétique: le temps d'oxydation t,
- Chimiques: la pression partielle du dioxygène,
- Des propriétés intrinsèques et extrinsèques des couches d'oxydes,
- De l'état de surface (ou aux interfaces) pour les phénomènes de fissuration ou de la desquamation des couches [57].

On pourra à partir des données extraites des courbes de cinétique d'oxydation (constante d'oxydation parabolique) effectuées sur des échantillons avec une durée d'oxydation fixée mais une température variable, remonter jusqu'à la valeur de l'énergie d'activation à partir de la loi d'Arrhenius :

$$k_p = k_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Equation 10})$$

Avec k_p : constante d'oxydation parabolique ($\text{kg}^2 \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$); k_0 : facteur de fréquence; Q : énergie d'activation ($\text{Kj} \cdot \text{mol}^{-1}$); R : constante des gaz parfaits ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T : température (K).

B) Oxydation du titane pur (titane alpha)

Le titane bien que passivable à la température ambiante est un métal qui présente de nombreux régimes cinétiques. Etant donné que le but de ce travail consiste à rechercher une amélioration des bases titane à la résistance à l'oxydation haute température nous nous contenterons d'étudier leur oxydation dans des domaines au-delà de la température ambiante et à la pression atmosphérique. Dans ce chapitre, il sera présenté l'étude de l'oxydation du titane pur d'abord sous oxygène pur puis sous air non humide afin de regarder l'impact de l'azote.

1) Dans l'oxygène

Cet aspect a beaucoup été étudié par *Kofstad et al.* [2, 57-58] entre 1960 et 1990. La Figure 18 présente les cinétiques d'oxydation du titane élaboré par le procédé Van Arkel (impuretés : 0.01% de Fe, Mn, Al, Mg et 0.001% de Cu) obtenues par thermogravimétrie entre 400 et 1000°C pendant 30 heures dans un milieu O_2 pur ($P=1$ atm) [57]. Pour eux, nombre d'études ne sont pas forcément très fiables car elles ne prennent pas en compte le taux d'impuretés présentes initialement dans le titane de base et pouvant par la suite jouer un rôle dans le mécanisme d'oxydation.

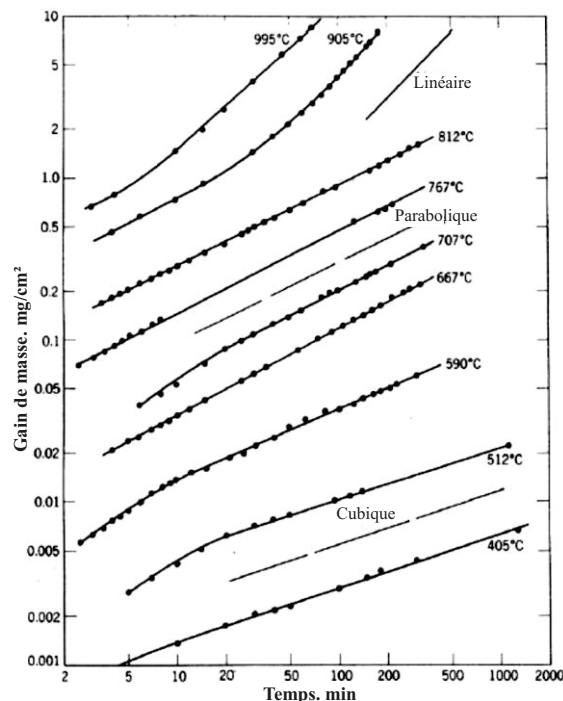


Figure 18 : Courbes thermogravimétriques de Ti pur après oxydation 30h à différentes températures sous O_2 ($P=1$ atm) [57].

Il établit alors des classes différentes de cinétiques [57] :

- En dessous de 300°C la cinétique est plutôt logarithmique,
- Pour un intervalle de température de 300°C à 600°C : elle devient cubique provenant d'une transition logarithmique/parabolique,

- Pour un intervalle de température de 600°C à 800°C : la cinétique d'oxydation est selon lui parfaitement parabolique. Il faut néanmoins noter les faibles temps d'oxydation de l'étude,
- A une température supérieure à 800°C : la cinétique d'oxydation correspondra à un mélange entre cinétique parabolique et linéaire (Breakaway). La couche d'oxyde perd alors son caractère de barrière protectrice,
- Il considère que la loi devient entièrement linéaire pour une température supérieure à 1100°C [58].

Ces classes sont toutefois dépendantes de la température de traitement mais aussi de la durée de l'oxydation. Généralement, plus la température d'oxydation augmente et plus la durée du domaine parabolique diminue [2, 57-58].

Galerie et al. [59] étudient l'oxydation de titane pur à 99.9% sous oxygène sec sous pression atmosphérique entre 540°C et 660°C pendant 20h. La Figure 19 présente les courbes thermogravimétriques exprimées sous forme $(\Delta m)^2=f(t)$ pour différents essais dans cette gamme de température.

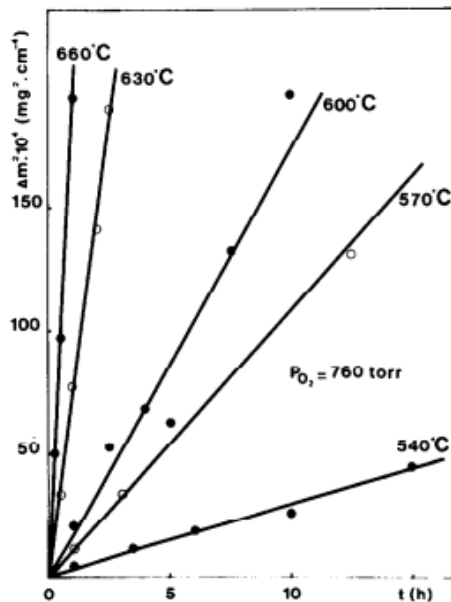


Figure 19 : Courbes $(\Delta m)^2=f(t)$ pour Ti pur entre 540°C et 660°C pendant 20h sous O_2 [59].

Selon eux, les droites obtenues correspondent à une cinétique de type parabolique. Il est à remarquer que pour eux, le domaine de cinétique d'oxydation parabolique est déjà apparent à 540°C car ils n'observent pas de transition logarithmique/ parabolique dans ce domaine de température.

Dechamps et al. [60], qui étudient l'oxydation de α -Ti entre 600°C et 850°C sous O_2 , observent une loi parabolique entre 700 et 850°C et une loi logarithmique pour des températures inférieures à 650°C. Ils considèrent que :

$$\left(\frac{m}{S}\right)^n = k \times t \quad (\text{Equation 11})$$

Avec m/S : le gain de masse par unité de surface; k : la constante d'oxydation et t : la durée d'oxydation. Le coefficient n sera ici proche de 1 pour une cinétique linéaire et de 2 pour une cinétique parabolique.

Selon *Kofstad et al.* [57], la cinétique logarithmique observée pour les basses températures d'oxydation correspond à la formation d'un film d'oxyde mince (entre 1 et 3 μm) en surface du titane. Pour eux, la diffusion et la dissolution d'oxygène atomique dans le métal devraient être beaucoup plus lente que la croissance de cette couche de base. La diffusion d'oxygène sous forme anionique lacunaire est lente mais l'augmentation de la température et/ou de la durée de l'oxydation vont accélérer sa diffusion à travers le rutile. La passivation amorcée aux basses températures reste valable jusqu'à 300°C.

Pour eux, la loi cubique peut être expliquée par la dissolution d'oxygène dans le titane marquée par une compétition entre la formation de rutile en surface par migration des lacunes anioniques de l'oxygène vers l'interface métal/oxyde (croissance anionique de la couche) ainsi que la création d'une solution solide Ti(O) par diffusion d'atomes d'oxygène interstitiels dans la structure cristallographique HC de ce dernier.

La Figure 20 présente les différentes étapes entre la formation de la couche de rutile seule et la décohésion de celle-ci pour des durée d'exposition plus longues sur du titane pur oxydé sous O_2 [61] :

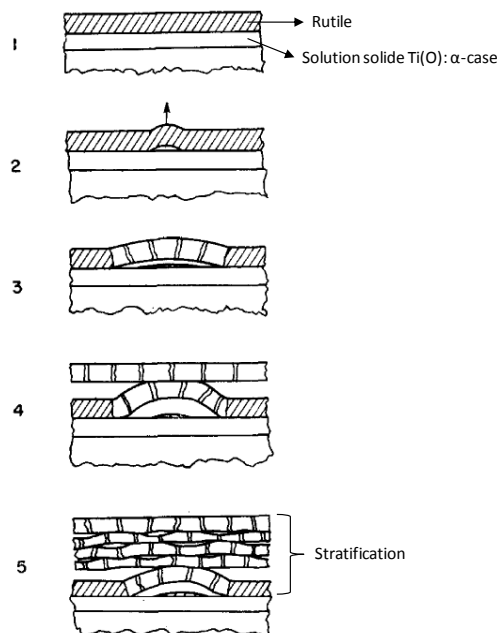


Figure 20 : Etape de la décohésion de la couche de rutile pour des temps d'oxydation dépendant de la température.

L'augmentation d'épaisseur d'oxyde générée en surface par dépassement de la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane alpha permet la transition d'un régime cubique à un régime parabolique comme le considère plusieurs auteurs [57], [58], [62]. La formation d'une couche d'oxyde de surface barrière et donc un ralentissement de la diffusion en volume de l'oxygène est alors observé. Par

contre, la zone de solution solide Ti(O) toujours présente sous cet oxyde, amène un gradient de fragilité entre l'interface et le métal de base (zone α -case) (Etape 1 de la Figure 20).

Selon *Coddet et al.* [62], au cours de la croissance de la couche d'oxyde surfacique, des contraintes mécaniques vont être induites et ceci est lié à plusieurs facteurs (Etape 2 de la Figure 20) :

- Coefficient de Pilling et Bedworth (1,76 entre le titane et le rutile [57], [63]). Le détachement du rutile sera alors favorisé pour des températures plus élevées et des temps plus longs,
- Variation de composition dans le métal et/ou l'oxyde durant l'oxydation surtout pour les éléments de la colonne IV qui peuvent dissoudre beaucoup d'oxygène de manière interstitielle (Figure 4).

Le relâchement de ces contraintes à partir d'une épaisseur d'oxyde critique va entraîner la génération de fissures et de vides au niveau de l'interface couche/métal (Etape 3 de la Figure 20). L'oxygène va pouvoir pénétrer à travers ces fissures et reformer une nouvelle couche sous la première et ainsi de suite (Etapas 4 et 5 de la Figure 20). La structure évoluera donc sous forme de strates de plus en plus incohérentes au niveau de la surface : c'est la stratification. Plusieurs auteurs comme *Wallwork et al.* [64] estiment que la transition entre régime parabolique et linéaire (break-away) serait due à une saturation de la solution solide Ti(O) en oxygène. Pour [59], [63] ou [65], la couche d'oxyde formée a aussi un rôle primordial car la stratification croissante suivie de la décohésion de la couche ne permettra plus, après un certain temps d'assurer une barrière efficace au passage de l'oxygène. Dans leur étude, *Lefort et al.* [66], proposent un modèle cinétique caractérisant cette stratification (oxydation entre 750°C et 870°C sous oxygène pur) avec le calcul de la constante cinétique d'oxydation propre à chacune des strates générées au cours de l'oxydation. Ils concluent alors que l'oxydation s'effectue toujours à partir de la strate la plus interne. Pour *Rousselet et al.* [63] qui étudient l'orientation cristalline des strates après oxydation entre 600°C et 965°C, l'organisation des cristaux dans les différentes strates texturées se fait suivant la direction $\langle 110 \rangle$ du rutile. Ils montrent aussi qu'il n'y a pas de corrélation entre l'organisation microstructurale de l'alliage de base et l'orientation des grains de rutile des différentes strates de couche d'oxyde (pas d'épitaxie).

L'étude menée par *Renaud et al.* [67] visait à déterminer par spectrophotométrie en réflexion (plage de longueurs d'onde de balayage entre 215 et 1200 nm) les différents oxydes formés sous O₂ entre 450°C et 650°C pour une durée d'oxydation comprise entre 15 minutes et 65 heures. Ils considèrent qu'au cours du temps les oxydes formés à l'interface entre zone de solution solide et oxyde sont du type Ti_nO_{2n-1} avec une valeur de n augmentant au cours de l'oxydation (oxydes de Magnelli). Cela conduira progressivement à un oxyde TiO à l'interface et un oxyde rutile en surface qui, pour des temps plus longs, deviendra majoritaire.

Enfin l'influence de la pression d'oxygène n'est pas développée dans cette étude car d'après [57] celle-ci n'influence que très peu l'oxydation du titane pour des températures inférieures à 800°C. Pour de plus fortes températures, le nombre de lacunes anioniques dans le rutile augmenterait de façon non négligeable et entraînerait une augmentation de la cinétique d'oxydation. Selon *Dechamps et al.* [68], il y a peu d'influence de la pression quand celle-ci est supérieure à 10⁻³ atm. Cela est à corréler avec la pression d'oxydation du titane qui est relativement faible.

2) Dans l'air

Les études d'oxydation du titane pur sous air sont moins nombreuses. La Figure 21 présente la cinétique d'oxydation sous air des alliages T-35 ($O_2 \leq 0,20\%$ et $Fe \leq 0,20\%$) et T-60 ($O_2 \leq 0,40\%$ et $Fe \leq 0,35\%$) à 550°C (Figure 21A) et à 600°C (Figure 21B) pendant 80 jours [69].

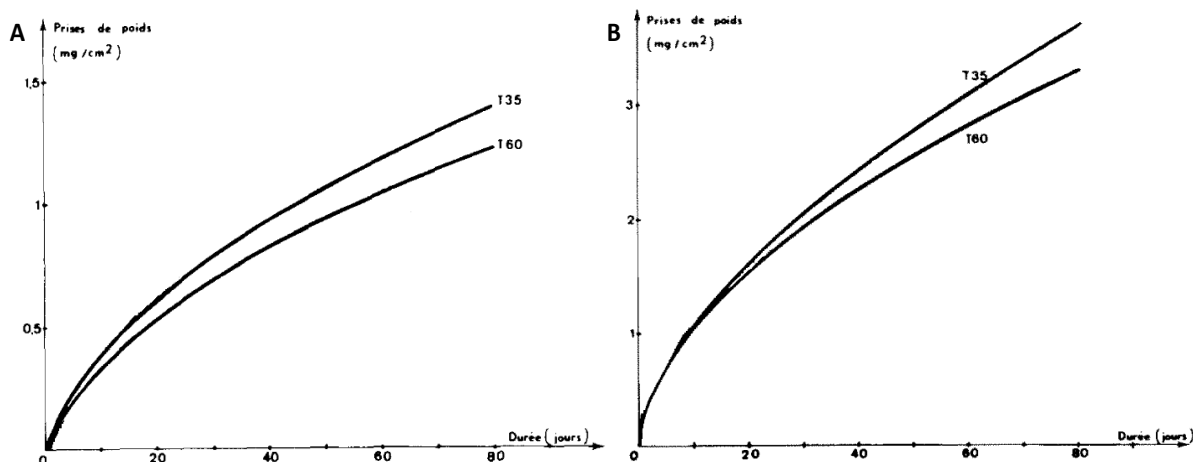


Figure 21 : Courbes thermogravimétriques des alliages T-35 et T-60 oxydé sous air à 550°C (A) et 600°C (B) pendant 80 jours [69].

Il est à remarquer que pour le titane « pur », plus l'alliage contient d'impuretés et moins la prise de masse est importante pour ces températures. On note aussi des cinétiques paraboliques pour chacun de ces deux alliages. Par ailleurs on remarque une prise de masse environ multipliée par 2 entre 550°C et 600°C (à 40h pour T60 la prise de masse est de $0,80 \text{ mg/cm}^2$ à 550°C et de $1,9 \text{ mg/cm}^2$ à 600°C).

Dans leur étude, *Chaze et al.* [70], étudient l'oxydation sous air pendant environ 800h et sous O_2 (100 Torr) pendant environ 500h d'un alliage type grade 1 (Ti-35) entre 550°C et 700°C . La Figure 22 montre les prises de masse obtenues (mg.cm^{-2}) dans cette gamme de température en fonction du temps.

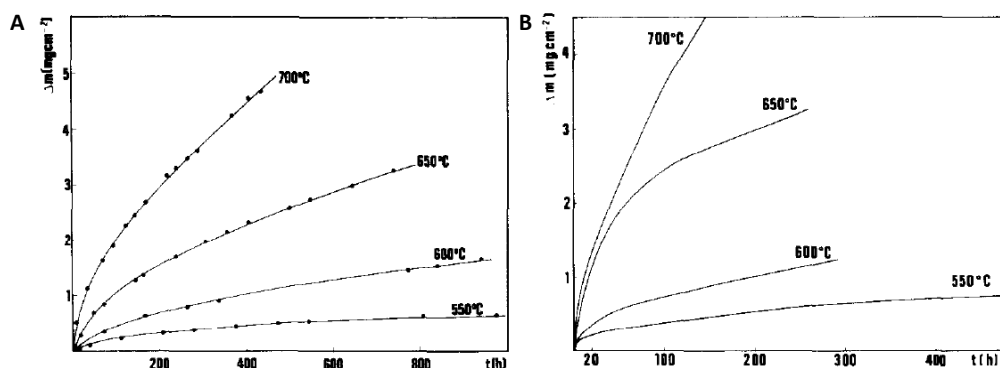


Figure 22 : Courbes thermogravimétriques d'un alliage T-35 oxydé sous air pendant environ 800h (A) et sous O_2 pendant environ 500h (B) entre 550°C et 700°C .

Il est clairement visible ici que le comportement en oxydation est totalement différent entre un milieu air classique et un milieu purement oxygéné. En effet, à 700°C , la prise de masse est d'environ 5 mg/cm^2 après 500h d'oxydation sous air et d'environ $4,5 \text{ mg/cm}^2$ après 150h sous oxygène. De plus selon les auteurs, les cinétiques sont paraboliques sous air mais pas sous oxygène. L'air semble donc

bénéfique en termes de tenue à l'oxydation du titane pur. Ceci est aussi relevé par d'autres auteurs [27], [62], [68]. Un régime parabolique est observé, il commence plus tôt et se termine plus tard que dans l'oxygène pur : le Breakaway apparaît alors plus tard.

Une loi cinétique d'oxydation est proposée par *Unnam et al.* [27] à partir du gain de masse de l'échantillon durant l'oxydation. Il obtient la relation :

$$W_z = 1,074 \times r \times (t)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 12})$$

Avec W_z : gain de masse dû à la croissance de l'oxyde (g.cm^{-2}) ; r : constante de croissance d'oxyde et t : temps (s).

Si la loi est parabolique, la constante r est :

$$r = -p \left(\frac{D_s}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{p^2 D_s}{\pi} + 2q D_s \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equation 13})$$

Avec D_s : coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane métal ; p et q : deux constantes telles que:

$$p = \frac{C_{sl} - C_{s0}}{C_{z0} - C_{sl}} \quad (\text{Equation 14})$$

$$q = \frac{C_{z1} - C_{z0}}{C_{z0} - C_{sl}} \quad (\text{Equation 15})$$

Avec C_{sl} : concentration d'oxygène dans le titane métal à l'interface zone de solution solide /oxyde; C_{s0} : concentration d'oxygène dans le titane métal à l'infini dans la matrice; C_{z1} : concentration d'oxygène dans l'oxyde à l'interface zone de solution solide /oxyde et C_{z0} : concentration d'oxygène dans l'oxyde à l'interface oxyde/gaz.

Le mécanisme de base de croissance de l'oxyde est sensiblement le même que celui décrit dans le cas de l'oxygène [27], [59], [64], [67]. *Unnam et al.* [27] relèvent juste en sus des teneurs variables de limite de solubilité dans α -Ti en fonction de la température et du temps d'oxydation. La Figure 23 présente une observation en coupe d'un titane grade 1 après oxydation sous air à 800°C durant 150h : on observe une épaisseur d'oxyde d'environ 140 μm mais la zone α -case n'est pas visible ici [65].

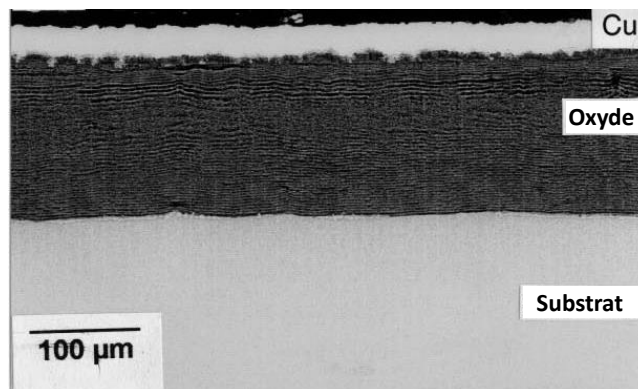


Figure 23 : Image MEB de la coupe d'un titane grade 1 oxydé à 800°C pendant 150h sous air [65].

Coddet et al. [62] ainsi que *Chaze et al.* [70], qui étudient l'influence de l'azote de l'air, font plusieurs constatations :

- La cinétique d'oxydation est plus importante sous O₂ que sous air (Figure 22),
- L'évolution de la cinétique parabolique est moins favorisée sous oxygène,
- L'énergie d'activation de l'oxydation est plus faible sous oxygène (181 kJ/mol [57]) que sous air (214 kJ/mol). Il précise en plus que cette valeur est proche de celle retrouvée lors de la nitruration du titane (219 kJ/mol [71]),
- La bonne adhérence et la stratification moins importante de la couche d'oxyde.

L'azote de l'air apporte un rôle positif non négligeable sur l'oxydation du titane dans ce milieu. Ils proposent un mécanisme pour expliquer ceci :

- Une couche d'oxyde de plus grande stabilité se développe dans un premier temps,
- L'azote de l'air diffuse dans cette couche,
- Celui-ci ayant une meilleure diffusion dans le rutile par rapport à l'oxygène, il parvient donc plus facilement à l'interface oxyde/métal. *Antilla et al.* [72] ainsi que *David et al.* [73] qui étudiaient la diffusion des espèces oxygène et azote dans le titane, ont déduit que l'azote diffusait 10 fois moins vite dans le titane que l'oxygène (à titre d'exemple le coefficient de diffusion de l'oxygène serait de $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'oxygène contre $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'azote à 700°C),
- Il y a alors la création de nitrures de titane (TiN_x) sous l'oxyde (non observé directement dans leur étude), ce qui n'est pas visible sur la Figure 23.

La formation de cette couche (barrière) de nitrures va permettre de limiter l'entrée de l'oxygène et donc limiter la croissance de la couche d'oxyde ainsi que les contraintes générées durant l'oxydation. L'adhérence de la couche en sera alors augmentée [62]. La limitation de cette croissance est aussi expliquée par le comblement des lacunes anioniques du rutile empêchant sa croissance au cours du temps. Les nitrures étant thermodynamiquement moins stables que les oxydes, on peut penser que ceux-ci ne seront pas éternellement formés et que pour des temps plus longs leur disparition est hautement probable.

C) Oxydation des alliages de titane

Il a été vu précédemment que les différents éléments d'alliage vont stabiliser plutôt la phase alpha ou plutôt la phase bêta. En sachant que l'oxygène et l'azote sont tous deux des éléments alphas, il est logique de penser que l'oxydation de la phase bêta sera moins favorisée par rapport à la phase alpha. Dans ce chapitre, l'impact de plusieurs éléments est discuté ainsi que l'oxydation de l'alliage courant TA6V ($\alpha+\beta$) et de l'alliage de notre étude β -21S (β métastable). L'étude de ces alliages en termes d'oxydation est surtout entreprise au-dessus de 600°C et sous air afin de se rapprocher des conditions de leur utilisation dans l'aéronautique.

1) Influence de différents éléments

Dans les années 1980, deux groupes d'auteurs (*Chaze et al.* [74-77] et *Ramoul et al.* [79-81]) se sont beaucoup intéressés à l'influence de plusieurs éléments d'alliage sur l'oxydation du titane pur. Ils préparent des alliages avec différents taux d'éléments à partir de T-35 puis ils les testent sous air et sous O₂ entre 500°C et 800°C afin d'évaluer l'impact de l'élément introduit. Il sera ici résumé les observations principales relevées après ces essais. Aucune courbe thermogravimétrique ne sera présentée ici compte tenu du nombre de paramètres variant dans chaque étude (atmosphère, composition, éléments testés,...).

- **Cas de l'aluminium sur l'oxydation** (alpagène) [74-75] (entre 1,65 %m et 10 %m Al) : Selon eux, l'aluminium est bénéfique, car il permet un maintien sur des temps plus longs de la cinétique parabolique. Celui-ci est localisé en surface de la couche d'oxyde et il présente un rôle de barrière vis-à-vis de l'oxygène. L'aluminium réduit les lacunes anioniques dans le rutile et par conséquent la diffusion de l'oxygène à travers cet oxyde. Pour eux, la formation d'alumine en surface: Al₂O₃ (oxyde thermodynamiquement plus stable que TiO₂ (Figure 16)), n'interviendra que si le taux d'aluminium est suffisamment important. L'azote de l'air n'a pas d'effet majeur avec cet élément,
- **Cas du chrome sur l'oxydation** (bétagène) [76] (entre 1 %m et 19 %m Cr) : Selon eux, Le chrome n'a un effet bénéfique que pour une teneur dans l'alliage supérieur à environ 4%. La taille des atomes de chrome étant similaire à celle du titane, celui-ci va se solubiliser dans le rutile de surface. Au départ, cette incorporation (ions Cr³⁺) amène à une augmentation des lacunes anioniques dans le rutile et à une augmentation de la cinétique d'oxydation. Néanmoins, ce résultat semble contradictoire par rapport au cas évoqué précédemment. Avec des taux de chrome plus élevés, la formation d'oxyde de chrome tel que Cr₂O₃ dans l'oxyde génère une gêne à la diffusion de l'oxygène et une diminution progressive des cinétiques d'oxydation. Ils observent aussi une diminution de la stratification avec l'ajout de chrome qu'ils n'expliquent pas,
- **Cas du silicium sur l'oxydation** (bétagène) [77] (entre 0,25 %m et 1 %m Si) : Selon eux, le rôle du silicium est bénéfique. Ceci augmentant quand la température et le pourcentage de Si augmentent. Ils observent des cinétiques paraboliques dans le domaine d'étude pour des temps de 900 heures. Aucune stratification n'est observée dans ce cas. Il y a une insertion des ions Si⁴⁺ dans le rutile qui réduit le nombre de lacunes anioniques et donc la diffusion d'oxygène. Dans la zone α-case, la formation de la phase Ti₅Si₃ permet d'avoir une diminution de pénétration de l'oxygène mais cette phase ne réduira pas le caractère fragile de cette zone. Dans l'air, les cinétiques d'oxydation sont plus faibles que dans l'oxygène : ceci provient de la formation de nitrures types TiN_x. Le dopage de silicium dans la couche d'oxyde amènerait à un ratio d'activité entre le rutile dopé et les nitrures favorable pour la formation de ces derniers en comparaison d'un rutile non dopé. D'après *Blenkinsop* [78], le silicium amènerait une meilleure résistance des alliages en termes de tenue en fluage. Ceci pourrait confirmer le rôle positif de celui-ci sur la tenue en fluage ainsi que sur la résistance à l'oxydation pour un alliage de titane,

- **Cas du vanadium sur l'oxydation** (bétagène) [79] (2 %m et 15 %m V) : Selon eux, le vanadium a un rôle néfaste. Plus la température augmente et plus la cinétique est rapide et de moins en moins parabolique. La structure de l'alliage de départ est importante, en effet la solubilité du vanadium est par exemple de 14 %wt dans la phase martensitique contre seulement 2,7 % dans la phase α . Le taux de vanadium relargué si la transformation $\alpha' \rightarrow \alpha$ (la structure de base correspond à de la martensite obtenue après trempe depuis le domaine bêta) se produit pourra former des oxydes tels que V_2O_5 . La vitesse de diffusion de l'oxygène au travers cet oxyde et donc la vitesse d'oxydation risque d'être fortement augmentée. De plus, cet oxyde se volatilise à une température supérieure à 650°C laissant à nu le rutile formé. Les auteurs précisent aussi que le vanadium ionique (V^{4+}) présent dans le rutile ne modifie pas le nombre de lacunes anioniques mais modifie la mobilité des défauts à travers la couche. Il est relativement surprenant dans cette étude de considérer les ions de valence +IV et pas ceux de valence +V,
- **Cas du niobium sur l'oxydation** (bétagène) [65], [80] (entre 4 %m et 20 %m Nb) : Selon eux, le niobium est un élément bénéfique avec une faible prise de masse et une courbe parabolique sur des durées allant jusqu'à 200 heures. Aucune stratification n'est observée dans ce cas. L'insertion des ions Nb^{5+} tend à neutraliser les lacunes anioniques du rutile. Pour des plus hautes températures d'exposition ($T > 800^\circ C$), il est constaté l'apparition de l'oxyde Nb_2O_5 qui va permettre de relaxer une partie des contraintes et donc de générer une couche d'oxyde plastique non stratifiée. *Perez et al.* [65] notent aussi la formation d'une couche de nitrures de titane au voisinage de la couche métal/oxyde pouvant aussi faire office de frein à la diffusion de l'oxygène. Même si les explications sont peu précises, ils considèrent que l'introduction de niobium pourrait modifier l'activité des phases formées à l'interface métal/oxyde et rendre les nitrures thermodynamiquement plus stables que sans niobium,
- **Cas du zirconium et de l'hafnium sur l'oxydation** [81] (alliage de titane avec 6 %m Zr et 5 %m Hf) : Selon eux, ces éléments sont bénéfiques mais de manière modérée à partir de 700°C. En effet à $T < 700^\circ C$, seul l'alliage avec Hf s'oxyde moins vite que le titane pur. A $T > 700^\circ C$, les deux s'oxydent moins vite que le titane pur avec un meilleur comportement de Ti-Hf qui s'estompe progressivement au profit de Ti-Zr au cours du temps. Ils n'observent pas d'oxydes du type HfO_2 ou ZrO_2 (teneurs de base trop faibles). Ces éléments amènent une distorsion des sites octaédriques ($r_{Zr}^{4+} = 0,78 \text{ \AA}$, $r_{Hf}^{4+} = 0,84 \text{ \AA} > r_{Ti}^{4+} = 0,68 \text{ \AA}$) du rutile limitant alors le passage de l'oxygène. Aucune influence de l'azote n'est notée ici.

2) Cas de l'alliage TA6V (alliage $\alpha+\beta$)

L'alliage TA6V a beaucoup été étudié en oxydation sous air depuis les années 1990/2000. Ceci reflète son utilisation de plus en plus accrue dans l'aéronautique principalement. Son utilisation est surtout liée à de bonnes propriétés mécaniques. Dans le domaine de température 550/600°C, sa résistance à l'oxydation reste encore assez correcte mais à partir de 600/650°C la cinétique d'oxydation est fortement accrue. Il est constitué d'environ 6 % massique d'aluminium et de 4 % massique de vanadium en masse dans l'alliage.

Dans son étude, *Frangini et al.* [82] étudient l'oxydation sous air d'un alliage TA6V entre 600°C et 700°C pendant une durée variant de 200 à 300 heures. La Figure 24 présente les courbes thermogravimétriques obtenues après ces essais.

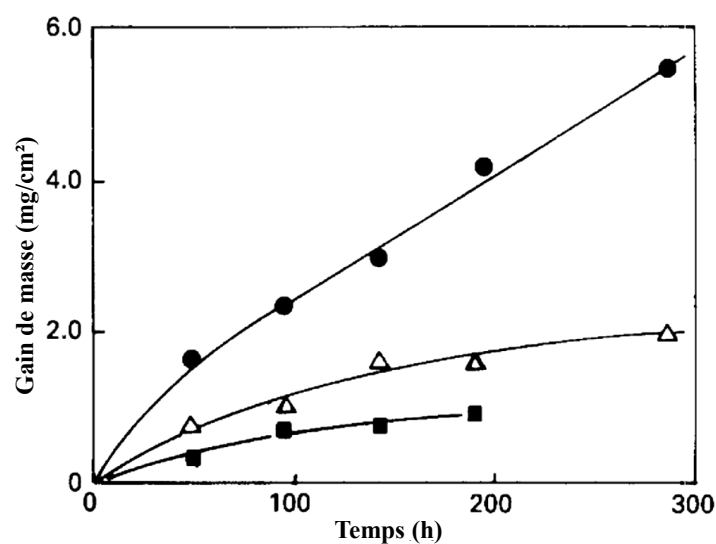


Figure 24 : Courbes thermogravimétriques entre 600°C et 700°C sous air pendant 300 heures (600°C (carrés noirs), 650°C (triangles blancs) et 700°C (cercles noirs)).

Ils observent une transition parabolique/linéaire (break-away) à une température de 700°C. Ceci est retrouvé par *Guleryuz et al.* [83] sur l'oxydation sous air de l'alliage entre 600°C et 800°C pour des durées comprises entre 30 minutes et 80 heures. Pour *Deschamps et al.* [60], la durée du régime parabolique diminue quand la température augmente jusqu'à obtenir une transition à 700°C également. Ils constatent aussi qu'à 550°C, la résistance en termes d'oxydation est meilleure pour le TA6V en comparaison du titane pur mais à partir de 600°C ce n'est plus le cas.

Sarrazin et al. [84] constatent, sous oxygène pur entre 700°C et 900°C pendant 50 heures environ, un régime d'oxydation parabolique pour TA6V, à la différence du titane pur. En fait, ils notent la succession de plusieurs stades paraboliques traduisant la croissance des différentes strates d'oxydes. Pour eux, l'amplitude de celles-ci diminue quand la température augmente. Le peu d'études menées sous O_2 , ne permet pas de confirmer ceci.

Selon *Coddet et al.* [85], les très fortes valeurs négatives des enthalpies libres standard de formation de l'alumine et du rutile sont plutôt favorables à leur formation en début d'oxydation. Le diagramme d'Ellingham présenté Figure 16 montre également que l'affinité de l'aluminium pour l'oxygène est

plus forte que pour le titane. De plus le coefficient d'autodiffusion de l'aluminium ($0,57 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) est très supérieur à celui du titane ($10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) à 650°C .

Selon eux, le mécanisme d'oxydation du TA6V réside alors dans trois étapes majeures :

- i. Elaboration dans les premiers instants d'une couche d'oxyde avec Al_2O_3 en surface et TiO_2 en dessous. Il est à noter que certains auteurs [83, 86], observent de l'anatase pour des faibles temps (<60 heures) et des faibles températures (< 600°C) d'oxydation,
- ii. Apparition comme dans le cas du titane pur d'une épaisseur limite dépendante du temps et de la température d'oxydation liée à la concentration de contraintes provoquant par la suite une rupture de la couche initiale,
- iii. Diffusion à nouveau de l'oxygène par les fissures générées et création d'un mélange «alumine+ rutile» sous la couche de départ.

Il sera alors obtenu une structure stratifiée comme dans le cas du titane pur. Ce mécanisme est aussi retrouvé par *Du et al.* [87]. Selon [85-87], l'oxydation serait de type anionique pour des températures inférieures à 900°C . Elle conduirait également à la formation d'une zone α -case sous la couche d'oxyde externe. *Dong et al.* [88], retrouvent la présence d'azote à l'interface métal/oxyde après oxydation à 850°C durant 20 heures. Ils retrouvent par profil EDS, une teneur de 10% massique, cependant la différenciation entre titane et azote par EDS rend la mesure assez sensible. Ils considèrent eux aussi que ceci peut expliquer dans l'air, une réduction de la cinétique d'oxydation.

Selon *Du et al.* [87], le vanadium en solution solide dans le rutile empêche la diffusion de l'aluminium et donc la formation d'une barrière d'alumine en surface. Pour *Frangini et al.* [82], même s'ils observent une barrière d'aluminium en surface, sa faible teneur ne peut garantir une protection à long terme. Ils précisent aussi que le vanadium peut réagir avec l'oxygène qui diffuse dans le rutile, former des oxydes de vanadium qui pourraient augmenter le nombre de lacunes anioniques et donc la vitesse d'oxydation. L'influence de ces éléments peut aussi être corrélée avec ce qui a été présenté auparavant.

3) Cas de l'alliage β 21-S (alliage β -métastable)

L'alliage β -21S est un alliage plus récent. Il est considéré comme très résistant à chaud que ce soit du point de vue de ses propriétés mécaniques ou bien de ses aptitudes à résister à l'oxydation haute température [89] ($T < 600^\circ\text{C}$). La littérature à son sujet reste assez pauvre en raison de son récent développement mais aussi de la confidentialité liée à celui-ci. C'est un alliage β -métastable constitué majoritairement de titane et allié principalement avec du molybdène (environ 15 % massique), de l'aluminium (environ 3 % massique), de niobium (environ 3 % massique), de fer (environ 0,3 % massique) et de silicium (0,2 % massique).

Wallace et al. [90] s'intéressent à l'oxydation de l'alliage β -21S sous air entre 600°C et 800°C entre environ 30 et 100 heures. Le Tableau 5 présente les prises de masse ainsi que les constantes d'oxydation obtenues après oxydation de l'alliage β -21S sous air entre 600°C et 800°C durant des temps d'environ 30, 70 et 100h.

Température (°C)	Temps (h)	Gain de masse (mg.cm ⁻²)	K _p (mg ² .cm ⁻⁴ .h ⁻¹)
600	72,5	0,204	0,000575
650	70,8	0,364	0,00187
700	71,8	0,762	0,00801
700	111,5	1,01	0,00922
750	24,1	0,809	0,0271
800	29,8	1,55	0,0808
800	100,1	2,92	0,0852

Tableau 5 : Prises de masse ainsi que constantes d'oxydation obtenues après oxydation de l'alliage β -21S sous air entre 600°C et 800°C.

A partir de ces différentes valeurs, ils concluent que la cinétique d'oxydation augmente avec le temps mais aussi avec la température d'exposition au cours des différents essais. Par exemple pour 70 heures d'oxydation à 650°C, la prise de masse est 50% plus faible qu'à 700°C pour le même temps. De plus pour une température d'oxydation de 700°C, la prise de masse est augmentée d'environ 25% entre 70 heures et 110 heures d'oxydation. Néanmoins, ils constatent toujours que la courbe cinétique suit une loi parabolique, cela est aussi confirmé par *Guandjun et al.* [89]. La valeur du coefficient d'oxydation parabolique augmente également avec la température et la durée de l'oxydation. Néanmoins, la comparaison des prises de masse à différents temps et températures rend l'étude peu exploitable.

Comme dans le cas précédent de l'alliage TA6V, la présence d'aluminium bien qu'en plus faible quantité pour l'alliage β -21S, va également conduire à la formation d'une alumine de surface durant l'oxydation. Selon les auteurs [89-90], un rutile stable et non stratifié est retrouvé en surface en dessous de 650°C. Par contre, au-dessus de cette température, il est observé un mélange de phase rutile plus de l'alumine en extrême surface. En dessous de cette sous-couche, on retrouve également du rutile mais enrichi en niobium. Cela laisse supposer que le rutile se forme dans un premier temps pour de faibles températures. Ceci semble logique au vu des faibles taux d'aluminium et de niobium. Lorsque la température augmente, ces éléments diffusent progressivement vers la surface et ils conduisent dans le cas de l'aluminium à former de l'alumine stable. Par contre, le taux d'aluminium étant trop faible, l'alumine n'est pas couvrante et elle est mélangée au rutile comme le montre l'image MEB prise à partir d'une coupe après oxydation de l'alliage à 800°C durant 100 heures sous air (Figure 25).

Selon ces auteurs [89-90], la phase β de l'alliage de base étant métastable, une partie de celle-ci sera, au cours de l'oxydation, retransformée en phase α en fonction du temps et de la température d'oxydation. Cela favorise l'insertion de l'oxygène et par conséquent la génération d'une zone α -case comme dans ce qui a été présenté auparavant. Cela constitue un problème en termes de propriétés mécaniques puisque, la zone α -case, très fragile, risque de permettre la formation de fissures et donc de conduire à des ruptures en service. C'est ce qui a été montré par *Wallace et al.* [91] dans une autre étude où ils testent en traction des éprouvettes de β -21S oxydées entre 600°C et 800°C. Il constate alors que la surface impactée par la rupture augmente avec la température d'oxydation.

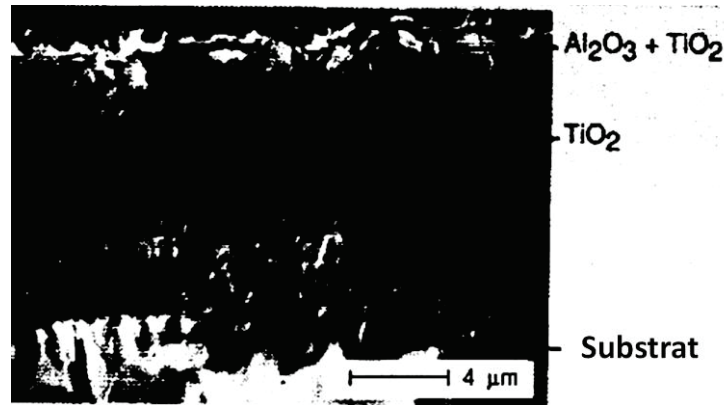


Figure 25 : Image MEB en coupe de l'alliage β-21S après oxydation 100h à 800°C sous air.

Il a été étudié d'un point de vue de l'oxydation, l'impact des éléments présents dans les alliages de titane. Il a été montré que ces éléments participent quasiment tous au ralentissement de l'oxydation par insertion dans les lacunes anioniques du rutile ou formation d'une couche d'oxyde barrière à l'oxygène. Plusieurs d'entre eux présentent un comportement différent en fonction de la température d'exposition. Il est maintenant intéressant de se pencher sur les propriétés mécaniques de la couche d'oxyde en termes d'adhérence de rugosité ainsi que de dureté.

D) Propriétés mécaniques de la couche d'oxyde

1) Adhérence de la couche

Coddet et al. [62] effectuent des essais de traction sur les films d'oxydes formés sur un alliage T-35 oxydé entre 550°C et 700°C sous air. Pour cela, ils fixent une tige à la surface de l'échantillon grâce à la polymérisation d'une résine époxy dans un four. Ils effectuent la traction à partir de cette tige. La Figure 26 présente l'évolution de l'adhérence du film d'oxyde obtenu sous air en fonction de la température (A) et de la durée d'oxydation à 650°C (B).

On remarque qu'à partir de 700°C ainsi qu'après environ 800 heures d'oxydation, l'adhérence est quasiment nulle. Les auteurs expliquent ceci par la génération de contraintes à l'interface métal/oxyde conduisant à une stratification et à une fragilisation de la couche d'oxyde de surface. Selon eux, l'adhérence de la couche d'oxyde est donc dépendante de facteurs tels que : la température et la durée d'oxydation. Ils notent aussi une meilleure adhérence de la couche sous air.

Comme explicité auparavant, l'aluminium [75], le silicium [77], le chrome [76] et le niobium [65], [79] amènent à une réduction des contraintes résiduelles générées à l'interface métal/oxyde durant l'oxydation et donc à une meilleure adhérence de la couche.

Dans leur étude, *Frangini et al.* [82] trouvent une mauvaise adhérence de la couche d'oxyde pour l'alliage TA6V à partir de 650°C. *Kumar et al.* [86] n'observent eux pas de perte d'adhérence après une oxydation entre 500°C et 800°C pendant 24 heures.

Selon *Wallace et al.* [90-91], après 100h d'oxydation de l'alliage β-21S à 800°C durant 100 heures, l'adhérence de la couche reste parfaite. Néanmoins le fait que la phase β se retransforme en phase α au cours du temps pourrait laisser présager une diminution de cette dernière liée comme pour le

titane pur à la génération de contraintes à l'interface métal/oxyde. Ceci mériterait au moins pour les alliages, d'être étudié sur des temps plus longs que ce qui est proposé dans la littérature à ce jour.

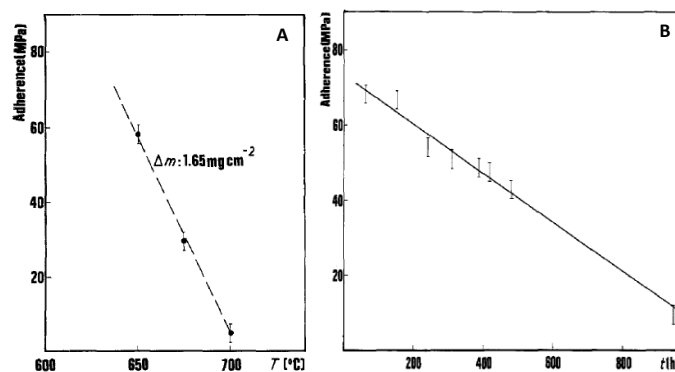


Figure 26 : Evolution de l'adhérence de la couche d'oxyde du titane pur (T-35) en fonction de la température (A) et de la durée d'oxydation (B) à 650 °C sous air.

2) Rugosité de la couche

Le Tableau 6 présente les valeurs de R_a (écart moyen du profil de rugosité de surface en μm) mesurées avant et après oxydation sous air à 500, 650 et 800°C pendant 24 heures d'un titane pur type grade 1 [92].

Conditions	Rugosité de surface R_a (μm)
Non traité	0,15
Oxydé à 500°C	0,35
Oxydé à 650°C	0,39
Oxydé à 800°C	0,45

Tableau 6 : Valeurs de R_a pour un titane type grade 1 avant et après oxydation sous air durant 24 heures à 500, 650 et 800°C [92].

On constate que plus la température d'oxydation augmente et plus la rugosité est importante. Selon l'auteur, cela est à attribuer au mécanisme de stratification de la couche d'oxyde qui est amplifié avec l'augmentation du temps et de la température d'oxydation. La structure poreuse conduisant aux différentes strates sera forcément plus rugueuse que pour un échantillon non oxydé.

Le Tableau 7 présente les valeurs de R_a , R_z (hauteur maximale du profil de rugosité en μm) et R_q (moyenne de toutes les ordonnées du profil de rugosité en μm) pour TA6V sans oxydation et après une oxydation sous air à 500, 650 et 800°C entre 8 et 48 heures [86].

Température (°C)	Temps (h)	R_a (μm)	R_z (μm)	R_q (μm)
Non traité	0	0,15	0,8	0,19
	8	0,19	1,2	0,24
500	16	0,23	1,82	0,3
	24	0,28	1,83	0,35
	8	0,27	1,87	0,33
650	16	0,32	2,17	0,41
	24	0,37	2,61	0,47
800	48	0,43	2,97	0,54
	8	0,6	4,05	0,75

Tableau 7 : Valeurs de R_a , R_z et R_q pour TA6V avant et après oxydation sous air entre 8 et 48 heures à 500, 650 et 800°C.

Comme pour le titane pur, il est à constater que plus la température et la durée d'oxydation augmentent et plus la rugosité de surface pour l'alliage TA6V est élevée. De même, la rugosité augmente avec l'augmentation de la porosité suivie de la stratification de la couche d'oxyde de surface.

Pour l'alliage β -21S, aucune étude dans la littérature ne rend compte de la rugosité de la couche d'oxyde après oxydation.

3) Dureté de la couche

Les études menées concernent à ce jour surtout l'influence de la concentration en oxygène à travers la couche d'oxyde en lien avec sa dureté pour l'alliage TA6V. Ce qui intéresse les auteurs correspond surtout à la dureté en dessous de la couche d'oxyde, relative à l'insertion d'oxygène en solution solide dans la matrice métal (zone α -case). L'insertion d'oxygène et l'augmentation de la compacité de la maille vont conduire à l'augmentation de la dureté mais aussi à la fragilisation de cette zone. La dureté de la couche d'oxyde dépendra elle-même du type d'oxyde formé en surface (≈ 1000 HV pour le rutile par exemple).

La Figure 27 présente l'évolution des profils de dureté en dessous de la couche d'oxyde pour l'alliage TA6V oxydé à différents temps [82].

Il est à remarquer que plus la température et le temps d'oxydation augmentent pour 600°C et 650°C et plus la dureté augmente et ce vers des profondeurs de plus en plus importantes. Ceci est dû à la plus forte dissolution d'oxygène dans le métal et donc à une zone α -case plus conséquente. Pour 700°C, les profils semblent tendre vers une droite (200 et 300 heures) montrant alors une dissolution de l'oxygène sur une forte profondeur et une déplétion de celui-ci à l'interface métal/oxyde.

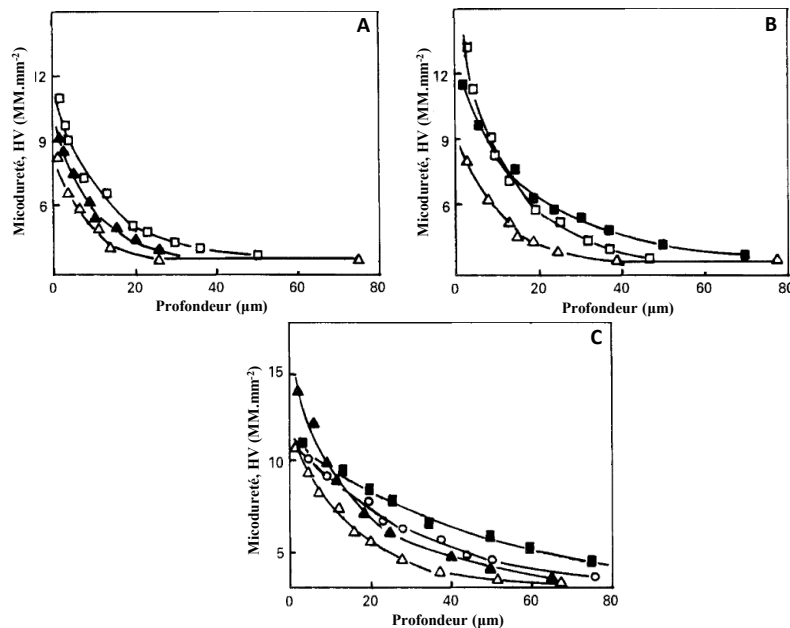


Figure 27 : Profils de dureté pour différents temps et températures d'oxydation de TA6V sous air. La légende est telle que d'un point de vue temps: 50h (triangles blancs), 100h (triangles noirs), 150h (cercles blancs), 200h (carrés blancs) et 300h (carrés noirs)) et d'un point de vue températures : 600°C (A), 650°C (B) et 700°C (C).

Dans leur étude, *Guleryuz et al.* [83] utilisent les profils de dureté qu'il obtient après oxydation d'un alliage TA6V sous air entre 600°C et 800°C pendant 60h et 72h pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche. Ils utilisent une formule issue de la résolution de la deuxième équation de Fick :

$$\frac{HV_x - HV_s}{HV_0 - HV_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{Equation 16})$$

avec HV_x : dureté à une profondeur X ; HV_s : dureté de surface; HV_0 : dureté du cœur de la pièce (TA6V pur); D : coefficient de diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde et t : durée d'oxydation.

Les résultats montrés pour TA6V pourraient être extrapolés pour un titane alpha pur. *Kumar et al.* [92] montrent ceci pour un titane pur grade 1. Ils considèrent que la dureté du titane pur non oxydé est plus faible à cause du faible rapport c/a de la maille cristalline qui augmente avec l'insertion de l'oxygène dans le réseau.

III. Techniques de protection du titane et de ses alliages contre l'oxydation haute température

Nous avons constaté précédemment que le titane ainsi que ses alliages présentent une oxydation sévère à partir d'environ 550/600°C se traduisant par une consommation de la matrice métallique, une perte des propriétés mécaniques (stratification de la couche d'oxyde et insertion d'oxygène dans la matrice métallique conduisant à la formation de sous oxydes fragiles), ainsi que la possibilité de changement de phase. Pour une utilisation de ces alliages dans des environnements et des températures plus élevées, plusieurs traitements de surface ont été envisagés dans la littérature. Ils seront présentés sous la forme de deux catégories : traitements amenant un revêtement et donc une interface entre celui-ci et la pièce d'étude, traitements amenant à une modification surfacique interne propre à l'échantillon et donc une absence d'interface.

A) Procédés amenant à un revêtement

1) Technique de pack-cémentation

Cette technique correspond à la génération d'une couche de surface dopée en éléments (donneur) susceptibles de former un oxyde stable à haute température, par diffusion d'espèces d'abord en phase gazeuse puis en phase solide. Il est déjà à noter d'une manière générale, que toutes les packs-cémentation réalisées dans la littérature utilisent un donneur aluminium, le but ici étant de former des phases riches en aluminium en surface de façon à favoriser la formation d'alumine lors d'une exposition à haute température.

Plusieurs auteurs [93-96] réalisent une comparaison entre une pack-cémentation seule et une pack-cémentation juste après avoir effectué un dépôt électrolytique de platine sur un alliage quasi- α IMI 834 (Ti-5,8Al-4Sn-3,6Zr-0,7Nb-0,5Mo (% massique)). Ils déposent généralement une épaisseur de 2 μm [90] ou de 5 μm [93-95] de platine par voie électrolytique. Ils considèrent que le dépôt direct de platine n'apporte pas de résultats probants. Ils suggèrent alors d'effectuer un recuit de diffusion du dépôt (entre 700°C et 1020°C pendant 2 heures sous atmosphère inerte). Ils effectuent ensuite leur pack-cémentation à 700°C pendant une durée comprise entre 4 et 6 heures. Seul *Das et al.* [93] donnent la composition du pack : 15 %m Al, 2 %m NH_4Cl et 83 %m Al_2O_3 .

La Figure 28 présente les courbes thermogravimétriques obtenues lors d'une oxydation cyclique sur un alliage IMI 834 avec un palier à 650°C maintenu 30 minutes suivi d'un palier de refroidissement de 30 minutes. Le tout étant étudié pendant 500 heures. Il y est comparé le comportement de l'alliage brut (triangles orientés vers la droite), l'alliage juste revêtu par 5 μm de platine et non recuit (carrés), l'alliage juste aluminisé (triangles à l'endroit) et l'alliage revêtu puis recuit puis aluminisé (losanges) [87].

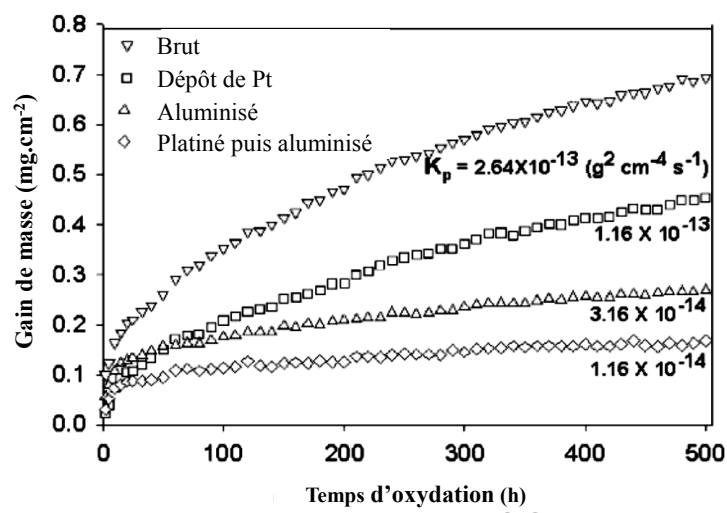


Figure 28 : Comparaison des courbes thermogravimétriques obtenues après une oxydation cyclique sous air (30 minutes de maintien et de refroidissement) à 650°C pendant 500 heures pour différents traitements d'un alliage IMI 834.

La plus faible valeur de constante d'oxydation parabolique calculée pour l'alliage revêtu puis recuit puis aluminisé confirme bien la bonne tenue en oxydation du revêtement comparé à l'alliage brut. Aucun écaillage n'est observé ici. Ces constatations sont aussi retrouvées chez les autres auteurs au cours de tests d'oxydation cyclique. Néanmoins, *Zafir Alam et al.* [96] observent une forte augmentation de la prise de masse à partir de 750°C au cours d'une oxydation cyclique dans les mêmes conditions que précédemment. Ils montrent aussi qu'à 850°C, le comportement est similaire à celui de l'alliage juste aluminisé mais meilleur que l'alliage brut partiellement écaillé.

La Figure 29 présente une coupe MEB de l'alliage IMI 834 après aluminisation (A) et «dépôt de platine + recuit + aluminisation» (B).

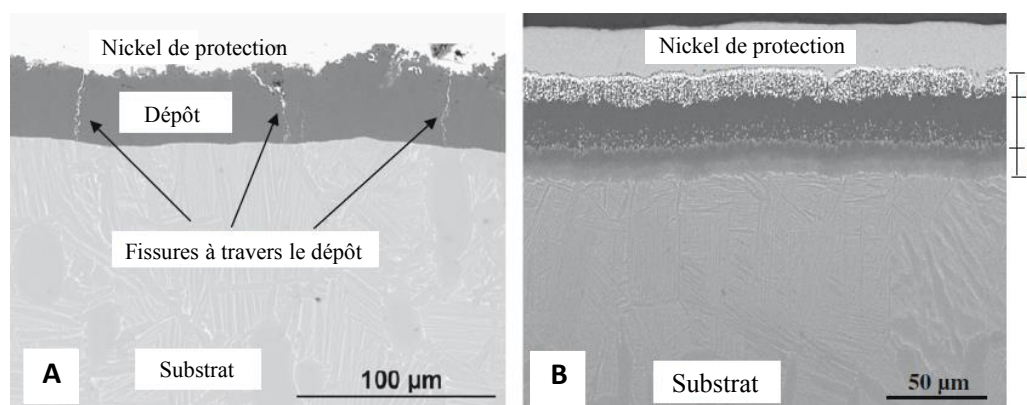


Figure 29 : Observation MEB des coupes de l'alliage IMI 834 après aluminisation (A) et après dépôt de platine + recuit + aluminisation (B).

Il est à remarquer la présence de fissures dans la couche de $TiAl_3$ obtenue par aluminisation. Ceci est expliqué par la différence de coefficient d'expansion volumique entre substrat et dépôt. Après oxydation, la présence d'alumine est avérée mais du rutile apparaîtra et migrera le long des fissures pour des températures plus élevées [96]. Pour la couche obtenue par dépôt de platine + recuit + aluminisation, il y a l'apparition de trois couches de surface [93], [94], [96]:

- Une couche $PtAl_2 + TiAl_3$ en surface (1 sur la Figure 29),
- Une couche $TiAl_3$ en intermédiaire (2 sur la Figure 29),
- Une couche d'interdiffusion (3 sur la Figure 29).

La couche de platine permettrait d'augmenter la diffusivité de l'aluminium et donc une formation d'alumine plus rapide en surface de l'alliage revêtu. Ceci pourrait aussi diminuer le taux de contrainte lié à la formation de l'alumine [96]. L'hypothèse d'une barrière aux éléments du substrat est aussi proposée [94-85] évitant ainsi la formation d'oxydes néfastes pour une bonne tenue en oxydation haute température.

Zhao et al. [97] comparent l'action d'une aluminisation et d'une pré-oxydation (4h à 1000°C) suivie d'une aluminisation (5h à 1000°C) sur un alliage TA6V. Ils obtiennent comme précédemment une couche unique de $TiAl_3$ fissurée pour l'aluminisation seule qui donne une alumine et une augmentation de la fissuration au cours de l'oxydation cyclique sous air (130 cycles de 2h à 600°C). Pour le traitement de pré-oxydation suivi de l'aluminisation, ils obtiennent un mélange des phases $Al_5Ti_3 + TiAl_3 + Al_2TiO_5$ non fissurées. Ils remarquent une bonne tenue de cette couche du point de vue de l'oxydation. Ils n'observent pas de fissuration durant l'oxydation.

Wang et al. [98] réalisent une aluminisation directe d'un alliage de titane type grade 2. Pour cela, ils fusionnent de l'aluminium pur à 750°C et plongent l'alliage dans celui-ci pendant 2, 10 et 30 minutes. Ils effectuent ensuite un traitement de diffusion pendant 6 heures à 950°C. Ils obtiennent un mélange d' Al_2O_3 et de $TiAl_3$ en surface et un mélange de Ti_3Al et de Ti_2Al en dessous. Ils constatent une très bonne résistance et pas d'écaillage de ce dépôt après oxydation cyclique pendant 50h à 900°C et 1000°C (1h de maintien et 30 minutes de refroidissement). Après oxydation, ils constatent la formation de $\alpha-Al_2O_3$ en surface et de $\theta-Al_2O_3$ en dessous, ce qui explique la bonne tenue à l'oxydation.

Dans leur étude, *Parlikar et al.* [99] confirment la bonne tenue des alliages de titane quasi- α du type TITAN 29A (Ti-5,8Al-4Sn-3,6Zr-0,7Nb-0,5Mo (% massique)) après une pack-cémentation (5h à 600°C) par la formation de $TiAl_3$ et d'alumine en surface après oxydation isotherme 100h et 2000h à 650°C sous air. Ils effectuent des essais de traction sur des éprouvettes oxydées dans ces conditions. Ils en concluent que les propriétés en ductilité du revêtement après oxydation sont très mauvaises. Par contre, aucun changement significatif des propriétés en termes de limite d'élasticité ou de résistance à la traction n'est mentionné. Ils expliquent aussi la perte de ductilité par la génération de fissures à cause de la différence de coefficients d'expansion thermique entre le substrat ($15 \times 10^{-6} C^{-1}$) et le dépôt $TiAl_3$ ($8,9 \times 10^{-6} C^{-1}$).

2) Technique utilisant la PVD

Beaucoup des dépôts réalisés par PVD trouvés dans la littérature concernent l'application de céramiques sur la surface de l'échantillon. Plusieurs types de céramiques sont déposées : Ti-Al-Cr-Y [100], Ti-Al-Cr [101], Ni-Cr-Al-Y [100]. Le but de ces dépôts étant de former une barrière d'oxydes résistante à l'oxydation haute température à partir des éléments contenus dans la céramique.

Ebach-Stahl et al. [100], apposent une céramique du type Ti-Al-Cr-Y sur Ti 6242 et Ti-17 par projection cathodique magnétron avec une tension de polarisation du substrat entre -70 et -100 V. Ils

obtiennent 10 μm de dépôt après traitement avec 2% de pores. L'oxydation cyclique sous air (1000 cycles avec 1h de chauffage à 600°C et 700°C puis refroidissement 10 minutes à température ambiante) montre une résistance des alliages revêtus plus marquée pour Ti 6242 que pour Ti-17 (Figure 30).

Cette résistance s'explique par la formation d'un mélange d'oxydes en surface composée d'alumine, de chromine et de rutile minoritaire. Après oxydation, le dépôt est composé de trois phases : phases de Laves $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Al})_2$, AlCr_2 et TiAl_2 . Il est aussi observé une zone d'interdiffusion entre substrat et dépôt composée de TiAl et de Ti_3Al . Mais la présence des phases $\text{Ti}(\text{Cr}, \text{Al})_2$, AlCr_2 fragiles et l'écart de coefficient thermique d'expansion entre dépôt et substrat engendrent des fissures profondes après des longs temps d'oxydation. Le dépôt de la céramique Ni-Cr-Al-Y [102] sur TA6V par « ion plating » pendant 5 minutes avec une tension de polarisation de -300 V montre aussi une fragilisation et même un écaillage après oxydation cyclique sous air à 750°C après 70 cycles (1h de chauffage et 10 minutes de refroidissement). Même si une couche de chromine protectrice est formée en surface de l'échantillon après oxydation, la présence des phases de Laves fragiles entraîne la fissuration et donc l'écaillage de la couche de surface.

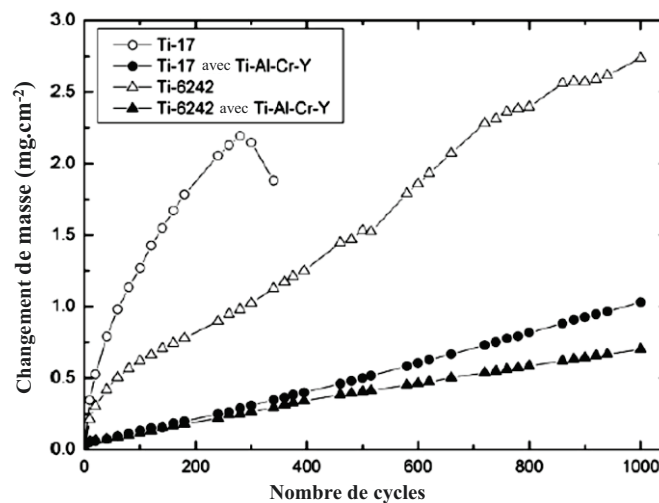


Figure 30 : Courbes thermogravimétriques des alliages Ti 6242 et Ti-17 non revêtus et revêtus avec une céramique Ti-Al-Cr-Y par pulvérisation cathodique magnétron puis oxydé 1000 cycliques sous air.

Leyens *et al.* [101] déposent une céramique du type Ti-51Al-12Cr (at%) par projection cathodique magnétron en appliquant des tensions de polarisation comprises entre 0 et -80 V. Ils constatent une prise de masse après oxydation isotherme sous air (100h à 750°C) liée à un taux de formation de rutile de plus en plus élevé à la surface de la pièce lorsque la tension de polarisation diminue (faible réduction de masse à -80 V et forte réduction de masse lors de l'essai à 0 V). A -80 V, la surface est couverte de cratères à cause de la concentration des lignes de champ sur celle-ci. Ils mettent aussi en cause l'influence de l'argon dissout plus fortement à des tensions de -60 ou -80 V sur l'écaillage de la couche.

Wang *et al.* [103] réalisent un dépôt de type MAX (M : métal de transition, A : élément du groupe du type IIIA ou IVA de la classification et X : C ou N) sur Ti 6242: ici Cr_2AlC par pulvérisation cathodique magnétron avec une tension de polarisation de -90 V. Ils testent ce revêtement en oxydation isotherme sous air (500h à 700°C et 800°C). Ils obtiennent une couche d'alumine protectrice en

surface et un composé riche en chrome Cr_7C_3 en dessous. La résistance à l'oxydation est très marquée mais pourrait selon eux se dégrader au cours du temps à cause de la fragilité du carbure de chrome cité plus haut. Ce carbure appauvri en aluminium engendre des fissures laissant alors pénétrer à nouveau l'oxygène à travers le dépôt.

Yu et al. [104] réalisent un dépôt de Ni-Si sur TA6V à partir d'une cible Ni_3Si par pulvérisation cathodique magnétron avec une densité de puissance de $4,2 \text{ W/cm}^2$. Ils obtiennent une meilleure résistance par rapport à l'alliage brut après une oxydation isotherme sous air 100h à 650°C . Ceci est expliqué par la formation des phases Ni_5Si_3 et Ni (CFC) en surface qui, après oxydation, donnent une fine couche de NiO avec des précipités amorphes de SiO_2 et l'apparition de la phase Ni_3Si en dessous. Ils n'observent pas de fissuration au cours de l'oxydation, il faut tout de même remarquer la faible température et la faible durée d'essai.

Dans une autre étude, *Leyens et al.* [105] déposent des composés intermétalliques par pulvérisation cathodique magnétron sur un alliage quasi- α TIMETAL 1100 (Ti-6Al-2,75Sn-4Zr-0,45Si-0,4Mo (% massique)). Ils produisent alors une couche avec un contrôle des teneurs en aluminium et en titane de façon à obtenir les successions de phases : $Ti_3Al/TiAl/TiAl_3$ (G) de $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur et $TiAl_3/TiAl/Ti_3Al$ (ML) de $16 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La Figure 31 présente les courbes thermogravimétriques obtenues après oxydation isotherme sous air et sous O_2 (500h à 750°C) de ces revêtements.

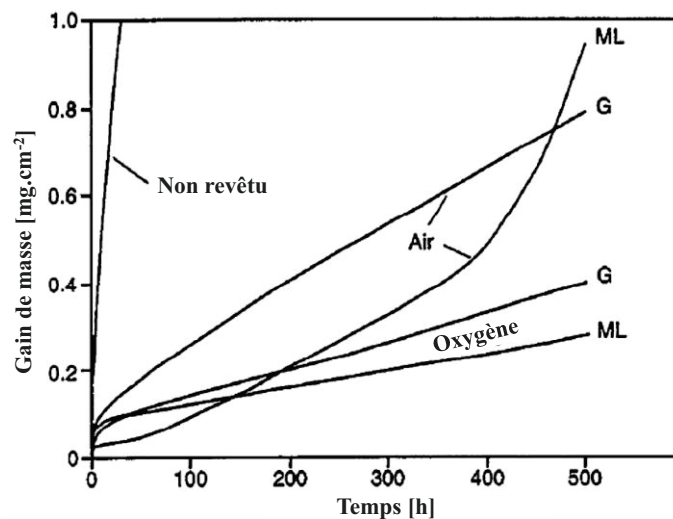


Figure 31 : Courbes thermogravimétriques sur TIMETAL 100 non revêtu et revêtu par PVD avec des composés intermétalliques puis oxydé sous air et O_2 500h à 750°C .

Il est à remarquer plusieurs observations importantes :

- Une meilleure résistance à l'oxydation avec les revêtements,
- Une meilleure tenue dans l'oxygène que dans l'air, en raison de la formation de nitrure qui empêche ici la formation d'une couche d'alumine homogène dans les premiers instants de l'oxydation,
- Un meilleur comportement du revêtement ML en raison du réservoir d'aluminium ($TiAl_3$) favorisant la formation d'alumine protectrice à haute température en comparaison avec G (Ti_3Al),

- Un break-away pour le dépôt ML sous air en raison de la forte génération de fissures durant l'oxydation et de l'appauvrissement du réservoir d'aluminium du revêtement : ceci favorise alors la formation de rutile durant l'oxydation.

3) Technique de rechargement laser

La technique de rechargement laser (laser cladding) consiste à pulvériser directement avec le faisceau laser une poudre ou un élément susceptible de présenter un intérêt face à l'oxydation. La littérature est assez pauvre dans ce domaine en ce qui concerne la protection du titane.

Guo *et al.* [106] réalisent le dépôt de NiCrBSi et NiCrBSi/WC-Ni sur un titane pur type grade 2 par rechargement avec un laser CO₂. Ils imposent une puissance de 1000 à 4000 W, une vitesse de déplacement entre 200 et 1400 mm/min et un diamètre de faisceau de 3 mm. Ils obtiennent une épaisseur de revêtement entre 0,8 mm et 1,5 mm. Ils testent ces revêtements en oxydation isotherme sous air entre 25°C et 1000°C pendant une durée inconnue et en usure à 300°C et 500°C avec des billes de 6 mm de diamètre de Si₃N₄ de dureté 1700 HV (charge de 5 N, distance de glissement : 500 m et vitesse de glissement : 0,3 m/s). La Figure 32 présente les gains de masse (%) en fonction de la température obtenus pour le titane et revêtus par rechargement laser puis oxydés entre 25°C et 1000°C.

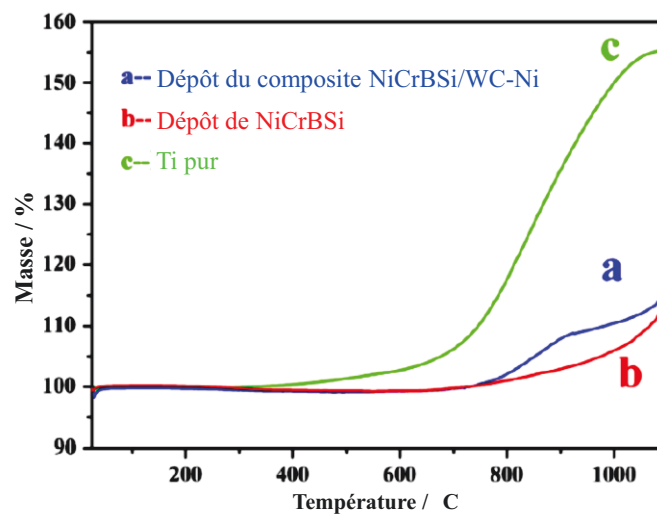


Figure 32 : Courbes de gains de masse (%) en fonction de la température d'oxydation (°C) pour TA2 et le titane revêtu par rechargement laser puis oxydés entre 25°C et 1000°C.

Il est à noter que les revêtements ont un meilleur comportement en oxydation que le titane pur. Il semble que le revêtement NiCrBSi se comporte mieux que NiCrBSi/WC-Ni à partir de 750°C. Ils mentionnent la formation de plusieurs phases après dépôt :

- Pour NiCrBSi : Ni₃Ti et Cr₂Ni, Cr₃Si, (Fe, Ni)₃C₂₆, TiC, Ni₁₆Ti₆Si₇ dures
- Pour NiCrBSi/WC-N : Fe_{1,25}W_{1,25}B₂, Ni₃Ti et Ni₁₇W₃, WC, W₂C, B₄CrTi, TiC dures

La formation de phases dures, qui s'ajoute à la présence de tungstène amène, une très forte résistance à l'usure du revêtement NiCrBSi/WC-N. Par contre à partir de 750°C, l'oxydation du carbure de tungstène augmente la prise de masse et diminue la résistance du dépôt à l'oxydation.

Huang *et al.* [107] réalisent le dépôt de TiVCrAlSi par rechargement laser sur l'alliage TA6V avec un laser CO₂. Ils imposent une puissance de 2000 W, une vitesse de déplacement de 3 mm/s et un diamètre de faisceau de 2,5 mm. Ils effectuent ensuite un recuit du dépôt 24 h à 800°C. Ils testent le revêtement obtenu en oxydation isotherme sous air à 800°C pendant 50h. Ils constatent une bonne tenue en oxydation de revêtement. Après le traitement de rechargement laser et le recuit, ils obtiennent en surface les phases (Ti, V)₅Si₃ et Al₈(V, Cr)₅. Après oxydation, ils observent un mélange d'oxydes (TiO₂, Al₂O₃, Cr₂O₃, SiO₂ et un peu de V₂O₅) stable et sans fissures en surface. La présence du rutile n'est pas dérangerante en raison du dopage de ce dernier par le silicium ionique (Si⁴⁺) permettant une réduction des lacunes anioniques plus favorables au passage de l'oxygène.

B) Procédés amenant une modification surfacique

Il a été vu précédemment, que les principales techniques permettant l'obtention d'un revêtement et donc d'une interface entre celui-ci et le métal à protéger. Cela amène aussi une faiblesse en termes de résistance à l'oxydation. Le coefficient de dilatation du revêtement est susceptible d'évoluer avec la migration des espèces, cela peut se traduire par une dégradation du fait de la fissuration et/ou du décollement de l'oxyde. L'interdiffusion des éléments du substrat et du revêtement correspond généralement au principal facteur de modification du coefficient de dilatation thermique et donc à une détérioration certaine du dépôt. On s'intéresse ici aux traitements de surface amenant à une modification surfacique interne propre à l'échantillon et donc une absence interface.

1) Technique d'implantation ionique

Plusieurs auteurs effectuent une implantation d'azote sous forme N⁺ sur IMI 834 [108-110]. Le but étant de former une barrière de nitrures de titane.

Gurappa *et al.* [108] testent plusieurs températures d'implantation (300°C (S2)/450°C (S1)/520°C (S3)) mais conserve une tension d'accélération constante (20 kV). Ces paramètres leur permettent d'obtenir une quantité d'ions comprise entre 5×10^{17} ions/cm² et 2×10^{18} ions/cm². Ils testent ensuite les échantillons implantés en oxydation cyclique sous air pendant 100h à 800°C pour IMI 834. Selon eux, les effets de la nitruration dépendent surtout des conditions d'implantation et de la composition de l'alliage de base. Comme le montre la Figure 33, l'alliage quasi- α IMI 834 présente une relativement bonne tenue en oxydation cyclique à 800°C et un écaillage limité au cours du traitement S1 (implantation 20 kV/450°C/ 5×10^{17} ions.cm⁻²) par rapport au traitement S3 (implantation 20 kV/520°C/ 2×10^{18} ions.cm⁻²).

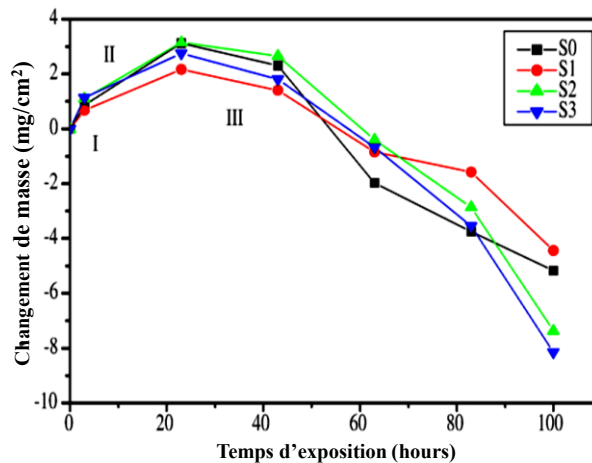


Figure 33 : Courbes thermogravimétriques de l'alliage IMI 834 ayant subi différents traitements d'implantation ionique d'azote et oxydé cyclique 100h à 800°C sous air.

Ils considèrent que l'implantation d'azote a peu d'effet sur la résistance à l'oxydation haute température de l'alliage quasi- α IMI 834 car selon eux les nitrures de titane sont bien formés mais sont trop instables thermiquement à 800°C. Alors ils se dégradent sans pouvoir former la barrière à l'oxygène attendue. La différence de prise de masse entre les essais vient de la différence de taille des cristaux de rutile formés. Lors d'une nitruration directe du titane pur et de TA6V (2 atm en azote gazeux à 600°C pendant 50h et à 800°C pendant 10h), *Perez* [109] constate après oxydation isotherme dans l'air pendant 100h à 700°C que la nitruration apporte une protection plus ou moins effective selon les paramètres de traitement et la composition des alliages. Il émet aussi l'hypothèse d'une trop faible stabilité thermodynamique des nitrures formés à ces températures pour des longs temps d'oxydation.

L'étude menée également sur l'alliage quasi- α IMI 834 par *Lal et al.* [110] avec une tension d'accélération plus forte (60 kV) mais sous faible température (40°C) et faible pression (1×10^{-7} mbar) montrent l'équivalent de ce qui est observé plus haut. En effet, l'oxydation 50h à 800°C sous air sur l'échantillon pré-traité montre une très faible prise de masse durant le test (0,2 mg/cm² pour l'échantillon avec le plus fort taux d'implantation contre 1,6 mg/cm² pour l'alliage brut). Ils remarquent aussi que plus le temps d'implantation est important et plus la résistance à l'oxydation est bonne car les ions sont implantés plus profondément dans la matrice métallique.

D'autres auteurs se sont penchés sur l'implantation d'ions aluminium dans l'alliage quasi- α IMI 834 [111] ou un titane pur grade 4 T-60 [112]. Le but étant de former une couche d'alumine en surface.

Gurappa et al. [111] déposent des ions Al³⁺ avec une tension d'accélération de 10 kV pendant 10 minutes. Ils remarquent une mauvaise résistance à l'oxydation cyclique sous air (100h à 800°C avec 20h de chauffage et 3h de refroidissement par cycle) de l'alliage implanté. Ils expliquent cela par une difficulté à former de l'alumine en surface car dans ce cas l'aluminium implanté diffuse et forme préférentiellement des composés avec les éléments du substrat (peu d'alumine détectée en surface mais plutôt des oxydes de Ti, Zr, Sn).

Peiyong et al. [112] déposent des ions Al⁺ et/ou Nb⁺ avec des tensions d'accélération de 45 kV pour Nb⁺ ($1,2 \times 10^{17}$ ions/cm²) et 40 kV pour Al⁺ + Nb⁺ (1×10^{17} ions/cm²). La Figure 34 montre les courbes

thermogravimétriques obtenues après oxydation isotherme 100h à 720°C sous air avec uniquement l'implantation de Nb⁺ (A) et avec l'implantation combinée de Nb⁺ et Al⁺ (B).

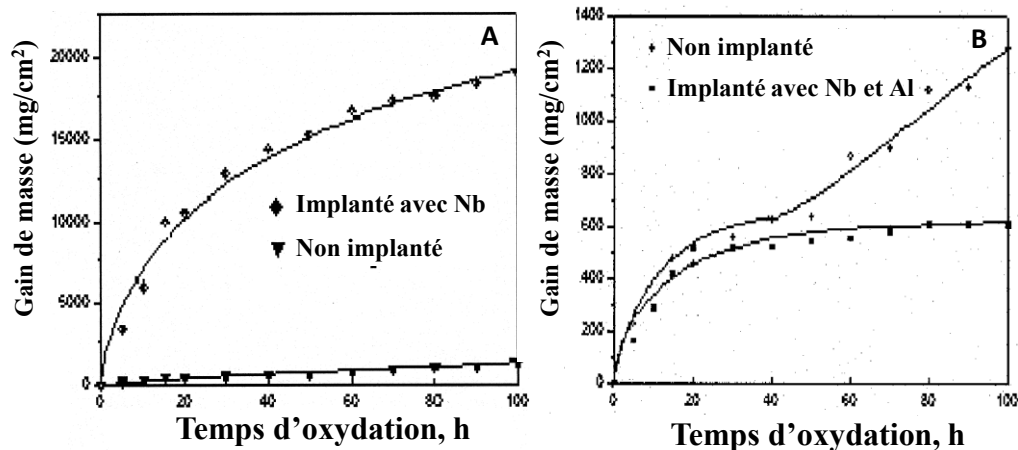


Figure 34 : Courbes thermogravimétriques obtenues à partir d'un alliage Ti60 implanté avec Nb⁺ (A) et Nb⁺ + Al⁺ (B) puis oxydé 100h à 800°C sous air.

Cette figure montre une très mauvaise tenue à l'oxydation de l'alliage ayant subi une implantation de niobium pur. Selon eux, il se produit une très forte quantité de fissures durant l'oxydation facilitant alors la diffusion de l'oxygène et accélérant la cinétique d'oxydation (la taille de l'atome de niobium est telle qu'elle accroît la déformation du réseau du titane). Pour l'alliage implanté avec les ions niobium et aluminium, la résistance à l'oxydation est très bonne car selon eux le niobium favorise la formation d'alumine en surface. Ces explications restent assez peu précises et aucun mécanisme plus clair n'est proposé par les auteurs. L'explication pourrait peut-être venir de la distorsion de la maille par la présence du niobium qui favoriserait la diffusion de l'aluminium.

2) Technique de refusion laser

La technique de refusion laser (laser-alloying) consiste à fusionner grâce à un laser la surface d'un échantillon généralement revêtu avec un ou plusieurs éléments susceptibles de former des composés résistants lors d'une exposition haute température. Peu d'études sont présentes dans la littérature concernant ce type de traitement appliqué sur le titane et ses alliages.

Li et al. [113] déposent de l'aluminium par projection thermique. Ils utilisent ensuite un laser Nd : YAG avec une puissance de 300 W. Les échantillons traités et le titane pur sont oxydés sous air à 600°C et 700°C pendant 250h.

Hirose et al. [114] réalisent une refusion laser sur du titane pur à partir d'un liant organique. Ils utilisent un laser CO₂ avec une puissance maximale de 2500 W. Les échantillons traités et le titane pur sont oxydés 50h à 1000°C. Ils ajustent les paramètres du laser (puissance et vitesse de déplacement) pour obtenir plusieurs couches intermétalliques en surface. La Figure 35 montre la comparaison thermogravimétrique des traitements effectués sur le titane pur et oxydé 250h à 600°C [113].

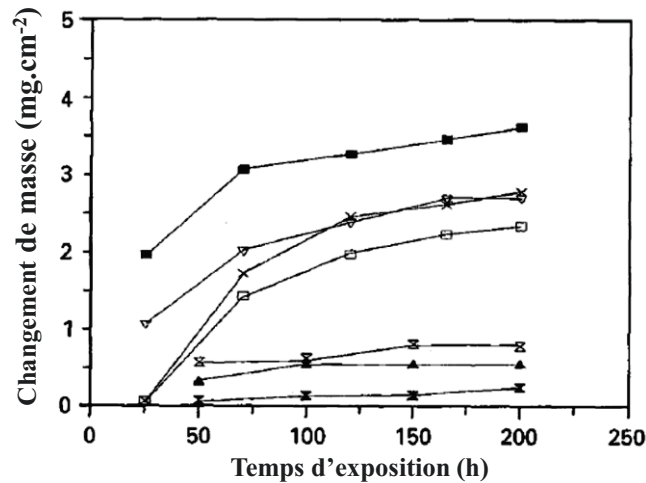


Figure 35 : Courbes thermogravimétriques du titane pur, revêtu par de l'aluminium et revêtu puis traité par laser puis oxydé 250h à 600°C. La légende est telle que : titane pur (carrés noirs), dépôt de 100 μm d'aluminium (croix), dépôt de 200 μm d'aluminium (triangles inversés), dépôt de 300 μm d'aluminium (carrés blancs), dépôt de 100 μm d'aluminium + traitement laser (triangles noirs) et dépôt de 300 μm d'aluminium + traitement laser (doubles triangles).

Les deux essais mettent en évidence une meilleure résistance à l'oxydation lorsque la phase $TiAl_3$ est générée en surface qui conduit à la formation d'alumine après oxydation. Ils montrent aussi que plus l'épaisseur d'aluminium déposée est forte et plus le titane résiste à l'oxydation. *Hirose et al.* montrent que le revêtement intermétallique $TiAl + TiAl_3$ résiste le mieux à l'oxydation.

Fasasi et al. [115] et *Majumdar et al.* [116] réalisent une refusion laser sur du TA6V et sur du titane pur après avoir déposé du silicium par projection de celui-ci dilué dans de l'éthanol. *Fasasi et al.* utilisent un laser Nd : YAG avec une puissance maximale de 350 W tandis que *Majumdar et al.* utilisent un laser CO_2 avec une puissance maximale de 6000 W. Ils font ensuite varier les paramètres afin d'obtenir un revêtement optimum. Les échantillons traités et le titane pur sont oxydés sous O_2 à 900°C et 1000°C pendant 50h dans le premier cas et sous air à 300h à 670°C, 770°C et 870°C dans le second cas. Ils notent une meilleure résistance à l'oxydation après traitement. Pour le titane pur, *Majumdar et al.* observent la formation de Ti_5Si_3 sans fissures en surface après traitement. Le rutile apparaît en surface après oxydation ainsi qu'une couche de silice barrière à l'oxygène sous celui-ci. Néanmoins, ils relèvent que pour l'oxydation à 870°C la différence de coefficient d'expansion thermique engendre la formation de fissures et l'augmentation de la cinétique d'oxydation. Pour TA6V, *Fasasi et al.* observent les phases Ti_5Si_3 et $\alpha-Ti$ sans fissures en surface après traitement. Selon eux, la formation d'alumine en surface et la présence de silice en interne dans la couche permettent d'améliorer la résistance à l'oxydation même si la teneur en rutile est non négligeable dans la couche.

3) Techniques par traitement mécanique

Les techniques de protection par traitement mécanique du titane et de ses alliages reposent surtout sur un écrouissage de la surface de ceux-ci par grenailage, sablage, galetage ou choc laser. Les études dans la littérature se portent surtout sur l'amélioration des propriétés mécaniques à froid (fatigue) et la corrosion aqueuse [117-121]. Peu d'études portent sur l'amélioration des propriétés mécaniques à plus haute température. Des études existent sur l'impact du grenailage sur l'oxydation haute température d'alliages chromino-formeurs (favorisation de la diffusion du chrome vers la

surface après grenaillage) [122-123]. De rares études couplent traitement mécaniques et résistance à l'oxydation haute température des alliages de titane.

a) Traitement mécanique par choc laser

Le traitement par choc laser (Laser-shock peening (LSP)) consiste à effectuer des impulsions laser de courtes durées sur l'échantillon à traiter. La source laser doit apporter l'énergie sur une durée brève afin d'engendrer un effet de déformation plastique dans la matrice métallique sans réactions chimiques de surface (milieu refroidi grâce à une cuve d'eau). Cette technique sera décrite dans la suite de ce manuscrit.

Hua et al. [124] effectuent un traitement de grenaillage par chocs laser sur l'alliage $\alpha+\beta$ TC-11 (Ti-6,5Al-3,5Mo-1,5Zr-0,25Si (% massique)) afin d'améliorer sa tenue en oxydation dans un milieu air plus NaCl fondu. Ils utilisent un laser Nd : YAG émettant dans le vert (532 nm) ou l'infrarouge (1064 nm) avec une densité de puissance de 5 GW/cm², une durée d'impulsion de 10 ns et une taille de faisceau de 4 mm x 4 mm. Après traitement, ils obtiennent une contrainte de compression en surface de -295 MPa. Ils testent alors le comportement de l'alliage sous air et au contact de NaCl fondu à 650°C, 800°C et 900°C pendant 50h. Le Tableau 8 présente les vitesses d'oxydation (mg.cm⁻².h⁻¹) dans ce milieu aux trois températures d'oxydation.

Echantillons	Vitesse de corrosion à 650°C (mg/cm ² /h)	Vitesse de corrosion à 800°C (mg/cm ² /h)	Vitesse de corrosion à 900°C (mg/cm ² /h)
Traité par choc-laser	4,56	26,12	66,62
Non traité	21,22	84,66	150,21

Tableau 8 : Comparaison des vitesses d'oxydation (mg/cm²/h) d'un alliage TC-11 traité par grenaillage laser puis oxydé sous air plus NaCl fondu à 650°C, 800°C et 900°C.

On constate une diminution des cinétiques d'oxydation pour l'alliage traité par choc laser. Il améliorerait selon eux la tenue du film d'oxyde et il favoriserait la création d'alumine protectrice quand la température d'exposition augmente. Il y aurait aussi un raffinement des grains en surface de l'alliage ainsi qu'une meilleure adhérence oxyde/métal pour l'alliage non traité.

b) Autres traitements mécaniques

Dans son étude de la corrélation entre propriétés mécaniques, diffusion des espèces et réaction chimique, Gutmann [125], considère que la génération de contraintes de compression ainsi que la déformation plastique sur un matériau conduit à une accélération des réactions ainsi qu'à une augmentation de l'entropie de surface. La génération de défauts (dislocations, macles, ...) conduit à une augmentation des chemins de diffusion des espèces.

Plusieurs auteurs réalisent des traitements mécaniques divers sur des alliages de titane (TA6V, TC-11) comme du galetage [126-127] ou du grenaillage [128-129] afin d'améliorer la tenue en fatigue cyclique à haute température (entre 350°C et 550°C). Ils observent la génération de contraintes de compression (environ -600 MPa) ainsi qu'un écrouissage en surface de la pièce traitée. Tous ces auteurs observent une bonne résistance en fatigue due selon eux à la formation d'une structure nanocristalline avec une forte densité de dislocation permettant un ralentissement de la relaxation des contraintes. La forte valeur de contrainte de compression générée (sur une profondeur comprise entre 250 et 350 μ m en fonction des conditions de traitement) par traitement mécanique permet

d'obtenir un meilleur comportement en fatigue des alliages aussi bien à basse qu'à haute température.

Thomas et al. [130-131] montrent qu'un traitement de grenailage sur l'alliage Ti-834 (Ti-5,5Al-4Sn-3,5Zr-0,8Nb-0,5Mo-0,3Si (% massique)) est néfaste au comportement en fatigue cyclique à 650°C. Ils suivent la teneur en oxygène en surface de la pièce par spectroscopie de masse ionique (SIMS). Ils constatent une très forte augmentation de cette teneur par rapport à une pièce non traitée après une oxydation de 1800 heures à 700°C (Figure 36).

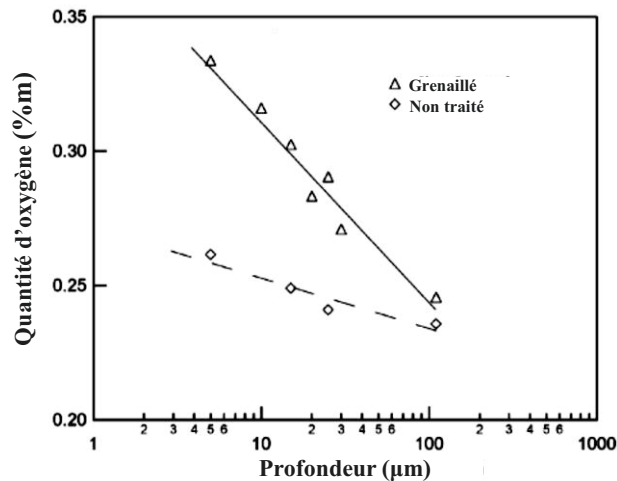


Figure 36 : Détermination par SIMS de la teneur en oxygène (%m) en fonction de la profondeur (µm) pour un alliage Ti 834 grenailé et non grenailé après oxydation sous air à 700°C durant 1800 heures.

Ils expliquent cela par une diffusion plus facile de l'oxygène dans l'alliage grenailé en raison de la formation de macles au cours du traitement de grenailage. Ceci conduira à la formation d'une zone α -case fragile plus importante et à une perte de propriétés en fatigue après traitement.

Après un traitement de grenailage par SMAT (grenailage ultrasonique) sur du titane pur type grade 2, *Wen et al.* [132-133] constatent après oxydation de la pièce traitée à 700°C durant 1 heure, une forte augmentation de la profondeur de diffusion des éléments N, O, C par rapport à l'échantillon non traité. Cela est expliqué de la même façon que précédemment : augmentation des chemins de diffusion (macles) mais aussi un raffinement de grain plus marqué avec ce type de traitement de grenailage.

Un seul groupe d'auteurs s'est intéressé à un possible effet de la précontrainte sur la résistance contre l'oxydation haute température du zirconium et du titane pur. *Optasanu et al.* réalisent un grenailage sur du zirconium [6-7] et du titane pur [134]. Ce traitement a été réalisé avec des billes de carbure de tungstène, WC, de 20 grammes pendant 10 et 30 minutes de chaque côté de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite oxydés sous air et sous oxygène pendant 20h à 650°C pour le titane pur et pendant 3 jours à 650°C pour le zirconium pur. La Figure 37 présente les courbes thermogravimétriques pour le titane pur, grenailé 5, 10 et 20 minutes puis oxydés durant des courts temps (20h à 650°C) (A) ainsi que pour le zirconium pur et grenailé 30 minutes puis oxydés 3 jours à 650°C (B) [134].

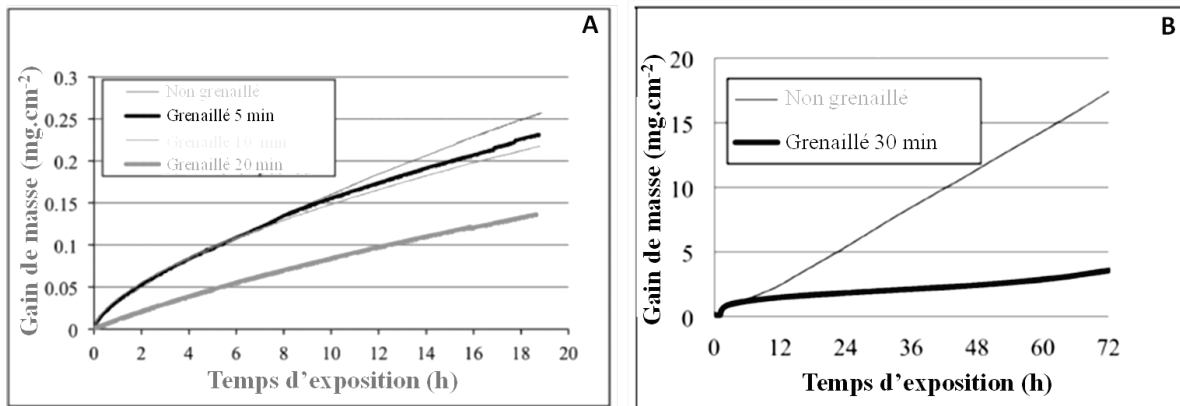


Figure 37 : Courbes thermogravimétriques du titane pur et grenaille 5, 10 et 20 minutes puis oxydé 20 heures à 650°C sous air (A) ainsi que le zirconium pur et grenaille 30 minutes puis oxydés 3 jours à 650°C sous air (B).

Ils constatent que plus la durée de grenailage est importante, et plus le taux de contrainte de compression est important (-400 MPa après 10 minutes de grenailage contre -600 MPa après 30 minutes suivant σ_{xx}). Ils corrélient cette constatation à la réduction de la diffusion d'oxygène dans le matériau et donc la diminution de la prise de masse durant l'oxydation. Pour eux, le fort taux de contraintes de compression agirait comme une barrière à la diffusion de l'oxygène. Ils constatent aussi qu'un recuit de détentionnement effectué après grenailage diminue la résistance à l'oxydation et que l'état de surface après grenailage a peu d'influence sur l'oxydation. Ces travaux montrent aussi des résultats sensiblement semblables entre deux métaux de la même famille : Ti et Zr. Par contre, il n'y a aucune prise en compte de la pollution pouvant être produite par le traitement. De plus, les temps d'oxydation restent assez courts. L'influence du maillage et du raffinement de grain comme observé par les auteurs précédemment cités n'est pas retrouvé dans ces travaux.

IV. Conclusion bibliographique

Bien qu'il reste encore coûteux et difficile à extraire, le titane présente un grand intérêt du point de vue de ses propriétés (thermiques, chimiques) mais surtout de sa légèreté en comparaison à l'acier ou aux superalliages base nickel. Il sera alors un métal de choix pour des applications aéronautiques. C'est par contre un métal présentant de moins bonnes propriétés à haute température à cause de sa cristallographie liée à un polymorphisme de structure aux alentours de 882°C. Deux structures dites alpha ou bêta pourront alors se stabiliser et cela en fonction de la température, du temps de refroidissement ou de la composition de l'alliage. C'est aussi un métal capable, sous sa forme stable alpha, d'insérer en grande quantité plusieurs éléments (azote, oxygène par exemple): susceptibles de faciliter la formation de solutions solides fragiles. La forme bêta est moins propice à l'insertion de ces éléments.

Le titane alpha (HC) se déforme plastiquement plus difficilement que le titane bêta (CC) car ce dernier présente plus de systèmes de glissement. Il aura par contre, de ce fait plus de mal à macler. Les éléments d'insertions améliorent le comportement mécanique sauf en termes de ductilité. Les éléments d'alliage bêtagènes auront un impact plus ou moins positif en fonction du type d'éléments et de leur teneur dans l'alliage. Ils pourront par substitution augmenter les propriétés mécaniques mais aussi, lors de traitements thermiques, favoriser la naissance de phases « exotiques » telles que la martensite. Comme dans le cas des aciers (austénite), le titane sous forme bêta métastable est également susceptible de se transformer structuralement après déformation mécanique.

A travers cette recherche bibliographique, il a été constaté que le titane et ses alliages présentent un pouvoir passivant à basse température et une bonne tenue à l'oxydation jusqu'à environ 500/550°C. A partir de cette température, la cinétique d'oxydation passe d'un régime cubique à parabolique puis à un régime linéaire (break-away) vers 750/800°C lié à l'augmentation de l'épaisseur de la couche de rutile de surface par diffusion anionique de l'oxygène, qui après une certaine épaisseur, se stratifie. L'oxydation du titane est aussi marquée par la diffusion d'oxygène à l'intérieur même de la matrice métallique générant une zone d'insertion solide d'oxygène : la zone α -case, dont la profondeur dépendra des conditions de durée et de température durant l'oxydation. Ces paramètres contrôlent aussi l'adhérence et la rugosité de la couche d'oxyde. Sous air, la présence d'azote va permettre la formation d'une solution solide d'azote pouvant conduire par la suite à la formation de nitrure faisant alors office de barrière à l'oxygène et amenant moins de prise de masse ainsi qu'une meilleure adhérence de la couche d'oxyde par rapport à une oxydation sous oxygène pur.

La recherche de solutions pour limiter l'oxydation du titane s'est portée sur l'addition d'éléments susceptibles de modifier la vitesse de croissance de la couche de rutile et donc la stratification de cette dernière. Beaucoup d'éléments sont favorables comme l'aluminium, le chrome avec un taux important, le silicium, le niobium, soit par la mise en place de couches d'oxydes barrières, ou soit par diminution du nombre de lacunes anioniques dans le rutile. D'autres éléments ne présentent un intérêt que dans un domaine de température précis (zirconium et hafnium) ou sont néfastes (vanadium). Globalement, l'alliage β -21S présente une meilleure résistance à l'oxydation haute température par rapport au titane pur, ce qui n'est pas le cas du TA6V.

Mais les propriétés mécaniques sont dégradées (adhérence, rugosité) avec l'augmentation de la durée et de la température d'oxydation. La dureté sous la couche augmente avec le taux d'oxygène diffusé dans le métal et formant la zone α -case, elle-même influencée par les paramètres d'oxydation.

Il a été vu que la protection du titane envers l'oxydation haute température pouvait passer par une modification de la composition de l'alliage au risque d'impacter aussi les propriétés mécaniques de ce dernier. Une autre voie permettant d'augmenter la résistance à l'oxydation du titane et de ses alliages consiste à élaborer un revêtement ou un traitement surfacique des pièces à protéger. Des techniques apportant une barrière telles que la PVD, la pack-cémentation semblent bénéfiques pour des temps courts. Pour des temps plus longs, l'écaillage et/ou la génération de fissures causée par une différence de coefficient de dilatation thermique apparaît. En sus, l'interdiffusion d'espèces entre le revêtement et le substrat peut être aussi catastrophique en termes de résistance à l'oxydation. D'autres techniques plus exotiques consistent à modifier la surface par implantation d'espèces ou refusion, mais là encore les résultats ne sont guère concluants. Jusqu'à présent, les techniques plus axées sur la déformation mécanique de surface ont été surtout utilisées pour l'amélioration des propriétés mécaniques du solide à température ambiante, mais n'ont pas été envisagées pour une protection contre l'oxydation haute température. Les quelques études qui ont abordées le traitement de surface du titane par choc laser et celui du zirconium par grenailage sont prometteuses. Mais elles ont été réalisées en considérant des temps d'oxydation courts. Il serait donc intéressant d'exploiter ces deux techniques pour traiter le titane pur et/ou des alliages de ce dernier afin d'examiner leur comportement sur des temps relativement longs.

La partie suivante s'intéressera aux matériaux d'étude ainsi qu'aux techniques expérimentales utilisées durant ce travail pour la réalisation des traitements mécaniques surfaciques, la mise en œuvre ainsi que la caractérisation des différents échantillons.

Partie II

Matériaux et techniques expérimentales

Il est important d'introduire cette partie par une comparaison succincte des propriétés des matériaux utilisés dans cette étude. Le Tableau 9 présente les propriétés mécaniques de base de trois alliages de titane : l'alliage de titane « pur » (alliage α), un alliage aéronautique de comparaison TA6V (alliage $\alpha+\beta$) et l'alliage aéronautique TIMETAL-21S (alliage bêta métastable) [135-136].

Propriétés	Titane	TA6V	TIMETAL 21-S
Module d'élasticité à 20°C (GPa)	110	95-130	80-105
Limite d'élasticité à 20°C (MPa)	200	900	1300
Limite d'élasticité à 500°C (MPa)	/	600	1100
Contrainte de rupture à 20°C (MPa)	450	950-1000	900-1100
Allongement à la rupture à 20°C (%)	28	14	15
Coefficient de Poisson	0,33	0,35	/

Tableau 9 : Propriétés mécaniques de base entre un alliage de titane pur (α), un alliage de titane TA6V ($\alpha+\beta$) et un alliage de titane TIMETAL-21S (β -métastable).

On remarque une augmentation notable de la résistance mécanique de l'alliage avec la création de la phase β . Cette résistance s'accroît encore pour l'alliage β métastable, à froid comme à chaud, ce qui fait de lui un excellent candidat aux applications aéronautiques en température. La tenue mécanique est nettement améliorée grâce aux éléments tels que le molybdène et le niobium, en substitution dans la maille cubique centrée, contribuant à la stabilité de la phase β .

I. Présentation des matériaux de base

A) Titane « pur » GOODFELLOW (alliage- α)

Le matériau provient de chez GOODFELLOW et permet une comparaison avec un titane commercialement quasi pur. Il est choisi un titane en feuille avec des dimensions de 100 x 100 x 1 mm. Le fournisseur annonce une pureté de 99,6% et un état recuit pour ce matériau. Le laminage en feuille est effectué à froid. Le Tableau 10 présente la composition du matériau brut analysé par TIMET Savoie. La présence de N, O, H, C et S est obtenue par combustion et les autres éléments sont quantifiés par ICP (Spectroscopie par torche à plasma).

Eléments	Ti	Fe	O	Co	Ni	Cr	C	Mn
%m	99,7	0,06	0,05	0,03	0,02	0,02	0,01	0,01

Si	Sn	Al	Mn	Zr	Cu
0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,002

Tableau 10 : Composition du titane (%m) quasi pur GOODFELLOW.

L'analyse menée confirme bien la quasi pureté du titane d'étude (99,7% pour 99,6% comme annoncé par le fabricant). Les éléments majoritaires sont le fer et l'oxygène, ce qui est classiquement retrouvé pour des nuances de titane comprises entre grade 0 et grade 2. La Figure 38 présente le diffractogramme X en mode θ - 2θ du matériau brut.

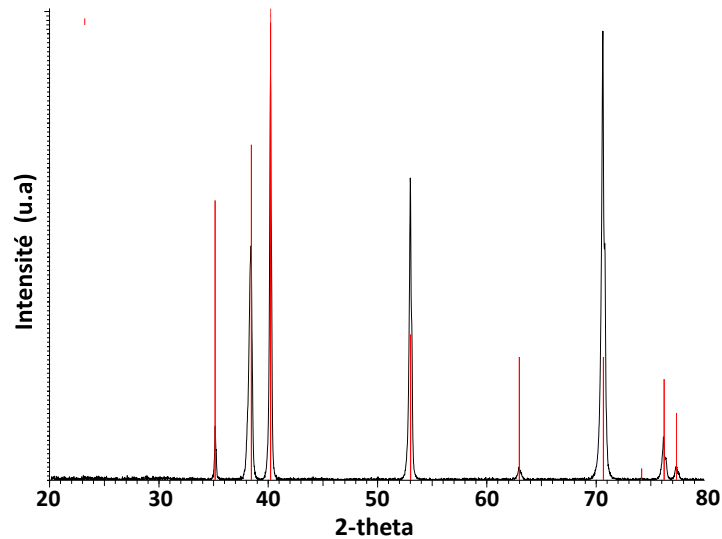


Figure 38 : Diffractogramme X en mode θ - 2θ du matériau Ti-GOODFELLOW de base.

Il ne laisse apparaître que le titane- α pur. Aucune autre phase n'est détectée, ce qui semble assez logique au vu de la faible teneur de chaque élément dans l'alliage de base. Aucun déplacement de pic n'est constaté ce qui prouve qu'aucun élément ne forme de solution solide avec le titane (pas de modifications des paramètres de la maille hexagonale compacte élémentaire). La forte intensité des pics observés démontre que le recuit n'a pas totalement annihilé la texture de laminage liée à la mise en forme du feuillard. A partir de ce diffractogramme et avec le logiciel TOPAS, la taille des cristallites est estimée à environ 100 nanomètres (incertitude comprise entre 15 et 20 nm).

La Figure 39 présente une observation MEB en coupe de l'alliage avec un grossissement x500 après polissage miroir à partir d'une méthode décrite dans la suite de cette partie.

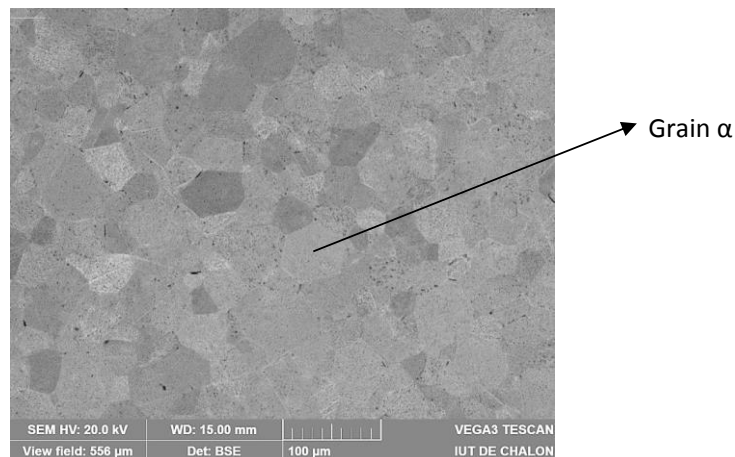


Figure 39 : Observation MEB du titane GOODFELLOW avec un grossissement x500.

Les grains observés correspondent à la phase α émanant de la phase β transformée après refroidissement. Après mesure par microscope électronique à balayage, la taille de grain est de l'ordre de 35/45 micromètres. L'analyse EDS réalisée sur le matériau ne révèle la présence que de titane et de faible quantité de carbone. Cette dernière peut néanmoins être négligée compte tenu de la précision de l'analyse. Aucune trace d'oxygène et/ou d'azote n'est retrouvée avec cette technique.

B) Alliage TIMETAL-21S (alliage β -métastable)

Ce matériau est livré sous forme de feuilles avec des dimensions d'environ 100 x 100 mm et une épaisseur de 1,82 mm. Selon TIMET, ce matériau est laminé à chaud puis recuit à 830°C durant 30 minutes puis recristallisé à 650°C [135]. Selon eux, c'est un alliage β -métastable c'est-à-dire qu'il pourra assez facilement se retransformer sous forme α grâce par exemple à une déformation ou un recuit. La composition de celui-ci, donnée par TIMET Savoie, est reportée dans le Tableau 11.

Éléments	Ti	Mo	Nb	Fe	Si
%m	78,5	15,1	2,7	0,26	0,2

Al	C	O	N
3,10	0,013	0,13	0,02

Tableau 11 : Composition de l'alliage TIMETAL 21-S (%m).

On retrouve la présence d'un mélange d'éléments alphas (Al) et bêtas (Mo et Nb). La présence de niobium devrait, selon la littérature, être bénéfique vis à vis de l'oxydation haute température [65], [80]. La présence de Si (dénomination S) à hauteur de 0,2 pourcent massique permettrait une meilleure tenue à l'oxydation par le comblement des lacunes anioniques à l'intérieur de la couche d'oxyde [77]. L'élément aluminium aura aussi certainement un rôle non négligeable du point de vue de l'oxydation haute température [75]. La Figure 40 présente le diffractogramme X en mode θ - 2θ du matériau brut.

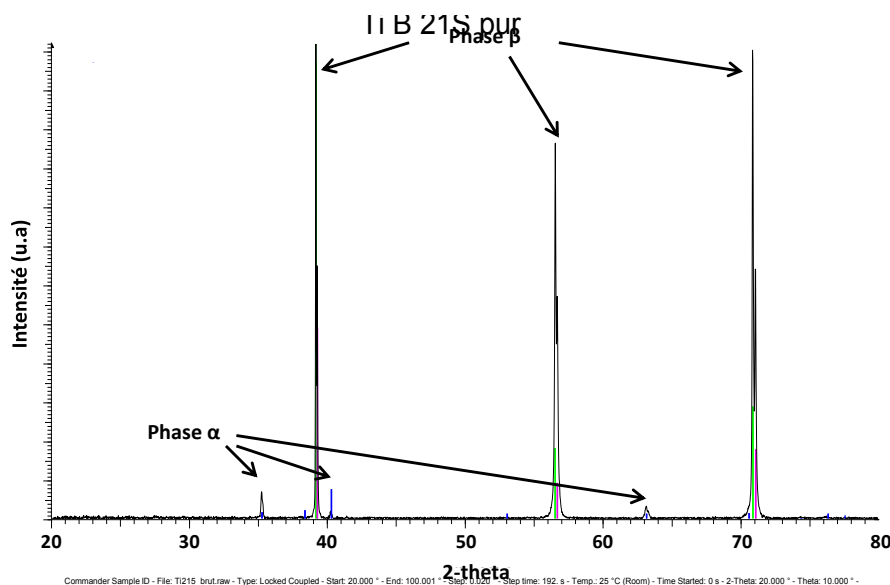


Figure 40 : Diffractogramme X en mode θ - 2θ de l'alliage TIMETAL-21S de base.

On remarque la présence de deux phases :

- Une phase titane alpha (pics bleus) décalée vers les grands angles ce qui montre une distorsion de la maille à cause de l'insertion d'un élément. On peut supposer qu'ici c'est l'aluminium alphas qui s'insère dans le titane et conduit au final à la structure α . L'intensité des pics de diffraction montre que la fraction volumique de cette phase est très faible (quelques pourcents),

- Une phase titane bêta (pics verts), également décalée vers des angles plus grands, montrant une distorsion due à la présence des éléments principalement molybdène et niobium bêtagènes. Ceci permet alors la conservation de la phase β après refroidissement. Les pics roses montrant les raies $K_{\alpha 2}$ ainsi que la finesse des pics révèlent une très bonne cristallisation de la phase β .

Comme dans le cas précédent, la forte intensité des pics montre une texturation du matériau et donc une preuve du laminage effectué au cours de la mise en forme du matériau. A partir de ce diffractogramme et avec le logiciel TOPAS, la taille des cristallites est estimée à environ 210 nanomètres (incertitude comprise entre 15 et 20 nm).

La Figure 41 présente une observation MEB en coupe de l'alliage avec un grossissement x500 après polissage miroir à partir d'une méthode décrite dans la suite de cette partie.

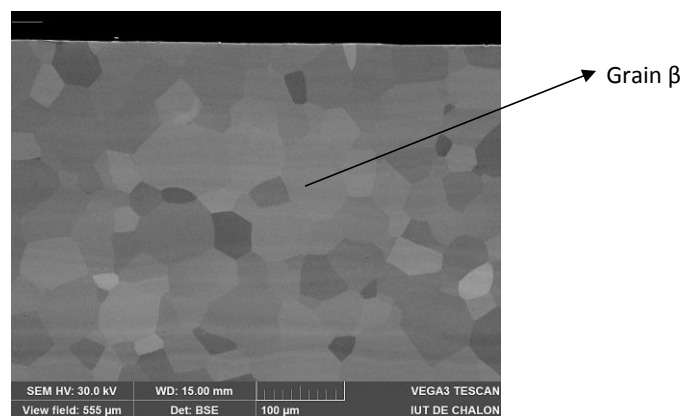


Figure 41 : Observation MEB de l'alliage TIMETAL-21S avec un grossissement x500.

Les grains observés correspondent à la phase β conservée après refroidissement. A cette échelle, la phase α n'est pas retrouvée. Dans leur étude, *Chauduri et al.* [137] retrouvent eux aussi sur une feuille de l'alliage $\beta 21-S$, une structure avec des grains bêta équiaxes mais sans présence apparente de phase alpha. Ils expliquent cela par de la recristallisation dynamique résultant du laminage à chaud, soit par le recuit effectué après traitement. Il faut toutefois noter que les grossissements utilisés ici et dans leur étude (x100) ne sont pas idéalement choisis pour détecter des phases présentes en aussi faibles proportions. Après mesure par microscope électronique à balayage, la taille de grain est de l'ordre de 65/70 micromètres en surface. L'analyse EDS réalisée sur le matériau révèle la présence du titane mais aussi de molybdène, de niobium et d'aluminium. On retrouve les éléments stabilisant la phase bêta après refroidissement mais aussi l'aluminium supposé stabiliser la phase α . Néanmoins comme précédemment seul le carbone est détecté de façon succincte mais pas l'oxygène ou l'azote. Le silicium présent dans d'infimes proportions (0,2 %m) est détecté. Toutefois, compte tenu du polissage de super-finition (à base de silice colloïdale), cette analyse manque de fiabilité. Si le silicium était effectivement présent avant polissage, le diagramme de phase Ti-Si et le taux de Si annoncé en composition ($\approx 0,35$ %at) suggèreraient que ce dernier serait soit localisé en solution solide dans la phase bêta ou soit sous la forme de siliciure Ti_3Si . De plus, des lignes retrouvées de façon récurrente sur les images MEB sont observables mais n'ont encore pas d'origine connue. Il est probable qu'elles correspondent à un chargement au vu des forts courants utilisés au cours des observations.

II. Techniques de traitement de surface

A) Grenailage de précontrainte

1) Principe

Le grenailage de précontrainte (shot-peening en anglais) est une technique consistant à projeter à grande vitesse (entre 10 et 100 m/s) des billes de plusieurs types (métal, céramique, verre, ...) sur la surface de la pièce à traiter [138]. Généralement ce type de traitement est utilisé afin d'écrouir les surfaces traitées dans le but d'améliorer la tenue mécanique [139-141] ou la résistance à la corrosion aqueuse [142-143] des pièces traitées. Les profondeurs impactées varient entre 0,1 et 0,6 mm en fonction des matériaux traités et des conditions de traitement. La taille des billes varie généralement entre 0,3 et 2,4 mm [144].

Il existe plusieurs techniques (Figure 42) pour la projection de ces billes qui sont classées en trois catégories [5], [138], [144] :

- Projection par air comprimé avec une distribution de billes assurée par une buse sur le canon de projection et un contrôle de la vitesse de projection en fonction de la pression de l'air comprimé (A),
- Machine à turbine projetant les billes à très grande vitesse (généralement 3000 tr/min) grâce à la force centrifuge (B),
- Machine à ultrason qui, grâce à un système vibrant à haute fréquence (sonotrode), met en mouvement les billes dans l'enceinte de traitement (C). Ces billes viennent ensuite frapper la surface de la pièce.

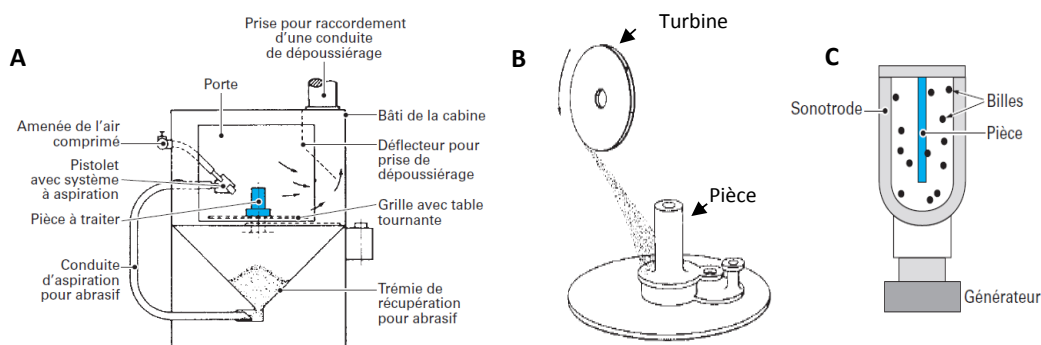


Figure 42 : Différentes machines de grenailage : Grenailage par air comprimé (A), grenailage par turbine (B) et par ultrasons (C) [138].

Le grenailage va être influencé par plusieurs paramètres qu'il faudra modifier en fonction du traitement désiré [5], [138], [144] :

- La nature, la forme, la dureté, la taille des billes (grenailles),
- La vitesse de projection, l'angle de projection et la quantité de billes,

- Le temps d'exposition au bombardement par les billes,
- La température de la pièce pendant le traitement,
- Le taux de recouvrement : résultant de la répartition et de la quantité des impacts de billes sur la surface grenillée. Il est défini par :

$$R(\%) = \frac{\text{Surface des empreintes} \times 100}{\text{Surface à greniller}} \quad (\text{Equation 17})$$

Plus ce taux sera proche de 100 et plus le grenailage sera couvrant sur le matériau à traiter.

Une éprouvette de référence normalisée nommée flèche d'Almen permet de caractériser l'intensité du grenailage avec des paramètres de traitement figés. Le suivi de celle-ci permettra alors le tracé de la courbe dite de saturation, caractéristique du comportement du matériau au cours du traitement. La saturation est atteinte lorsque la flèche d'Almen augmente d'une valeur inférieure à 10% entre un temps t et le temps $2t$ suivant.

2) Effets mécaniques

Le grenailage imposé à la surface de nos pièces va engendrer une déformation plastique sur une épaisseur dépendant des conditions de traitement. Celui-ci va impacter les couches internes de façon à générer, dans un premier temps, une zone de traction (allongement de la couche) en extrême surface (A). Dans un deuxième temps, cette zone d'extrême surface passera en compression par accommodation des couches inférieures (B) [5]. Ces deux temps étant dépendants des paramètres de traitement. La Figure 43 présente le processus de mise en contrainte de nos pièces.

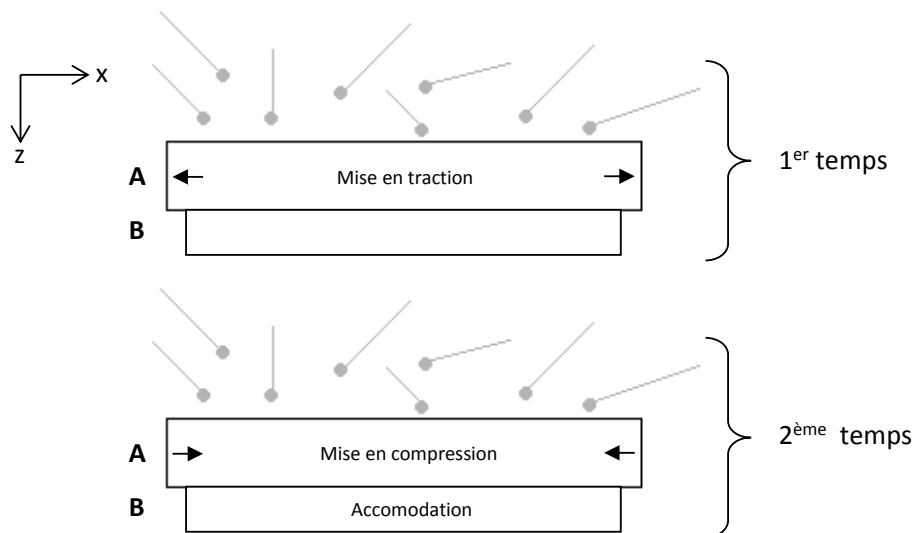


Figure 43 : Schéma présentant la mise en contraintes d'une pièce durant un traitement de grenailage.

Deux mécanismes de déformation sont mis en jeu [5], [144] :

- **Effet de martelage :** Celui-ci provoque une déformation plastique sur une profondeur de 10 à 30 μm . Il provient des efforts tangentiels induits par les billes lors du traitement,

- **Effet de pression d’Hertz** : Création d’un maximum de contrainte de cisaillement en profondeur liée à la déformation de surface. Si cette contrainte est supérieure à la limite d’écoulement en cisaillement, il y a déformation plastique locale avec création d’un état de compression résiduelle maximal à cette profondeur.

Le champ de contrainte obtenu est donc un couplage des gradients de déformation liés à ces deux mécanismes. Ceci se traduit par une répartition de la contrainte σ_{xx} sous la forme d’une « courbe en cloche » comprenant deux zones distinctes (Figure 44):

- Une zone d’accommodation caractérisée par un taux de contrainte de compression élevée,
- Une zone d’adaptation caractérisée par un gradient de contraintes qui diminue progressivement avec la profondeur et donc l’impact du traitement.

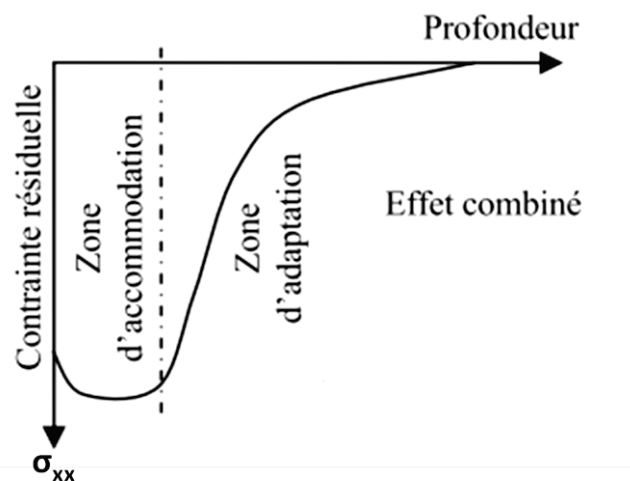


Figure 44 : Délimitation des zones de contraintes créées par le grenailage [5].

3) Effets surfaciques et structuraux

Au-delà des paramètres propres au procédé, la nature des matériaux (dureté, limite d’élasticité, composition, ...) est un élément important à prendre en compte lors du traitement de grenailage.

Dans un premier temps, la forte déformation plastique exercée en surface des pièces engendre une augmentation de la densité de dislocations en extrême surface et donc une augmentation de l’écrouissage, de la dureté, et de la contrainte de compression [138-139].

La microstructure est également fortement impactée par le traitement. En effet, le grenailage peut activer des systèmes de glissement inter-granulaires. Comme il a été décrit dans le chapitre précédent, la possibilité d’un maillage des grains n’est pas à exclure. Ce dernier dépendra des conditions de traitement et du type de matériau traité. Cette microstructure particulière peut conduire à une augmentation de la ténacité et de la résistance mécanistique du matériau.

Beaucoup d’auteurs [138-139], [143] observent après traitement, une nano-structure de la sous-surface avec des tailles de grains passant de 35/40 μm à 50/100 nm. *Bagheri Fard et al.* [139] ainsi que *Zhu et al.* [145] considèrent que les dislocations migrent durant le traitement de l’intérieur des

grains vers des zones proches des joints de grains : ceci génère des zones de non équilibre et un découpage progressif des grains de surface. Ces dislocations s'estompent progressivement vers le cœur de la pièce avec la diminution de la contrainte générée par le traitement.

La nature des billes peut aussi impacter la rugosité de surface. En effet des billes d'une dureté supérieure au matériau traité vont induire un gommage et un nettoyage de la surface de l'échantillon traité. Par contre si cette dureté est inférieure, la rugosité devient proéminente et des fissures peuvent apparaître. En règle générale, le caractère aléatoire du traitement amène une rugosité beaucoup plus importante après traitement. *Peyre et al.* [146], comparent la rugosité entre des alliages d'aluminium pur et ensuite traités par grenailage : il constate une multiplication par un facteur 5 pour les valeurs de R_a et R_z après traitement.

Le dernier point important à prendre en compte lors d'un traitement de grenailage correspond à la possible pollution de surface induite par les chocs répétés des billes au contact de la surface de l'échantillon. Peu d'auteurs en parlent dans leurs études mais cela pourrait aussi avoir un impact sur la mise en œuvre du matériau après traitement.

4) Traitements effectués à l'UT de Troyes

Les traitements de grenailage sont effectués à l'université de technologie de Troyes au sein de l'équipe LASMIS (Laboratoire des systèmes mécaniques et d'ingénierie simultanée). La technique mise en œuvre est le grenailage par ultrason (SMAT) à l'aide de la machine présentée en photo sur la Figure 45.

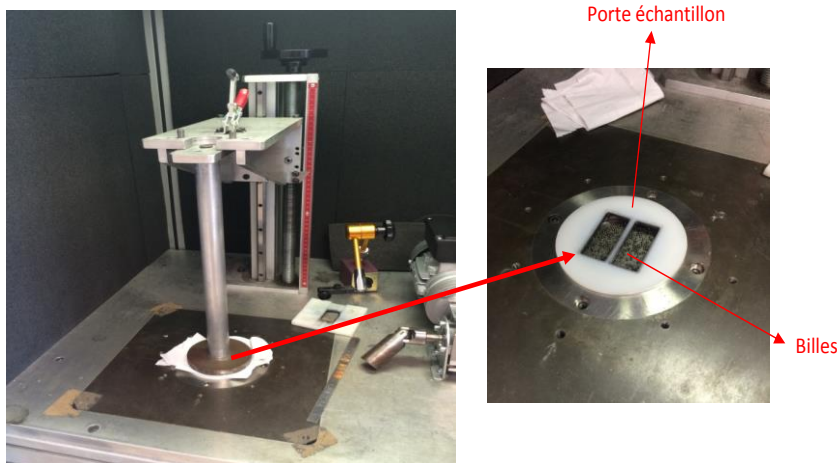


Figure 45 : Machine SMAT utilisée pour nos traitements.

Les vibrations sont produites par un générateur d’ultrasons BRANSON 2000 bdc (sonotrode). Les billes sont placées dans une cavité en dessous de l’échantillon fixé au mors de maintien. Le mors est relié par une vis sans fin permettant le positionnement de l’échantillon face aux billes. Deux échantillons à la fois peuvent être traités grâce à un porte-échantillon circulaire spécifique. La Figure 46 présente une vue schématique du système SMAT de traitement utilisé.

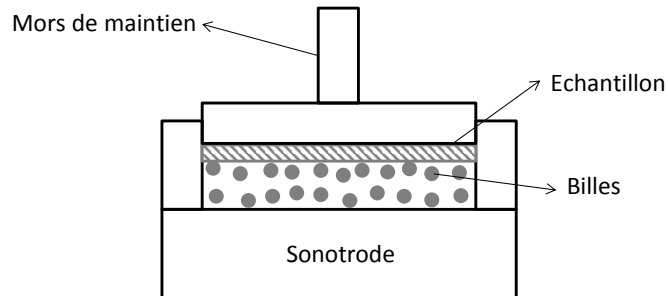


Figure 46 : Vue schématique du système SMAT de traitement utilisé.

Les billes sont placées sur la sonotrode vibrant à 20 kHz avec une amplitude de $\pm 12 \mu\text{m}$ et à une distance de 15 mm de l’échantillon. Nous décidons de traiter les échantillons avec des temps de 10 et 30 minutes avec des passes de 10 afin d’éviter l’obtention d’une flèche d’Almen et donc une déformation trop importante. Il est choisi un temps de 15 minutes pour un éventuel décapage sur chaque face.

Les Tableau 12 et Tableau 13 caractérisent les différentes conditions de traitements appliquées sur nos deux échantillons.

Ti Goodfellow (1 mm)	Distance (mm)	Fréquence de vibration de la sonotrode (kHz)	Amplitude (μm)	Durées de traitement (min)
Billes en WC	15	20	12	10/30
Billes en Alumine	15	20	12	30
Billes en WC + décapage billes de verre	15	20	12	30 + 15

Tableau 12 : Paramètres de traitement de grenailage pour Ti GOODFELLOW (1 mm).

TIMETAL 21-S	Distance (mm)	Fréquence de vibration de la sonotrode (kHz)	Amplitude (μm)	Durées de traitement (min)
Billes en WC	15	20	12	30

Tableau 13 : Paramètres de traitement de grenailage pour TIMETAL 21-S.

Des billes de trois natures différentes ont été utilisées dans nos expérimentations : carbure de tungstène (WC) pour les alliages alpha et bêta et des billes d’alumine (corindon, Al_2O_3) et de verre (majoritairement de la silice, SiO_2) seulement pour l’alliage alpha.

Les billes en WC, déjà utilisées dans les études antérieures [5-6], serviront de référence pour nos expérimentations. Quant aux billes en verre, elles visent à apporter un décapage comme ce qui pourrait être fait dans l’industrie [147] de façon à s’affranchir de la pollution liée à l’usure des billes en WC avec l’échantillon. Les billes Al_2O_3 (corindon) nous permettront de vérifier si le dépôt d’alumine qui découle du traitement peut avoir un caractère protecteur vis à vis de l’oxydation haute température des échantillons traités (oxyde réfractaire jusqu’à environ 1000°C [148]). La taille des billes est fixée à 2 mm de diamètre pour celles en WC et en Al_2O_3 et 3 mm pour les billes en verre. Ces dimensions étaient les seules disponibles chez le fournisseur. L’annexe 1 présente la vérification de la composition des trois types de billes.

D'après les études effectuées par le LASMIS de l'UTT, le traitement mis en œuvre avec les paramètres indiqués auparavant, génère entre 9 et 15 impacts par point sur une durée de 30 minutes. Le temps d'interaction bille/matière est d'environ 10 μ s. D'après des simulations numériques effectuées dans ce laboratoire, la température au cours du traitement peut atteindre 200°C sous l'effet de la friction entre la bille et l'échantillon. L'annexe 2 présente le calcul de la densité d'énergie absorbée par l'échantillon après l'impact normal d'une bille supposée parfaitement sphérique sur la surface de l'échantillon.

B) Traitement de choc laser

1) Principe de fonctionnement d'un laser

C'est une technologie qui repose sur l'amplification d'onde par une émission stimulée de radiations.

L'ancêtre de cette technologie, le MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiations) reposait sur l'amplification de micro-ondes par émission stimulée de radiations. Cette émission stimulée était obtenue par l'augmentation du nombre d'atomes émettant des particules à une fréquence donnée par excitation de ceux-ci dans un milieu caractéristique. Ceci fut découvert par Basov et Prokhorov en 1953 [149-150].

Le système LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) repose quant à lui sur l'amplification de la lumière par émission stimulée de radiations. Comme dans le système MASER, on excite des atomes par une source lumineuse de forte intensité, que l'on appelle pompage optique. Ce principe fut découvert par Townes et Schawlow en 1958 [149-150].

Ce système repose sur l'excitation et la désexcitation des électrons des atomes présents dans une cavité (Figure 47) dépendant de la nature du laser. A l'état fondamental d'un atome actif (Néodyme par exemple dans le cas du laser Nd : YAG), un électron du nuage électronique d'un niveau inférieur (en général celui le plus bas pour des considérations de probabilité de transitions) va capter un photon amené par cette source extérieure d'énergie (anciennement une lampe flash maintenant une diode laser) et il va effectuer une transition dite électronique d'un niveau d'énergie faible (E_1) vers un niveau d'énergie plus élevé (E_2). Cette excitation pourra être caractérisée par :

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{Equation 18})$$

Avec E_2 et E_1 l'énergie des niveaux de l'atome excité et $h\nu$ correspond à l'énergie individuelle des photons provenant du rayonnement électromagnétique.

Alors, deux processus sont possibles [150] :

- Emission spontanée : L'électron se désexcite et retourne dans son état d'énergie plus faible en émettant un photon. Le rayonnement incident sera ici incohérent car il n'y a pas de relation entre les instants d'émission d'un atome à un autre. Ce processus peut prendre un temps non négligeable, c'est le principe de la phosphorescence,

- Emission stimulée : L'électron se désexcite et retourne dans son état d'énergie plus faible par l'intermédiaire d'un photon de la source d'énergie extérieure. Cela engendra alors l'émission de deux nouveaux photons : le photon incident et le photon « stimulé » avec pour ces deux particules exactement les mêmes propriétés optiques. Le rayonnement sera alors cohérent.

L'apport d'énergie extérieure va aussi permettre de placer le système en inversion de population : c'est-à-dire à une situation de non équilibre caractérisée par une population d'électrons excités plus forte dans l'état énergétique E_2 par rapport à l'état énergétique E_1 .

La Figure 47 présente le schéma simplifié du système laser [151].

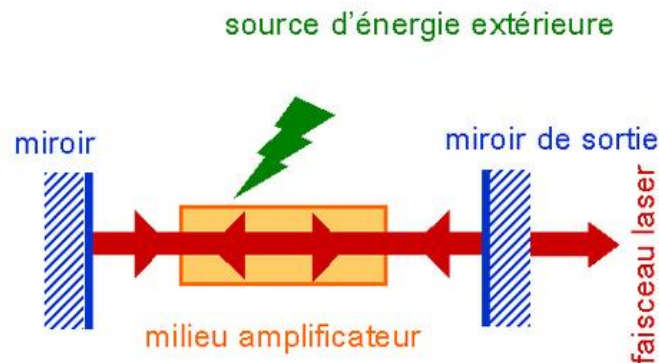


Figure 47 : Schéma simplifié d'un laser type [151].

Ce schéma (Figure 47) [151] présente les différentes parties d'un laser classique, on trouve [149-150] :

- Le milieu amplificateur qui est constitué des atomes qui seront par la suite excités puis désexcités afin d'engendrer les photons,
- Une source d'énergie permettant l'excitation des atomes et la mise en inversion de population. Celle-ci peut être de trois types: optique (lampe flash), électrique ou chimique. Ce système est généralement appelé « pompage »,
- Deux miroirs permettant de réfléchir les photons et de les renvoyer dans le milieu amplificateur. Le miroir de droite est constitué d'un trou obturant permettant de faire passer le faisceau laser à l'extérieur du système. Ces miroirs permettent une désexcitation en continue, pour un mode d'irradiation continue ou bien ils sont commandés par un système qui modifie leur indice et là on obtient une source laser impulsionnel ou pulsé si la durée d'ouverture du miroir est faible, inférieure à la microseconde (ce sera le cas pour la source laser utilisée en choc laser).

Le milieu amplificateur peut être composé de différents éléments. Ces éléments sont choisis tels que l'énergie de pompage permette d'obtenir une inversion de population correcte et que celle-ci soit nécessaire pour observer la transition énergétique de base. Ils sont généralement de deux grands types :

- Milieu amplificateur caractéristique d'un laser solide [152] : Il est utilisé dans ce cas des matériaux excités soit à trois niveaux d'énergies (transition laser entre un état excité E_1 et

l'état fondamental) comme le rubis, soit à quatre niveaux d'énergies (transition laser entre l'état excité E_2 et l'état excité E_1) comme le laser Nd : YAG qui est utilisé dans notre étude,

- Milieu amplificateur caractéristique d'un laser gazeux [153]: Le pompage est généralement obtenu par décharge électrique haute tension dans un gaz basse pression. Les longueurs d'ondes obtenues avec les lasers à gaz peuvent s'étendre de l'ultraviolet (lasers à excimères) jusqu'à l'infrarouge moyen (laser à CO_2).

Les lasers ne furent pas vraiment développés après leur découverte en raison d'une mauvaise maîtrise de ces derniers ainsi qu'une reproductibilité et un temps de traitement mal contrôlés. La taille des installations laser fut également longtemps un frein. Actuellement, les avancées technologiques ont permis d'améliorer la qualité et de réduire la taille de ces derniers, ce qui leur a permis de conquérir beaucoup de domaines, principalement dans l'industrie (soudage, décapage, découpage,...) [150].

2) Principe du choc laser

Un laser de « choc » est une source laser de traitement de surface. Donc elle utilise un faisceau laser en mode pulsé (non continu) et déclenché pour avoir une durée d'impulsion faible, de l'ordre de la nanoseconde (Q-switch). Ce traitement par choc laser (Laser Shock Peening (LSP) en anglais) repose sur la génération d'ondes de chocs sur la surface du matériau à contraindre. Le but étant ici de comprimer l'extrême surface de la pièce et d'amener à un dépassement surfacique local de la limite d'élasticité du matériau et non d'échauffer le matériau comme c'est le cas avec un traitement de surface par marquage ou par ablation.

Ce traitement est surtout utilisé dans le même esprit que le grenailage : il permet d'augmenter les propriétés mécaniques de surface du matériau [119], [154]. Ainsi, il présente un intérêt pour l'anticorrosion aqueuse et l'anti-piqûration [155]. Cela s'effectue par la génération d'impulsions courtes à la surface du matériau. L'interaction faisceau/matière va conduire à la formation d'un plasma local de très courte durée (quelques microsecondes) qui va générer des ondes de chocs à l'intérieur du matériau. Généralement, ce traitement est effectué avec un laser dit solide à quatre niveaux d'énergie, à savoir le Nd :YAG [119], [155]. Plusieurs paramètres vont alors entrer en jeu pour un traitement optimal [156] :

- **Energie du laser** : C'est l'énergie délivrée directement par le laser, elle s'exprime en joule. Cette énergie dépend du type de laser mais aussi du nombre de lasers utilisé. Avec certains lasers, il est possible d'obtenir une énergie de faisceau pour un impact pouvant atteindre jusque 15 joules,
- **Irradiance (flux optique)** : C'est la quantification de la puissance du rayonnement électromagnétique (ici la lumière) frappant une unité de surface. Elle s'exprime en W/cm^2 voire en GW/cm^2 au vu des niveaux atteints. Elle tient compte de la durée d'irradiation, appelée « durée d'impulsion, τ_i , exprimée en s,

- **Faisceau** : Le faisceau laser est caractérisé par son diamètre exprimé en centimètres, sa surface exprimée en cm^2 , sa distribution surfacique d'énergie (mode laser) et sa longueur d'onde (λ exprimée en m),
- **Vitesse d'avance** : La vitesse d'avance correspond à la vitesse du déplacement relatif de l'échantillon par rapport au faisceau laser au cours du traitement. Celle-ci est exprimée en m/s (ici mm/s),
- **Taux de recouvrement** : Il correspond au recouvrement entre deux impacts, c'est-à-dire à la valeur moyenne des aires communes d'un impact à l'autre, exprimée en pourcentage. Dans les faits, plus celui-ci sera proche de zéro et plus les impacts seront distants les uns des autres. Ce paramètre découle de la vitesse d'avance ainsi que de la taille du faisceau utilisé durant le traitement. Il est exprimé en %.

Le traitement peut s'effectuer selon plusieurs directions et diverses configurations de traitement. La Figure 48 présente les deux possibilités de balayage d'une surface, que l'on peut rencontrer: [154] (en étage), [157-158] (en créneau).

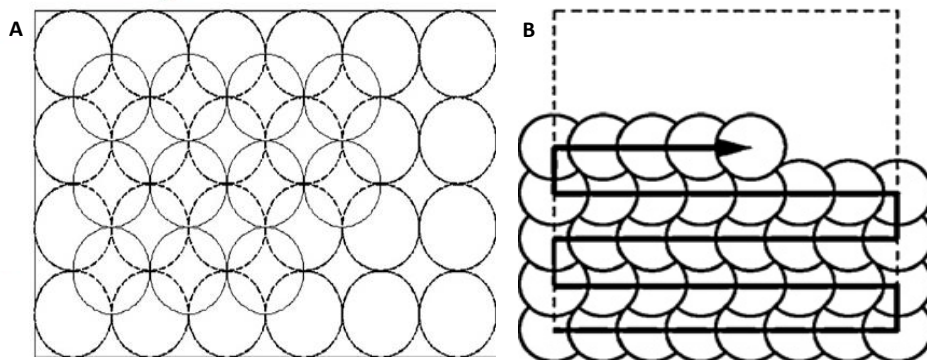


Figure 48 : Possibilités de balayage possible en traitement de chocs laser : A: en étage, B: en créneau.

La deuxième technique semble la plus utilisée pour les traitements d'écrouissage. On remarque bien sur celles-ci le recouvrement possible entre les différents impacts. C'est la solution qui a été adoptée pour nos traitements. Elle entraîne une texturation de la surface traitée car le faisceau se déplace le long de lignes parallèles bien définies en dessinant des motifs réguliers.

La mise en œuvre du choc laser nécessite un dispositif assez particulier permettant d'assurer un traitement optimal qui exclue « toute pollution thermique » et génère une onde d'amplitude maximale au sein du matériau. Pour cela, la pièce à traiter est placée sur un porte échantillon mobile en X et en Y et plongé dans une enceinte d'eau (Figure 49). Cette eau permet de créer une contre pression à l'origine d'une surpression vis-à-vis du plasma résultant de l'interaction faisceau laser/matériau. Un « masque » est également disposé à la surface de l'échantillon, qui peut être :

- Une peinture noire déposée à la bombe ou au pinceau qui présente une possibilité d'écaillement au cours d'impacts peu distants et répétés (taux de recouvrements élevés ou importants),

- Un ruban adhésif généralement en métal, comme l'aluminium, pouvant se déchirer si plusieurs impacts touchent une même zone par effet de cisaillement entre deux impacts successifs. L'épaisseur de celui-ci aura alors une importance non négligeable sur la protection qu'il assure vis-à-vis du substrat à choquer et sur la transmission de l'onde de choc également dans ce dernier,
- Soit les deux possibilités précédemment décrites.

Cet adhésif est soumis à une irradiation directe qui a pour but de convertir l'énergie lumineuse en énergie mécanique sous forme d'ondes de choc sans que le substrat à traiter ne soit affecté par l'ablation. En effet, le régime laser est de type ablatif, c'est-à-dire que l'énergie lumineuse du laser est essentiellement convertie en énergie mécanique qui voit la surface de la cible s'ablater (les atomes en extrême surface se subliment sans vraiment passer à l'état liquide). Ainsi, on limite les effets thermiques engendrés en sous surface au cours et à la suite du traitement.

La Figure 49 montre le schéma d'un dispositif classique utilisé pour effectuer ce traitement (sans masque de protection thermique dans ce cas) [117].

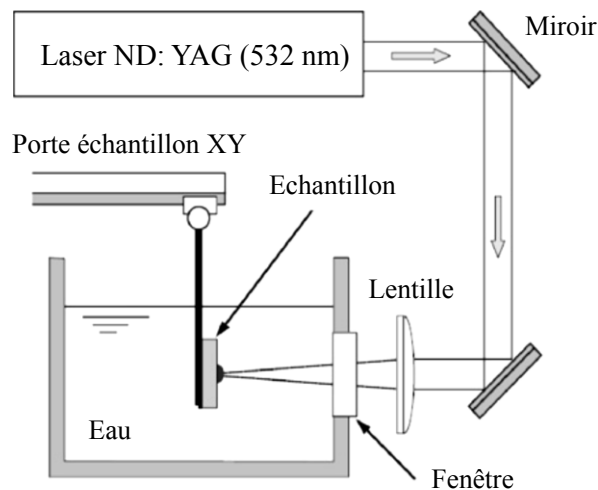


Figure 49 : Schéma du dispositif classique de traitement de choc laser (sans masque).

Il est retrouvé sur ce schéma, le laser Nd : YAG émettant ici deux faisceaux dirigés par un système de miroirs réfléchissants et condensés en un unique faisceau par une lentille mince convergente. On note que la longueur d'onde est de 532 nm (Nd : YAG doublé en fréquence) donc émettant dans le vert, afin que le faisceau laser soit le moins possible absorbé par l'eau.

Les avancées technologiques ont permis d'améliorer considérablement les traitements en termes de qualité de faisceau, de reproductibilité dans l'irradiation, mais également de vitesse de déplacement.

3) Effets mécaniques et structuraux

Ce traitement repose sur la génération d'ondes de choc. *Romain et al.* [159] en donne une définition précise : cela correspond à la propagation d'une discontinuité des grandeurs thermodynamiques et mécanique du milieu (pression, masse volumique, ...). Les solides sont difficiles à comprimer à la différence des gaz. Cela provient du fait que les entités constitutives du solide sont relativement

proches les unes des autres (quelques angströms) par rapport à celles des gaz (plusieurs dizaines d'angströms). La pression nécessaire pour comprimer un solide est appelée pression froide. Celle-ci peut être corrélée soit au volume massique V (courbe d'Hugoniot) soit à la vitesse matérielle u (courbe polaire de choc). Généralement, plus V augmente et plus la pression froide diminue alors que plus u augmente et plus cette dernière augmente.

Le traitement par choc laser est bénéfique d'un point de vue mécanique [144], [156], [160]. Il permet une amélioration sensible de la tenue à la fatigue [119] et aux frottements (tribologie) [161]. Il présente aussi, comme dans le cas du grenailage, une mise en contrainte de compression surfacique. Selon plusieurs auteurs, l'amplitude de cette contrainte serait plus élevée dans le cas du traitement laser par rapport au grenailage [144], [160]. Il faut néanmoins prendre en compte les paramètres imposés et donc l'énergie générée par l'une et l'autre méthode. En effet, *Altenberger et al.* [127] obtiennent eux une contrainte plus forte avec un traitement de grenailage. Dans le cas du grenailage, la déformation affecte une profondeur dépendant des conditions de traitement et ne dépassant généralement pas 0,5 mm. Pour le laser, la déformation peut affecter le matériau sur une profondeur dépendant des conditions de traitement et pouvant atteindre plusieurs millimètres [160]. Cela est surtout contrôlé par l'accumulation des déformations plastiques qui seront brèves mais très intenses dans le cas du traitement laser et plutôt faibles mais accumulées dans le cas du grenailage.

Au-delà des paramètres liés à la source (irradiance et longueur d'onde) et au balayage (recouvrement), l'épaisseur du matériau peut également avoir une grande importance. *Cellard et al.* [162] observent une contrainte de -60 MPa après traitement de choc laser sur une plaquette de l'alliage TC-11 d'épaisseur égale à 1 mm contre une contrainte de -450 MPa pour une plaquette de 3 mm traitée avec les mêmes paramètres. Ceci est sûrement explicable par une différence de mode de propagation des ondes de choc entre ces échantillons.

Sachant que beaucoup d'auteurs observent une mise en compression de la surface, le réseau cristallin s'en trouve affecté, ce qui modifie la taille et la nature des sites d'insertions en fonction des matériaux. La surface de l'échantillon après traitement montre généralement une plus forte rugosité due aux impacts laser mais cela reste moins important en moyenne que pour le grenailage. Cet écart est à relier au caractère aléatoire des chocs engendrés par les billes, contrairement aux impacts laser qui engendrent une structure déterministe [146]. Il n'existe que peu d'informations sur les changements structuraux après traitement. Il est question d'une augmentation de la densité de dislocation et d'une zone maclée en extrême surface [163]. Selon *Nasser et al.* [45], les grandes vitesses de déformation résultant du choc laser peuvent aussi favoriser un maclage dans le cas d'une symétrie hexagonale durant la sollicitation.

Dans le cas des aciers, la transformation martensitique est aussi possible après traitement par choc-laser [119], [161].

Dans sa thèse, *Cuhna* [164] montre qu'un traitement de micro-choc laser sur des alliages de titane peut conduire à une texturation de surface et par la suite à une augmentation de sa mouillabilité. En effet, ce traitement apporte une texturation de la surface selon le mode de recouvrement adopté puisqu'il est de nature déterministe dans le sens où les impacts ne sont pas effectués au hasard mais de façon contrôlée et régulière en surface (Figure 48).

Peu d'études existent sur une éventuelle pollution telle qu'une oxydation ou une nitruration à partir de la génération du plasma surfacique ou même une réaction avec la peinture ou l'adhésif de protection. Il n'amènerait pas non plus de modification métallurgique en surface [156] ce qui n'est pas validé par *Grevey et al.* [163].

4) Traitements effectués aux Arts et Métiers de Paris

Les traitements de choc laser sont effectués au laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) des Arts et métiers (Paritech) de Paris. Ils sont menés par l'équipe LASER. La source utilisée est un laser Nd : YAD GAIA HP de la marque THALES. Il est visible sur la Figure 50A. Il délivre une énergie par impulsion pouvant atteindre 16 J avec une longueur d'onde de 532 nm (laser vert) [165]. La Figure 50B présente le box de traitement lui-même. Le faisceau est transporté jusqu'au ce dernier par l'intermédiaire d'un système de miroirs. Sa taille est contrôlée par une lentille mince convergente.

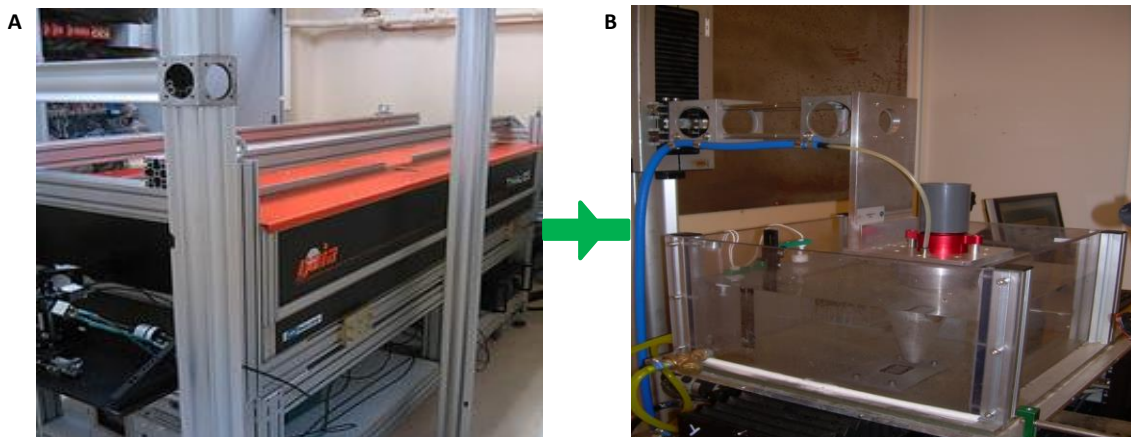


Figure 50: Laser GAIA HP (THALES) utilisé pour nos traitements (A) et box de traitement des pièces (B).

Le laser utilisé dispose de deux voies de traitement avec pour chacune d'entre elles les caractéristiques suivantes :

- 7 J d'énergie à chaque impulsion,
- 7 nanosecondes d'impulsion à mi-hauteur,
- Fréquence maximale de 2 Hz.

La Figure 51 présente une vue schématique du montage pour le traitement par choc laser utilisé dans notre étude.

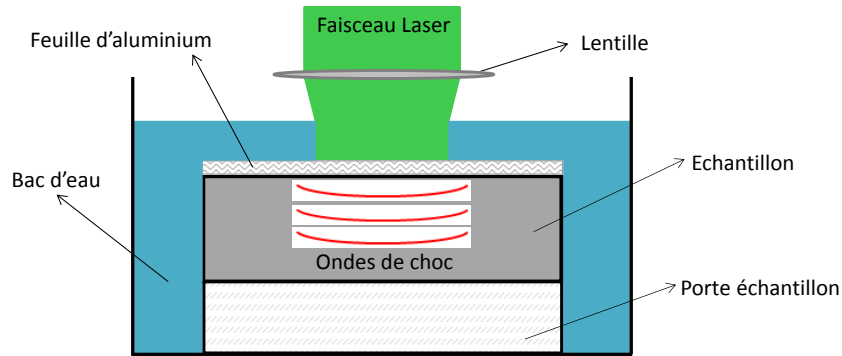


Figure 51 : Vue schématique du montage pour le traitement par choc laser.

Les paramètres de traitement ainsi que le contrôle du laser sont gérés à partir de différents ordinateurs dans une salle annexe afin d'éviter tout risque de rayonnements néfastes pour les yeux.

Le traitement s'effectue dans un bac d'eau comme expliqué précédemment. Avant traitement, un adhésif d'aluminium est placé sur les échantillons (Figure 51). Il faudra tout de même être vigilant, car un nombre d'impact répété sur le même point pourra entraîner le cisaillement de cet adhésif et donc une pollution locale de l'échantillon par suite d'une oxydation de surface. Le traitement est effectué en créneau comme montré sur la Figure 48B. Il est choisi dans notre cas un recouvrement de 30% entre deux impacts sur la ligne du traitement, ce qui engendre au maximum 4 impacts par point à la surface de l'échantillon.

Les Tableau 14 et Tableau 15 indiquent les différentes conditions de traitements appliquées à nos échantillons.

Ti Goodfellow 1 mm	Adhésif	E_A (J)	E_B (J)	d_0 (cm)	S_0 (cm ²)	Flux Optique (GW/cm ²)	f (Hz)	L (mm)	rec (%)	D_x (mm)	V (mm/s)	Durée (s)	Durée (min)
Face 1	Scotch Al	3,26	3,21	0,3	0,07069	9	0,5	50	30	2,10	1,05	1134	19
Face 2	Scotch Al	3,27	3,18	0,3	0,07069	9	0,5	50	30	2,10	1,05	1134	19

Tableau 14 : Paramètres de traitement laser pour Ti GOODFELLOW (1 mm).

TIMETAL 21-S	Adhésif	E_A (J)	E_B (J)	d_0 (cm)	S_0 (cm ²)	Flux Optique (GW/cm ²)	f (Hz)	L (mm)	rec (%)	D_x (mm)	V (mm/s)	Durée (s)	Durée (min)
Face 1	Scotch Al	5,6	5,94	0,4	0,12566	9	1	50	30	2,80	2,80	319	5
Face 2	Scotch Al	5,56	6,02	0,4	0,12566	9	1	50	30	2,80	2,80	319	5

Tableau 15 : Paramètres de traitement laser pour TIMETAL 21-S.

E_A et E_B correspondent aux puissances des deux voies de traitement du laser. Le déplacement D_x correspond à la distance entre deux lignes de traitement et la longueur L à la longueur d'une ligne de traitement.

L'irradiance de l'ordre de 9 GW/cm² est choisie assez haute pour maximiser la pression subie par la pièce (entre 5,5 et 6 GPa) mais pas trop haute non plus pour ne pas faire claquer l'air et l'eau de l'enceinte ce qui risquerait de faire chuter la pression déposée.

Pour le TIMETAL 21-S, les plus fortes énergies utilisées sont contre balancées par la plus forte surface de faisceau de façon à ce que l'irradiance coïncide à ce que l'on utilisait pour le titane pur.

La réduction de la durée de traitement est liée à la plus forte fréquence de la source laser. Ceci n'aura d'impact que sur la plus grande vitesse de traitement et donc la réduction de la durée de celui-ci. Les traitements sont considérés comme étant quasi-équivalents sur les titanes bêta et alpha.

III. Méthodes d'étude de l'oxydation haute température

A) Oxydation isotherme : thermogravimétrie

Le comportement d'un échantillon face à l'oxydation isotherme peut être déterminé par Analyse ThermoGravimétrie (ATG) correspondant à la mesure de la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à haute température en atmosphère oxydante [43-44]. Cette méthode utilise une thermobalance incluant simultanément un four et une microbalance. Le four permet une exposition de l'échantillon à haute température. Pour cela, on mesure la force électromagnétique nécessaire pour maintenir le fléau de la microbalance horizontale. L'amplitude du champ électrique nécessaire est directement proportionnelle à la variation de poids entre les deux éléments. La rupture d'équilibre est détectée par un système optique [166-167]. C'est une méthode assez sensible et donc fortement influencée par l'environnement extérieur (vibrations). De plus, la poussée d'Archimède, la volatilisation du platine utilisé pour la suspension, la nature de l'écoulement, sont autant d'aspects qui justifient l'utilisation d'une balance dite symétrique (mesure différentielle) dans le cas de variations de masse très faibles. La précision de cette balance est de l'ordre du microgramme.

Avant le déroulement de l'expérience, les alliages sont préalablement découpés en plaquettes de 1 cm sur 0,8 cm. Les côtés sont biseautés afin d'éviter tous risques de rupture de la couche d'oxyde durant l'essai par suite d'un effet d'arête (papiers SiC de P400 à P800). La masse et la surface totale de l'échantillon sont ensuite déterminées.

La thermobalance utilisée (SETARAM – SESTYS Evolution) dispose d'un montage de l'échantillon dit « suspendu » au fléau grâce à un fil de platine. Elle présente deux thermocouples permettant de suivre la température dans le four et sur l'échantillon. A l'intérieur du four, l'oxydation se produit par le biais d'un flux continu de gaz oxydant. L'ensemble est refroidi par un système en circuit fermé de la marque JULABO. La Figure 52 présente une coupe de la machine [168]. Elle est composée de deux parties :

- La partie haute correspond à la partie contenant la « microbalance » : elle est placée sous atmosphère contrôlée (Ar) permettant de protéger le fléau de la recondensation des produits pouvant être vaporisés dans le four [169],
- La partie basse correspond à la partie contenant le four à parois de graphite. Il est aussi protégé par un flux de gaz protecteur (Ar) : elle est placée sous l'atmosphère oxydante choisie pour l'expérimentation (O_2 , air, ...).

Les gaz oxydants utilisés sont de l'air sec de bouteille et de l'oxygène pur. La température d'oxydation choisie de base est de 700°C. Afin d'obtenir d'autres données caractéristiques de la cinétique d'oxydation, des expérimentations à 600°C et 650°C ont été menées. Les oxydations sont menées durant de courts temps (5 et 10 heures) afin d'étudier les premiers instants du processus et d'autres plus longs, durant 100 heures. Pour les différents essais, les flux de gaz sont fixés à 20 ml/min. La vitesse de chauffe est imposée à 10°C/min et la vitesse de refroidissement à 50°C/min.

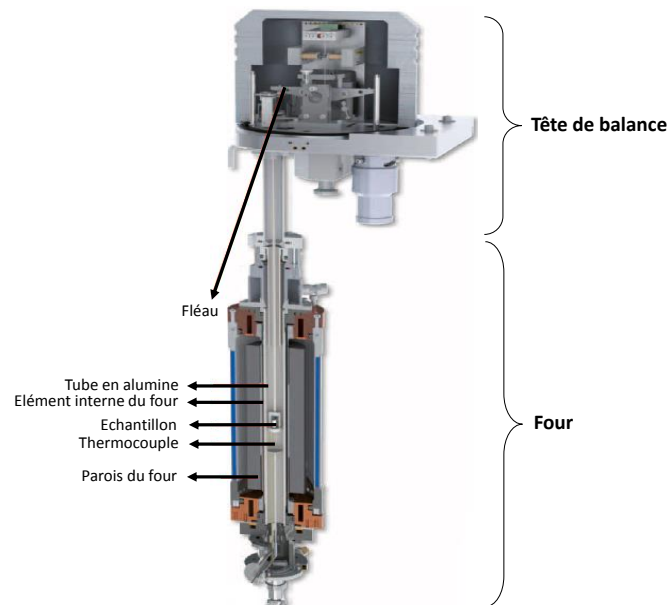


Figure 52 : Schéma de la thermobalance utilisée avec la partie haute (microbalance) et la partie basse (système de mise en température de l'échantillon).

Un balayage à l'argon est effectué au début de chaque expérimentation. Avant la création du palier isotherme de température, une stabilisation est effectuée avec une vitesse de chauffe de 1°C/min dans les dix derniers degrés du chauffage.

Le suivi de l'expérience peut être fait directement par une acquisition de la masse et de la température point par point au cours du temps à l'aide d'un logiciel (un point tous les 30 secondes), qui permet ensuite le tracé des courbes de la prise de masse surfacique en fonction de la durée d'exposition, $\Delta m/S = f(t)$ et le tracé de l'évolution de la température avec cette même durée d'exposition, $T = f(t)$.

B) Oxydation pseudo-isotherme longue durée

Le suivi des prises de masse sur des longs temps d'oxydation s'effectue en plaçant l'échantillon sous air sec de bouteille au sein d'une thermobalance dont le fléau est maintenu statique durant toute la manipulation. La thermobalance est un modèle MTB 10-8 de chez SETARAM et le four est un modèle double SP de chez SETNAG. Les essais durent 3000h à 700°C. Il s'agit d'oxydations "pseudo-isothermes" car des pesées sont effectuées après des périodes d'environ 160 heures de maintien. Après chaque pesée, le vide est effectué dans les tubes en quartz et ceux-ci sont remplis avec le gaz oxydant. De plus, une purge est réalisée avant l'envoi du gaz oxydant. Avant mise en place, les échantillons sont biseautés, pesés et leurs surfaces sont contrôlées. Il y a un certain cyclage thermique lors des remises à l'air pour effectuer les pesées même si celles-ci s'effectuent lentement. Par ailleurs, la mesure de masse est beaucoup plus espacée dans le temps ce qui lui confère un aspect discret. C'est pourquoi ces courbes de prises de masse ne seront pas comparées directement à celles relatives aux temps courts, mais elles permettront d'obtenir une tendance à long terme de l'évolution de cette prise de masse avec la durée d'exposition.

IV. Méthodes d'observation de la microstructure

A) Préparation des échantillons

Les plaques brutes sont préalablement découpées avec un disque résinoïde A0 de chez PRESI (3000 tours/min et 6 mm/min de vitesse d'avance) :

- Plaques de 2,5 x 5 cm qui seront ensuite traitées en surface,
- Plaquettes de 0,8 x 1 cm pour les tests en oxydation.

Pour les observations MEB, les plaquettes sont enrobées à chaud dans une résine au carbone phénolique conductrice. Celle-ci est composée d'hétérocycles aromatiques azotés dont il faudra tenir compte au cours de certaines analyses, notamment celles qui mettent en œuvre des réactions nucléaires. Néanmoins, cela permettra aussi de repérer la résine. Pour les longues durées d'oxydation, les oxydations sous oxygène pur et pour les analyses EBSD, les échantillons sont enrobés dans une résine à froid à faible retrait et avec une polymérisation rapide à température ambiante afin d'éviter tout risque d'écaillage. Le Tableau 16 présente le protocole de polissage utilisé afin d'obtenir un polissage miroir et d'observer les échantillons.

	Etapes	Papier	Temps	Rotation plateau (tours/min)	Rotation échantillon (tours/min)	Sens de rotation	Force d'appui	Eau
Pré-polissage	1	SiC P600	1'20	300	150	Pareil	10 N	Oui
	2	SiC P1200	1'20					Oui
Super finition	3	Drap SUPRA	2'	160	130	Inverse	10 N	Non
			14'			Pareil		Oui
		Suspension SPM	2'			Inverse		Oui
			2'					

Tableau 16 : Protocole de polissage utilisé pour le titane et ses alliages.

Il est réalisé une dilution à 30% par de l'eau oxygénée (30%) afin de révéler la microstructure au cours de l'étape de superfinition. Avant polissage, les échantillons sont biseautés avec un papier au carbure de silicium, SiC P180, afin de faciliter l'évacuation des résidus de polissage au cours du protocole et ainsi éviter tout risque de rayures. Après polissage, les échantillons sont frottés sous l'eau vive avec du coton, puis nettoyés à l'éthanol qui sera ensuite évaporé au sèche-cheveu. Pour les échantillons enrobés à froid, une métallisation au platine est effectuée.

B) Microscopie optique

L'appareil utilisé est un BX 60 avec une caméra CCD DP12 (Olympus). Il est équipé d'un polariseur composé d'un analyseur U AN300 et d'une lentille polarisante U PO. L'acquisition et le traitement des images sont effectués grâce au logiciel PERFECT IMAGE (CLARA VISION V7.7). Son grossissement maximum est de 1000. Seule la structure hexagonale compacte du titane- α permet une observation en lumière polarisée alors que ce n'est pas le cas pour celle du titane- β en raison de son caractère structural isotrope (structure cristallographique cubique centrée) et de l'absence de biréfringence dans ce cas.

C) Microscopie électronique

Ce type d'observation repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons (primaires) avec l'échantillon (interaction rayonnement-matière). Les électrons collectés permettent d'obtenir différentes informations :

- La collecte des électrons secondaires permet d'identifier le contraste topographique car ces électrons sont émis par la surface de l'échantillon (détecteur SE),
- La collecte des électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electrons) permet d'obtenir une image représentative de la composition chimique dite de contraste chimique (détecteur BSE).

L'analyse « Energy Dispersion Spectroscopy », EDS (ou EDX) repose sur la détection des émissions de photons X liée à la désexcitation d'un électron d'une couche électronique de haute énergie vers une de plus basse énergie. Elle s'appuie donc sur le phénomène de fluorescence X, mais à l'échelle locale. C'est une technique en premier lieu qualitative. En effet, elle dépend avant tout de la densité électronique de l'atome (plus le numéro atomique Z sera grand et plus la précision sera importante). Ainsi, de par la valeur en énergie, elle permet d'identifier les éléments à l'origine d'un tel rayonnement X. Elle est également quantitative, car l'interaction électron-matière implique l'existence d'un volume compris dans ce qu'on désigne par « la poire d'interaction » du faisceau d'électron incident avec la matière. Or cette dernière est assez importante, de l'ordre de quelques micromètres cubes, si on la compare à celle nécessaire pour obtenir une image par électrons secondaires (mode SE décrit précédemment) qui relève plutôt de la dizaine de nanomètres cubes par pixel d'image [170]. De plus, la différenciation de certains éléments, comme le titane et l'azote, peut poser problème. En effet, cela est surtout lié aux valeurs qui sont proches en énergies des raies de désexcitation des radiations, L_{α} , du titane (0,452 eV) et de la radiation, K_{α} , de l'azote (0,392 eV). Dans ce cas, la seule analyse EDS ne peut pas être suffisamment fiable et elle nécessite des analyses complémentaires plus spécifiques comme les analyses par faisceaux d'ions légers par microsonde nucléaire (présentées dans la suite de ce chapitre) et qui vont s'avérer nécessaires pour permettre d'établir les distributions à la fois latérales (visualisées alors directement en surface des échantillons) et en profondeur (par l'observation de ces échantillons en coupe) des différents éléments.

Les micrographies obtenues ont été réalisées à l'aide de deux microscopes électroniques différents:

- L'un situé à l'IUT de Chalon sur Saône : c'est un MEB TESCAN VEGA 3 à filament de tungstène. Il est équipé d'un spectromètre EDS, permettant de réaliser des profils et des cartographies d'analyses chimiques quantitatives à l'échelle du micromètre cube,
- L'autre situé au sein de la plateforme dijonnaise ARCEN (Applications, recherches et caractérisations à l'échelle nanométrique) : c'est un MEB FEG JEOL JSM 7600-F. Il est également équipé d'un spectromètre EDS. Nous l'utilisons pour plus de précisions sur l'alliage aéronautique en raison des plus faibles couches d'oxydes générées et des changements de microstructure possibles durant l'oxydation et les traitements. Des cartographies sont aussi réalisées en raison de la plus forte précision dont dispose le détecteur couplé à cet appareil.

V. Méthodes d'analyse des phases

A) Diffraction des rayons X

Ce type d'analyse repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la structure d'un solide cristallisé. Les cristaux de matière constituent des réseaux 3D d'atomes (plans réticulaires) qui diffractent les rayons X lorsque les faisceaux incidents et diffractés sont inclinés par rapport à la surface irradiée de telle sorte que la loi de Bragg suivante soit vérifiée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equation 19})$$

Avec λ : longueur d'onde de la source X; n : ordre de diffraction; d : la distance interréticulaire et θ : demi angle de diffraction (angle de Bragg).

Connaissant θ , λ et n , on peut déterminer la distance interréticulaire (d) d'une même famille de plans réticulaires (représentés par les lettres P, Q et R sur la Figure 53) et par voie de conséquence les paramètres de la maille cristalline [171] représentative d'une phase du matériau analysé.

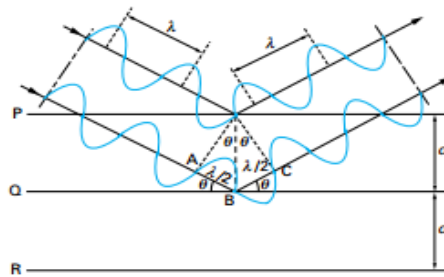


Figure 53 : Schéma de l'interaction rayons X/matière illustrant la technique de DRX [171].

L'indexation des diffractogrammes produits par le diffractomètre est obtenue par le module EVA (base de données Pearson's) intégré au pilotage de l'appareil. Elle permet d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans nos échantillons. Les fiches EVA des différentes phases utilisées pour indexer les différents pics sur les diffractogrammes sont présentées en annexe 3. La détermination de la taille de cristallite est réalisée par la méthode de Rietveld traitée par le logiciel TOPAS.

Les mesures de Diffraction de Rayons X (DRX) sont effectuées au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB). Elles sont réalisées au sein de la plateforme ARCEN (Applications, recherches et caractérisations à l'échelle nanométrique). L'appareil utilisé est un goniomètre de type BRUKER D8-A25 Discover (montage θ - 2θ). Il est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}}(\text{Cu}) = 1,54 \text{ \AA}$) et d'un détecteur rapide Lynx Eyes XE. Le domaine angulaire d'étude est compris entre 20 et 100° (en 2θ) avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de pose de 2s pour chaque position. Les mesures sont effectuées en mode θ - 2θ pour les échantillons de base et pour l'analyse des billes et en incidence fixe (2°) après traitement et après oxydation.

La suite de cette partie présentera les autres applications liées à cette technique : détermination de textures et/ou de contraintes sur les échantillons traités mécaniquement.

B) Spectroscopie Raman

1) Principes de base

La technique de spectroscopie Raman est une technique d'analyse vibrationnelle de la matière. Elle repose sur l'effet Raman, c'est-à-dire un échange d'énergie entre un rayon lumineux et le milieu (liquide, solide (amorphe ou cristallin) ou gaz) d'analyse. Cette technique non destructive permet de détecter des molécules ou des phases d'un échantillon [49]. Elle peut être associée à la spectroscopie infrarouge car certaines vibrations ne sont pas actives pour l'une ou l'autre des techniques et ce de façon complémentaire. Elle met en jeu des modes de vibration locaux directement liés aux symétries des édifices moléculaires. C'est donc en cela une technique intrinsèquement locale qui ne nécessite pas un volume d'analyse très conséquent.

L'interaction entre un rayonnement (photons) et le matériau à analyser peut engendrer plusieurs phénomènes : réflexion, transmission, absorption ou diffusion du rayonnement incident. Cette diffusion sera de type Rayleigh si l'énergie est la même entre le rayonnement incident et le rayonnement diffusé (Rayleigh) ou de type Raman (diffusion Stokes et anti-Stokes) s'il y a une différence d'énergie entre les deux rayonnements [172-173].

D'un point de vue physique, le matériau analysé est représenté par un dipôle et le rayonnement par une onde électromagnétique. La polarisation \vec{P} du matériau soumis à l'onde est telle que :

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{Equation 20})$$

Avec \vec{P} : polarisation, α : polarisabilité et \vec{E} : champ électrique.

L'onde électromagnétique (rayonnement) \vec{E} peut être caractérisée telle que :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\nu_0 t) \quad (\text{Equation 21})$$

Avec ν_0 : fréquence de déplacement de l'onde

Le déplacement des atomes $\vec{u}(t)$ par rapport à l'origine en fonction du temps est tel que :

$$\vec{u}(t) = \vec{u}_0 \cos(\nu_{vib} t) \quad (\text{Equation 22})$$

Avec ν_{vib} : fréquence de vibration d'une molécule

La polarisabilité α est telle que : $\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \vec{u}(t)$ (Equation 23)

Avec α_0 : polarisabilité initiale

Il est alors possible de coupler ces différentes équations afin de retrouver la valeur de la polarisation du matériau à partir de l'Equation 20 :

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\nu_0 t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \vec{E}_0 \vec{u}_0 (\cos(\nu_0 + \nu_{vib})t + \cos(\nu_0 - \nu_{vib})t) \quad (\text{Equation 24})$$

Le premier terme caractérise la diffusion Rayleigh et dépend exclusivement de la fréquence de l'onde incidente par le terme ν_0 . Le deuxième terme représente la diffusion Raman car il dépend à la fois de la fréquence de l'onde incidente ν_0 et de la vibration de la molécule ν_{vib} . Le terme en $\nu_0 + \nu_{vib}$ correspond à une diffusion Raman anti-Stokes alors que le terme $\nu_0 - \nu_{vib}$ correspond à une diffusion Raman Stokes [172], [174]. La Figure 54 présente les transitions d'énergie mises en jeu au cours de diffusion anti-Stokes, Rayleigh et Stokes [175].

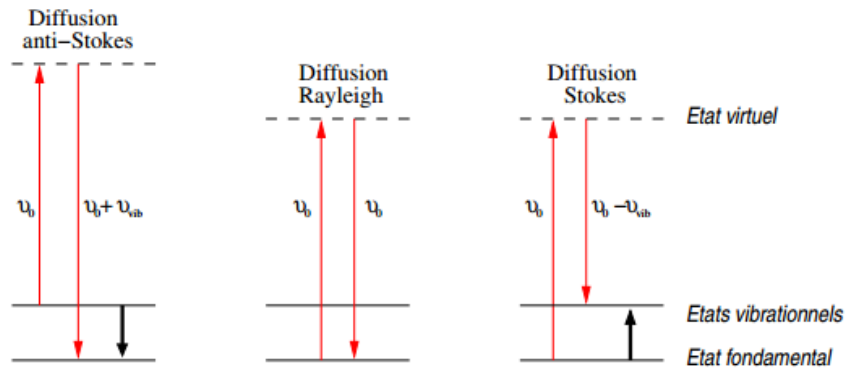


Figure 54 : Description schématique des transitions d'énergie au-cours des diffusions anti-Stokes, Rayleigh et Stokes [175].

Dans le cas de la diffusion Rayleigh, l'excitation de la molécule vers un niveau d'énergie virtuelle par le photon incident entraînera, après désexcitation de cette dernière, un photon de même énergie. Le pic Raman lié à cela aura alors une très grande intensité. La diffusion anti-Stokes correspond à l'excitation d'une molécule déjà dans un état excité et la diffusion Stokes d'une molécule dans un état fondamental. La désexcitation de la molécule produira un photon avec une énergie plus faible (anti-Stokes) ou un photon avec une énergie plus forte que le photon incident (Stokes). La technique Raman ne considère que les pics issus d'une diffusion Stokes car la diffusion Rayleigh est trop intense et la diffusion anti-Stokes trop peu intense (faible probabilité d'avoir une molécule déjà dans un état excité).

Cette technique est très intéressante car elle permet le traitement d'un grand nombre de matériaux aussi bien solides, liquides, gazeux ou encore biologiques. C'est en plus une technique assez rapide à mettre en place et non destructive pour l'échantillon. La profondeur d'analyse est dépendante du matériau analysé et la résolution spatiale (micromètre) lui permet de réaliser des cartographies de composition [172], [174]. On obtient alors un spectre Raman classique qui porte l'intensité diffusée Stokes en fonction du shift Raman, le décalage étant exprimé en nombre d'onde.

2) Appareillage utilisé

Les mesures de spectroscopie Raman sont effectuées au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Elles sont réalisées au sein du pôle Nano : Surfaces et Interfaces d'Oxydes Métalliques. L'appareil utilisé est un spectromètre Invia de chez RENISHAW. Le faisceau de photons incident exciteur est apporté sous la forme d'un laser vert de longueur d'onde 532 nm. Ses dimensions sont

parfaitement déterminées lorsqu'il est focalisé à la surface analysée. Cela permet d'effectuer des analyses en mode imagerie pour laquelle on sélectionne une région d'un domaine du shift Raman qui correspond à une phase précise qu'on va pouvoir ainsi détecter simultanément sur une certaine étendue d'aire. Il est équipé d'un microscope optique permettant de pointer le laser sur la zone à analyser. Dans ce cas on effectue une analyse sur l'aire excitée par le faisceau laser. Il dispose également d'un filtre NOTCH permettant d'annihiler la diffusion Rayleigh et de ne conserver que la diffusion Raman Stokes. La puissance du laser est fixée à 0,5 mW de façon à ne pas échauffer l'échantillon durant l'analyse. En effet, certains oxydes sont particulièrement sensibles à l'apport d'une énergie convertible en chaleur. La

Figure 55 présente de manière schématique le spectromètre utilisé.

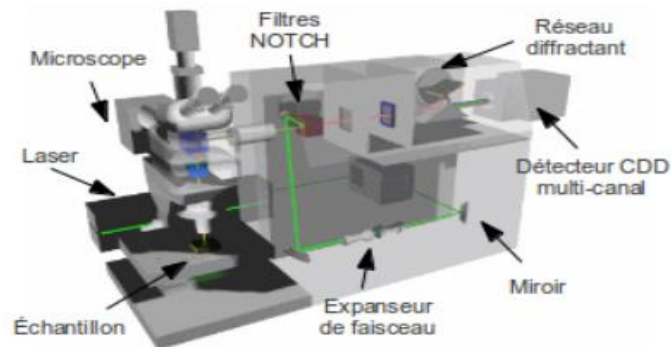


Figure 55 : Spectromètre Raman Invia RENISHAW utilisé pour les analyses.

Les analyses par RAMAN conduites dans cette thèse et développées par la suite portent sur :

- Les billes avant traitement de grenailage,
- La surface des échantillons après traitement de façon à détecter d'éventuelles pollutions en surface par des oxydes, des nitrures ou des carbures,
- La surface des échantillons oxydés durant 5 et 100 heures afin d'étudier les différents oxydes formés,
- La tranche des échantillons après oxydation et polissage miroir afin d'analyser les différentes zones : couche d'oxyde, alpha-case, pollution, ... Cette technique peut aussi nous renseigner sur la nature cristalline d'une phase et donc sur son taux de défauts et de porosités : cela est important dans le cas d'oxydation haute température.

C) Spectroscopie de photoélectron X (XPS)

1) Principes de base

La technique de spectroscopie de photoélectron X (XPS ou ESCA) permet une analyse précise de la surface sur une épaisseur comprise entre 0,5 et 5 nanomètres dépendant des conditions de mesures. Cette technique permet plusieurs caractérisations sur cette surface : analyse qualitative, quantitative mais aussi nature des liaisons présentes [176-177]. Cette technique fut développée à partir des années 1950 par l'équipe de K. Siegbahn qui reçut pour ces travaux le prix Nobel de physique en 1981 [178].

Elle consiste en la création et l'envoi d'un faisceau de rayons X (photons) à la surface de l'échantillon. Elle repose ensuite sur l'effet photoélectrique externe dû à l'interaction entre les photons incidents avec les électrons du matériau, qui sont situés en extrême surface de la pièce à analyser. Ce processus peut être décrit par un modèle en trois étapes formalisé par *Berglund et al.* [179] :

- Excitation : Absorption d'un photon du faisceau de rayon X incident et excitation d'un photoélectron d'énergie, E_0 . Noté A sur la Figure 56,
- Transport de l'électron à la surface : Après excitation de l'électron par le photon incident, celui-ci va être expulsé vers la surface de l'échantillon. Il est possible que durant sa remontée, il soit soumis ou pas à plusieurs chocs élastiques. Il pourra aussi être absorbé par le solide et ne jamais arriver en surface. Noté B sur la Figure 56,
- Traversée de la surface : Le photoélectron pourra encore lors de la traversée de cette dernière subir de nouvelles interactions entraînant des pertes d'énergie pour celui-ci : interaction électron-photon, interaction électron-électron, excitation collective des électrons de valence. Noté C sur la Figure 56.

La Figure 56 présente ces trois étapes caractéristiques.

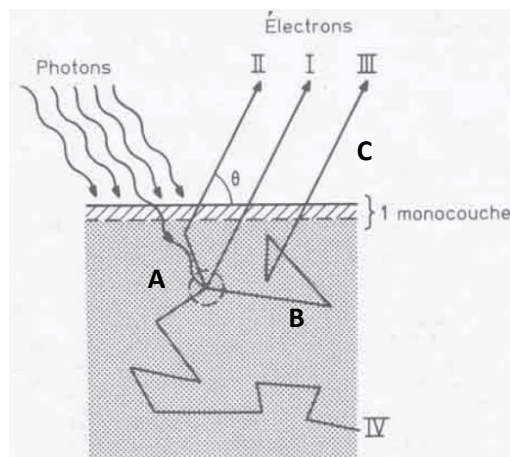


Figure 56 : Schéma du processus de photoémission.

Le détecteur XPS peut être assimilé à un filtreur des énergies cinétiques des photoélectrons générés lors de l'interaction décrite ci-dessus. Ces photoélectrons recueillis ne peuvent provenir que d'une

couche très fine en surface (≈ 5 nm). Cette énergie sera dépendante de l'énergie des rayons X incident ainsi que de l'énergie de liaison des photoélectrons. Elle sera telle que :

$$E_{\text{cinétique}} (\text{Photoélectrons}) = E_0 (\text{Rayons X}) - E_{\text{liaison}} (\text{Photoélectrons}) \quad (\text{Equation 25})$$

Trois informations pourront être recueillies à partir de ceux-ci [180] :

- Analyse qualitative de la surface analysée (à partir de l'élément lithium),
- Analyse quantitative dépendant de la rugosité et de la préparation de surface de l'échantillon (sensibilité de l'ordre de 0,1 % atomique),
- Extraction d'informations sur l'environnement chimique d'une particule, sur la nature de la liaison entre des éléments analysés. Ceci repose sur les différences d'électronégativité entre les éléments chimiques induisant alors une variation d'énergie de liaison.

2) Appareillage utilisé

Les analyses par XPS sont effectuées au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Elles sont réalisées au sein de la plateforme ARCEN (Applications, recherches et caractérisations à l'échelle nanométrique). Le spectromètre de photoémission utilisé est du type PHI Versaprobe 5000. Les rayons X utilisés proviennent d'une source d'aluminium à partir de la radiation $AlK_{\alpha 1}$ (1486,6 eV) de puissance 41,6 W. La Figure 57 présente une photo de l'équipement [180].

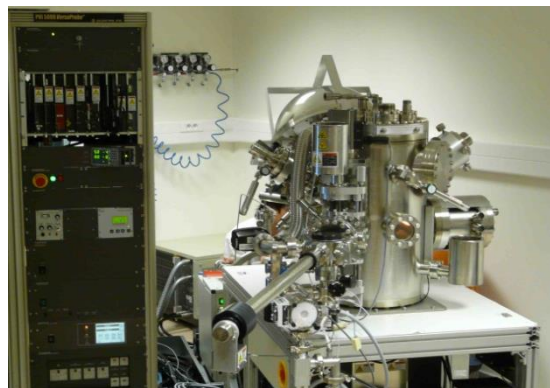


Figure 57 : Appareillage XPS de caractérisation de surface.

Pour les échantillons ayant subi des traitements mécaniques, aucun polissage ne peut être effectué afin d'éviter un détensionnement de la pièce. Il faut donc réaliser un décapage avant analyse afin d'éliminer la pollution de surface par des espèces carbonées. Ceci est effectué par un faisceau d'argon (Ar^+) avec une énergie de 1 keV et durant 5 minutes sur chaque échantillon. Après décapage, une implantation d'ions argon est possible ainsi que la formation de carbures comme TiC par exemple. Pour les échantillons oxydés, aucun décapage n'est effectué afin de ne pas endommager la couche d'oxyde. Aucune analyses quantitatives ne sont effectuées avec cette technique dans notre cas en raison de la forte rugosité pouvant être générée par les différents traitements.

Le logiciel utilisé pour l'indexation et la caractérisation des spectres est le logiciel MultiPak développé par PHI. Il est utilisé le site internet « La surface » [178] servant de base de données ainsi qu'un Handbook [181] afin de repérer les phases en présente à partir des spectres de base.

Le but de ces analyses comme précédemment est donc de caractériser une éventuelle pollution de surface après traitement par des oxydes ou des nitrures. La finesse de la technique de détection permet de sonder des épaisseurs très faibles et donc d'observer des phénomènes qui pourraient se produire sur des zones peu profondes. Pour les échantillons oxydés, seuls les courts temps d'oxydation (5 et 100 heures (titane bêta)) sont analysés de façon à observer les phases qui pourraient se former dans les premiers instants de l'oxydation. Pour les plus longs temps, la quasi-certitude de retrouver de l'oxyde rutile sur de larges épaisseurs ne justifie pas l'emploi de cette technique.

D) Analyse par faisceau d'ions : la microsonde nucléaire

1) Principes de base

a) Généralités

Ce type d'analyse repose sur l'interaction d'un faisceau de particules chargées comme les protons, deutons ou ^3He avec l'échantillon (interaction particules lourdes/matière). L'idée est ensuite de collecter par différents détecteurs les particules et les rayonnements induits par cette interaction afin d'obtenir différentes informations sur notre échantillon [182-185].

La Figure 58 présente les interactions possibles entre ces particules incidentes et les noyaux des atomes de la cible à analyser.

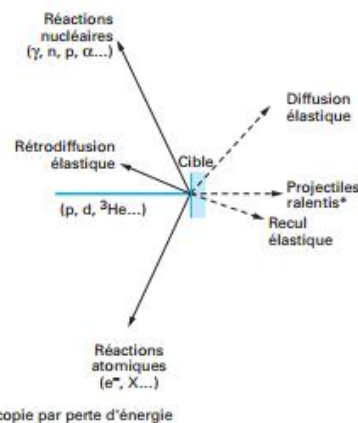


Figure 58 : Interactions particules lourdes-matière en faisceau d'ions.

Il est possible de contrôler l'énergie cinétique de ces particules lourdes incidentes. Plus cette énergie sera importante et plus le parcours moyen dans la matière de celles-ci sera important. La probabilité de réaction directe entre une particule lourde et un noyau atomique (appelée section efficace) est relativement faible, de l'ordre de quelques micromètres dans une matrice métallique. Elle dépend de plusieurs facteurs, comme le numéro atomique, Z, ou bien l'énergie cinétique apportée au cours de l'accélération du faisceau. Cette section efficace (probabilité d'interaction) est exprimée en barns ou fraction de barns noté b et homogène et une surface [184]. Il s'agit en fait d'une section droite d'interaction entre le faisceau des particules incidentes et le noyau de l'atome cible.

La technique de faisceau d'ions (Ions Beams Analysis (IBA) en anglais) est une technique d'analyse multiple ce qui la rend particulièrement intéressante et très puissante pour la détection aussi bien des éléments lourds (PIXE), que les éléments légers (NRA, RBS) et aussi de ceux de masses molaires

intermédiaires (DIGE ou PIGE) et ce de façon concomitante lui permettant d'effectuer une détermination des distributions élémentaire sous la forme de cartographies par éléments qui parfois permettra d'en déduire la stoechiométrie des composés présents dans la zone d'interaction. Elle peut être considérée comme non-destructive pour nos échantillons qui ne sont pas sensibles à l'irradiation notamment au niveau thermique aux transformations de certains oxydes près. Elle présente néanmoins plusieurs inconvénients comme un appareillage lourd, une acquisition relativement longue pour obtenir une bonne précision de mesure mais pas de trop non plus de façon à éviter une implantation d'ions dans la profondeur de la pièce.

b) Détecteur PIXE

Généralement, et cela est vrai aussi pour cette technique, les particules incidentes entrent en interaction de façon inélastique avec les électrons du nuage électronique de l'atome. Cela génère alors des excitations ou des ionisations d'atomes. La désexcitation des électrons pourra générer une émission de fluorescence X captée ensuite par un détecteur appelé PIXE (Particle induced X-ray diffraction). La seule limitation de cette technique réside dans l'absorption des rayons X émis et donc dans la taille de l'échantillon à analyser. En effet les rayonnements émis doivent traverser une plus grande distance avant de pouvoir être détectés en comparaison par exemple du MEB où la pénétration est de l'ordre du micromètre.

c) Détecteur RBS

Il est aussi possible que les particules incidentes entrent en interaction de façon élastique avec les noyaux atomiques. Dans ce cas, les particules rétrodiffusées sont renvoyées dans des directions aléatoires dites de rétrodiffusion avec une énergie dépendante de la particule d'interaction proche de celle d'arrivée. La technique classique utilisée en microsonde nucléaire afin de détecter ces phénomènes est appelée RBS (Rutherford Back-Scattering). Ce détecteur a alors une forme circulaire en anneau autour d'un orifice central permettant le passage du faisceau de particules excitateur (vers 170° dans nos expériences par rapport à la direction incidente). On parle alors d'un détecteur annulaire en opposition au détecteur X pour le mode PIXE. La Figure 59 présente un schéma de l'installation ainsi que de l'interaction d'une particule du faisceau incident sur une particule de l'échantillon à analyser [182-183].

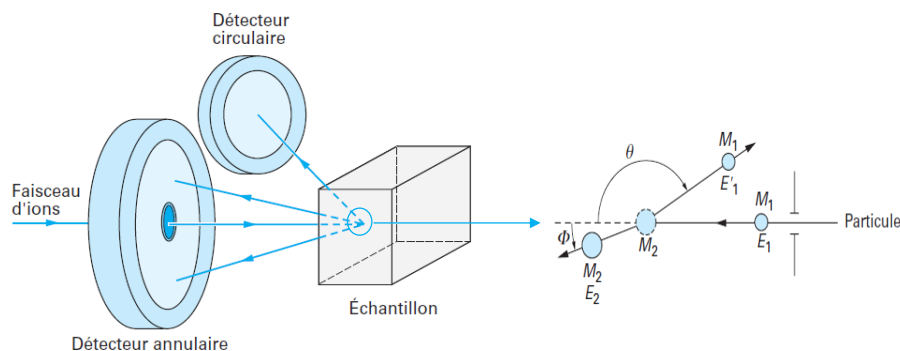


Figure 59 : Schéma de l'installation RBS et de l'interaction élastique faisceau/matière.

Au cours de la collision entre les deux particules (ici 1 et 2), on peut considérer qu'il y a conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, on aura alors :

$$\frac{1}{2} M_1 V_0^2 = \frac{1}{2} M_1 V_1^2 + \frac{1}{2} M_2 V_2^2 \quad (\text{Equation 26})$$

Avec M_1 : Masse de la particule incidente; M_2 : Masse de la particule de l'atome au repos; V_0 : Vitesse de la particule incidente ; V_1 : Vitesse de la particule incidente après choc et V_2 : Vitesse de la particule de l'atome après choc.

L'énergie notée E_1 de la particule incidente après choc est telle que :

$$E_1 = KE_0 \quad (\text{Equation 27})$$

Avec E_0 : Energie de la particule incidente fixée

$$\text{et } K = \left(\frac{\left((M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta \right)}{M_1 + M_2} \right)^2 \quad (\text{Equation 28})$$

L'angle θ correspond à l'angle de rétrodiffusion des particules envoyées après interaction avec celles de l'atome. Il est utilisé un détecteur à barrière de surface composé de silicium recouvert d'une fine pellicule d'or. Généralement, celui-ci est placé à 170° par rapport au faisceau incident, l'équation 26 devient alors :

$$E_1 = \left(\frac{M_1 - M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 E_0 \quad (\text{Equation 29})$$

A partir de ces équations, il est à constater que la différence d'énergie avant et après le choc est plus importante que la masse de la particule de l'atome est faible (M_2). Cette technique sera alors plus résolue en masse avec des atomes plutôt légers.

d) Détecteur NRA

L'autre type d'interaction détecté par ce détecteur annulaire est cette fois-ci d'origine nucléaire. En effet, la technique classique utilisée en microsonde nucléaire afin de détecter ces phénomènes est ainsi appelée NRA (Nuclear Reaction Analysis). Elle permet d'identifier et de quantifier les isotopes irradiés. Cela permet par exemple de distinguer les isotopes 16 et 18 de l'oxygène ou les isotopes 12, 13 et 14 du carbone. Dans le domaine d'énergie utilisée, cette technique est spécifique de la détection des éléments légers.

Il est possible de détecter directement cette interaction entre les particules incidentes et le noyau des atomes cibles de l'échantillon. Ce type d'interaction sera moins probable par rapport à celles décrites précédemment donc il présentera une section efficace plus petite que celle du RBS. Il faudra que la particule de base présente une énergie suffisante pour vaincre les forces de répulsions coulombiennes liées au noyau pour s'approcher suffisamment près du noyau, là où commencent à s'exercer les interactions nucléaires à l'origine de ces réactions.

C'est pour cela que des temps de comptage assez longs sont nécessaires afin de pouvoir obtenir des statistiques suffisamment élevées pour effectuer des déterminations quantitatives. Cette interaction conduira à une réaction nucléaire avec émission d'énergie sous forme de chaleur du type [182-184] :



Avec **A** : Atome de l'échantillon au repos; **a** : Particule incidente; **B** : Atome de l'échantillon après réaction nucléaire; **b** : Particule émise après réaction nucléaire et **Q** : Energie émise sous forme de chaleur.

La mesure de l'énergie émise par ces particules peut aussi permettre la localisation de ces dernières en profondeur. Le détecteur se présente de la même façon que pour les analyses RBS, mais on peut parfois placer une « feuille » devant le détecteur afin de freiner des particules rétrodiffusées notamment qui pourraient interférer avec notre échantillon et amener à une gêne au cours de notre mesure : cette feuille est souvent constituée par du mylar (un polymère). Une forte épaisseur de mylar pourra très bien permettre la suppression du spectre RBS au dépens de celui du NRA. C'est ce qu'on recherchera notamment lorsqu'on voudra détecter l'oxygène avec la réaction $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ qui se trouve aux basses énergie avec un faisceau de deutérons, d^+ de 920 keV d'énergie cinétique.

e) Détecteurs DIGE et PIGE

Le rayonnement gamma est émis par suite de la désexcitation du noyau cible obtenu, par exemple, l'isotope 17 de l'oxygène dans le cas de la réaction indiquée précédemment, qui se trouve à son premier niveau excité, d'où le 1 en indice à droite du proton émis, p_1 . La retombée en énergie du noyau de l'isotope 17 conduit à l'émission d'un rayonnement dans la gamme d'énergie des rayons gamma, d'où les acronymes, en « IGE » pour Induced Gamma Emission devant lequel on indique la particule à l'origine de l'interaction primaire, D pour « DIGE » lorsqu'il s'agit de deutérons, et P pour « PIGE » lorsqu'il s'agit de protons. Il est donc possible de détecter le rayonnement gamma propre à chaque particule durant l'interaction avec des deutérons (DIGE) ou des protons (PIGE).

Ces deux techniques sont intéressantes pour la détection d'éléments de masses intermédiaires (Al ou Si par exemple). Le détecteur est placé derrière l'échantillon et se compose d'une plaque de germanium refroidie dans un bain d'azote liquide.

2) Appareillage utilisé

Les analyses de microsonde nucléaire sont effectuées au CEA de Saclay. Elles sont réalisées au sein de l'équipe du département « Laboratoire d'Etudes des Eléments Légers », LEEL, du Laboratoire « NIMBE » (Nanosciences et Innovation pour les Matériaux la Biomédecine et l'Energie) sur le site du CEA de Saclay. L'ensemble de l'installation nécessaire à la mesure est composé d'un accélérateur de particules à simple étage (type Van der Graaf), d'un système d'électroaimant (optique pour dévier, mettre en forme, focaliser et dimensionner le faisceau incident) permettant l'acheminement du faisceau vers la microsonde visible sur la Figure 60 [186].



Figure 60 : Photo du dispositif de la microsonde nucléaire utilisée.

La détection multicanal (détecteur + chaîne de mesure) permet de capter les particules d'énergie et d'enregistrer le nombre d'événements ayant lieu lors de la mesure.

L'analyse des spectres obtenus est assez complexe et nécessite l'utilisation de logiciels appropriés et développés par le laboratoire Pierre Süe [186] :

- **PYROLE** : Il permet d'abord d'obtenir les différentes réactions nucléaires possibles pour un élément avec les paramètres d'analyse utilisés (particules incidentes, angle de détection, présence ou non d'une feuille de mylar et polarisation en tension du détecteur annulaire). Il permet aussi de connaître la profondeur d'insertion des particules en fonction de l'énergie correspondant à la largeur du pic et le pouvoir d'arrêt à l'origine de la quantification élémentaire,
- **RISMIN** : Il permet de reconstituer une image 2D en composition, de la zone analysée en fonction de l'aire du pic d'analyse. Un code couleur permettra alors de visualiser la concentration relative de la zone pour l'élément considéré. On pourra alors sélectionner la zone d'intérêt et reconstituer un nouveau spectre sur cette zone tout en connaissant la fraction de la cartographie utilisée,
- **SIMNRA** permet de reconstituer une analyse globale en tenant compte cette fois ci de sections efficaces de chacun des isotopes et de toutes les interactions intervenant pour reconstituer l'ensemble du spectre. Cette méthode n'a pas été utilisée ici.

En premier, il est nécessaire d'effectuer un étalonnage en énergie en effectuant un repérage pour chacun des détecteurs. Dans le cas du détecteur annulaire, ce sont les interactions nucléaires, RBS et NRA, qui sont repérées à l'aide d'étalons spécifiques et de compositions élémentaires connus. La seconde quantification est une quantification élémentaire. Elle s'effectue alors par comparaison des aires des pics de l'interaction considérée obtenues entre un étalon (TiN pour l'azote, SiO₂, UO₂ ou CaCO₃, pour l'oxygène, ...) et l'échantillon à analyser. On doit tenir compte du rapport de charges reçu respectivement entre l'étalon et l'échantillon. La charge reçue est proportionnelle à l'intégration du courant, donc au flux de particules dans le faisceau et la durée de la mesure des temps de mesure. Pour obtenir la stoechiométrie, on compare en fait les épaisseurs analysées dépendantes du pouvoir d'arrêt d'un composé dont on ajuste la stoechiométrie par rapport à celle

de l'étalon. Lorsqu'il y a égalité du nombre d'atomes par couche entre l'étalon et l'échantillon, on obtient alors la composition élémentaire en isotope considéré.

L'annexe 4 présente les spectres obtenus sur trois standards : alumine (Al_2O_3), nitrure de titane (TiN) et silice (SiO_2). Ces spectres permettent de visualiser les différentes réactions nucléaires propre à plusieurs éléments, les éléments légers, O, N, C, et les éléments intermédiaires, Si, Al.

Le Tableau 17 présente les différentes conditions d'analyses utilisées afin de pouvoir détecter préférentiellement les différents éléments légers tels que le carbone, l'azote ou l'oxygène. C'est à partir de ces réactions que les cartographies de composition sont effectuées.

Eléments	Particules incidentes	Energie incidente (MeV)	Détecteur	Réaction nucléaire
N	Deutérons (d^+)	1,9	NRA	$^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ [187]
N	Protons (p^+)	3,9	DIGE	$^{14}\text{N}(d, p_1-\gamma)^{15}\text{N}$ [188]
O	Deutérons (d^+)	0,9	NRA	$^{16}\text{O}(d, p_1)^{17}\text{O}$ [189]
O	Protons (p^+)	3,9	DIGE	$^{16}\text{O}(d, p_1-\gamma)^{17}\text{O}$ [190]
C	Deutérons (d^+)	1,45	NRA	$^{12}\text{C}(d, p_0)^{13}\text{C}$ [191]

Tableau 17 : Présentation des conditions expérimentales utilisées pour la détection des éléments légers par microsonde nucléaire.

Au niveau pratique, les échantillons sont donc tout d'abord placés dans un porte échantillon lui-même introduit dans la chambre d'analyse (au centre sur la Figure 60). Un vide secondaire est alors effectué dans celle-ci. Une caméra permet de viser la zone à analyser. L'analyse s'effectue en utilisant le mode balayage pour le faisceau incident d'ions sur une zone définie pour chaque échantillon alors désignée par « cartographie ».

L'ensemble des analyses a été programmé sur six séances caractérisées par des créneaux de 24 heures et incluant en premier lieu le balayage du faisceau avec les étalons présentés auparavant puis l'analyse de nos échantillons sur les endroits souhaités. Au cours de celles-ci, les deux types de matériaux alpha et bêta ont été étudiés aussi bien sur la tranche que sur la surface avant et/ou après les différents traitements et/ou oxydation. Généralement, les balayages sont effectués sur des temps relativement longs (de 1 à 3 heures) afin de pouvoir avoir une précision suffisante en termes de détection des différents éléments c'est-à-dire obtenir une statistique suffisante en terme d'évènements détectés. La taille des surfaces dépendent avant tout du type d'informations que l'on désire obtenir et de la position des analyses (surface ou tranche).

VI. Méthodes d'analyse mécaniques et microstructurales

A) Mesure de rugosité

La rugosité correspond aux aspérités et aux creux situés sur la surface d'un échantillon. Il s'agit d'un paramètre statistique ce qui le rend assez délicat à évaluer. Il faudra alors privilégier une évaluation de ce dernier sur de grandes surfaces afin d'affiner la précision de mesure [192].

Cette grandeur fait référence à plusieurs paramètres :

- R_a (écart moyen du profil de rugosité de surface en μm),
- R_z (hauteur maximale du profil de rugosité en μm),
- R_q (moyenne de toutes les ordonnées du profil de rugosité en μm).

Elle peut être déterminée de différentes manières : par contact (palpeur mécanique) ou sans contact (interférométrie optique) [193].

Dans notre étude, c'est la méthode optique qui est choisie. Un rugosimètre par interférométrie laser est utilisé. Cette technique repose sur le fait qu'une onde lumineuse plane arrivant sur une surface plane est réfléchiée dans une direction précise donnée par les lois de Descartes (réflexion spéculaire). Une variation en z d'un point de vue surfacique (rugosité) conduira à un déphasage et donc une réflexion modifiée par rapport à un cas référent. La mesure d'un défaut avec un grand nombre de longueurs d'ondes « shiftées » dans une direction (décalage d'un certain angle par rapport à la réflexion spéculaire) traduira une réflexion propre et donc une profondeur différente propre au défaut.

Les analyses de rugosité ont été réalisées à l'IUT de Chalon sur Saône à l'aide d'un rugosimètre VEECO (actuellement BRUKER) WYKO NT 9100 monté sur un coussin d'air. L'objectif choisi est de x5. Les cartes de rugosité sont acquises puis exploitées avec le logiciel Vision développé par l'entreprise.

Cette technique nous permet de déterminer les variations de rugosité apportées par les différents traitements avant et après oxydation de façon à être informés de son éventuel impact sur la tenue ou non des échantillons en termes d'oxydation haute température.

B) Mesure de dureté

La dureté d'une pièce correspond à la résistance à la pénétration locale d'un indenteur. Cette grandeur reste néanmoins assez difficile à évaluer, en effet elle dépend de plusieurs paramètres tels que le matériau étudié mais aussi le type et la nature du pénétrateur (forme). Cela reste tout de même une technique rapide, simple et quasi non destructive pour le matériau testé [194-195].

Il existe plusieurs méthodes pour évaluer cette grandeur, selon le type de pénétration utilisé :

- Essai par rayage,
- Essai par rebondissement,
- Essai par indentation.

C'est d'ailleurs cette dernière technique qui est aujourd'hui la plus utilisée. L'indenteur sera choisi plus dur que le matériau d'analyse de façon à ce qu'il ne soit pas déformé lors de la mesure. Celui-ci sera enfoncé sur la surface du matériau avec une force constante (charge) et un temps bien défini. La forme de celui-ci peut être de différente nature : sphérique (dureté Brinell HB ou Rockwell HRB), conique (dureté Rockwell HRC), pyramidale à base carré (dureté Vickers HV), pyramidale à base losange (dureté Knoop), pyramidale à base triangle (dureté Berkovich). Une fois l'indentation effectuée, il sera possible de déterminer la dureté à partir de la mesure soit de la profondeur, soit des diagonales de l'indentation.

La dureté Vickers est obtenue dans ce travail à l'aide d'un micro-duromètre Zwick/Roell ZHμ. La platine motorisée est une Clemex du type ST-2000 avec un joystick JS-2000. Le logiciel d'acquisition est de Zwick/Roell ZHμ également.

Pour la mesure de dureté après traitement, il est utilisé une charge de 50 grammes et un temps d'indentation de 10s. Pour la mesure de dureté après oxydation du titane alpha (profondeur de la solution solide d'oxygène), il est utilisé une charge de 25 grammes et un temps d'indentation de 10s. La dureté HV est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$HV = 0.1891 \frac{F}{d^2} \quad (\text{Equation 31})$$

Avec **HV** la dureté Vickers; **F** la charge d'indentation et **d** la diagonale moyenne de l'empreinte.

Afin de s'affranchir de la rugosité, les échantillons sont polis miroir avec la méthode évoquée précédemment.

Pour la mesure de dureté après traitement, chaque profil résulte de la moyenne de trois séries de mesures déterminées à gauche, au centre et à droite de la tranche. Chacun de ces profils est composé de 60 indentations. Ceci permet de se rendre compte de l'existence ou non d'une zone écrouie résultant du traitement et surtout de sa position.

Pour la mesure de dureté après oxydation, chaque profil résulte de la moyenne de deux séries de mesures effectuées entre 10 et 12 microns sous la couche d'oxyde. Ceci permet ici de déterminer la position et la profondeur de la zone de dissolution d'oxygène caractérisé par un gradient de dureté décroissant de l'oxyde vers le substrat due au comblement des sites interstitiels octaédriques.

C) Mesure des contraintes par DRX

Les contraintes résiduelles résultent des déformations subsistant dans une pièce métallique alors qu'elle n'est soumise à aucune force extérieure. Elles sont en équilibre sur l'ensemble du volume. Les contraintes résiduelles peuvent résulter de traitements métallurgiques. On les classe en trois « ordres » selon l'échelle du matériau à laquelle elles sont actives [138] :

- Ordre 1 (échelle macroscopique de la pièce): Contraintes résiduelles liées en général à la mise en forme (forgeage, laminage, moulage) et/ou à l'histoire thermique de la pièce (chauffage, refroidissement, changement de phase),
- Ordre 2 : (échelle du grain) : Contraintes résiduelles liées à l'anisotropie entre chaque grain d'une structure. Lors du grenailage par exemple, certains grains atteindront plus rapidement que d'autres leur limite élastique. Il y aura alors des grains plastifiés et d'autres non,
- Ordre 3 (échelle du cristal) : Contraintes liées aux défauts cristallins dans chaque grain : macles, dislocations, atomes en substitution, ...

Ces analyses qui ont été effectuées à l'UTT de Troyes dans l'équipe LASMIS (Laboratoire des systèmes mécaniques et d'ingénierie simultanée) nous permettent de contrôler le taux de contraintes résiduelles après les différents traitements. Le principe de la diffraction des rayons X est le même que celui présenté précédemment (Figure 53). Le diffractomètre utilisé est un Seifert PTS-3000 avec une anticathode en cuivre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,54 \text{ \AA}$). La Figure 61 présente un schéma du montage DRX utilisé pour la détermination des contraintes. Il est choisi une zone de pic comprise entre 135° et 145° (2θ) pour le titane alpha et entre 118° et 130° (2θ) pour le titane bêta. Dans ce cas, seule l'inclinaison ψ varie de -60° à 60° (l'angle ϕ reste nul) avec un pas de 10° . Chaque point de mesure est mesuré durant 110 minutes. On se place ici dans une configuration permettant d'appliquer la méthode des $\sin^2 \psi$. La détermination des contraintes est effectuée par la méthode des $\sin^2 \psi$ [144], [196] avec le logiciel Mathematica. Cette technique est décrite en annexe 5.

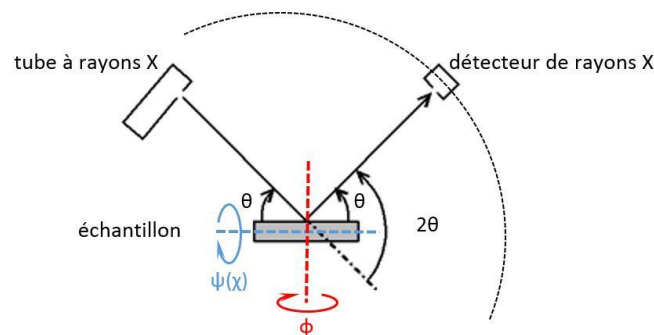


Figure 61 : Montage DRX θ - 2θ , ψ (χ) et ϕ utilisé pour la détermination des contraintes résiduelles.

Chaque cliché de DRX est effectué d'abord sur l'extrême surface de l'échantillon puis en profondeur avec des pas de 10 microns pour les 50 premiers microns puis un pas de 50 microns jusqu'à une profondeur de 200 microns. L'enlèvement de matière est effectuée à l'aide d'un polissage électrolytique (solution D11/ 40 V/ 15 secondes). La quantité de matière enlevée est contrôlée par une mesure de profondeur grâce à un comparateur laser.

D) Détermination des textures

1) Principes de base et textures du titane

Chaque matériau métallique est constitué d'un ensemble de grains dont l'orientation est liée à l'histoire de sa mise en forme. Dans certains cas bien précis comme lors d'un laminage par exemple, l'ensemble des grains est orienté dans une direction particulière : on dit alors que la microstructure présente une texture cristallographique. Celle-ci dépend généralement du matériau traité mais aussi du type de traitement permettant son obtention [197]. La caractérisation de l'orientation d'un grain passe par la définition de deux repères [198] :

- Repère propre à l'échantillon (macroscopique): Celui-ci dépend de la direction de laminage (DL), de la direction transversale (DT) et de la direction normale (DN),
- Repère propre au cristal (microscopique): Celui-ci dépend de la maille cristalline élémentaire représentative de la structure du matériau. Dans notre étude, on retrouve surtout une structure hexagonale (HC) (les axes du repère seront parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 002 \rangle$, $\langle 101 \rangle$, $\langle 102 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$,) et une structure cubique (CC) (les axes du repère seront parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$).

Cette texturation est le plus souvent représentée sous la forme de figures dite de « Pôles » représentative de la position de l'ensemble des grains d'un volume de matière analysée, pour une famille de plans cristallographique donnée [198]. Par projection stéréographique, cette répartition visualisée en 2D sous forme d'une cartographie d'iso-densité de plans, qui renseigne alors sur une éventuelle texturation (concentration des réseaux cristallins dans une direction d'analyse précise) ou non texturation (répartition isotrope des réseaux cristallins). Sur ces figures, la répartition des orientations dans le matériau est donnée par la fonction de distribution des orientations (FDO) qui permet de dégager ensuite un indice de texture. En moyenne, un indice de texture supérieur à 2 est considéré représentatif d'une texture prononcée.

Chaque matériau présente une texture propre après laminage. Pour le titane- α , *Kocks et al.* [199] considèrent que la texture de laminage d'une structure hexagonale compacte dépend avant tout de la valeur du rapport c/a . La Figure 62 présente les figures de pôles directes (orientation du cristal dans le repère de l'échantillon par opposition aux figures de pôles inverses qui présentent l'orientation d'une direction de l'échantillon dans le repère du cristal) de type $\{0002\}$ et $\{10\bar{1}0\}$ de ce qui peut être retrouvé après laminage sur une structure hexagonale compacte.

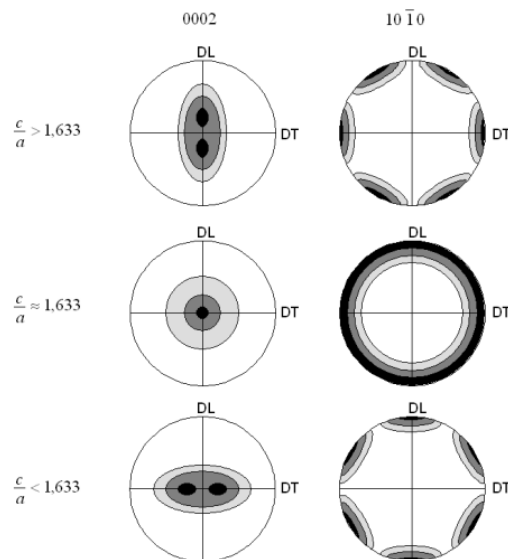


Figure 62 : Figures de pôles directes du type $\{0002\}$ et $\{10\bar{1}0\}$ déterminées sur une structure de titane- α (HC).

Le fibrage typique observé pour la figure de pôles directe de type $\{0001\}$ est aussi retrouvé par Nixon *et al.* [200] ou Seward *et al.* [201] sur du titane ($c/a < 1.63$) de type grade 1.

Pour le titane- β , Seward *et al.* [201] proposent des figures de pôles directes de type $\{100\}$, $\{110\}$ et $\{111\}$ correspondant à la phase bêta du titane cubique centrée obtenue au cours du recuit d'un titane- α laminé de type grade 1 à 910°C (mesure EBSD in-situ) (Figure 63). Dans le cas de l'alliage TIMETAL-21S, Reynolds *et al.* observent des résultats relativement similaires à partir des figures de pôles du type $\{110\}$ et $\{111\}$ [202]. Néanmoins le grand nombre de conditions d'élaboration rend difficile la comparaison des textures pour ce matériau.

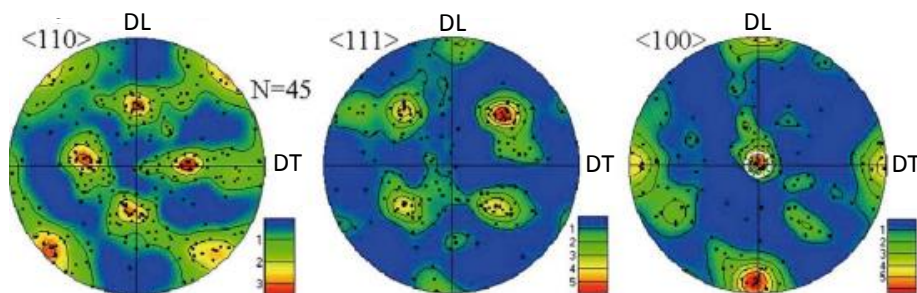


Figure 63 : Figures de pôles directes du type $\{110\}$, $\{111\}$ et $\{100\}$ déterminées sur une structure de titane- β (CC) issue du recuit d'un titane- α laminé (HC).

2) Techniques utilisées

La première technique utilisée est la technique dite EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) qui permet de quantifier plusieurs paramètres au sein de la matière [203-204] :

- La détermination précise des phases cristallines présentes au sein de l'échantillon en raison de la différence de réseau cristallin pour chacune d'entre elles,
- La détermination de la taille de grain moyenne en considérant les grains comme des ellipses,
- L'orientation cristalline propre à chacun des grains de la structure,

- Une éventuelle texturation du réseau granulaire,
- Une détermination de la déformation locale du réseau (déformation élastique ou plastique),
- Le traitement des macles liées à une déformation mécanique.

Cette technique repose sur la diffraction d'électrons envoyés à l'aide d'un MEB avec une tension oscillant le plus souvent sur une plage comprise entre 15 et 30 keV par les plans cristallins de l'échantillon. Celui-ci étant incliné de 70° par rapport au faisceau d'électron (Figure 64A). Ces diffractions conduiront à la formation d'une paire de cônes dit de « diffraction » pour chaque famille de plans diffractant (Figure 64B). L'intersection de ces cônes de diffraction avec l'écran de phosphore génère les lignes dites de Kikuchi. Celles-ci sont ensuite enregistrées à l'aide d'une caméra à bas niveau de lumière en temps réel (ICCD) [203-204].

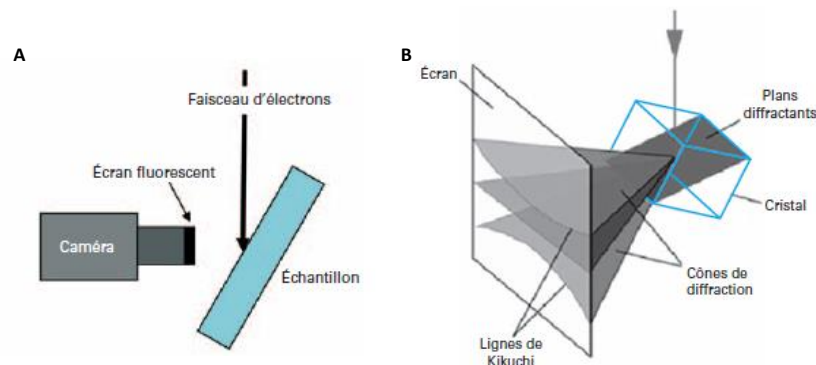


Figure 64 : A) Montage EBSD de base B) Génération des lignes de Kikuchi sur l'écran au phosphore.

Il est clair que cette technique constitue une bonne « boîte à outils » en termes de caractérisation microstructurale mais elle nécessite une très bonne maîtrise de la préparation de surface de l'échantillon afin d'obtenir une diffraction correcte des électrons rétrodiffusés.

Les analyses EBSD sont effectuées au laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne. Elles sont réalisées au sein du pôle ARCEN (Applications, recherches et caractérisations à l'échelle nanométrique). Le MEB utilisé est un FEG de chez JEOL (JSM-7600F) couplé avec un système EBSD de chez EDAX (OIM X4M). Pour réaliser ces essais, la distance de travail utilisée est de 20 mm, la tension de 20 keV. Le pas est choisi plus ou moins grand en fonction du type d'analyse (texture, macles, répartition de phase) conduit sur les différents échantillons.

La technique classiquement plus souple et évitant les écueils évoqués plus haut consiste à déterminer les textures par DRX. On utilise un goniomètre de texture mesurant l'intensité diffractée dans une direction particulière. Le système de mesure est du type θ - 2θ comme décrit précédemment (Figure 53). La position du détecteur dépendra de l'angle θ caractéristique de la direction cristallographique à étudier. La rotation de l'échantillon permet d'amener le vecteur de diffraction (différence entre vecteur d'onde incident et diffracté) dans toutes les directions de l'espace afin de balayer toutes les orientations possibles des grains au sein de l'échantillon. Ces rotations s'effectuent selon deux angles présentés sur la Figure 61 : l'angle ψ autour de l'axe de laminage ou l'axe transversal et l'angle ϕ autour de la normale à l'échantillon. A chaque position (ψ , ϕ), correspond une intensité qui est linéairement reliée à la densité de pôle. Ces intensités brutes ou corrigées (bruit de fond, délocalisation du faisceau) seront directement représentées sur une figure de pôle permettant alors un renseignement sur une éventuelle texture.

Les analyses sur le titane alpha avant oxydation ont été caractérisées au LEM3 (Laboratoire d'étude des microstructures et de mécanique des matériaux) de Metz avec un détecteur CPS 120 (INEL) et un goniomètre développé au laboratoire équipé d'une source de rayon X de cuivre à anode tournante. Les analyses sur le titane bêta (non traité et grenailé 30 minutes) ont été effectuées à l'université de technologie de Troyes avec l'équipement déjà cité dans la partie de détermination des contraintes par DRX.

Ces analyses nous permettront de connaître l'action des différents traitements sur la microstructure même des matériaux, c'est-à-dire si ceux-ci présentent une texturation et quelles informations peuvent être extraites sur les macles qui sont générées au cours du traitement. Enfin, ces techniques pourront nous renseigner sur l'évolution de la microstructure au cours de la mise en température (700°C) d'un point de vue texture et arrangement de grains (EBSD après 3000 heures (alliage bétagène) et 10 heures (alliage alphagène)).

VII. Conclusions de la partie

Dans ce chapitre ont été présentés les deux alliages d'étude à savoir :

- Un alliage de titane commercialement « pur » de façon à s'affranchir des éléments d'alliage et d'étudier un alliage considéré comme alphas, et
- L'alliage TIMETAL 21-S développé par TIMET dans l'optique de disposer d'un alliage résistant à haute température en termes d'oxydation et de mécanique.

Les différents traitements mécaniques surfaciques mis en œuvre dans nos expérimentations ont aussi été décrits dans cette partie :

- Le traitement de grenailage ultrasonique permettant d'implanter un champ de contraintes en extrême surface de la pièce par l'envoi de billes de différentes natures et par l'intermédiaire d'une sonotrode vibrant à grande fréquence,
- Un traitement dit de choc laser permettant de comprimer la pièce mécaniquement par la pulsation très brève d'un faisceau laser cadencé et contrôlé sur la surface de l'échantillon.

La caractérisation des échantillons après les différents traitements effectués est importante dans l'optique de pouvoir par la suite prendre en compte les différentes modifications engendrées par ceux-ci. En effet, il a été vu que ces traitements peuvent modifier la surface (étude de la rugosité par interférométrie), déformer la pièce mécaniquement (mesure de la dureté à l'aide d'un microduromètre et des contraintes résiduelles par DRX), de la microstructure (étude des textures par DRX et des déformations du réseau cristallin par EBSD) mais aussi d'une éventuelle pollution (étude de la surface par DRX en mode rasant, par Raman et par XPS). Toutes ces modifications pourront par la suite avoir un rôle non négligeable sur l'oxydation haute température.

La mise en température des différentes pièces nécessite l'utilisation de conditions particulières et surtout reproductibles. Des oxydations courts temps seront effectuées de façon isotherme avec une thermobalance. Des essais plus longs visant à reproduire des conditions plus réelles seront menés de façon non-isotherme avec une thermobalance ponctués par des pesées régulières.

L'analyse des phases issues de ces oxydations nécessite également de nombreuses techniques aussi bien dans l'observation (microscope optique ou MEB) que dans l'analyse de surface (Raman, DRX). Dans ce cas, le grand nombre de phases observables et surtout la difficulté d'une déconvolution précise entre des éléments comme le titane et l'oxygène et/ou l'azote nous obligent à utiliser des techniques plus fines comme la microsonde nucléaire ou l'XPS. Enfin l'évolution des microstructures liées à cette mise en température nécessite aussi des analyses par EBSD.

Dans les deux parties suivantes nous nous intéresseront aux résultats obtenus avant et après oxydation des différents échantillons traités dans le cas du titane alphas (Partie III) et bêta (Partie IV). Des scénarios présentés sous forme de discussions permettront de comprendre si les traitements présentés sont susceptibles d'améliorer la résistance à l'oxydation de ces deux nuances d'alliage à haute température.

Partie III

**Résultats obtenus sur un alliage Ti-alpha
commerciallement « pur »**

Cette partie présente l'étude du titane alpha commercialement « pur » oxydé sous air pour des temps variant de 5 à 3000 heures. Avant oxydation, le matériau est prétraité mécaniquement selon deux procédés différents (grenaillage et choc-laser). Cette partie est découpée en trois chapitres :

- Le premier présente l'état du matériau avant oxydation. On y découvre en particulier les conséquences des traitements sur les caractéristiques chimiques, mécaniques et structurales du matériau,
- Le second aborde l'oxydation qui fait suite aux traitements mécaniques,
- Le dernier examine les conséquences d'une modification de certains paramètres de traitement (temps de grenaillage) et d'oxydation (température, atmosphère) sur le comportement du matériau.

Dans chacun d'entre eux, les résultats relatifs à chaque technique d'observation sont d'abord présentés, puis les observations font l'objet d'une discussion avec pour but de proposer et d'identifier les mécanismes physico-chimiques et mécaniques mis en jeu.

Afin de faciliter la lecture du document, l'échantillon sans traitement aura la dénomination « Non traité » avec une couleur noire, l'échantillon grenaillé 10 minutes aura la dénomination « Gre10 » avec une couleur rouge, l'échantillon grenaillé 30 minutes aura la dénomination « Gre30 » avec une couleur vert « sapin », l'échantillon grenaillé 30 minutes avec des billes d'alumine aura la dénomination « Gre30 (Al₂O₃) » avec une couleur orange, l'échantillon grenaillé 30 minutes puis décapé aura la dénomination « Gre30 + décapage » avec une couleur violette et l'échantillon traité laser aura la dénomination « Laser » avec une couleur bleu de Prusse.

I. Avant oxydation ...

La Figure 65 permet de visualiser les analyses conduites de façon à caractériser les échantillons avant oxydation et après les différents traitements.

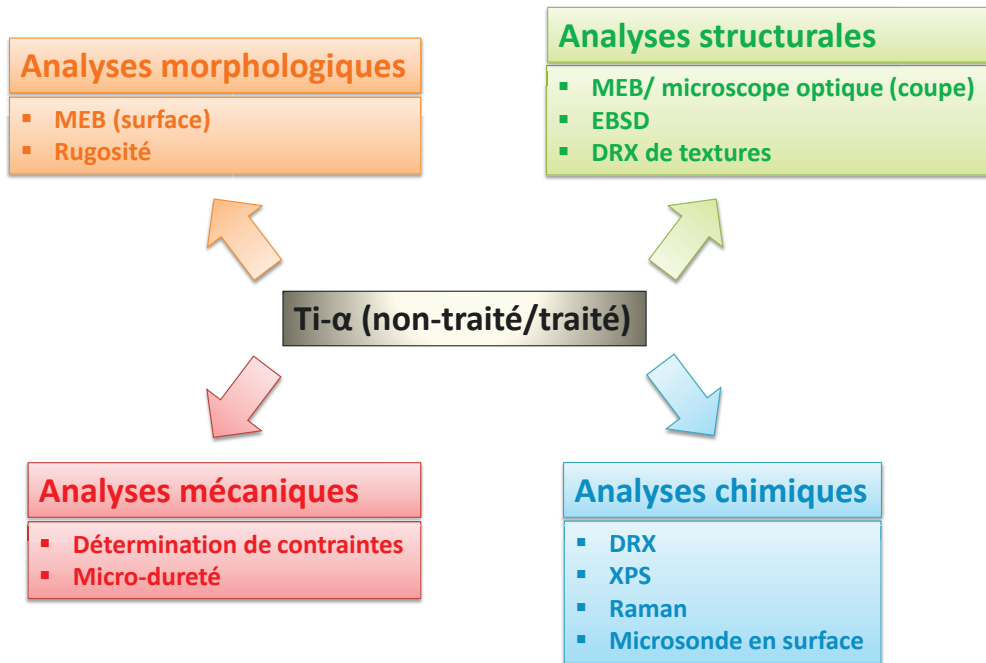


Figure 65 : Représentation schématique des analyses conduites avant oxydation sur le titane-alpha.

Il est choisi pour plus de clarté dans le déroulement de cette partie de séparer les analyses en quatre catégories: morphologiques, structurales, mécaniques, et enfin chimiques obtenues avant et après les deux types de traitement.

A) Modifications de la morphologie de la surface

La Figure 66 présente les observations de surface par MEB en mode SE et BSE de façon à différencier la topographie de l'aspect chimique.

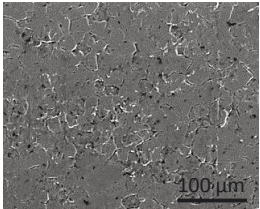
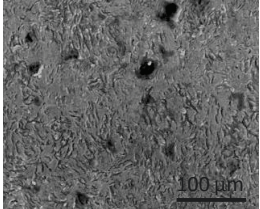
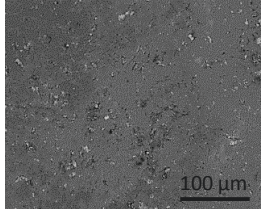
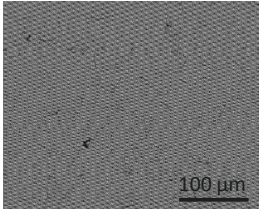
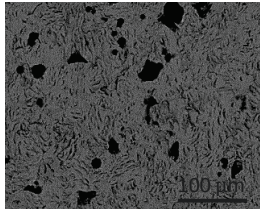
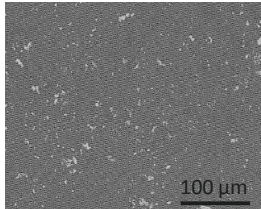
	Non traité	Laser	Gre30
MEB (SE)			
MEB (BSE)			

Figure 66 : Observation MEB de surface en mode SE (topographie) et BSE (chimie de surface).

Il est retrouvé une forte modification de surface après traitement. Le traité laser présente de fortes aspérités de surface dans les creux liés aux différents impacts. Ces villosités pourraient être typiques d'un impact thermique de surface. La rugosité semble se traduire par des crevasses locales sur la surface de l'échantillon grenailé. Les points observés sur l'image BSE du non traité proviennent du MEB et pas de l'état de surface de l'échantillon.

D'un point de vue chimique, le laser présente une pollution par un ou des composés légers. Après grenailage, des résidus lourds sont retrouvés en surface. Cela montre bien que les traitements modifient aussi bien la rugosité que la chimie de la surface de la pièce.

La Figure 67 présente les cartes de rugosité obtenues grâce à un rugosimètre par interférométrie.

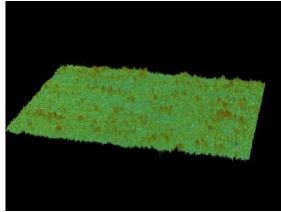
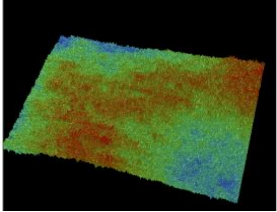
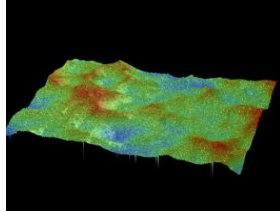
	Non traité	Laser	Gre30
Cartographies de rugosité (640x480 μm)			
R_a/R_z	0,4 μm/8,4 μm	1,2 μm/11,3 μm	1,5 μm/17,1 μm

Figure 67 : Comparaison des cartographies de rugosité de surface obtenues après les différents traitements.

A partir de ces analyses, le non-traité ne présente pas de traces notables liées au laminage à froid conduit pour l'élaboration des plaques du produit fini. La valeur de l'écart moyen R_a (moyenne des distances entre pics et creux sur l'image) est sensiblement augmentée par les traitements (+70% entre le non traité et le laser et +75% entre non traité et Gre30). Néanmoins, entre les deux traitements mécaniques, la valeur de R_a reste sensiblement équivalente. La valeur de R_z (plus grande distance entre un maximum et un minimum d'altitude) est par contre bien différente entre les trois échantillons : pour le Gre30, elle traduit bien les zones très escarpées observables à la surface de la pièce (zones en crevasse ou en pointe sur les images de la Figure 67). Ces analyses mettent clairement en évidence une augmentation de la rugosité après les différents traitements.

Ceci a déjà été observé par *Zhu et al.* [205] ou *Unal et al.* [140] dans le cas d'un grenailage SMAT ou par *Kumar et al.* [206] ou *Liu et al.* [207] après un traitement de choc laser sur du TA6V. La rugosité semble plus importante dans le cas du traité par grenailage par rapport au laser et surtout au non traité. Ceci est aussi retrouvé par *Liu et al.* [207] ou encore *Peyre et al.* sur un alliage d'aluminium [146].

C'est l'accumulation des impacts à la surface du matériau qui va, au fur et à mesure du traitement, amener la formation de creux et de bosses caractéristiques. La forte différence de R_z montre bien une répartition d'impacts très aléatoire dans le cas du Gre30 où les zones « profondes » auront subi un nombre d'impacts par point très important par rapport aux zones plus en « hauteur ». Pour le laser, les impacts modifient également la rugosité de surface mais de manière plus structurée (de un à quatre impacts par point suivant le recouvrement (Figure 48)). On peut donc déjà en déduire que ce qui distingue ces traitements, en ce qui concerne l'état de surface qui en résulte, c'est une morphologie de surface « structurée » pour le laser et « déstructurée » pour le Gre30.

B) Modifications structurales

La comparaison des diffractogrammes X en incidence fixe à 2° obtenus sur les échantillons traités et non traités est présentée sur la Figure 68.

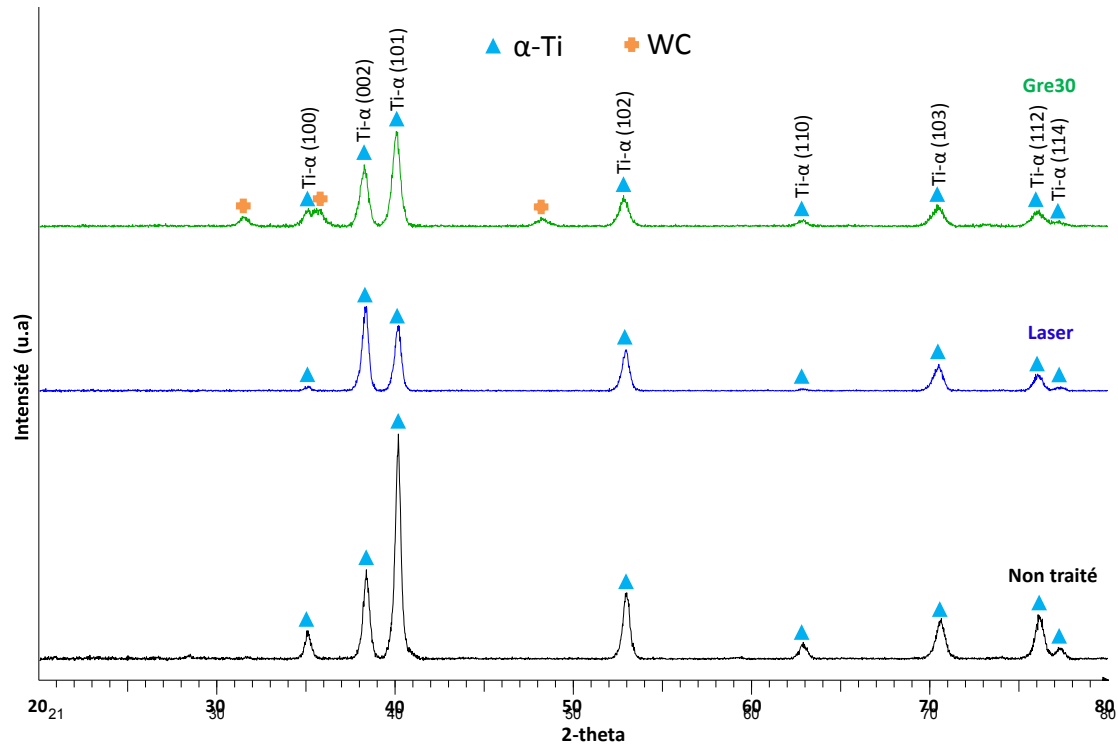


Figure 68 : Diffractogrammes X (incidence fixe à 2°) obtenus sur les échantillons traités et non traités.

On y observe :

- Une phase majoritaire correspondant au titane alpha (HC) sur les trois clichés,
- La présence de la phase WC dans le cas du Gre30, qui sera examiné plus précisément dans un sous chapitre à venir,
- Des intensités de pics relativement fortes dans le cas du non traité, liées à la texturation et/ou la bonne cristallisation relative à l'élaboration du matériau. Les traitements mécaniques semblent modifier l'intensité de certains pics, signe d'une perturbation de la texture de laminage de base et/ou de la cristallinité de la surface par rapport au non traité. Certains pics après traitements semblent soit augmentés ou soit complètement ou en partie « éteints » sur les diffractogrammes. Pour le laser par exemple, les pics caractérisant les familles de plan (110) et (100) ont quasiment disparu. Par contre, le pic caractérisant la famille de plan (002) semble augmenté en intensité par rapport au non traité. Pour le Gre30, les pics de la famille (110) et (101) sont également très réduits,
- Les différentes largeurs à mi-hauteur mesurées avec EVA (logiciel de traitement des diffractogrammes X) sont présentées sur le Tableau 18. Celles-ci semblent plus importantes

dans le cas du Gre30. Pour le laser tantôt elles sont plus importantes et tantôt plus faibles suivant les pics. La taille des cristallites est déterminée avec le logiciel TOPAS par la méthode de Rietveld : environ 160 nm pour le laser (incertitude car fluctuation d'un pic à un autre) et 70 nm pour le Gre30. Pour rappel, le non traité présente une taille de cristallite de 100 nm environ. L'incertitude de mesure est comprise entre 15 et 20 nm.

Pics	Largeur à mi-hauteur (non traité) (°)	Largeur à mi-hauteur (Laser) (°)	Largeur à mi-hauteur (Gre30) (°)
Ti-α (100)	0,419	0,271	0,611
Ti-α (002)	0,413	0,401	0,511
Ti-α (101)	0,359	0,420	0,520
Ti-α (102)	0,430	0,451	0,572
Ti-α (110)	0,445	0,267	0,459
Ti-α (103)	0,564	0,602	0,758
Ti-α (112)	0,559	0,537	0,557
Ti-α (114)	0,486	0,310	0,487

Tableau 18 : Détermination des largeurs de pic à mi-hauteur pour les différents échantillons alphas.

Les observations des échantillons en coupe par MEB et microscope optique sont présentées sur la Figure 69. Les images optiques sont observées en lumière polarisante et les images MEB sont obtenues en mode BSE avec une mise au point sur l'échantillon.

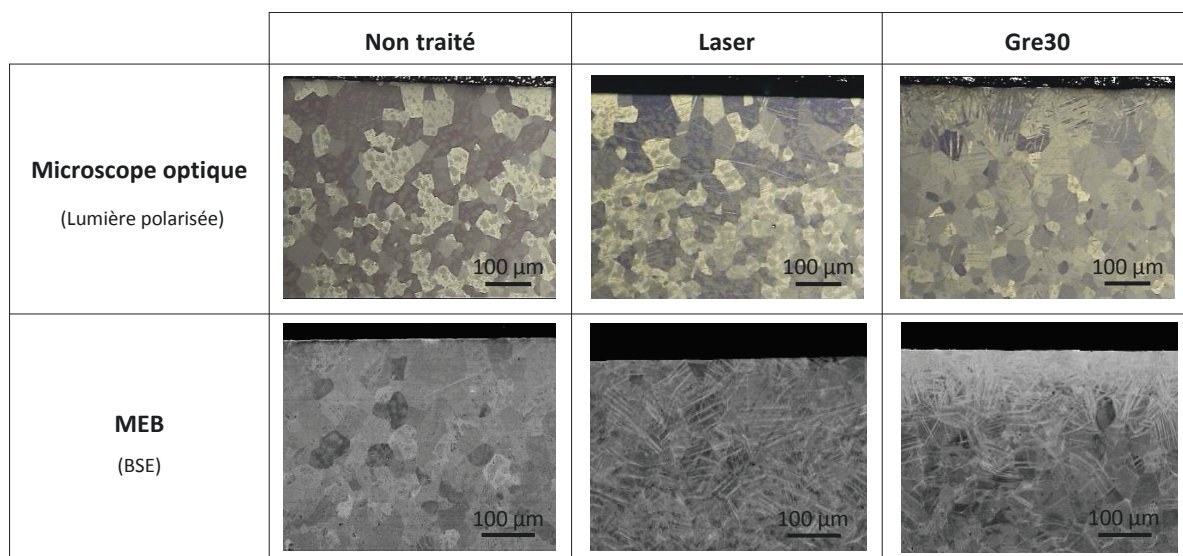


Figure 69 : Observations optiques et MEB en cross-section avant et après traitement.

Dans le cas du laser, aucun raffinement de grain ne semble apparaître en surface. De plus, l'ensemble de l'épaisseur est affecté par un maillage homogène.

Le Gre30, présente une zone surfacique très perturbée ne permettant pas d'identifier des joints de grains précis. La sous-couche laisse apparaître une zone avec un maillage décroissant s'atténuant dans la profondeur du matériau (l'épaisseur de la zone totale affectée est environ de 200 μm). La comparaison entre analyses DRX et imagerie MEB pourrait laisser supposer que le fort élargissement des différents pics DRX correspond soit à une perte et/ou à un raffinement de la cristallinité en surface des échantillons traités, soit à l'augmentation du taux de défauts résultant du traitement.

Une étude EBSD menée sur les deux échantillons traités permet de visualiser le type de macles accommodant la déformation plastique résultant du traitement. La Figure 70 présente les analyses EBSD conduites sur l'échantillon traité laser. L'image est ajustée pour présenter les orientations des grains selon un plan parallèle à la surface de l'échantillon et non par rapport à la surface d'analyse. Cette analyse mériterait une vérification au vu du faible taux de macles indexées à cause du pas choisi (1 μm).

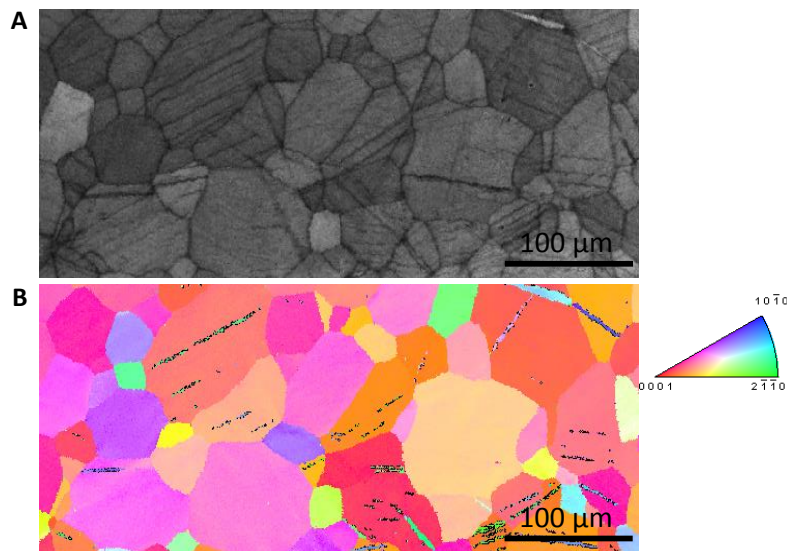


Figure 70 : Analyses EBSD conduites sur la tranche de l'échantillon traité laser avec en A: Image IQ et en B: Image EBSD correspondante (pas de 1 μm).

L'image dite IQ (Figure 70A) permet d'obtenir une visualisation des déformations à l'échelle locale sur la cartographie. Il est clairement visible ici un maillage des grains confirmant ainsi les observations de la Figure 69. La Figure 70B présente la cartographie EBSD avec les macles indexées en sachant que les macles cerclées de noir ont un angle de désorientation de 64° , correspondant au système $\{11\bar{2}2\} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$. La taille de grain semble aussi augmentée après traitement par rapport au non traité (55/60 μm ici contre 35/40 pour le non traité).

La même analyse est effectuée sur l'échantillon traité par grenailage (Figure 71). Comme précédemment, l'image est ajustée de façon à orienter les grains dans un plan parallèle à la surface de l'échantillon ayant subi le traitement. L'image est plus représentative car le pas plus fin (0,5 μm).

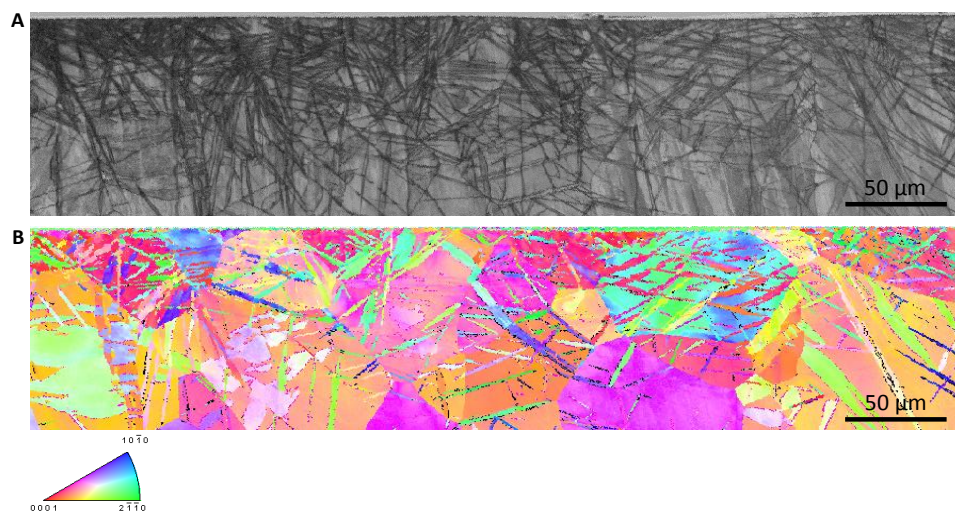


Figure 71 : Analyses EBSD conduites sur la tranche de l'échantillon Gre30 avec en A: Image IQ et en B: Image EBSD correspondante (0,5 µm) avec le traitement des macles observées.

Comme précédemment, l'image dite IQ traduisant les déformations locales montre bien un gradient décroissant de maillage entre la surface et le cœur de la pièce. Le haut de l'image correspondant à la zone de grains raffinés, les macles et/ou les joints de grains sont plus difficiles à percevoir et donc à analyser. Ces images montrent par rapport aux macles référencées par le logiciel deux types de macles principales : des macles possédant un angle de désorientation de 64° entourées en noir comme sur la Figure 70 et des macles possédant un angle de désorientation de 85° entourées en rose/violet. Les quelques macles entourées en bleu présentent un angle de désorientation de 35° environ (plan invariant $\{11\bar{2}1\}$). On constate donc ici une cohabitation de plusieurs types de macles ce qui n'était pas le cas pour le traité laser où seules les macles orientées avec un plan invariant $\{11\bar{2}2\}$ apparaissaient. Par ailleurs, certaines macles présentent une orientation différente entre les extrémités d'un même grain comme si elles avaient subi une légère désorientation au cours du traitement.

Une observation avec de forts grossissements a été entreprise au niveau d'un joint de grains (traits discontinus) pour les échantillons traités mécaniquement (Figure 72).

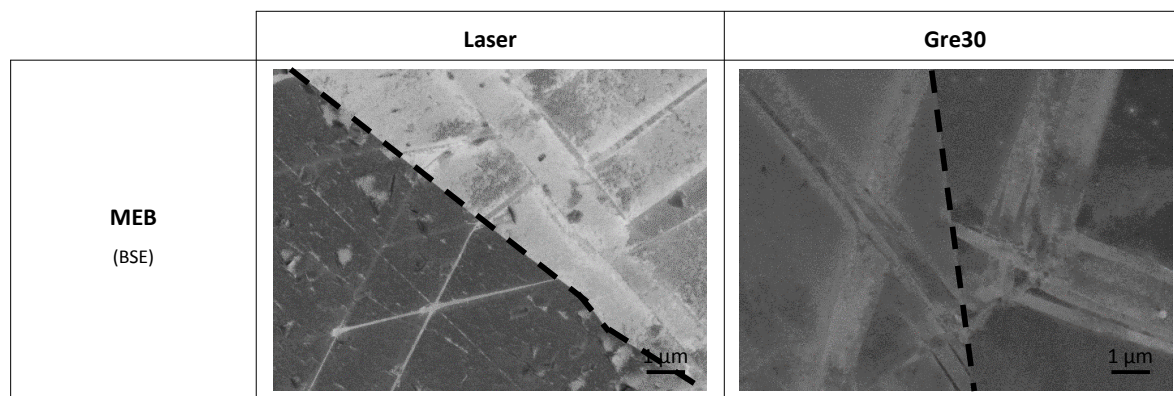


Figure 72 : Visualisation des macles au voisinage d'un joint de grain pour les échantillons traités mécaniquement.

Pour le Gre30, les images obtenues font apparaître des macles principalement intragranulaires. Dans le cas du laser, des macles transgranulaires sont en sus observées : elles se forment dans un grain,

traversent le joint de grains et sont déviées dans le grain adjacent selon un angle de déviation d'environ 150° par rapport au joint de grains. Il semblerait que le passage rapide des ondes de choc provoquées par le laser à travers le solide provoque la formation de macles qui sont ensuite déviées lorsqu'elles rencontrent un joint de grains. L'intensité et la vitesse de l'onde de choc résultant de l'énergie considérable mise en œuvre par le procédé à la surface de l'échantillon peut être à l'origine d'un tel mécanisme.

Des mesures de texture sont effectuées sur les différents échantillons. Deux méthodes sont exploitées pour cela : la DRX et l'EBS. Ce sont les résultats obtenus par la première technique qui sont présentés dans la suite car les cartographies EBS ne s'appuient pas sur un nombre de grains suffisant pour évaluer convenablement la texture. La Figure 73 présente la comparaison des textures obtenues par DRX à la surface des échantillons sans et avec traitements.

Ces analyses montrent bien une différence de texture entre les échantillons avec et sans traitements. La figure de pôle de la famille de plans (002) montre une texture classique de laminage avec deux pôles répartis de part et d'autre de l'axe c, formant un angle d'environ 30° avec la DN. Pour le traité laser, le même type de texture est retrouvé mais les maxima d'intensité semblent plus élevés. La répartition de la texture semble aussi plus nette après ce traitement. Globalement, la texture du laser apparaît plus marquée que celle des autres échantillons. Pour le Gre30, la texture est moins concentrée et surtout plus étalée, les hexagones sont répartis de façon plus aléatoires avec des orientations variant de -70° à $+70^\circ$ autour de l'axe c. Il semble donc que chaque traitement modifie la texture de l'échantillon soit pour l'accentuer (laser) soit pour l'atténuer (Gre30). Les résultats obtenus avec l'EBS vont aussi dans ce sens.

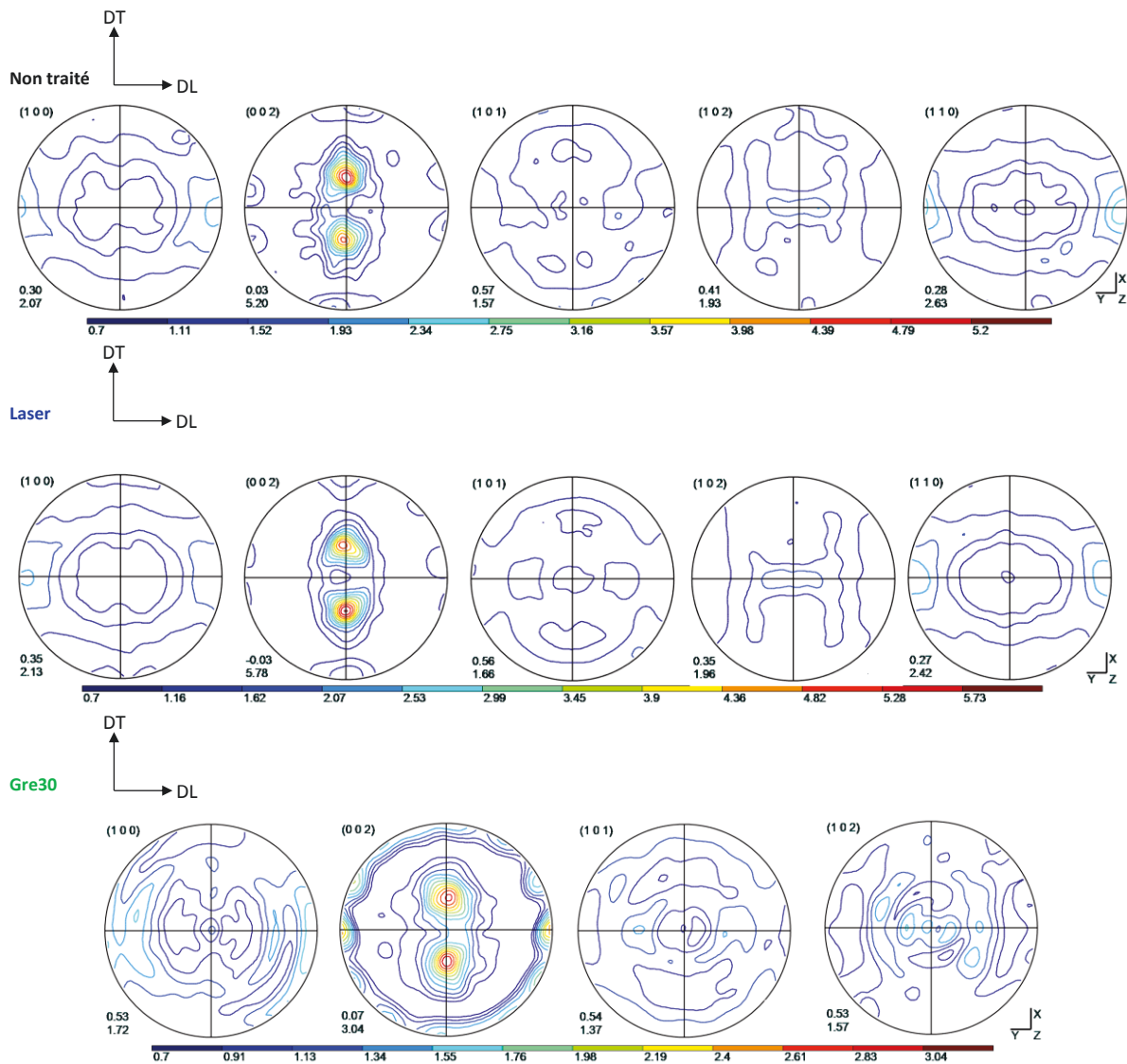


Figure 73 : Figures de pôles obtenues par DRX sur la surface des échantillons traités et non-traités.

C) Modifications mécaniques

Nous avons vu précédemment que les traitements modifient la surface mais aussi la sous surface de nos échantillons. De plus, la structure de ceux-ci semble affectée. On s'intéresse ici aux modifications mécaniques apportées par les traitements. La Figure 74 présente les mesures de dureté conduites en coupe transverse pour les différents échantillons. Il est choisi une force de pénétration de 50 grammes force.

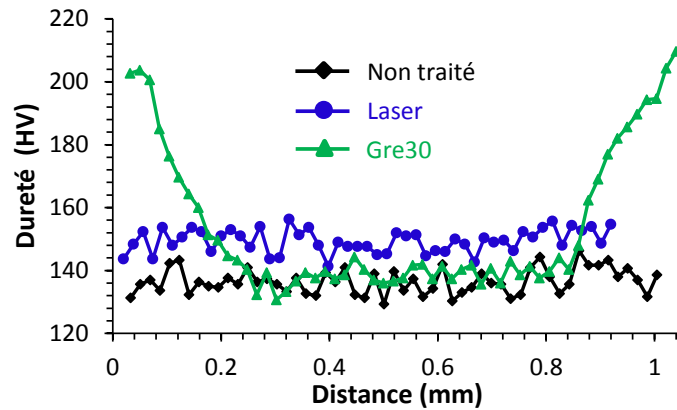


Figure 74 : Profils de micro-dureté effectués en coupe transverse des différents échantillons (erreur moyenne de 10 HV).

Pour le non traité, une dureté constante d'environ 135 HV est retrouvée sur le profil. Par contre, la Figure 74 met clairement en évidence une augmentation de dureté sur chaque face de l'échantillon grenailé et cela sur une profondeur d'environ 180 à 200 μm . Cette augmentation est caractéristique d'une déformation mécanique plastique se traduisant par un écrouissage surfacique. Sur le traité laser par contre, un très faible écrouissage est constaté (environ 10/15%) mais aucun gradient surfacique n'est observé.

La Figure 75 présente les profils de contraintes obtenus par la méthode des $\sin^2 \psi$ avant et après la déformation surfacique. La détermination des contraintes s'appuie sur les hypothèses de contraintes planes ($\sigma_{zz}=0$), d'une égalité des composantes xx et yy et en considérant que z est la direction normale à l'échantillon alors que x et y sont les directions incluses dans le plan matérialisant la surface de l'échantillon. Ceci est repris sur la figure 1 de l'annexe 5. Pour le laser, seule une mesure de surface est effectuée.

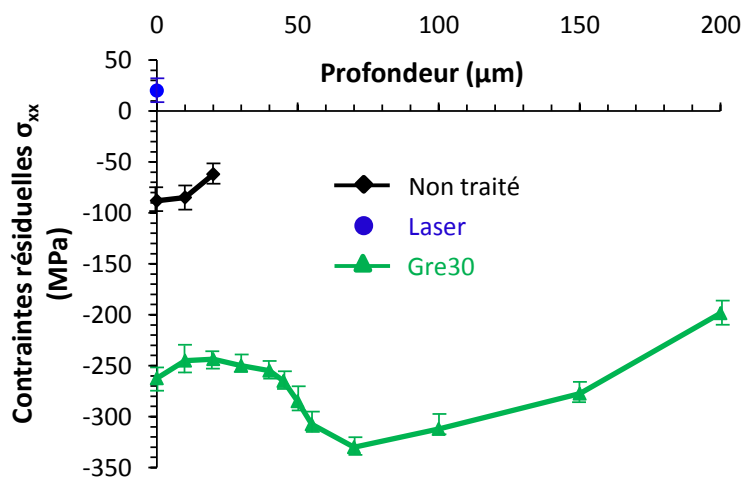


Figure 75 : Mesure du profil de contraintes en profondeur avant et après les différents traitements.

Le non traité présente ici une faible contrainte de surface (-80 MPa) liée à la mise en forme du matériau. Ceci montre également que le recuit effectué après cette mise en forme ne semble pas efficace à 100% pour relaxer le matériau. Le Gre30 présente un profil de contrainte typique de ce qui est retrouvé habituellement après un traitement de grenailage avec les zones dites

d'accommodation (minimum de contrainte de compression à -340 MPa) et d'adaptation (valeur de contrainte tendant vers zéro lorsque l'on évolue dans la profondeur de la pièce). Il semble toutefois qu'une stabilité de la contrainte apparaisse sur les 30 premiers microns de la surface. Pour le traité laser et compte tenu de l'incertitude de la mesure (± 50 MPa), la contrainte mesurée est considérée comme nulle à la surface de l'échantillon.

D) Modifications chimiques

La dernière analyse, avant l'étape d'exposition à l'oxydation haute température, des échantillons a pour but de mettre en évidence la possible pollution de surface susceptible d'être engendrée par les deux types de traitements réalisés sur la pièce. Avec la Figure 68 nous avons identifié une phase de titane unique, la phase alpha pour le non traité et le laser, et l'apparition de pics supplémentaires dans le cas du Gre30 pouvant être attribués à la phase WC (structure hexagonale compacte). C'est à partir de ces observations que la nécessité de vérifier la chimie de surface après traitement nous est apparue importante.

La Figure 76 présente les spectres Raman obtenus après les différents traitements. Dans le cas du non traité et du laser, les signaux ne présentent pas de pics caractéristiques et montrent que seul le titane métal est détecté. Dans le cas du Gre30, plusieurs pics apparaissent sur le spectre. Les pics assez étalés observés vers 220 cm^{-1} et 650 cm^{-1} pourraient être assimilés, soit à un composé d'oxyde ou d'oxynitride de titane non stœchiométrique [208], soit (voir également dans l'annexe 1) à la pollution par les billes en carbure de tungstène (pics à 240 et 645 cm^{-1}) comme déjà observé par la DRX [209]. Dans ce cas, les pics moins francs sont certainement représentatifs du caractère non-stœchiométrique du composé à base de tungstène présent en surface. Un autre groupe de pics est détecté entre 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . Ils correspondent aux modes de vibration D et G de la liaison C-C [210].

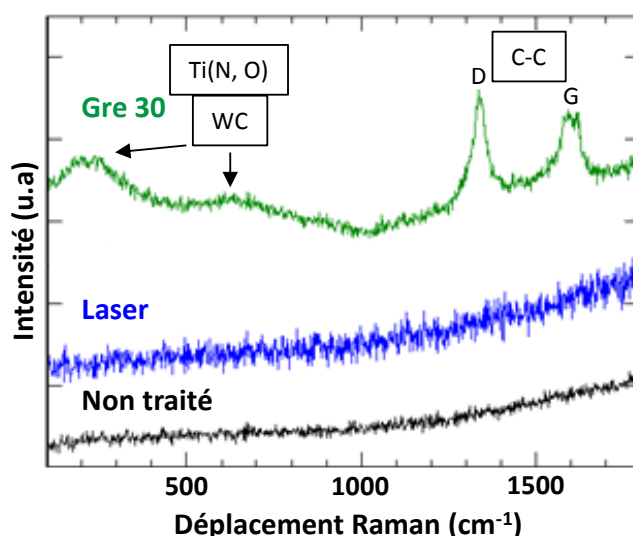


Figure 76 : Superposition des spectres Raman obtenus sur les échantillons avant et après traitement.

Afin de déterminer l'état chimique de ces surfaces prétraitées, les échantillons ont été analysés par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) après un décapage à l'aide d'ions argon Ar^+ . La Figure 77

présente les résultats normalisés obtenus en considérant les éléments Ti/O/C et W présents dans les phases identifiées auparavant.

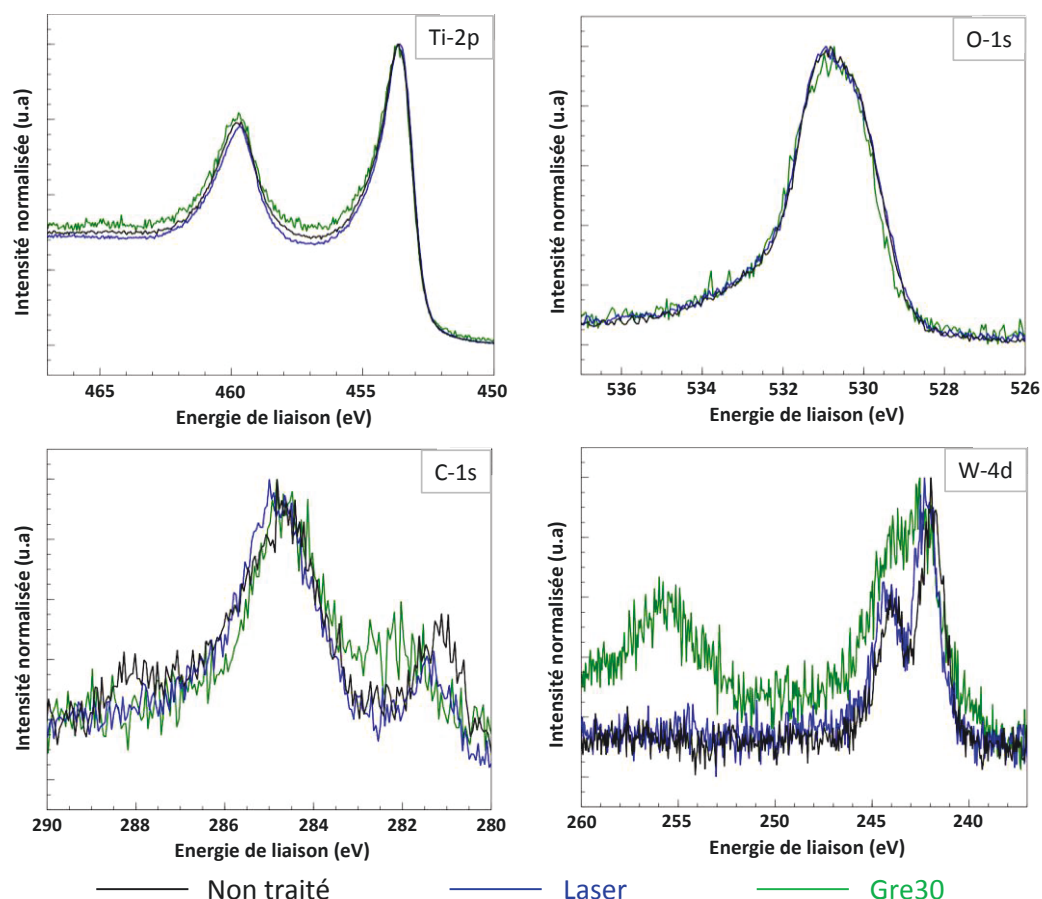


Figure 77 : Spectres XPS normalisés des échantillons non traités et traités pour les éléments Ti/O/C et W.

D'après ces analyses, le titane ne semble pas être stabilisé sous la forme d'un quelconque oxyde ou nitrure car la superposition des trois signaux relatifs au Ti-2p indique la seule présence du titane métal [181] ($Ti^0 2p_{3/2}$ à 454 eV et $Ti^0 2p_{1/2}$ à 460 eV). Le signal relatif à l'oxygène (O-1s à 531 eV) semble équivalent pour les trois échantillons et correspond à une composante propre à une liaison métal-oxyde et donc dans ce cas à une liaison Ti-O [211]. Le signal du carbone présente deux parties observables sur chaque échantillon : la composante C-1s à 284,6 eV [181] (replacée manuellement après analyse afin de calibrer nos résultats) et une composante entre 282 et 284 eV pouvant correspondre aux liaisons Ti-C ou W-C pour le Gre30 [212]. Le tungstène est étudié à partir du niveau électronique 4d alors que généralement c'est le niveau 4f qui fait référence. En effet, ce dernier étant voisin du niveau de Ti-3s, seul le 4d permet d'identifier sans ambiguïté le tungstène. Pour le laser et le non traité, deux signaux sont observés à 243 eV et 245 eV qui peuvent être assimilés à l'argon implanté dans l'échantillon au cours du décapage [181]. Par contre, le tungstène est bien détecté pour le Gre30 ($W^0 4d_{3/2}$ à 256 eV et $W^0 4d_{5/2}$ à 244 eV) [213]. La Figure 78 présente les spectres non-normalisés de manière séparée entre non traité et laser ainsi que non traité et Gre30 pour les éléments Ti/O et C.

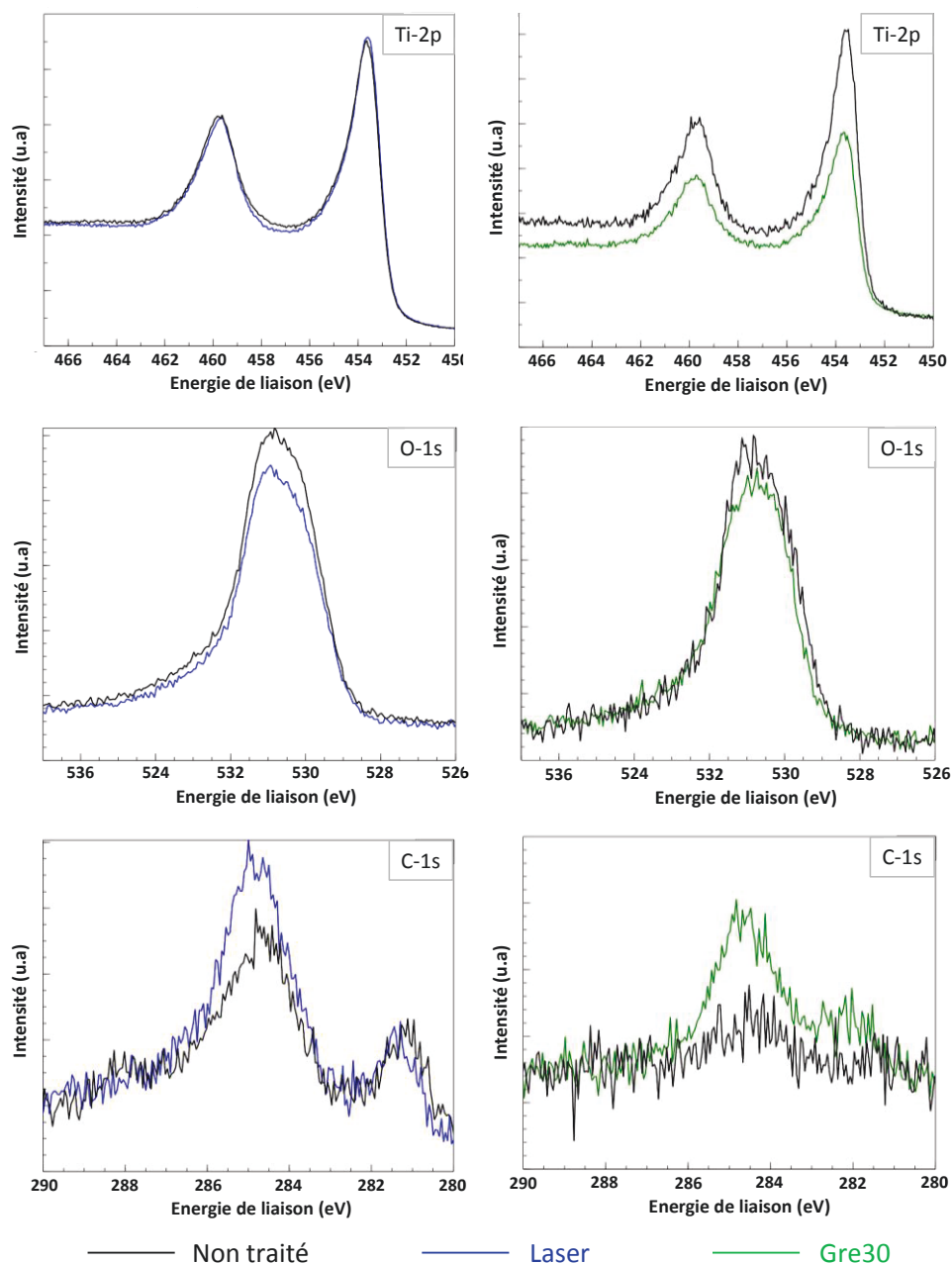


Figure 78 : Spectres XPS non normalisés des échantillons non traités et traités pour les éléments Ti/O et C.

Les résultats sont sensiblement les mêmes que précédemment. Il est toutefois important de noter le plus fort taux de carbone détecté sur les échantillons traités mécaniquement. Le signal lié au titane semble moins intense pour le Gre30, signe de la possible présence d'un autre composé en surface. Le signal lié au tungstène n'est pas présenté en non normalisé car il n'est détecté que sur le Gre30. La présence d'azote n'est pas clairement mise en évidence à partir de ces analyses. Cet élément reste difficile à caractériser par cette technique compte tenu de la présence de polluants autres que ceux apportés par le traitement. Aussi, des analyses par faisceau d'ions légers pour activer des réactions spécifiques aux isotopes des éléments légers ont été utilisées, en l'occurrence au carbone, à l'azote, et à l'oxygène.

La microsonde nucléaire permet, quant à elle, d'avoir une idée bien précise sur la présence ou non d'éléments légers en surface tels que O/N ou C mais aussi d'éléments plus lourds comme avec une analyse EDS. La Figure 79 présente la superposition des signaux annulaires globaux pour des énergies de 1,45 MeV obtenus après un balayage de surface sur les échantillons traités et non traités.

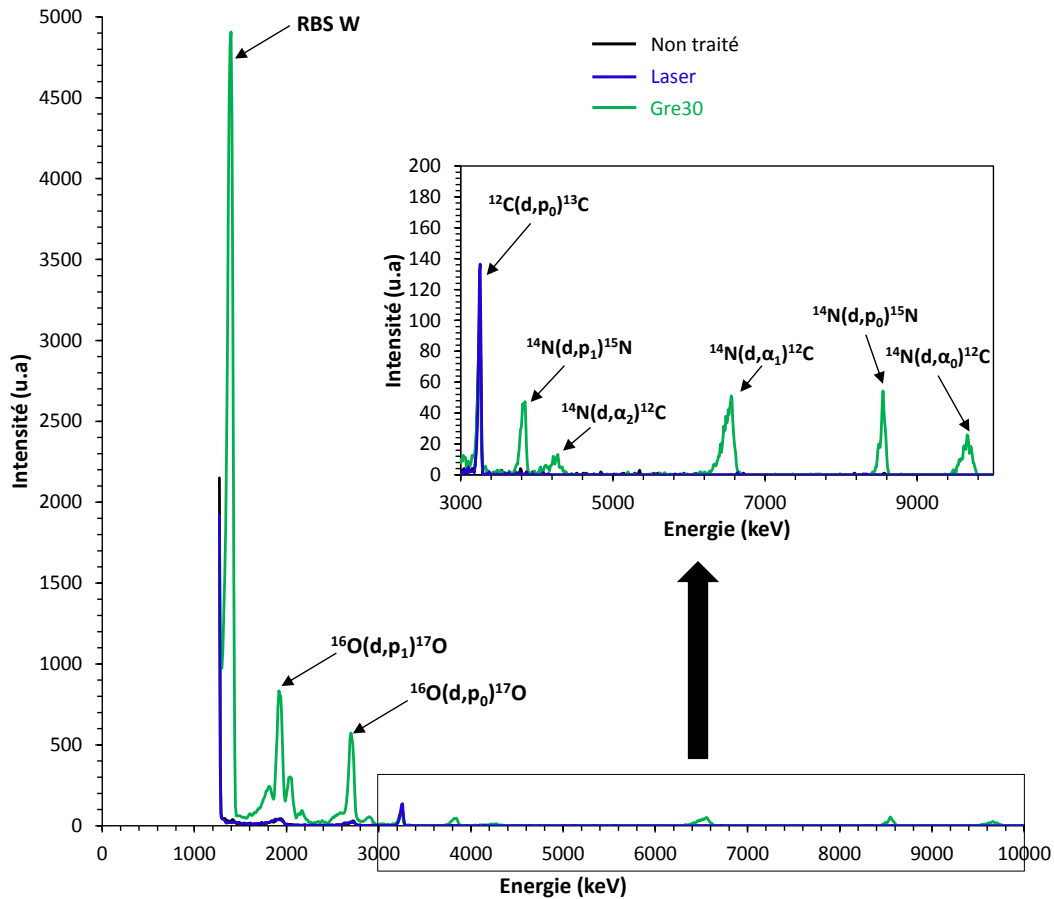


Figure 79 : Spectres annulaires obtenus sur la surface des échantillons après balayage de deutérons accélérés à 1,45 MeV.

Dans le cas de l'échantillon non traité et traité par choc laser, les réactions nucléaires $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$ [189] sont relativement faibles en intensité et correspondent sûrement à la passivation résiduelle de surface après décapage. Pour le Gre30 par contre, les intensités liées à ces deux réactions sont bien plus intenses et elles traduisent une oxydation surfacique de l'échantillon en cours de traitement. Les réactions nucléaires liées à l'élément azote sont retrouvées pour le Gre30 [187] et montrent par l'épaisseur des pics que cet élément est plus profondément situé dans la surface de l'échantillon. Leur intensité ainsi que le nombre élevé de réactions nucléaires propre à l'azote 14 révèlent une nitruration importante de l'échantillon au cours du traitement. Le Gre30 restitue un signal RBS (rétrodiffusion des particules incidente avec une énergie propre à la particule d'interaction) net confirmant la pollution par les billes déjà retrouvée auparavant par DRX ou XPS. Sachant que la présence de tungstène est aussi retrouvée sur le spectre PIXE (analyse des émissions X après interaction proton/échantillon) avec les transitions L_α et L_β propre à cet élément. Enfin pour les trois spectres, la présence du signal de la réaction nucléaire $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ propre à l'élément carbone est constatée [191] sans qu'il soit possible de distinguer de différences majeures entre les

trois échantillons. Ces analyses montrent clairement qu'en plus d'apporter une modification surfacique et mécanique, le traitement de grenailage « pollue » la surface de l'échantillon.

E) Discussions

Le début de cette partie consistait à étudier l'impact direct des deux traitements de surface (choc laser (Laser) et grenailage durant 30 minutes par face (Gre30)) sur les caractéristiques mécaniques, structurales et chimiques des pièces de titane alpha commercialement « pur » fourni par GOODFELLOW. Les différentes constatations et les pistes d'explications seront séparées par type de traitement.

1) Traitement par choc laser

Dans le cas de l'échantillon ayant subi le traitement laser sur chaque face, on peut distinguer dans l'épaisseur une zone affectée bien délimitée par rapport au reste de l'échantillon. On observe plutôt des grains bien délimités aussi bien en surface qu'en profondeur mais constitués de macles présentes dans toute l'épaisseur du matériau.

La comparaison de l'élargissement des pics DRX à mi-hauteur, entre le non traité et le laser, suggère une augmentation des tailles de cristallites pour ce dernier (Tableau 18). Ces analyses tiennent compte de l'influence de la contrainte sur les pics mais pas de la possible texturation de la pièce. A partir des analyses EBSD, il semblerait de plus, que les grains de cœur soient légèrement plus gros après traitement. Ces constatations pourraient peut-être provenir d'un refroidissement plus lent dans le cœur de la pièce par rapport à la surface mais ceci n'est pas encore clairement vérifié.

Dans ce type de traitement, le maclage n'est pas vraiment une surprise en raison de la forte vitesse de déformation engendrée au cours de la propagation de l'onde de choc mécanique dans la cible lors du traitement. La matière ne peut accommoder une déformation aussi brève et aussi intense que par maclage comme le précise *Nasser et al.* [45]. *Lu et al.* [138] retrouvent également des macles après traitement laser du titane pur, mais aussi des aiguilles de martensite (non observé dans notre étude). *Kumar et al.* [206] retrouvent un affinement de la taille des cristallites dépendant selon eux de l'irradiance utilisée au cours du traitement. Les macles apportées ici ne sont que d'un seul type (Figure 70) : macles de compression qui seront présentées dans la suite de cette discussion.

Dans ce cas, le chemin de chargement est largement moins complexe que pour le grenailage et surtout effectué de façon contrôlé sur la surface. On se rapproche ici d'une déformation qui pourrait être assimilée à un chargement/déchargement rapide. La Figure 80 présente de façon schématique l'état microstructural, sur une tranche de l'échantillon après traitement.

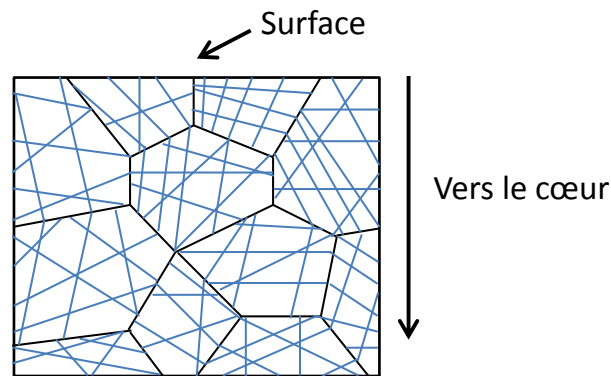


Figure 80 : Représentation schématique de la profondeur affectée par le traitement de choc laser (toute la profondeur impactée, taille de cristallite surfacique de 160 nm et taille de grain de 55/60 μm).

La détermination des textures à la surface des échantillons montre une orientation cristallographique classique de laminage. En considérant le plan (002), on constate que l'axe c est décalé de 30° par rapport à la direction normale. C'est une texture déjà classiquement retrouvée dans la littérature [201], [214]. Le traité laser, dont l'indice de texture est supérieur à deux, semble présenter la même orientation cristallographique que le non traité mais avec une intensité et une répartition mieux définie.

Pour ce type de traitement, le profil de dureté (Figure 74) montre une légère plastification (environ 10/15%) mais pas d'écroissage surfacique net [119], [215]. Cela peut sembler surprenant compte tenu du fort maillage. L'explication la plus plausible repose une nouvelle fois sur la vitesse de déformation élevée provoquée par l'onde de choc, et de ce fait la faible accumulation plastique subie par l'échantillon.

D'un point de vue de la déformation élastique et donc des contraintes résiduelles après traitement, le non traité présente une faible contrainte en surface (-80 MPa), signe d'un passé métallurgique encore existant. Pour le laser, seule la contrainte de surface a pu être mesurée, elle est trouvée comme étant quasi nulle, compte tenu de l'incertitude liée à cette technique de mesure. Ce résultat est en phase avec les profils de dureté (Figure 74). La propagation des ondes de chocs se traduira sûrement par une augmentation de la limite d'élasticité du matériau, de façon uniforme sur toute la profondeur. Cette répartition pourrait être d'autant plus uniforme que le traitement est réalisé sur les deux faces. Une vérification de cette hypothèse par la détermination du profil de contraintes complet sera nécessaire.

A partir des différentes analyses effectuées, le traité laser ne présente pas de pollutions surfaciques détectées compte tenu des analyses effectuées. Seule la présence de carbone a été détectée en surface dans une proportion plus importante que sur le non traité. Cela pourrait être lié aux résidus de colles amenés par la feuille en aluminium (Figure 51) utilisé durant le traitement.

Sur le modèle de la Figure 65, une représentation schématique des principales observations développées dans ce chapitre sur le titane- α traité par choc laser est présentée sur la Figure 81.

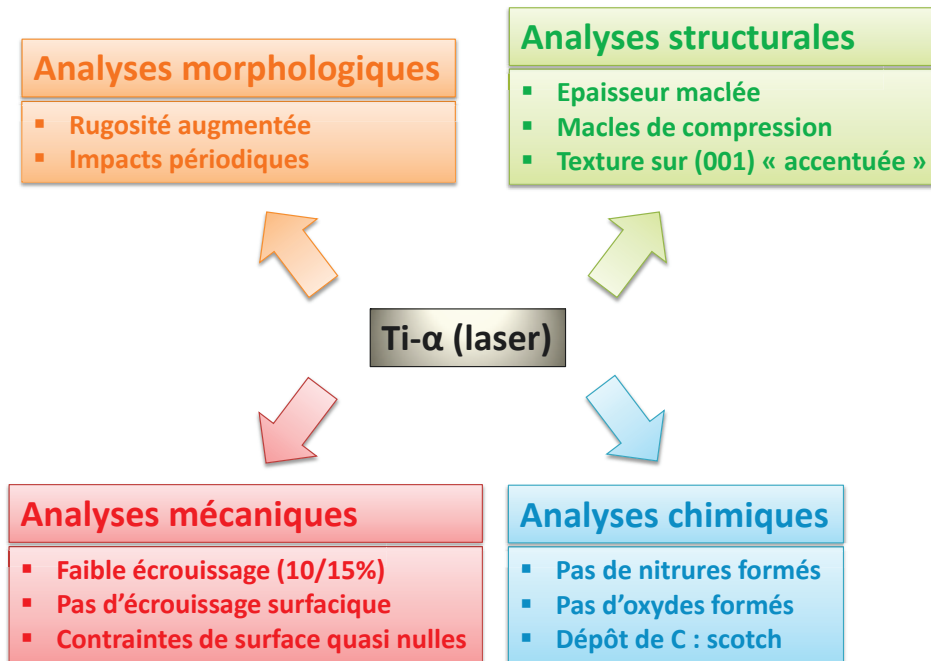


Figure 81 : Représentation schématique des observations faites sur le titane-alpha traité par choc laser.

2) Traitement par grenailage

L'échantillon ayant subi le traitement de grenailage présente une forte modification de la surface et de la sous-surface sur environ 200 μm . Dans la partie située immédiatement sous la surface, on ne perçoit plus de grains visibles. L'hypothèse d'une zone nano-structurée comme évoquée par plusieurs auteurs [139], [216] est vérifiée par l'élargissement des pics à mi-hauteur (Tableau 18) sur le diffractogramme X (Figure 68) et par le calcul de la taille des cristallites (environ 70 nm). Cette nano structure résulte de l'introduction de défauts et/ou d'interfaces en surface des échantillons.

La sub-surface est également fortement impactée mais on ne retrouve des grains bien délimités que dans la profondeur de la pièce. Il est par contre important de noter la présence de macles à l'intérieur de ceux-ci sous la forme d'un gradient, qui se répartit depuis la zone nano-structurée vers le cœur de la pièce.

L'apparition de ces macles est relativement classique pour une structure HC compte tenu du fait que le nombre de plans de glissement qui lui sont associés est faible et souvent caractérisé uniquement par le plan de glissement prismatique.

Dans leur étude, *Zhu et al.* [145] observent par microscopie à transmission différentes profondeurs de la zone affectée par un traitement SMAT sur du titane pur. Selon eux, les macles de profondeur peuvent être parallèles entre elles mais aussi entrelacées, elles ne sectionnent par contre que très rarement les joints de grains (comme observé dans notre étude sur la Figure 72). La densité de maclage ainsi que la nano-structuration coexistent en sous-surface, alors qu'en surface des nano-grains d'environ 50 nm apparaissent. La présence de désorientations au sein même d'une macle (macle double ou triple) n'est pas clairement retrouvée ici contrairement à *Chen et al.* [217] qui l'observent après déformation par extrusion d'un titane pur. Les macles semblent par contre se « tordre » à l'intérieure même d'un grain. La profondeur liée à la déformation dépendra avant tout de l'accumulation de déformation plastique générée par les billes à la surface de l'échantillon et donc des paramètres liés au traitement (temps, billes, fréquence de la sonotrode, ...). La Figure 82

présente de façon schématique l'état microstructural sur la tranche de l'échantillon après traitement.

L'analyse des macles sur les clichés EBSD (Figure 71) montre une présence majoritaire de deux familles de macles :

- Macles avec des plans invariant K_1 du type $\{10\bar{1}2\}$ ou $\{11\bar{2}1\}$ et une direction η_1 du type $\langle\bar{1}011\rangle$ ou $\langle\bar{1}\bar{1}26\rangle$ avec un angle de désorientation d'environ 85° ou 35° (respectivement entourées de rose et bleu sur la Figure 71). Les macles désorientées à 35° , qui sont beaucoup moins nombreuses, peuvent être associées à des sollicitations de traction [214], [218],
- Macles avec des plans invariant K_1 du type $\{11\bar{2}2\}$ et une direction η_1 ou du type $\langle\bar{1}\bar{1}23\rangle$ et un angle de désorientation d'environ 65° (entourées de noir sur la Figure 71). Ce type de macle peut être associé à des sollicitations de compression (retrouvées aussi sur le traité laser) [214], [218].

La présence de deux types de macles résultant de la déformation plastique introduite dans l'échantillon au cours du traitement est parfaitement compatible avec les processus complexes liés à l'accommodation des champs de déformations locaux (localisation, charge, ...). Ces dernières, qui résultent de l'impact mécanique d'une bille à la surface de l'échantillon, peuvent générer des trajets de chargement relativement complexes et donc une répartition aléatoire des déformations internes. La désorientation de certaines macles dans les grains montre également que plusieurs d'entre elles pourraient avoir été générées dans les premiers temps puis déviées au fur et à mesure que le traitement opère.

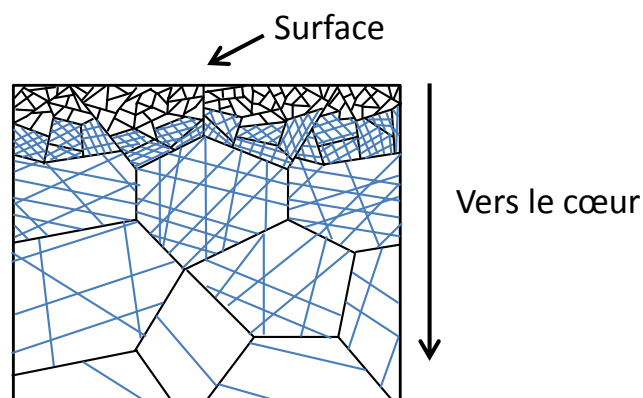


Figure 82 : Représentation schématique de la surface affectée par le traitement de grenailage (environ 200 μm impactée, taille de cristallite surfacique de 70 nm et taille de grain croissante de la surface vers le cœur).

La texture de surface présente, comme dans le cas du laser et du non traité une orientation cristallographique de laminage déjà décrite précédemment. Le Gre30, présente toutefois, un étalement et une atténuation de la texture liée à la désorganisation des cristallites. Cet aspect pourrait par la suite avoir un rôle non négligeable sur l'adhérence d'un éventuel oxyde qui pourrait croître durant l'oxydation. En effet, une compatibilité en termes d'épitaxie entre substrat et oxyde pourrait permettre une meilleure tenue de ce dernier. Or cela devient difficile pour une surface présentant une organisation chaotique par opposition à une surface régulière avec une périodicité.

Pour le Gre30, l'accumulation plastique se traduisant par une répétition d'interactions bille/échantillon sera plus importante. Ceci se traduira alors par une augmentation de la dureté de surface liée à l'écroutissage mais aussi au raffinement des grains (loi de Hall et Petch).

Le Gre30 présente un profil de contrainte de compression classique retrouvé lors d'un traitement mécanique de ce type [139]. Il se traduit depuis la surface vers le cœur de l'échantillon par une zone d'accommodation en compression d'environ 60-70 microns puis une zone d'adaptation avec une décroissance de la contrainte compressive vers le cœur de la pièce. La faible limite d'élasticité de base, sera augmentée lors de l'écroutissage surfacique durant le traitement de grenailage conduisant alors à un taux de contraintes résiduelles de compression faible certes, mais limité à la surface de la pièce. Un taux de contrainte stable est observé sur environ 30 microns sous la surface. Ceci pourrait traduire un début de relaxation dans cette zone au vu de la forte déformation surfacique que subi la surface de l'échantillon.

Il n'est pas impossible surtout à 700°C (température d'oxydation choisie) de relaxer très rapidement les contraintes. C'est ce que montraient *Lee et al.* [128] sur du TA6V : 70% des contraintes de compression générées par grenailage sont relaxées après 2 heures de recuit à 370°C.

Beaucoup d'études existent sur l'application de traitements mécaniques de surface sur le titane afin d'augmenter ses propriétés en fatigue et/ou tribologiques. Le grenailage du titane pur est généralement effectué à l'aide de billes en acier, en WC ou en céramique, mais la possible pollution de surface liée à celles-ci n'a jamais vraiment fait l'objet d'études.

Dans le cas de l'échantillon grenailé, la présence d'une pollution de surface (Figure 79) est clairement mise en évidence. Des résidus du « beurrage » des billes sur la surface de l'échantillon sont détectés mais également une oxydation et/ou nitruration résultant de l'échauffement local provoqué par le choc des billes en surface. Cela pourrait du point de vue de l'oxydation amener une première barrière à la diffusion d'éléments tels que l'oxygène. C'est ce que nous vérifierons dans la suite de cette troisième partie.

Sur le modèle de la Figure 65, une représentation schématique des principales observations développées dans ce chapitre sur le titane- α traité par grenailage est présentée Figure 83.

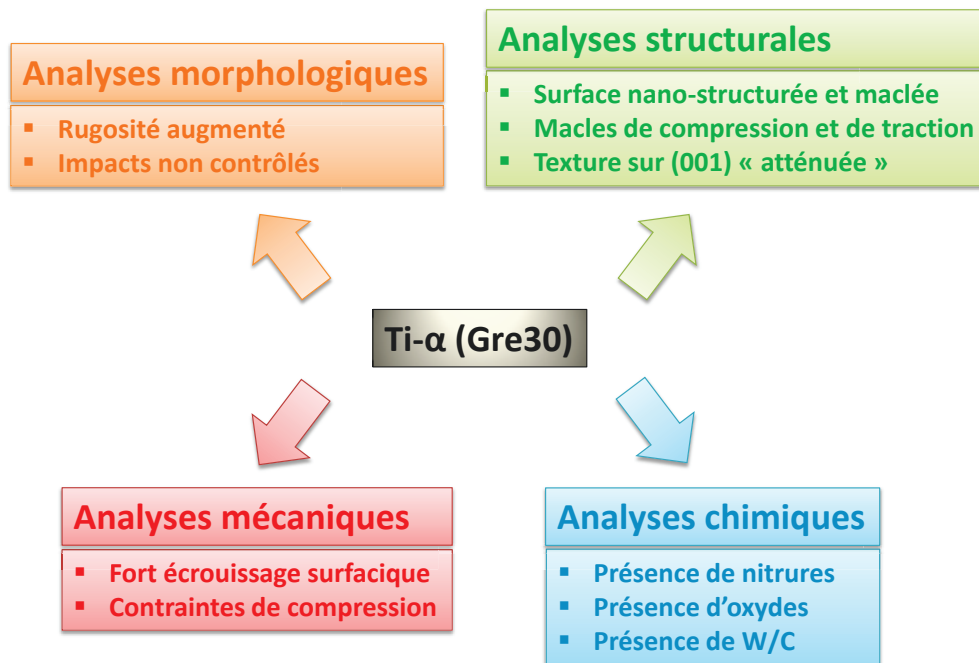


Figure 83 : Représentation schématique des observations faites sur le titane-alpha traité par grenailage.

II. Après oxydation ...

Après avoir dans le premier chapitre présenté l'impact sur les échantillons des traitements mécaniques choisis, il est temps dans ce second chapitre d'expliciter les résultats obtenus après oxydation sous air sec à 700°C pour différentes durées. L'air sec a été rapidement retenu pour les expérimentations compte tenu des applications potentielles plutôt à visées aéronautiques de ce travail mais aussi afin d'éviter tout problème avec l'humidité ambiante de l'air du laboratoire. La température de 700°C a été assez longtemps débattue car elle était considérée par les industriels comme étant trop « chaude » pour des applications aéronautiques. La crainte de ne pas voir correctement les phénomènes issus de l'oxydation et notre volonté d'explorer plus largement le champ des applications possibles de cet alliage à haute température (solution solide d'oxygène, couche d'oxyde, ...), nous a amené à conserver cette température. La Figure 84 permet de se rendre compte des manipulations conduites de façon à caractériser les échantillons après oxydation pour différentes durées.

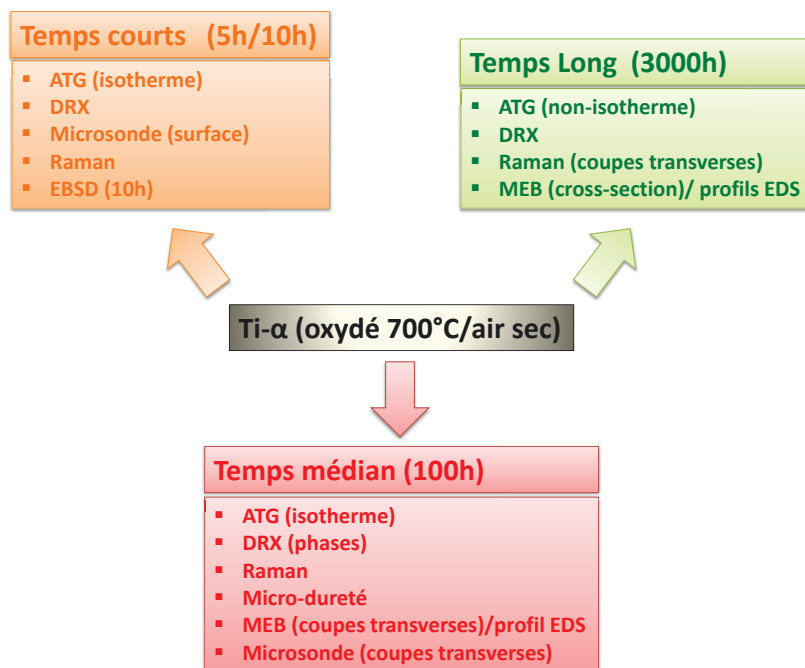


Figure 84 : Représentation schématique des analyses conduites après oxydation sur le titane-alpha.

Ce chapitre sera alors séparé en trois pour décrire successivement l'oxydation menée durant 100 heures, puis les oxydations courts temps (5 et 10 heures) afin d'étudier les phases se formant pour ceux-ci et enfin, les résultats extraits des oxydations longs temps (3000h) qui permettront de valider ou non les prétraitements pour des applications aéronautiques.

A) Temps médian (100h/700°C/air sec)

Nous présentons ici les premiers résultats obtenus à partir des premiers essais d'une durée de 100 heures menés durant ce travail de thèse sur le titane alpha. Il fut choisi un temps adéquat de référence qui sera par la suite conservé pour l'oxydation de tous les échantillons traités par grenailage durant 30 minutes par face et par choc laser.

1) Analyses thermogravimétriques

La Figure 85 présente la superposition des courbes cinétiques d'oxydation isothermes obtenues après analyse thermogravimétrique.

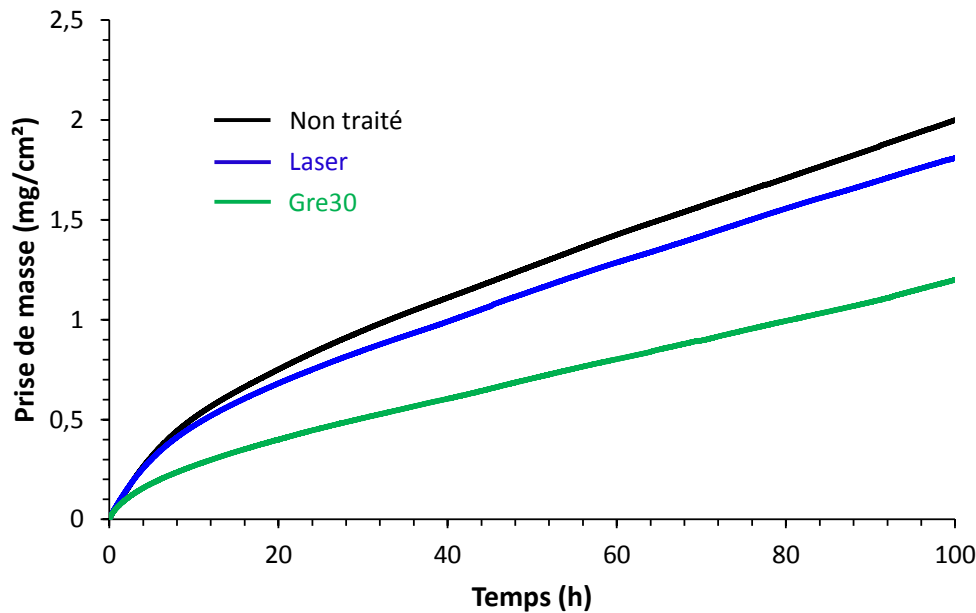


Figure 85 : Courbes thermogravimétriques obtenues après oxydation des échantillons traités et non traités à 700°C sous air sec durant 100h.

Cette figure montre avant tout un bon comportement des échantillons traités mécaniquement par rapport au non traité. Le laser et le Gre30 présentent des réductions de masse d'environ 10-15% et 50% respectivement par rapport au non traité. Les courbes semblent présenter deux parties: une partie d'allure parabolique dans les premiers instants puis une partie plus linéaire

L'étude cinétique nécessite le rappel de l'équation permettant le suivi de la prise de masse rapportée à la surface de l'échantillon en fonction de la durée de l'oxydation [60] :

$$\left(\frac{m}{S}\right)^n = k \times t \quad (\text{Equation 32})$$

Avec m/S : le gain de masse par unité de surface (mg/cm^2); k : la constante d'oxydation et t : la durée d'oxydation (s). Le coefficient n sera proche de 1 pour une cinétique linéaire et de 2 pour une cinétique parabolique.

En reprenant cette dernière équation, on pourra la transformer sous cette forme :

$$n \log \left(\frac{m}{S} \right) = \log k + \log t \quad (\text{Equation 33})$$

A partir de cette équation, la valeur réelle du coefficient n peut être déterminée, et de ce fait la ou les types de cinétique régissant l'oxydation. La Figure 86 présente la superposition des courbes $\text{Log}(\Delta m/S) = f(\text{Log}(t))$ obtenues à partir des données d'oxydation de la Figure 85.

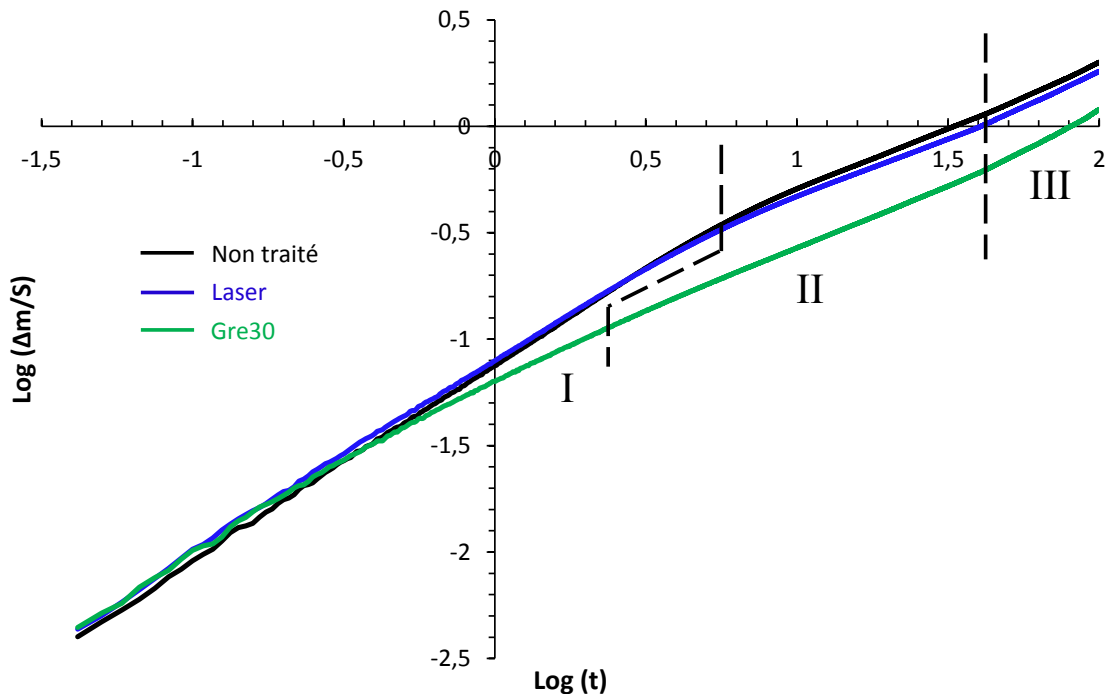


Figure 86 : Tracé des courbes $\text{Log}(\Delta m/S) = f(\text{Log}(t))$ à partir des données de la Figure 85.

Les éléments suivants peuvent être déduits :

- Un meilleur comportement vis-à-vis de l'oxydation pour les échantillons traités par traitement mécanique par rapport au non traité. Le Gre30 se comporte le mieux,
- Trois parties semblent ponctuer la cinétique d'oxydation pour les trois échantillons : une partie relative aux temps très courts pouvant être assimilée à un régime transitoire (I), une partie entre environ 5h et 45h relativement stable avec un n plus élevé que dans la partie précédente (II) et enfin une partie entre 45h à 100h présentant un abaissement de la valeur de n (III),
- Les échantillons traités mécaniquement présentent tous une plus forte prise de masse dans les premiers instants de l'oxydation. Le Gre30 semble en sus adsorber plus rapidement les espèces par rapport au laser ou au pur.

Les valeurs de n sont obtenues en calculant l'inverse de la pente associée à chaque partie des différentes courbes et sont présentées dans le Tableau 19. Dans la partie I, les valeurs de n sont proches de 1 et laissent présager une oxydation non protectrice et rapide (régime linéaire). Dans la partie II, les valeurs de n sont plus proches de 2, ce qui suppose une oxydation moins rapide du fait de la présence d'une couche faisant barrière à la diffusion des espèces (régime parabolique). Dans la partie III, les valeurs de n traduisent un changement de cinétique qui serait dans ce cas plutôt paralinéaire.

	Non traité	Laser	Gre30
n (I)	1,08	1,16	1,3
n (II)	1,74	1,84	1,71
n (III)	1,53	1,51	1,34

Tableau 19 : Valeurs calculées de n pour les différents traitements.

A partir de ces données, le régime parabolique est déterminé dans un domaine temporel compris entre environ 5h et 45 heures. Les valeurs de k_p présentées dans le Tableau 20 seront donc déterminées par le tracé de la courbe $(\Delta m/S) = f(\sqrt{t})$ dans cet intervalle de temps. Les valeurs trouvées confirment bien la bonne tenue à l'oxydation des échantillons traités mécaniquement. En effet, une réduction allant jusqu'à 50 % est constatée sur les échantillons traités mécaniquement. Pour le non traité, la valeur de constante trouvée est relativement proche de la littérature, *Chaze et al.* [70] et *Unnam et al.* [27] retrouvent un k_p d'environ $1,2 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ lors d'une oxydation du titane sous air à 700°C.

	Non traité	Laser	Gre30
k_p (II) ($\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$)	1×10^{-11}	$7,7 \times 10^{-12}$	$3,1 \times 10^{-12}$

Tableau 20 : Valeurs de k_p calculées pour les différents traitements entre 5h et 45h d'oxydation.

2) Caractérisations surfaciques

Après oxydation, aucun échantillon ne présente d'écaillage. Le non traité et le laser semblent avoir un aspect semblable mais le laser présente une couleur un peu plus claire et une surface plus homogène. Le Gre30 est plus terne que les deux autres et présente une surface plus « accidentée ». Ces observations sont corroborées par l'analyse de la rugosité de surface juste après oxydation et présentées sur la Figure 87. Comme précédemment, la rugosité est fortement augmentée sur les traités et cela même après oxydation. La rugosité sur la surface des échantillons traités mécaniquement est assez en adéquation par rapport à ce qui avait été observé avant oxydation (Figure 67). L'oxyde semble avoir une croissance qui suit les aspérités de surface laissées après traitement. Il faut aussi noter que la découpe des échantillons, nécessaire à leur enrobage et analyse, a révélé un écaillage plus facile de l'oxyde formé pour le non traité et le Gre30 par rapport au Laser.

	Non traité	Laser	Gre30
Cartographies de rugosité (640x480 μm)			
R_a/R_z	0,75 μm /13,4 μm	1,2 μm /16 μm	1,8 μm /25,7 μm

Figure 87 : Comparaison des cartographies de rugosité de surface obtenues après oxydation des échantillons traités et non traités durant 100h à 700°C sous air sec.

Les différentes phases formées durant la mise en oxydation sont analysées par DRX et par Raman. La Figure 88 présente la superposition des diffractogrammes X en incidence fixe à 2° obtenus après analyse des différentes surfaces traitées et non traitées puis oxydées.

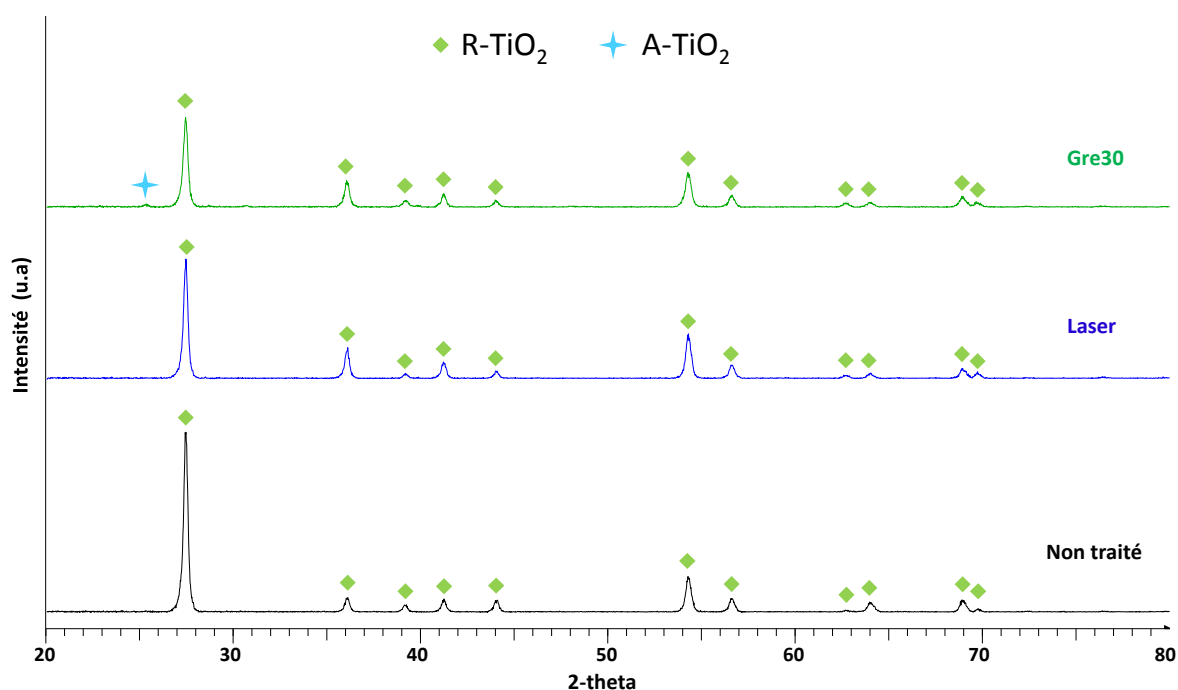


Figure 88 : Superposition des diffractogrammes X en incidence fixe à 2° pour les échantillons traités et non traités puis oxydés (R : Rutile, A : Anatase).

Sur le non traité et le laser, seul le dioxyde de titane sous sa forme stable rutile (R-TiO₂) est détecté. Par contre sur l'échantillon grenailé, le dioxyde de titane sous forme d'anatase (A-TiO₂) apparaît en plus du rutile. Aucune trace de phases pouvant être liées aux différentes pollutions de surface (WC) ne sont détectées ici. Au regard du temps d'exposition, la couche d'oxyde doit être relativement épaisse pour les trois échantillons et le mode rasant de la DRX ne nous apporte pas dans ce cas, de grandes informations. C'est aussi pour cela que des oxydations durant des temps plus courts ont été effectuées. Dans ce cas, les épaisseurs d'oxyde plus faibles devraient certainement révéler des informations complémentaires (cela sera présenté par la suite). Afin de confirmer la présence de ces deux dioxydes de titane, des analyses par spectroscopie micro-Raman (Figure 89) ont été conduites en surface de ces trois échantillons après avoir été oxydés 100h.

Des pics, notamment pour la forme rutile à 150 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 450 cm^{-1} et 610 cm^{-1}) et dans le cas de l'anatase pour le Gre30 (pic à 141 cm^{-1}) [219] sont identifiés. Le pic de l'anatase se confond sur l'un des pics du rutile mais les signaux des pics assimilés au rutile et l'augmentation du pic à 150 cm^{-1} sous entendent que l'anatase est aussi présente.

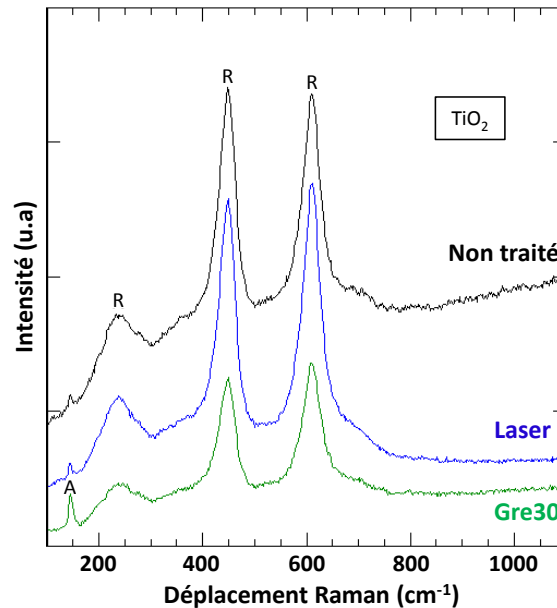


Figure 89 : Spectres Raman obtenus sur la surface des échantillons après oxydation.

3) Caractérisations en coupe

Les observations des échantillons en coupe (oxydés 100 heures à 700°C) par MEB et microscope optique sont présentées sur la Figure 90. Les images optiques sont observées en lumière polarisée et les images MEB sont obtenues en mode BSE. Avant cela, les échantillons sont enrobés puis polis miroir avec le protocole présenté dans la partie II de ce mémoire.

Pour le non traité et le laser, les images optiques montrent une structure composée de gros grains dans le métal qui semble identique. Pour le Gre30, les grains sont certes plus gros qu'avant oxydation mais semblent plus nombreux que pour les autres échantillons.

Les images MEB montrent la formation d'un oxyde de surface très perturbé dans le cas du Gre30 mais peu épais (environ 5 microns). Le non traité ainsi que le laser présentent une couche d'oxyde assez équivalente en terme d'épaisseur (environ 11 microns) (I sur la Figure 90). Néanmoins, il semble qu'elle soit plus perturbée et moins compacte dans le cas du non traité. On observe en effet, clairement, une ligne de stratification et des pores visibles pour cet échantillon. Dans le cas des pièces ayant subi un traitement mécanique, il semble aussi qu'une zone plus foncée sous l'oxyde soit observable (II sur la Figure 90). Cette zone ne correspond pas à une partie de l'échantillon affectée topographiquement, mais bien à une partie chimiquement différente détectée par le mode BSE. Sous cette zone et comme déjà observé avec les images optiques, de gros grains apparaissent (III sur la Figure 90). Cette zone relativement bien polie indique une modification tribologique liée au polissage de préparation des échantillons. Cette partie pourrait correspondre à l'insertion d'oxygène en

solution solide dans le titane (zone plus communément appelée α -case dans la littérature). Ces hypothèses seront vérifiées par des moyens plus poussés dans la suite de cette étude.

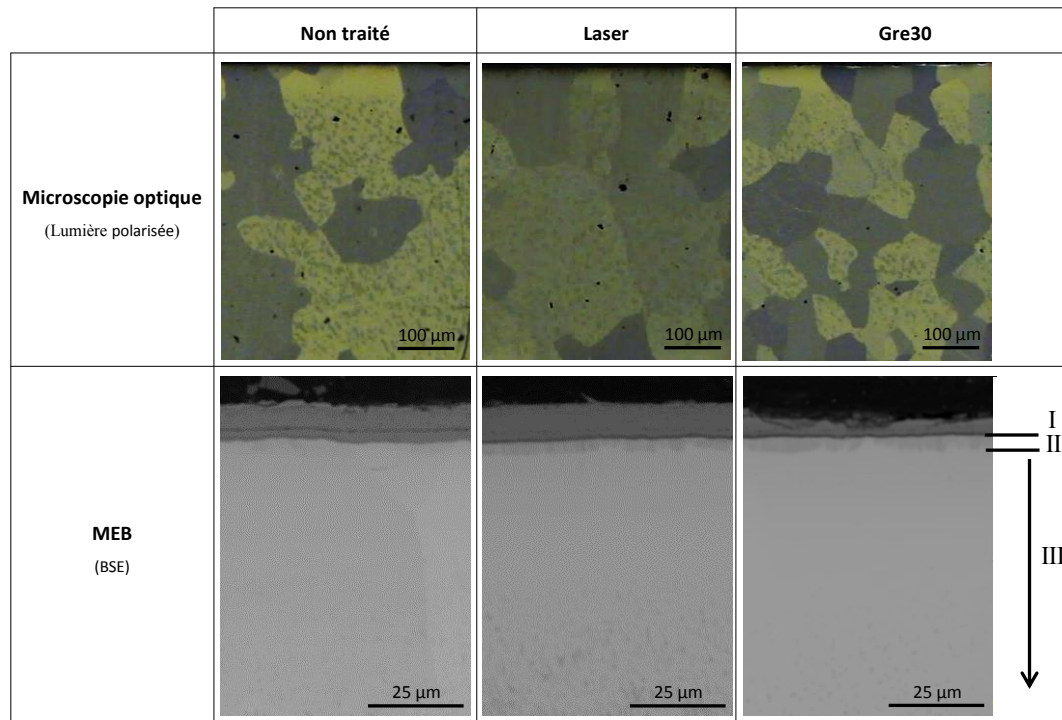


Figure 90 : Observations optiques et électroniques de la section des échantillons après oxydation 100h à 700°C (la surface des échantillons se trouve vers le haut des images).

Le profil EDS effectué en coupe confirme bien la présence d'un oxyde de type TiO_2 en surface sur tous les échantillons (erreur d'environ 10% avec cette méthode et pour cet élément). L'interface sombre pourrait être assimilée à une insertion d'azote en solution solide dans le titane (occupation des sites octaédriques de la maille HC). En effet la faible présence d'élément dans le matériau et la couleur grise traduisant généralement la détection d'éléments plutôt légers peut corroborer cette hypothèse. Néanmoins, les énergies de désexcitation de la raie L_{α} du titane (0,452 keV) et de la raie K_{α} de l'azote (0,392 keV) sont proches, ce qui rend difficile l'interprétation de ces résultats. Aussi, l'utilisation d'une méthode d'analyse qualitative et quantitative plus adaptée à ces éléments légers a été utilisée. Il s'agit d'une analyse par faisceau d'ions légers (NRA) permettant de doser les éléments légers tels que l'oxygène ou l'azote. La Figure 91 présente des cartographies d'azote effectuées à partir de la réaction $^{14}N(d,\alpha_1)^{12}C$ [187] sur la tranche des échantillons oxydés.

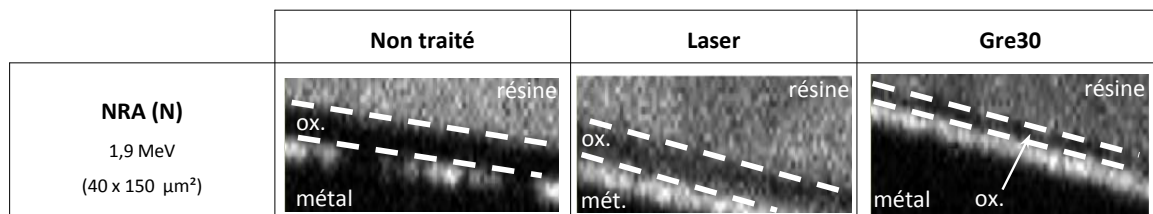


Figure 91 : Cartographies NRA pour l'élément N conduites sur la tranche des échantillons traités et non traités puis oxydés sous air.

Ces cartographies confirment les conclusions du profil EDS : il y a bien de l'azote qui s'insère en solution solide dans le titane pour les trois échantillons. Ces images le montrent clairement car la résine qui est composée de cycles hétérocycliques contenant de l'azote nous sert de référence. Le

non traité présente une bande de nitrure peu épaisse et surtout non continue par rapport au Gre30 et au laser. En tenant compte des aires respectives des zones riches en azote et du coefficient stoechiométrique x de TiN_x on peut conclure que l'échantillon laser contient 2,5 fois plus d'azote que le grenailé. De plus, il semble que l'azote soit également détecté dans l'oxyde dans le cas du Gre30 et du laser : il y aurait alors la formation d'une espèce de type $Ti(N, O)$. L'analyse quantitative conduite à partir des analyses de microsonde donne respectivement 3,5 %at, 4,5 %at et 7 %at d'azote à l'intérieur des couche d'oxyde pour le non traité, le Gre30 et le laser. Cette analyse est relativement précise car l'étalon de TiN utilisé est récent et possède une stœchiométrie bien définie. Compte tenu de ces valeurs, le taux d'azote est donc en concentration sensiblement identique entre le non traité et le Gre30 mais bien plus important pour le laser. Pour l'oxygène, l'étalon de SiO_x , n'a pas une stœchiométrie clairement définie ($x=1,6$) et pourrait amener une erreur sur la détermination du taux d'oxygène dans la couche.

La détection de la zone d'insertion solide d'oxygène est relativement plus complexe. Pour cela, un balayage par microsonde nucléaire à partir de la réaction $^{16}O(d,p_1)^{17}O$ [189] a été expérimenté, mais les résultats ne se sont pas avérés concluants en raison d'une interférence entre cette réaction et une autre réaction liée au titane métal et pouvant apparaître à la tension d'accélération choisie (0,92 MeV). Les solutions de remplacement permettant la caractérisation de cette zone consistent en un couplage entre profil EDS en oxygène et analyse par indentation de microdureté (25 gf) sous la surface constituée par l'oxyde et l'insertion d'azote. Il est toutefois important de noter que ces deux techniques ne sont pas des plus précises et ne remplaceront pas une analyse fine par microsonde nucléaire. La Figure 92 présente la comparaison des profils EDS d'oxygène (A) et des profils de microdureté (B) effectués sur la tranche des échantillons.

Plusieurs observations peuvent en être déduites :

- L'oxyde de surface peut être assimilé à du rutile TiO_2 avec une fluctuation de la teneur en oxygène liée aux incertitudes de mesure,
- A l'interface oxyde/insertion d'oxygène dans le titane, le taux d'oxygène semble plus important dans le cas du non traité, ce qui est relevé par les deux techniques de mesure,
- Les profondeurs d'insertion d'oxygène restent difficiles à évaluer : entre 60 et 65 μm ($\pm 5 \mu m$) pour le non traité, 50 et 55 μm ($\pm 5 \mu m$) pour le laser et entre 65 et 70 μm ($\pm 5 \mu m$) pour le Gre30. Il apparaît donc que la dissolution est légèrement plus forte pour le Gre30 et plus faible pour le laser par rapport au non traité.

Ces analyses restent toutefois assez peu précise et amènent à une non concordance des résultats, en effet les taux d'insertion d'oxygène varient assez fortement d'un échantillon à un autre. Il est difficile de faire le distinguo entre pénétration d'oxygène et d'azote. De plus dans le cas des mesures de duretés, les résultats peuvent aussi dépendre de la taille des grains ou encore de l'écrouissage des différents échantillons. Ces valeurs seraient alors à vérifier par microsonde nucléaire et/ou par SIMS après une oxydation sous oxygène 18.

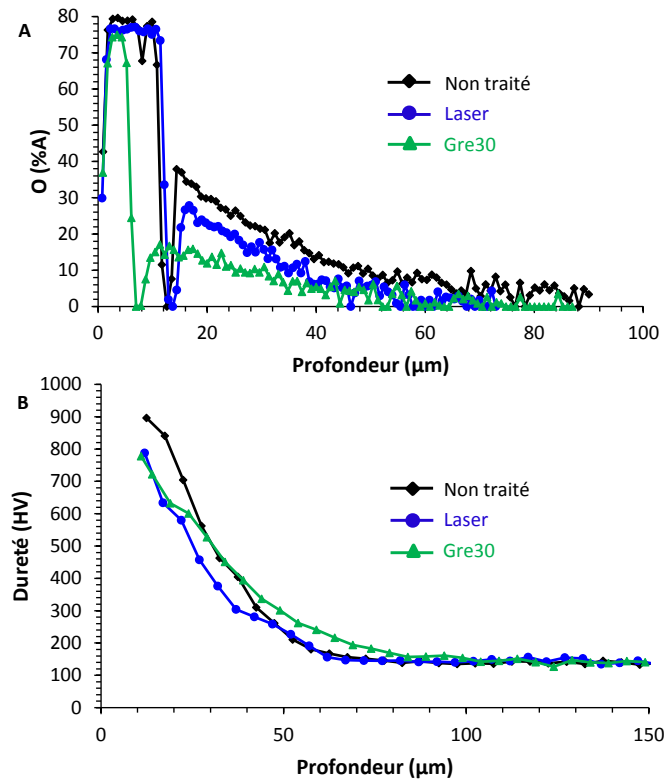


Figure 92 : Détection de la zone d'insertion de l'oxygène en solution solide avec les profils en oxygène obtenus par EDS (A) et les microduretés (mesure à 12 μm sous l'oxyde et erreur moyenne de 20 HV) (B) effectués sur la tranche des échantillons.

B) Temps courts (5h et 10h/700°C/air sec)

De façon à affiner ce qui a été étudié pour des oxydations d'une durée de 100 heures et présentés plus haut, des oxydations sur des temps plus courts ont été effectuées afin de caractériser le comportement des échantillons dans les premiers instants d'oxydation.

1) Caractérisations cinétiques

La Figure 93 présente les courbes cinétiques d'oxydation obtenues après 10 heures dans des conditions isothermes à 700°C et sous air sec.

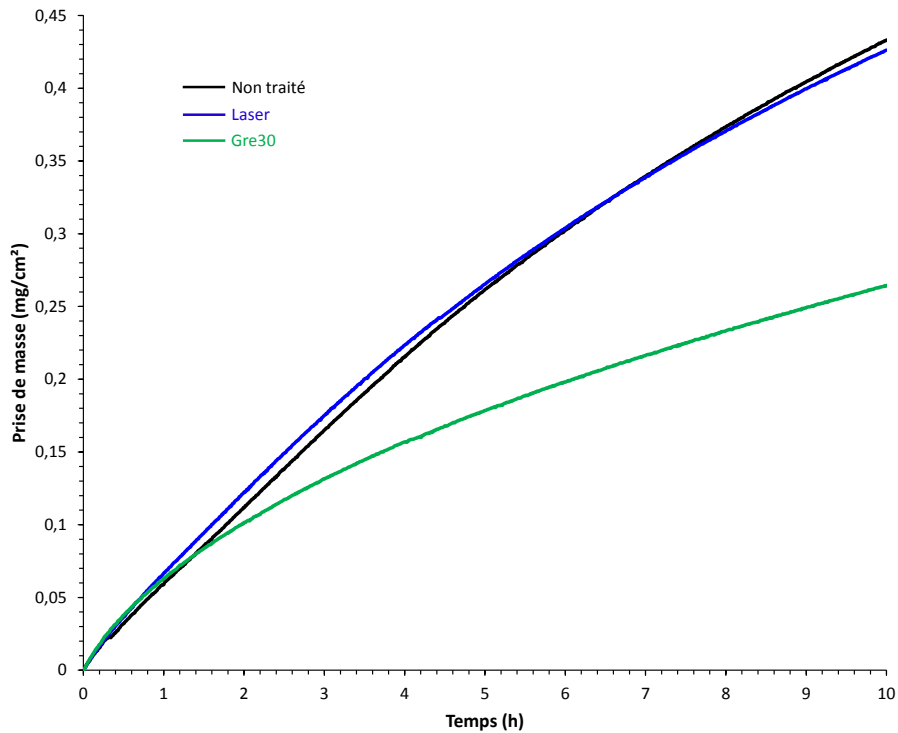


Figure 93 : Courbes thermogravimétriques obtenues sur les échantillons traités et non traités après oxydation 10h à 700°C sous air sec.

Les résultats présentés auparavant (Figure 85) sont confirmés ici après 10 heures d'oxydation : le Gre30 est plus efficace en termes de résistance à l'oxydation. Les échantillons traités présentent néanmoins tous une prise de masse légèrement supérieure dans les premiers instants de l'oxydation : durant environ 2h pour le Gre30 et 7h pour le laser. La diffusion des espèces (classiquement oxygène et/ou azote) dans ces deux cas serait donc potentiellement accélérée. Pour le Gre30, cette accélération a sûrement aussi déjà eu lieu eu cours du palier de stabilisation de la température. Ces constatations ont aussi été observées pour 5 et 100 heures (Figure 86) d'oxydation dans les mêmes conditions.

2) Caractérisations surfaciques

Les Figure 94 et Figure 95 présentent la superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) obtenus à la surface des échantillons après oxydation 5h et 10h.

Pour tous les échantillons, le rutile (R-TiO₂) est la phase détectée majoritairement. Le signal semble toutefois plus intense pour le laser (110), ce qui pourrait traduire la croissance d'un rutile mieux cristallisé. La présence de nitrures est aussi détectée et cela de façon plus marquée pour les traités mécaniquement. Pour les pics caractérisant l'insertion solide dans le titane (oxygène et/ou azote), il est difficile de trancher pour l'une ou l'autre des phases compte tenu de la taille relativement proche des paramètres de maille respectifs pour ces deux solutions solides. Après 10 heures cette phase est moins visible dans le cas du laser par rapport au non traité. Comme pour 100 heures d'oxydation, la présence du dioxyde de titane sous la forme anatase (A-TiO₂) est observée pour l'échantillon grenailé. On observe toutefois ici la présence de l'oxyde de tungstène WO₃ résultant de la pollution par les billes durant le grenailage par le carbure de tungstène puis de son oxydation au cours de l'exposition à haute température. Néanmoins, les pics correspondants à cet oxyde semblent

s'atténuer avec un temps croissant d'oxydation jusqu'à disparaître près 100 heures d'oxydation (Figure 88). Par ailleurs, du carbone sous une forme cubique est détecté sur l'échantillon grenaille et n'a pour le moment pas encore trouvé d'explication quant à sa présence.

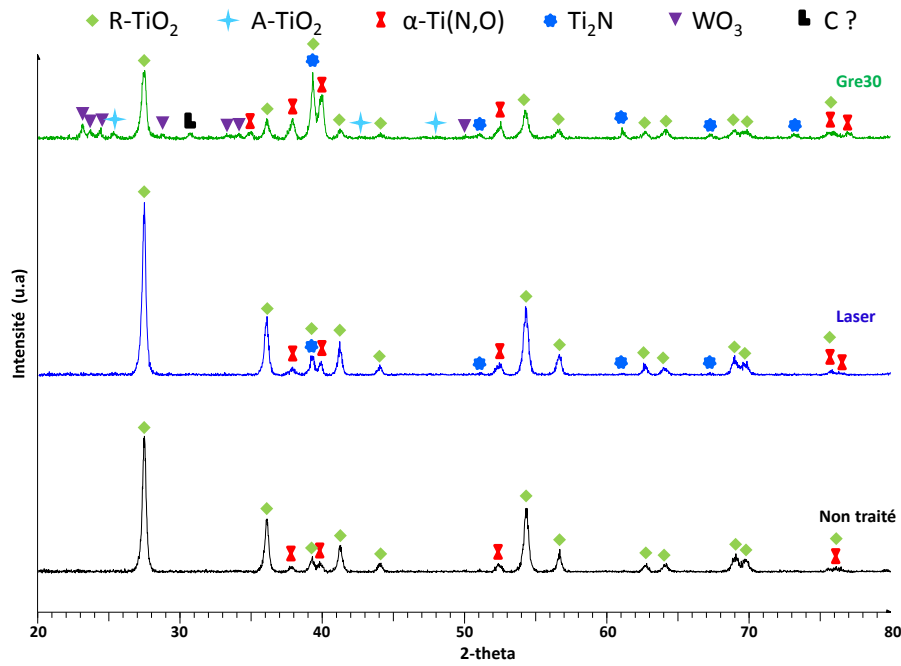


Figure 94 : Superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) des échantillons traités et non traités puis oxydés 5h (R : Rutile, A : Anatase).

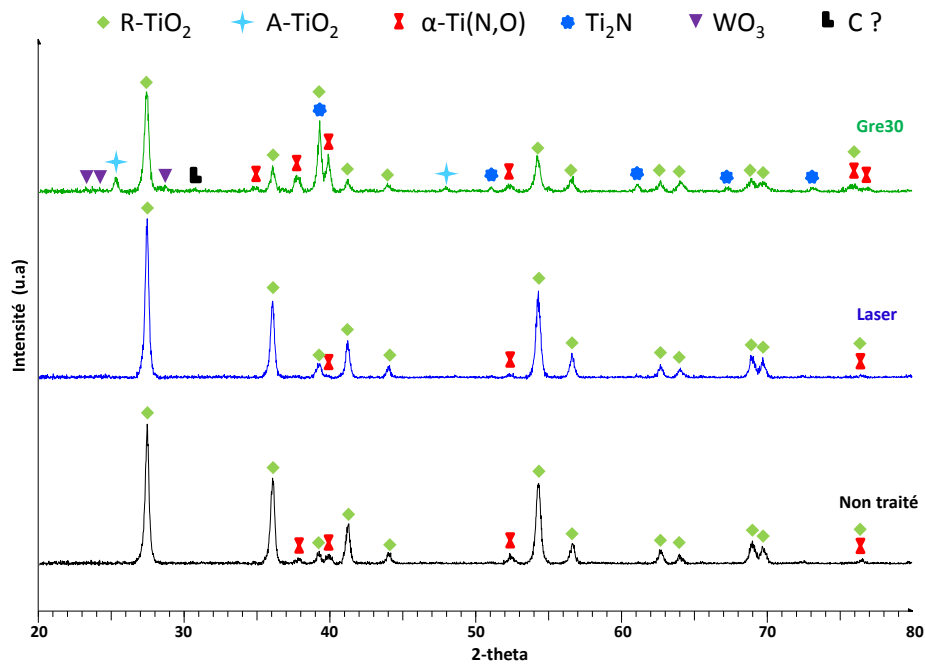


Figure 95 : Superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) des échantillons traités et non traités puis oxydés 10h (R : Rutile, A : Anatase).

Tous les spectres Raman obtenus en surface des échantillons oxydés 5 heures à 700°C sont superposés sur la Figure 96. Les phases trouvées à partir de cette technique (rutile pour tous les échantillons, anatase en plus sur le Gre30 (pointé dénommé Gre30 (1)) [219] et WO₃ sur le Gre30 (pointé dénommé Gre30 (2)) réparti de façon hétérogène [220]) confirment bien les diffractogrammes X de la Figure 94. La détection des nitrures de titane reste par contre assez complexe à l'aide de cette technique.

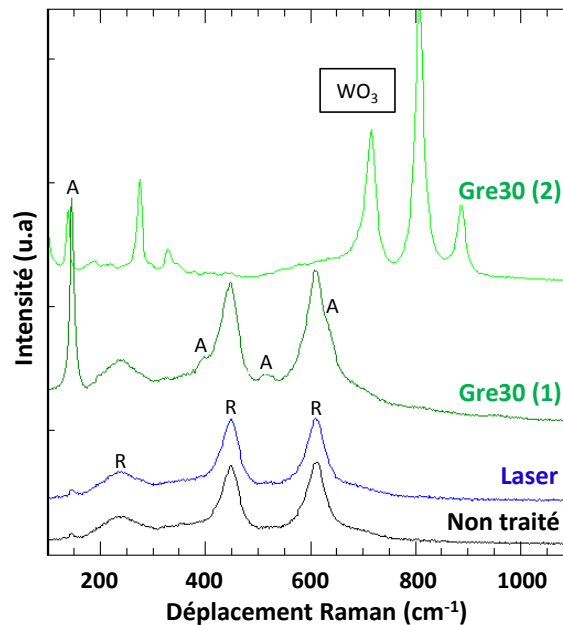


Figure 96 : Superposition des spectres Raman obtenus sur la surface des échantillons oxydés 5 heures à 700°C sous air sec.

Pour confirmer l'état chimique des éléments en surface, des analyses conduites par XPS ont été aussi conduites sur ces échantillons oxydés sur des très courtes durées d'oxydation. Elles montrent également la présence de titane sous sa forme oxydée au degré d'oxydation +IV, signe de la présence de dioxyde de titane, mais pour des énergies correspondant à la forme rutile ainsi que du tungstène, au degré d'oxydation +VI, mais sous sa forme oxydée de trioxyde, WO₃. Cette technique reste également peu précise en ce qui concerne la présence ou non de nitrures. À partir de toutes ces techniques, seule la DRX nous montre clairement la présence d'un nitrure de type Ti₂N et d'une potentielle insertion d'azote dans la maille hexagonale du titane alpha. C'est à nouveau la microsonde nucléaire qui va nous confirmer la présence de cet élément. La superposition des signaux annulaires globaux pour des énergies de 1,45 MeV obtenus après un balayage de surface sur les échantillons traités puis oxydés 5h à 700°C sous air sec (Figure 97). Ces spectres issus du détecteur annulaire utilisés sans feuille de mylar devant permettant la détection du signal (d⁺, à 1,9 MeV) rétrodiffusés (RBS), nous informent sur plusieurs points :

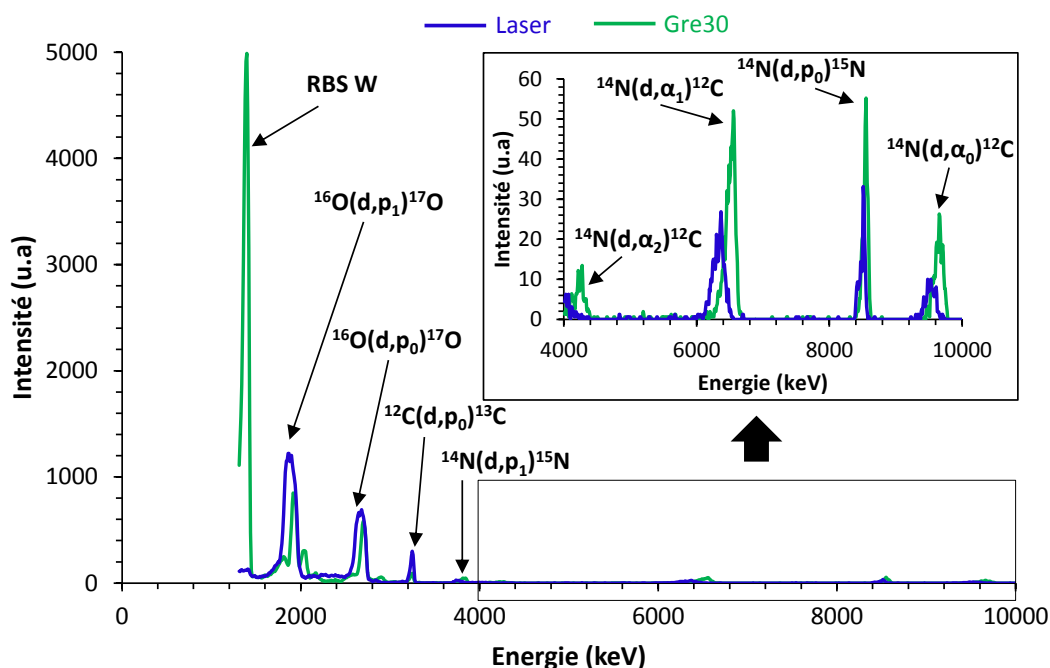


Figure 97 : Spectres annulaires obtenus sur la surface des échantillons traités puis oxydés 5h après balayage de deutérons accélérés à 1,45 MeV.

- Il y a bien une présence de nitrures dans les échantillons traités (d'autant plus pour le Gre30), ce qui confirme les analyses DRX (Figure 94),
- Les décalages de pics vers des énergies plus faibles montrent que l'insertion d'azote dans le cas du laser est plus profonde et donc que la couche d'oxyde est plus épaisse,
- Le Gre30 conduit, comme sur la Figure 79, à un signal RBS lié au tungstène.

Pour comprendre les évolutions métallurgiques de ces échantillons au début de leur exposition à haute température des analyses structurales (EBSD) complètent ce travail.

3) Caractérisations structurales

Les échantillons oxydés 10 heures à 700°C sous air sec ont aussi été utilisés afin de vérifier la microstructure ainsi que la texture du métal sous la couche d'oxyde. Pour cela, des analyses EBSD sont conduites sur les tranches des échantillons polies miroir. La Figure 98 présente les cartographies EBSD ainsi que les figures de pôle déduites de ces dernières. Pour les traités, le grand nombre de grains permet une bonne estimation de la texture. Par contre, pour le non traité, les gros grains observés ne le permettent pas. Comme précédemment, l'échantillon est réorienté afin de présenter l'orientation des grains par rapport à la surface de traitement et non par rapport à la surface d'analyse. Le laser présente une structure avec des grains légèrement plus petits mais surtout une texture proche de ce qui était observé avant oxydation (Figure 73). Le Gre30 présente une structure avec des grains paraissant colonnaires vers le cœur de la pièce et plus petits sous l'oxyde. La texture déterminée est bien moins définie par rapport à ce qui était retrouvé auparavant. Il en ressort donc que les traitements mécaniques semblent affecter la recristallisation des échantillons en termes de texture et de microstructure au cours d'une exposition à haute température.

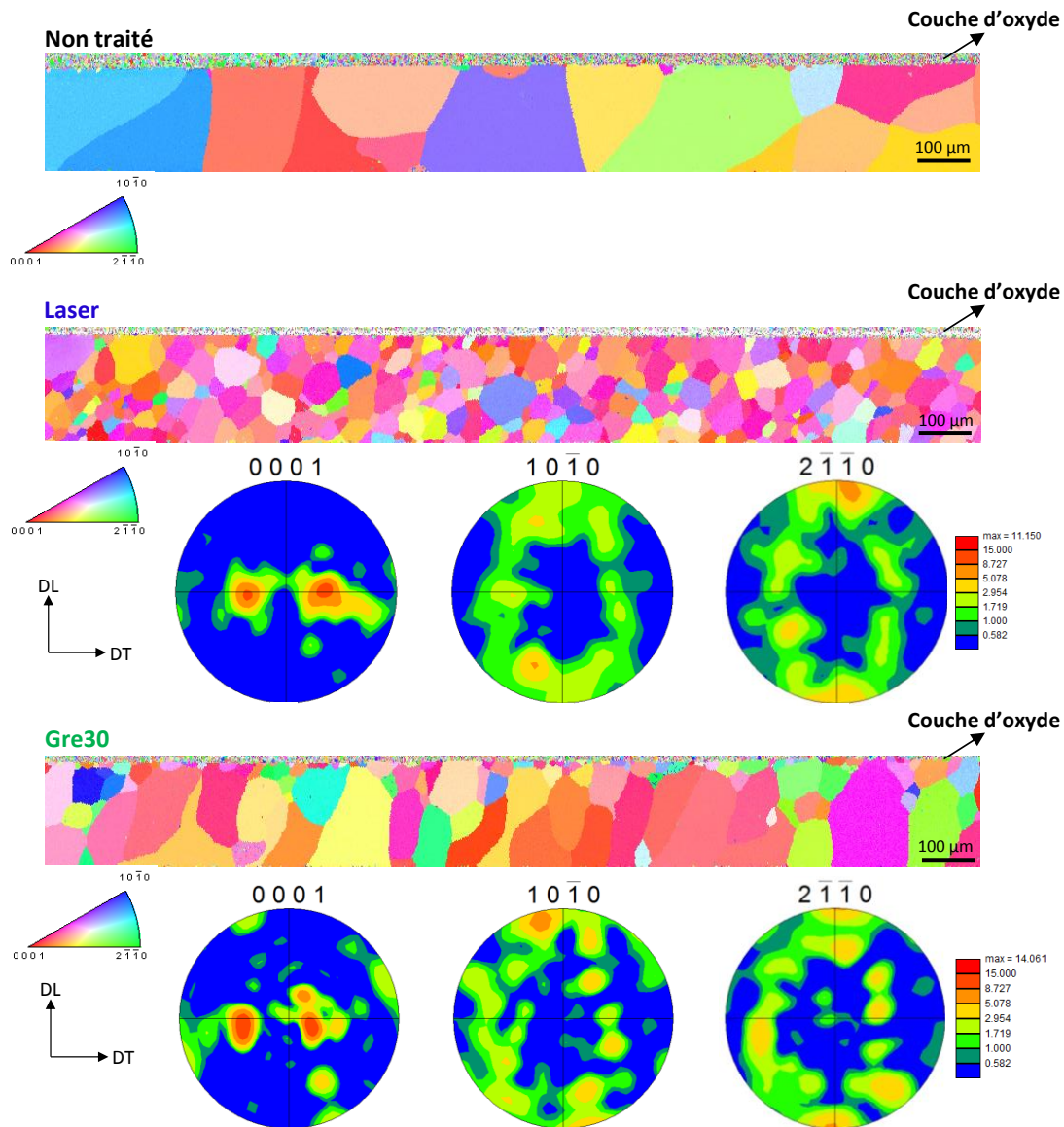


Figure 98 : Cartographies EBSD ainsi que détermination de la texture sous la couche d'oxyde pour les différents échantillons oxydés 10 heures à 700°C sous air sec.

C) Longs temps (3000h/700°C/air sec)

Les oxydations sur de longs temps sont effectuées durant 3000 heures de façon non-isotherme (pesées quotidiennes) et toujours à 700°C sous air sec. Cela permet de rapprocher nos expérimentations de celles normalisées par les industriels (3000 à 5000 heures) et de vérifier leur tenue à l'oxydation (fissuration, écaillage) dans des conditions sévères. L'erreur de mesure liée à ces expérimentations est relativement difficile à évaluer et augmente au cours du temps d'exposition. La Figure 99 présente les cinétiques d'oxydation obtenues durant ces manipulations.

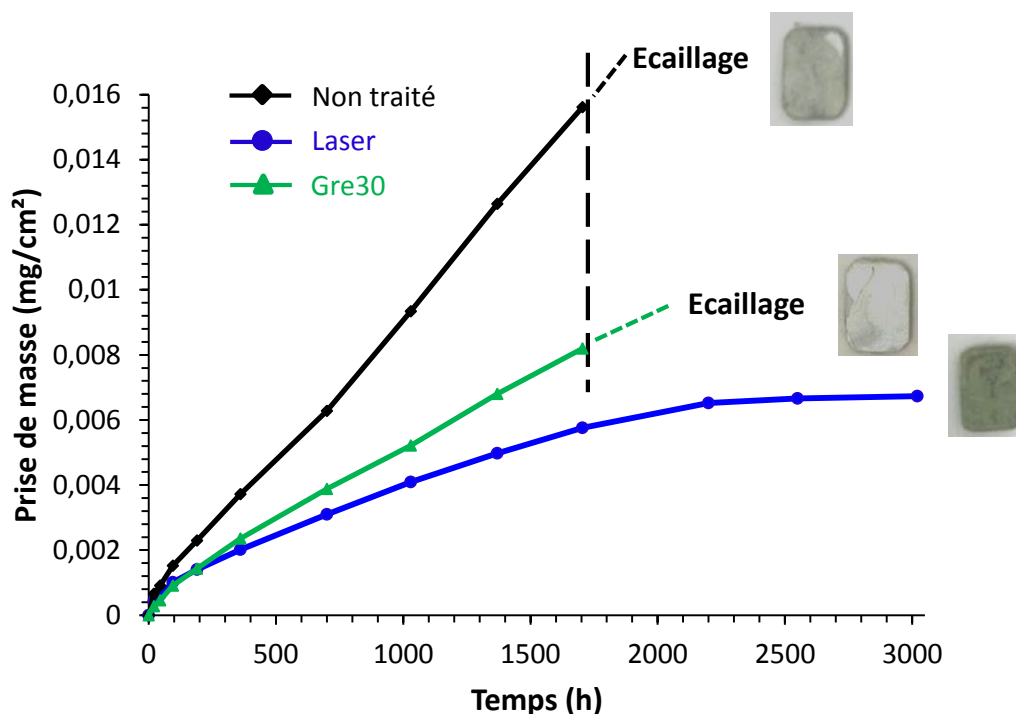


Figure 99 : Courbes de suivi de masse obtenues pour les différents échantillons durant 3000h d'oxydation.

A partir du tracé de ces courbes, on constate que seul l'échantillon traité laser se comporte relativement bien durant l'oxydation longs temps. Les autres échantillons subissent par contre tous un écaillage important après environ 1700 heures d'oxydation. Le non traité et le Gre30 présentent aussi un break-away (transition cinétique) marqué aux alentours de 500/600 heures. De manière générale et avant écaillage, le Gre30 semble prendre moins de masse au cours de l'oxydation que le non traité.

Les analyses par DRX et microsonde nucléaire confirment qu'une seule phase est détectée ici, à savoir le dioxyde de titane sous sa forme rutile. Aucune trace de nitrures n'est détectée dans ce cas mais la forte épaisseur d'oxyde pourrait masquer ces espèces si elles sont dispersées. Enfin, aucune trace d'oxyde de tungstène sur le Gre30 n'est observée. La Figure 100 présente les clichés MEB en coupe de ces échantillons après oxydation afin d'observer leur morphologie.

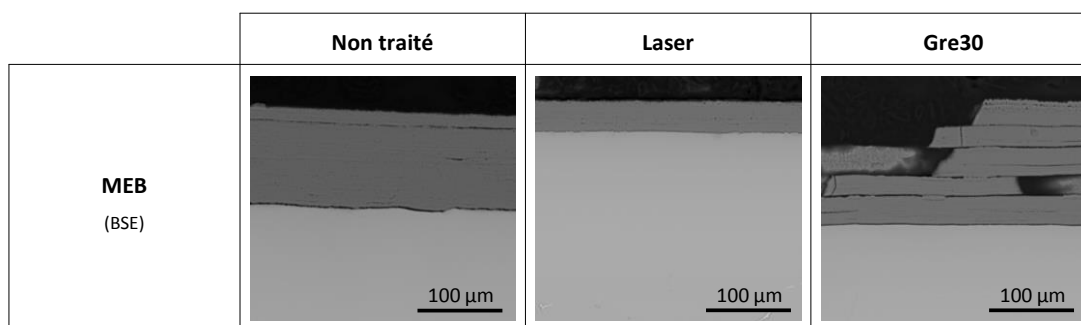


Figure 100: Observations MEB de la coupe des échantillons traités et non traités après oxydation 3000h.

Pour le laser, l'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 40 µm et celle-ci semble adhérente et compacte sur toute la surface du métal. La porosité et la stratification de celle-ci sont peu marquées. Pour le non traité en revanche, il est observé une grosse épaisseur d'oxyde d'environ 120 µm, mais il

n'est pas impossible que des écailles se soient déjà détachées avant l'arrêt de la manipulation. Enfin pour le Gre30, il est observé une structure de couche en strates d'environ 30 μm d'épaisseur et cela sur une hauteur d'environ 140 μm . Les hauteurs de couche mesurées sur le non traité et le Gre30 ne reflètent pas leur cinétique de prise de masse car on ne connaît pas réellement la quantité de matière écaillée dans les deux cas : il se pourrait que le non traité ait perdu plus d'oxyde que le Gre30. Il n'est pas ici repéré de zone plus sombre sous l'oxyde signe qu'aucun nitrure n'est présent pour tous les échantillons. Des précipités blancs comme repérés dans le cas du laser (précipités Ti-Fe [221]) semblent apparaître à une profondeur pouvant être assimilée à la dissolution d'oxygène. Le fer bêtagène (présent dans cet alliage (Tableau 10)) va ségréger dans des zones moins riches en oxygène au fur à mesure que l'oxygène pénètre profondément. Des pointés EDS présentés sur la Figure 101 sont effectués dans la profondeur sous l'oxyde afin de caractériser la zone d'insertion solide d'oxygène.

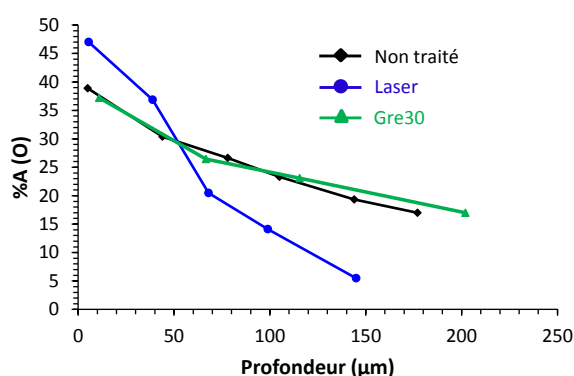


Figure 101 : Pointés EDS effectués sous la couche d'oxyde pour les trois échantillons.

A priori, le laser présente une assez faible insertion d'oxygène (environ 150/200 μm ($\pm 10 \mu\text{m}$)). Le fort taux d'oxygène observé sous l'oxyde par rapport aux deux autres échantillons n'est pas expliqué. Les deux autres échantillons semblent présenter une profondeur d'insertion d'oxygène quasiment équivalente mais par contre bien plus importante que pour le laser. Un balayage effectué par spectroscopie Raman sur l'oxyde rutile est présenté pour chacun des échantillons (Figure 102). Il semble que le laser présente un signal continu et intense sur toute l'épaisseur de l'oxyde ce qui n'est pas le cas pour le non traité et le Gre30. Pour ces échantillons, une perte d'intensité de l'écaille la plus ancienne (couleur terne) vers la plus récente (couleur intense) est observée, soit selon la chronologie de formation de la couche.

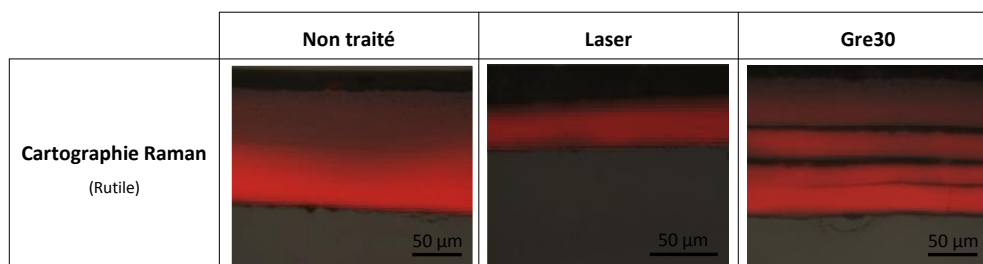


Figure 102 : Cartographies de rutile effectuées par balayage Raman (signal rouge) sur la couche d'oxyde des trois échantillons oxydés aux longs temps.

D) Discussions

Nous venons de présenter les résultats des analyses sur des échantillons qui avaient été oxydés sous air sec à 700°C selon plusieurs durées : 5, 10 et 100 heures (en suivi isotherme) et 3000 heures (en suivi non-isotherme). Aussi, cette troisième partie se termine sur l'interprétation de ces résultats en considérant à la fois les conséquences de l'oxydation à haute température et celles respectives des deux prétraitements mécaniques de surface, le grenailage et le choc laser sur les pièces d'un alliage de titane alpha commercialement « pur ».

1) Généralités

Les cinétiques observées montrent que les échantillons traités mécaniquement présentent une oxydation plus rapide dans les premiers temps (environ 2h pour le Gre30 contre 7h pour le laser). Ceci suppose que ces traitements pourraient affecter le temps d'adsorption des espèces et la phase de croissance de la couche d'oxyde native. Les échantillons présentent tous un comportement d'allure parabolique traduisant la formation d'une couche barrière protectrice. Il faut néanmoins signaler le meilleur comportement du traité laser et surtout du Gre30 par rapport au non traité. C'est ce comportement qui est surtout retrouvé dans la littérature [2], [61]. A partir d'environ 45h, il est observé une transition vers une cinétique pseudo-parabolique pouvant être liée à l'apparition de fissures et/ou porosité mais aussi à une compétition entre plusieurs cinétiques (oxydation et/ou nitruration par exemple). Les oxydations « longues durées » montrent également une réduction de prise de masse des traités mécaniquement. Par contre, seul le laser présente une résistance efficace en termes d'oxydation par rapport au Gre30 et au non traité, pour lesquels on constate un break-away (transition cinétique) à partir d'environ 500h puis un écaillage vers 1700h.

L'étude des composés formés au cours de l'oxydation des pièces prétraitées est à confronter à celle menée par *Gutman* [125] qui réussit à quantifier l'influence d'un traitement mécanique sur les cinétiques de réactions chimiques. Il considère que la déformation plastique ainsi que les contraintes résiduelles amènent à l'accélération des cinétiques de réaction et à une augmentation des entropies de surface. Des courts circuits de diffusion mis en évidence dans le chapitre précédent tels que les dislocations, les macles ou le raffinement de la taille des cristallites (nano-structure) peuvent aussi être source d'une augmentation des vitesses de diffusion surtout pour les éléments légers trouvant alors des chemins de passage privilégiés.

Pour tous les échantillons et comme il avait été mis en évidence par plusieurs auteurs [2], [86], l'oxyde majoritaire retrouvé par DRX et par Raman (Figure 88 et Figure 89) correspond au rutile. Néanmoins une insertion d'azote peu marquée pour le Gre30 mais forte pour le laser est aussi détectée. La Figure 103 propose une représentation schématique de la section droite des échantillons après les oxydations conduites aux différents temps : 10h, 100h et 3000h à 700°C sous air sec. Toutes les observations et les scénarios envisagés pour expliquer les différents phénomènes observés pour chacun des traitements seront discutés séparément dans la suite de cette discussion.

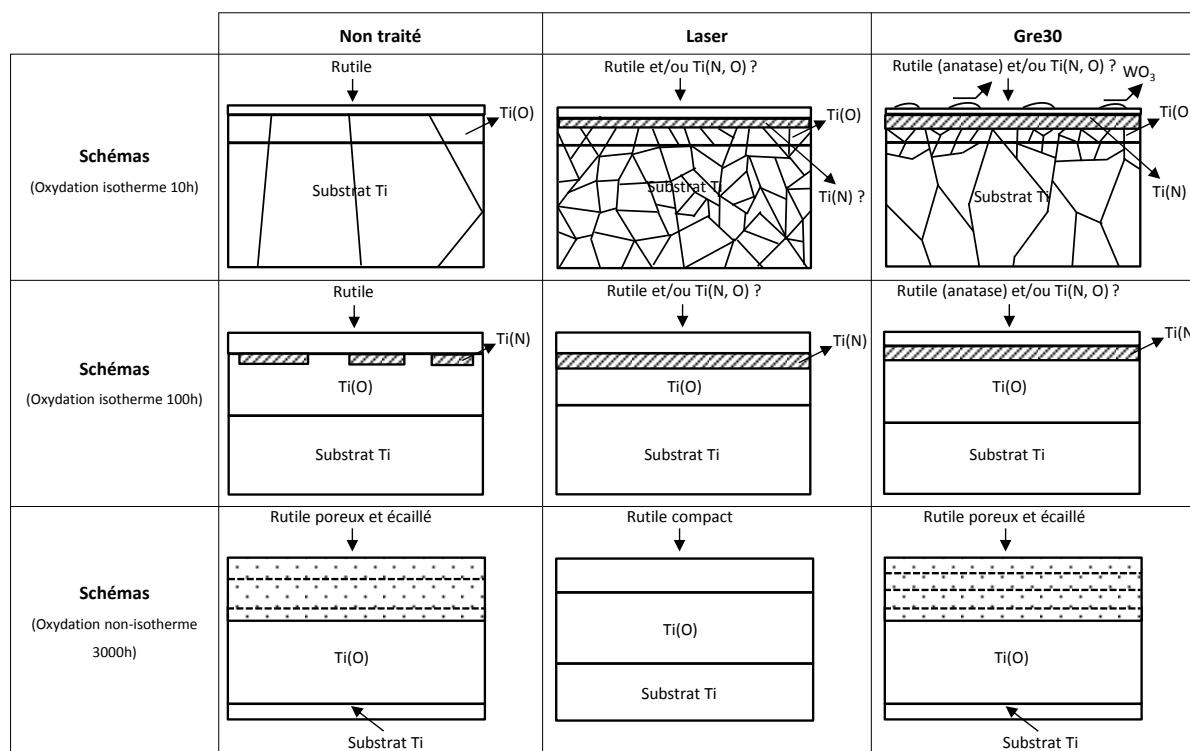


Figure 103 : Représentations schématiques des tranches des différents échantillons après oxydation 10h, 100h et 3000h sous air sec à 700°C.

2) Oxydation des pièces prétraitées par choc laser

Plusieurs techniques ont pour ce type de traitement permis la détection du rutile. Néanmoins, les analyses NRA (Figure 91) démontrent la présence d'azote en insertion dans la couche d'oxyde des échantillons traités mécaniquement (surtout pour le laser). Les oxydes voire les oxynitrides de titane pourraient alors être désignés par la formule générique de type $Ti(N, O)$. Ce composé est peu observé dans la littérature et surtout difficile à caractériser. Seuls *Borgioli et al.* [222] y font référence mais après une oxydation de TA6V durant 2h à 850°C. De plus dans cette étude, il semble qu'un oxynitride soit stabilisé.

Après 5 heures d'oxydation, la présence de nitrides et/ou d'une insertion d'azote en solution solide est mise en évidence par DRX et par microsonde nucléaire. Après 10 heures, ces composés sont plus encore détectés par DRX.

Après 100 heures d'oxydation, l'azote semble s'accumuler à l'interface entre l'oxyde et la solution solide d'oxygène. Cela n'est pas surprenant car comme le suggérait *Chaze et al.* [70], l'azote diffuse plus vite que l'oxygène dans le rutile mais environ 10 fois moins vite dans le titane métallique (Coefficient de diffusion de $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour N dans Ti [72] contre $2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour O dans Ti à 700°C [73]). Par conséquent, plus vite il se forme un rutile stable et plus vite la nitruration à l'interface s'intensifiera. La détection de $Ti(N, O)$ dans ce cas pourrait d'ailleurs expliquer la diffusion d'azote dans l'oxyde. Une accumulation d'azote se produit alors sous l'oxyde conduisant ainsi à la formation d'une barrière freinant l'oxydation anionique du titane mais aussi l'insertion d'oxygène à l'intérieur du substrat. De plus, selon *Coddet et al.* [62] et *Dupressoire et al.* [223], cette bande d'azote pourrait diminuer les écarts de volume molaire entre oxyde et substrat (le volume molaire de Ti étant d'environ $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ et celui du rutile d'environ $1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et donc la tendance

de l'oxyde à se fissurer. Ceci pourrait aussi expliquer le taux d'oxygène plus faible observé sous l'oxyde dans ce cas (Figure 92) et la profondeur de pénétration de l'oxygène réduite grâce à ce traitement. Ces résultats seront néanmoins à valider compte tenu des incertitudes liées aux deux techniques employées.

Après 3000 heures d'oxydation, cet enrichissement en azote n'est plus détecté, cela peut être expliqué par le fait que les phases azotées sont thermodynamiquement moins stables que les oxydes au cours du temps et qu'ils seront oxydés progressivement par l'oxygène en restituant du rutile et du diazote gazeux. Il est toutefois surprenant de ne plus détecter d'espèces azotées stables sous l'oxyde compte tenu de la bonne tenue de celui-ci. En effet, c'est l'écaillage de la couche d'oxyde qui pourrait laisser le diazote gazeux se volatiliser après oxydation des espèces azotées sous celle-ci. Bien que, dans ce cas, la fin de la courbe de prise de masse non-isotherme (Figure 99) pourrait laisser présager un écaillage (stagnation des deux derniers points de mesure), aucune preuve de celui-ci n'est clairement mise en évidence par les différentes analyses effectuées. Une vérification de la disparition des espèces azotées sera toutefois entreprise par microsonde nucléaire.

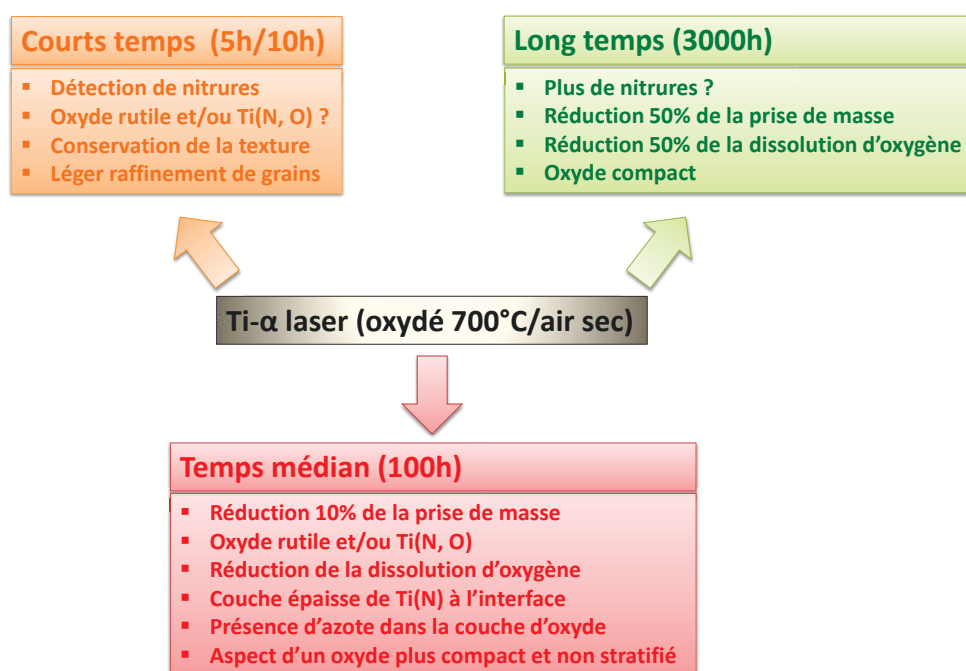


Figure 104 : Représentation schématique des observations faites sur le titane-alpha traité par choc laser puis oxydé.

Le laser ne présente plus non plus de phases azotées sous l'oxyde après 3000 heures d'oxydation mais pourtant, cet échantillon semble avoir une très bonne résistance face à l'oxydation et cela durant la totalité de l'essai. Pour expliquer ce phénomène, on peut proposer l'hypothèse qui repose sur le fait que c'est l'oxyde lui-même qui fait barrière vis-à-vis de l'oxygène. En effet, sa plus grande compacité et/ou la réduction de sa porosité interne entraîne un ralentissement de la diffusion de l'oxygène. Il a été remarqué après 10 heures d'oxydation que le laser présentait une structure de grains légèrement plus petite mais surtout une relativement bonne conservation de la texture observée après traitement (possibilité d'une recristallisation méta-dynamique pouvant être favorisée par la répartition homogène d'énergie induite par le passage des ondes au cours du traitement) (Figure 98) [224]. Ceci pourrait alors, avec l'activation surfacique, conduire à une meilleure diffusion des éléments légers et donc à générer plus rapidement un rutile facilitant alors la

diffusion d'azote à travers lui. Les pics élargies pour la phase rutile et la faible intensité des pics liés à la phase Ti(N, O) constaté sur la Figure 95 pourraient valider cette hypothèse. Ces hypothèses devraient être validées par des analyses MET.

En sachant que suivant l'axe c, les cristallites présentent une désorientation d'environ 30° par rapport à la direction normale, il est possible d'envisager une épitaxie de croissance. En effet avec des hexagones orientés dans une direction quasi basale, la formation du rutile de structure quadratique pourrait dans ce cas être facilitée et conduire à la formation d'un oxyde plus compact. Cela est vérifié par l'absence de stratification et le faible taux de porosité relevé après 100 heures d'oxydation. Le signal Raman obtenu sur l'échantillon oxydé durant 3000 heures est relativement intense, signe d'un oxyde stable et compact en comparaison du signal obtenu sur les autres échantillons. Ces observations pourraient être mises en parallèle de celles obtenues par *Favergeon et al.* [225] qui avaient, par simulation, déjà mis en évidence l'importance de l'orientation cristalline dans l'oxydation du zirconium pur. Par comparaison, le non traité présente une recristallisation classique statique avec un grossissement de grains très marqué et à première vue une texture isotrope qui apparaît [226].

Une représentation schématique des principales observations développées dans cette partie sur le titane- α laser oxydés est présentée sur la Figure 104.

3) Oxydation des pièces prétraitées par grenailage

En plus de l'oxyde rutile observé sur tous les échantillons, le Gre30 est le seul à présenter en sus, un oxyde de type anatase. Normalement, ce type d'oxyde est retrouvé à plus basse température et/ou pour des temps plus courts [2], [83]. Ce pourrait être lié au raffinement de taille de cristallite de surface (apportée par la nano-structuration) qui générerait ce type d'oxyde lui-même retransformé en rutile au fur et à mesure de l'avancée de l'oxydation [227]. La localisation de cet oxyde et donc son impact sur l'oxydation ne sont pas clairement établis.

De l'azote semble aussi avoir été détecté par analyse NRA (Figure 91) dans la couche d'oxyde. Néanmoins, l'analyse quantitative montre que le taux est proche de celui retrouvé pour le non traité. L'azote contenu dans la résine mais aussi dans la zone enrichie sous l'oxyde peut dans ce cas écranter l'oxyde compte tenu de sa finesse et donc augmenter l'incertitude de la mesure pour cet échantillon.

Le Gre30 présente aussi pour les courts temps d'oxydation un oxyde de tungstène du type WO_3 qui semble disparaître lorsque la durée d'oxydation augmente (Figure 94 et Figure 95). Celui-ci est issu de l'oxydation du carbure de tungstène déposé en surface par les grenailles (Figure 77). Deux hypothèses peuvent justifier cela : soit le WO_3 n'est pas en surface et l'oxyde le recouvre au cours du temps (hypothèse peu plausible compte tenu du fait qu'aucune trace de celui-ci n'est retrouvée par microsonde); soit celui-ci se volatilise à 700°C (pression de vapeur saturante dépassée). Cette dernière hypothèse est la plus probable et a déjà été formulée par *Nazon et al.* [228] ou *Gillet et al.* [229] à partir de 550°C. Le pic DRX du carbone retrouvé sur les courts temps pour le Gre30 n'est pas encore clairement expliqué.

Les vérifications des hypothèses suggérées par *Gutman* [125] ont souvent été vérifiées dans la littérature. En effet, plusieurs auteurs observent une augmentation de la diffusion des éléments légers comme l'oxygène, l'azote ou le carbone après traitement SMAT puis oxydation à 700°C durant 1 heure sur du titane pur [132-133], mais également sur un alliage IMI 834 oxydé 1800h à 700°C [130-131]. D'autres auteurs [230-231] observent une accélération de la cinétique de nitruration

d'aciers par plasma après grenailage SMAT. La diffusion des espèces légères telles que l'oxygène ou l'azote semblent aussi clairement être accélérée dans le cas de notre étude.

Après 5 et 10 heures d'oxydation, la présence de nitrures et/ou d'une insertion d'azote en solution solide est mise en évidence par DRX et microsonde nucléaire. Il semble que le Gre30 soit l'échantillon où l'on en détecte le plus. Les Figure 93 et Figure 86 peuvent aussi suggérer une plus forte diffusion d'espèces légères telles que l'azote et/ou l'oxygène pour le Gre30 dans les premiers instants de l'oxydation.

Après 100 heures d'oxydation, la présence d'une barrière de phases azotées sous l'oxyde est aussi comme dans le cas du laser détecté dans notre étude. La question qui reste en suspens concerne le mode de nitruration. Il faudrait vérifier si la pièce se niture au début de l'oxydation par la présence de la zone nano-structurée (hypothèse la plus probable), si, comme pour le laser, la détection d'azote dans l'oxyde rutile suggère comme le suppose *Chaze et al.* [70] une auto-nitruration des pièces durant l'oxydation ou encore si ces deux phénomènes coexistent. La barrière d'azote amène aussi, comme dans le cas du laser, à une chute du taux d'oxygène sous l'oxyde. Par contre ici, la dissolution de celui-ci semble plus étalée (une vérification précise de ces profondeurs serait toutefois à effectuer) (Figure 92), signe d'une plus forte insertion de l'oxygène dans les premiers instants de l'oxydation.

Après 3000h, cet enrichissement d'azote n'est plus détecté et en plus, comme pour le non traité, l'oxyde est fortement écaillé (Figure 100).

Dans ce cas, le traitement de grenailage est limité à la surface de l'échantillon (environ 200 μm d'affecté). Il existe donc une hétérogénéité entre le cœur et la surface de la pièce. Ceci est visible par exemple par la différence de recristallisation observée après 10 heures de maintien sous air à 700°C. En effet, il présente une structure de grains plutôt colonnaire dans le cœur de la pièce et une structure plus fine sous l'oxyde. Ceci peut être la preuve qu'une recristallisation statique se produit au cœur de la pièce comme dans le non traité et que les gros grains générés consomment les grains de surface par coalescence. Les plus petits grains de surface sont obtenus soit par recristallisation méta-dynamique compte tenu de l'énergie stockée en sous-surface au cours du traitement, soit par recristallisation secondaire due au fort écrouissage imposé. De plus, la texture de laminage commence à s'estomper petit à petit. Les vitesses d'oxydation seront alors augmentées grâce aux hypothèses déjà explicitées auparavant. Toutefois et comme dans le cas du non-traité, la perte de texture progressive pourrait au fur et à mesure conduire à un oxyde de surface de moins bonne qualité par rapport au laser. Le nitrure n'étant plus présent pour assurer son rôle de barrière anionique, l'oxydation redevient catastrophique.

L'hypothèse d'une réduction de l'oxydation par la mise en œuvre d'un champ de contraintes de compression, comme le suggérait *Optasanu et al.* [6] pour l'oxydation du Zr grenailé n'est pas encore clairement établie dans ce chapitre. Selon ces auteurs, le champ de contrainte classique en « cloche » (voir partie II) associé au grenailage et présent à une profondeur proche de celle de la zone de nitruration, formerait une barrière à l'oxygène provoquant sa dilution vers le cœur de la pièce. Ne pourrait-on pas voir ici des similitudes de comportement entre Zr et Ti, d'autant que le zirconium est un métal pouvant également stabiliser les nitrures ?

Une représentation schématique des principales observations développées dans cette partie sur le titane- α grenailé puis oxydé est présentée sur la Figure 105.

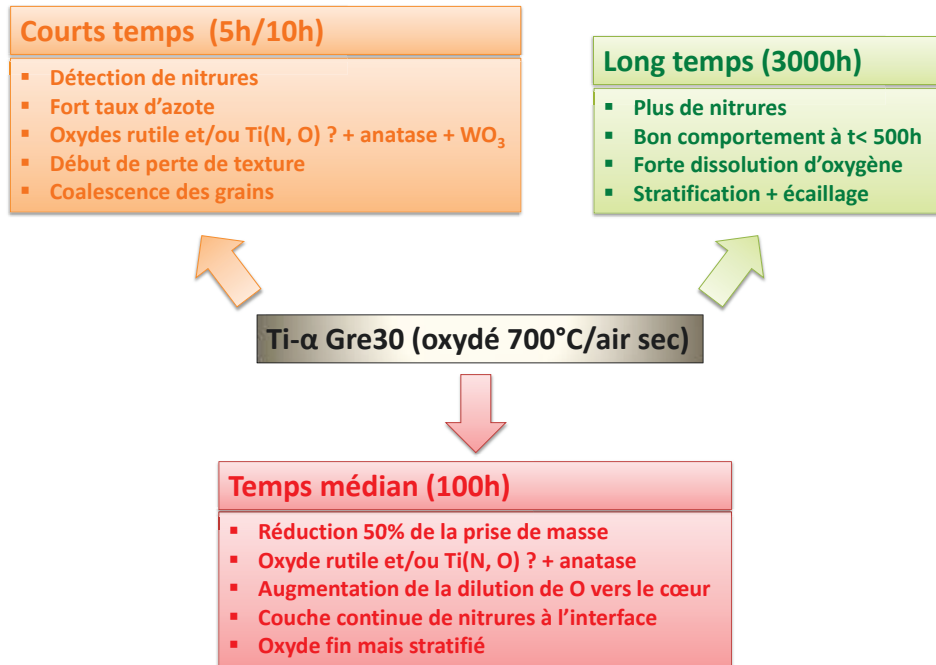


Figure 105 : Représentation schématique des observations faites sur le titane-alpha traité par grenailage puis oxydé.

III. Modification des paramètres de base

Après avoir présenté les résultats obtenus après oxydation à 700°C pour les échantillons traités et non traités, la modification de plusieurs paramètres de base (température d'oxydation, type d'atmosphère, type de bille et temps de grenailage) est explicitée brièvement dans ce troisième chapitre. Les points suivants permettent de comprendre l'intérêt de ces différentes modifications :

- Quel impact l'azote de l'air a-t-il sur la résistance à l'oxydation des différentes pièces traitées ? Pour vérifier ceci, des analyses ont été conduites pour des températures plus basses afin de voir si la nitruration a toujours lieu et comment elle se manifeste en dessous de 700°C. Cette question a aussi été vérifiée en plaçant les pièces dans de l'oxygène pur,
- Le carbure de tungstène peut-il être un frein à l'oxydation haute température du titane ? Bien qu'il ait été précisé auparavant que le trioxyde de tungstène susceptible de se former est volatil, un décapage par des billes de verre a été effectué afin d'éliminer cette pollution et de d'évaluer par la suite sa contribution réelle à l'oxydation,
- La pollution de surface volontaire peut-elle avoir un impact sur la réduction de l'oxydation du titane après un grenailage ? Cette interrogation sera vérifiée en grenillant durant 30 minutes des pièces sur chaque face avec des billes en alumine de façon à obtenir un dépôt de cette céramique susceptible d'être barrière à l'oxydation [148],
- Le temps de grenailage pourrait-il avoir une influence en termes d'oxydation ? Pour répondre à cela, des échantillons ont été grenillés durant 10 minutes et durant 45 minutes (grenailage de 30 minutes suivi d'un décapage de 15 minutes par face). L'idée est de vérifier si ce temps et donc l'énergie accumulée au cours du traitement peut ou non accentuer la nitruration des pièces au cours de l'oxydation.

La Figure 106 permet de se rendre compte des manipulations conduites de façon à caractériser les échantillons obtenus avant et après oxydation pour les différentes conditions choisies.

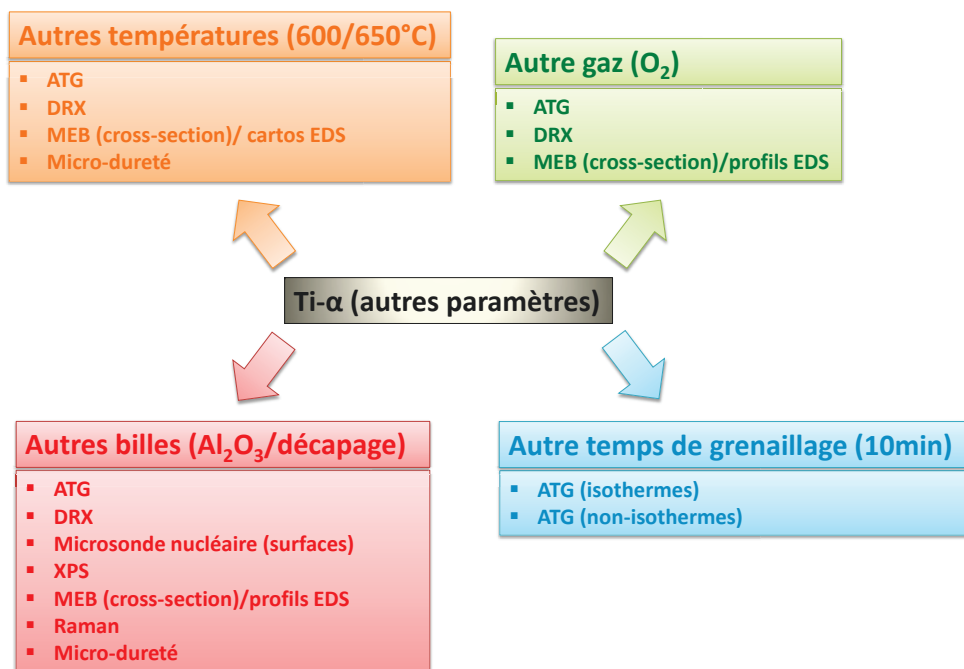


Figure 106 : Représentation schématique des analyses conduites après oxydation sur le titane-alpha.

Chaque partie de ce chapitre s'intéressera aux différentes questions posées au début de celui-ci afin de pouvoir dans la discussion finale les valider ou les infirmer permettant alors d'approfondir les hypothèses émises dans les deux premiers chapitres de cette partie.

A) Influence de la température d'oxydation

Dans le deuxième chapitre, une température de 700°C avait été choisie pour effectuer les premières manipulations relatives à ce travail. Afin d'essayer de vérifier la première interrogation émise au début de ce chapitre, deux températures ont été choisies afin d'effectuer des oxydations isothermes sous air sec durant 100 heures comme précédemment: 600°C et 650°C.

La Figure 107 présente les courbes thermogravimétriques obtenues par ATG après une oxydation de 100 heures à 600°C (A) et 650°C (B).

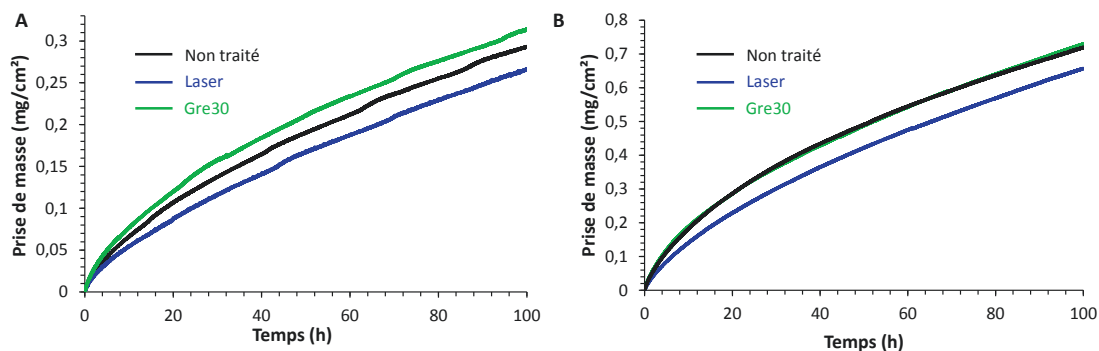


Figure 107 : Courbes thermogravimétriques des échantillons traités et non traités oxydés 100h sous air sec à 600°C (A) et 650°C (B).

Si à 600°C, les prises de masse mesurées jusqu'à 100 heures sont relativement faibles, elles deviennent plus importantes quand la température imposée est de 650°C. Par exemple après 50h, elle est de 0,18 mg/cm² environ à 600°C contre 0,5 mg/cm² environ à 650°C pour le non traité. On remarque une faible différence de prise de masse à 600°C entre les échantillons, néanmoins le Gre30 semble prendre plus de masse et le laser moins de masse que le non traité. A 650°C, le Gre30 semble s'oxyder de la même façon que le non traité mais le laser reste toujours meilleur en termes de résistance à l'oxydation. De manière générale, les cinétiques sont proches d'un comportement parabolique.

Sur les échantillons oxydés à 600°C, des ondulations apparaissent sur les courbes. Elles pourraient traduire une stratification des couches d'oxyde [84]. Néanmoins, le blanc effectué à 600°C avec un échantillon d'alumine montre également des sauts périodiques du même type que ce qui est observé ici. Au vu des très faibles prises de masse, l'environnement externe à la manipulation pourrait expliquer ces singularités (différence d'activité diurne et nocturne du laboratoire par exemple).

Les analyses DRX de surface conduites en incidence fixe (2°) après oxydation sont présentées en annexe 6.

Pour tous les échantillons, trois phases coexistent : l'oxyde de surface rutile, ainsi que les deux insertions solides (azote et oxygène). La présence d'anatase est retrouvée sur les deux échantillons traités et oxydés à 600°C. Comme pour les oxydations courts temps présentées auparavant (Figure 94 et Figure 95), un doute subsiste quant à l'indexation de certains pics caractérisant les insertions d'éléments (oxygène et/ou azote) en solution solide. Il faudra comparer les résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques d'analyses pour vérifier si la phase qui diffracte ici correspond plutôt à l'azote (Ti(N)) ou à l'oxygène (Ti(O)) en solution. Les faibles variations de paramètres de mailles entre ces phases, rendent difficile l'identification précise de l'une ou de l'autre.

Egalement observée auparavant pour les oxydés courts temps, la hauteur des pics du diffractogramme pour la phase rutile (110) peuvent suggérer une différence de cristallinité de la couche d'oxyde. Le pic de graphite sur les échantillons oxydés à 650°C correspond à des restes de résine issus de l'enrobage.

Les images optiques (lumière polarisée) effectuées comme précédemment et présentées sur la Figure 108 montrent qu'à 600°C, le non traité présente une microstructure composée de grains quasi équivalente de celle d'avant oxydation mais bien plus petits que ce qui est observé à 650°C et 700°C (Figure 90). Le Gre30 présente déjà, à 600°C, des petits grains en surface, issus d'une recristallisation secondaire et/ ou méta-dynamique, qui sont au fur et mesure consommés par coalescence lorsque la température augmente. Le laser présente, à 600°C, une microstructure du même type qu'avant oxydation (sans les macles) mais une structure à 650°C qui ressemble à ce qui est observé sur le grenailé à 600°C.

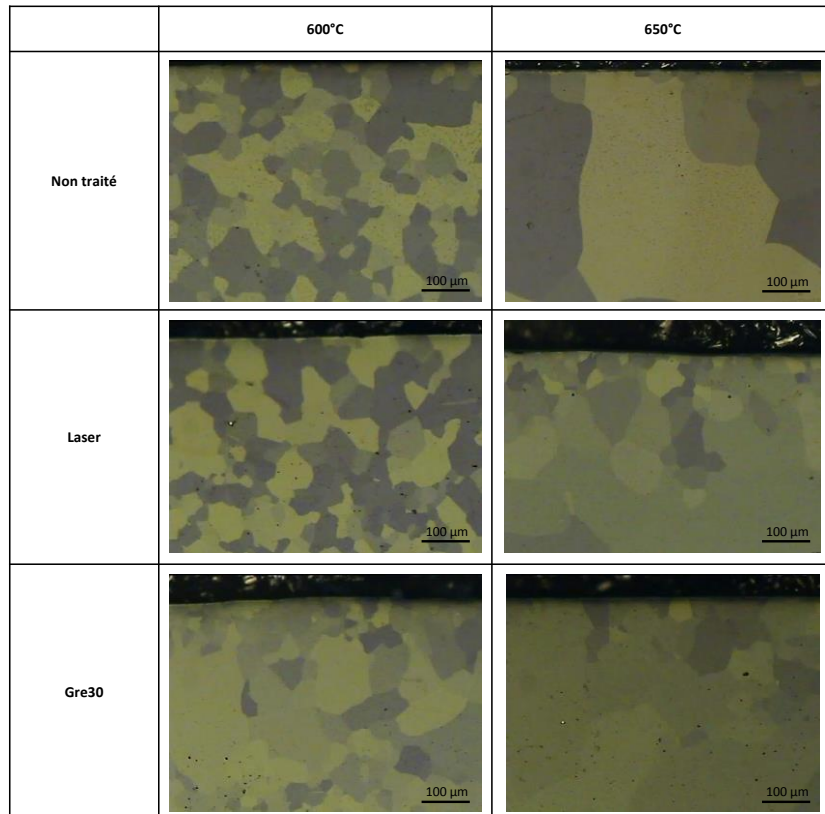


Figure 108 : Images optiques en lumière polarisante effectuées sur la tranches des différents échantillons après oxydation 100 heures à 600°C et 650°C.

Les Figure 109 et Figure 110 présentent les observations de la tranche effectuées par microscope électronique ainsi que les cartographies EDS des éléments Ti/O et N pour les échantillons oxydés à 600°C et 650°C

Pour les oxydations à 600°C, les épaisseurs d'oxydes sont respectivement d'environ 1,2 µm, 1 µm et 1,5 µm pour le non traité, le laser et le Gre30. Celles-ci correspondent aux prises de masses observées auparavant : l'échantillon grenailé présente ici la plus forte épaisseur, comme on peut le constater sur la courbe de la Figure 107.

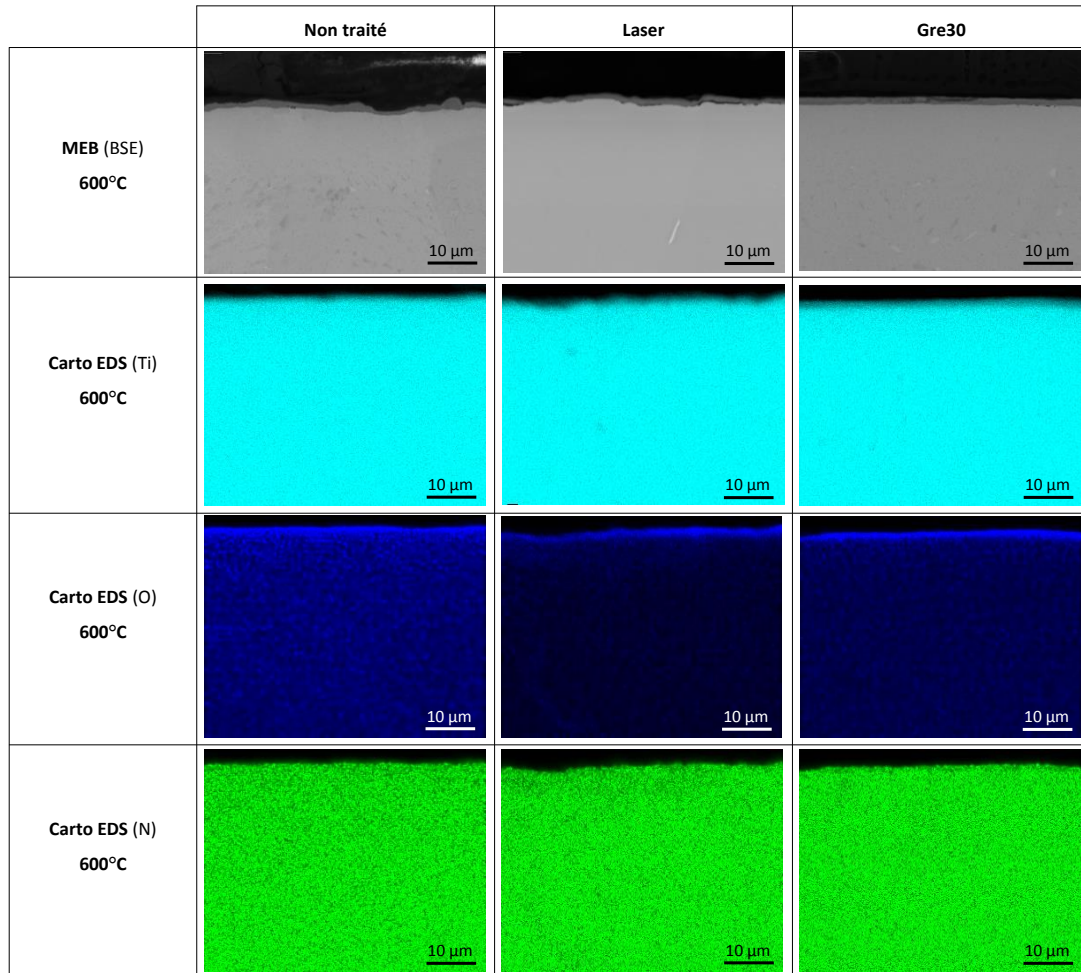


Figure 109 : Images MEB et cartographies EDS des échantillons traités et non traités oxydés à 600°C sous air sec durant 100 heures.

Pour les oxydations à 650°C, les épaisseurs d'oxydes sont respectivement d'environ 3,3 µm, 3,5 µm et 3 µm pour le non traité, le laser et le Gre30. Les épaisseurs sont du même ordre de grandeur mais le Gre30 semble présenter l'épaisseur la plus faible et le laser la plus forte. On remarque que par rapport à 600°C, l'épaisseur de l'échantillon grenailé et oxydé à 650°C est du même ordre de grandeur que celle du non traité oxydé à 650°C.

Les cartographies EDS montrent dans les deux cas un oxyde de titane comme ce qui est constaté par DRX. A 600°C, aucun contraste pouvant être lié à la présence d'azote n'est détecté. Par contre, à 650°C, un contraste est visible sous l'oxyde et celui-ci de façon plus marquée pour les échantillons traités mécaniquement. Compte tenu de la mauvaise déconvolution entre le titane et l'azote, ces résultats seront à vérifier par microsonde nucléaire. Vu que ces résultats sont du même type que ce qui avait été observé pour les échantillons oxydés à 700°C, la détection d'azote observé ici peut être validée. De ce fait, les pics de DRX (annexe 6) pourront plutôt être attribués à la phase Ti(O) pour les échantillons oxydés à 600°C et Ti(N) et/ou Ti(O) pour les échantillons oxydés à 650°C.

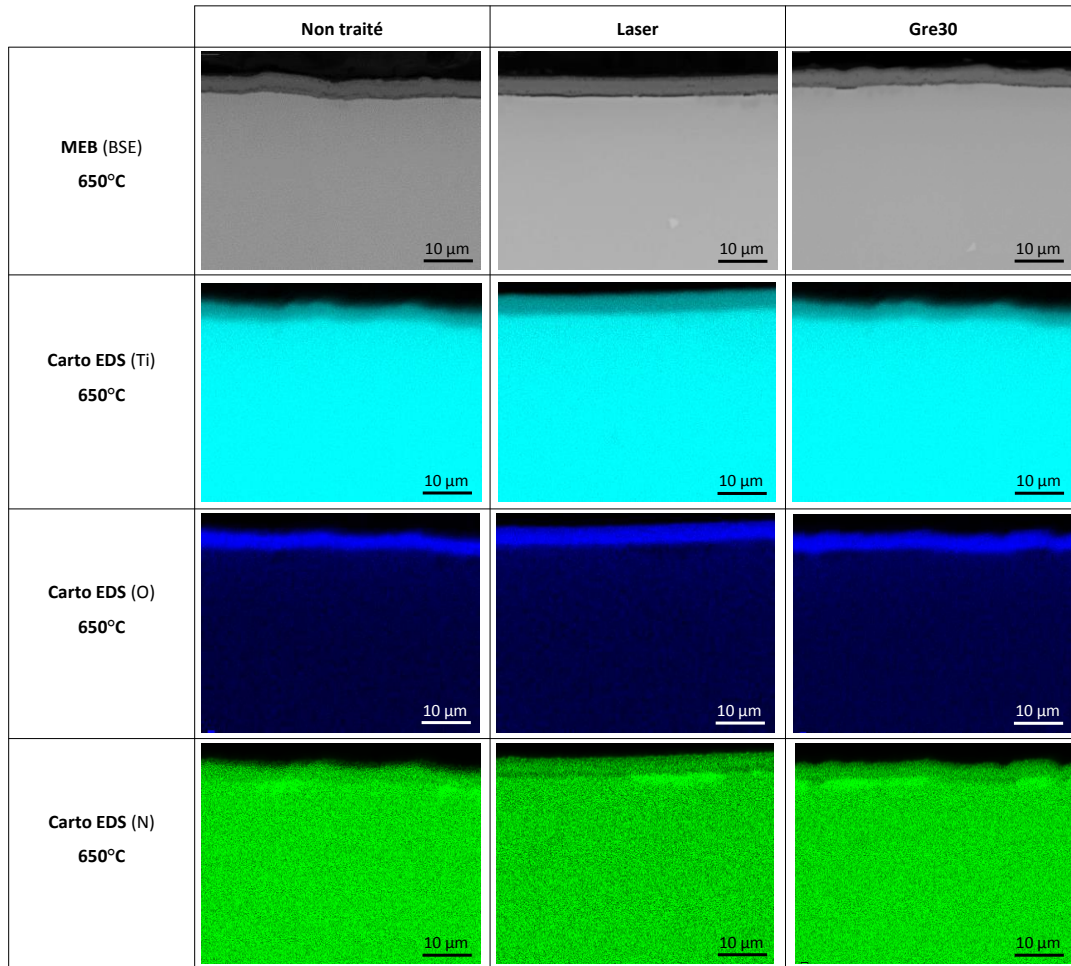


Figure 110 : Images MEB et cartographies EDS des échantillons traités et non traités oxydés à 650°C sous air sec durant 100 heures.

Le Tableau 21 présente les profondeurs de la zone de dissolution d'oxygène mesurées par profil EDS et par profils de micro-dureté sous la couche d'oxyde. A 600°C, les ordres de grandeur sont comparables et il est difficile de distinguer le non traité et le laser. Le grenailé semble tout de même présenter la zone de dissolution la plus importante par rapport aux deux autres échantillons. A 650°C, la profondeur de dissolution est multipliée par environ deux par rapport aux oxydations conduites à 600°C. Il semble dans ce cas que cette profondeur soit plus forte pour le Gre30 mais moins forte pour le laser comparé au non traité. A nouveau et surtout pour ces faibles températures, les résultats obtenus seront à confirmer par une autre technique comme la microsonde nucléaire.

	Non traité	Laser	Gre30
Zone dissolution d'oxygène (600°C) (Profil EDS $\pm 5 \mu\text{m}$)	10/15	10/15	15/20
Zone dissolution d'oxygène (600°C) (Micro-dureté $\pm 5 \mu\text{m}$)	10/15	10/15	15/20
Zone dissolution d'oxygène (650°C) (Profil EDS $\pm 5 \mu\text{m}$)	25/30	20/25	30/35
Zone dissolution d'oxygène (650°C) (Micro-dureté $\pm 5 \mu\text{m}$)	20/25	20/25	25/30

Tableau 21 : Comparaison des profondeurs de pénétration d'oxygène par profils EDS et par profils de micro-dureté pour les échantillons oxydés à 600°C et à 650°C.

B) Influence de l'atmosphère

Les essais sous oxygène pur ont pour objectif de comparer les différents échantillons en terme d'oxydation en ôtant toute participation liée à l'azote de l'air et ainsi d'essayer de répondre à la première hypothèse formulée en début de chapitre. Même s'il aurait été préférable de se placer dans un mélange 20% O₂/80% Ar de façon à coller au mieux à la réalité, c'est l'oxygène pur avec une pression partielle d'oxygène cinq fois plus forte qui est choisi. Cela étant justifié à l'époque par un unique choix en terme de gaz. La Figure 111 présente les courbes cinétiques obtenues pour les différents échantillons après une oxydation 100 heures à 700°C sous oxygène pur.

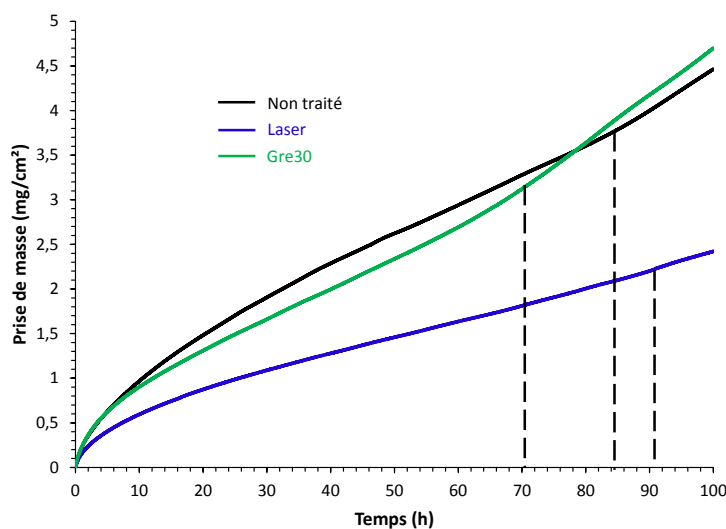


Figure 111 : Superposition des courbes thermogravimétriques pour les échantillons traités et non traités après oxydation 100h à 700°C sous oxygène pur.

Cette figure montre que tous les échantillons présentent un break-away caractérisant la formation d'une couche d'oxyde fissurée et/ou stratifiée ne permettant plus une protection correcte en terme d'oxydation. Néanmoins, le break-away apparaissant plus rapidement pour le Gre30 (environ 70 heures), que pour le non traité (environ 85 heures). Par contre, le laser présente, lui, un break-away moins brutal que les autres échantillons et apparaissant aux alentours de 90 heures d'oxydation. Le Tableau 22 présente les valeurs de n déterminées à partir de l'équation 2 comme précédemment. D'après ces calculs, le laser présenterait un assez bon comportement sous oxygène par rapport aux deux autres échantillons, même le changement de cinétique observé à 90 heures semble ne pas être aussi prononcé que pour les autres échantillons.

	Non traité	Laser	Gre30
n (avant break-away)	1,6	1,76	1,75
n (après break-away)	1,08	1,19	1

Tableau 22 : Détermination des valeurs de n pour les différents échantillons avant et après break-away.

La Figure 112 présente une observation par MEB de la tranche des différents échantillons oxydés.

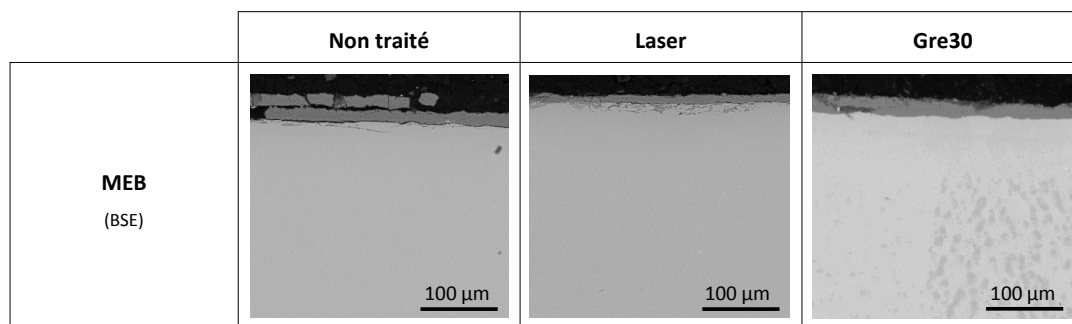


Figure 112 : Observations des tranches des échantillons oxydés sous oxygène pur durant 100 heures à 700°C.

On observe une structure stratifiée d'environ 40 microns d'épaisseur au total (environ 20 microns par strates) sur le non traité confirmant le break-away observé sur la Figure 111. L'épaisseur d'oxyde du Gre30 est d'environ 30 microns, mais son break-away étant plus précoce, un écaillage lié à la préparation de surface de l'échantillon (enrobage, polissage) pourrait avoir fait disparaître les traces de stratification. Pour le laser, un oxyde non stratifié et relativement adhérent est observé avec une épaisseur d'environ 20 microns. Par contre, des fissures sont présentes en dessous de la couche d'oxyde résultant soit du polissage (phase moins dur et donc plus facilement polie) ou à l'oxydation elle-même. La Figure 113 présente les profils EDS effectués sous la couche d'oxyde pour les échantillons oxydés sous oxygène pur. Il semble que le laser présente une plus faible insertion d'oxygène en solution solide ($45/50 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$) par rapport aux deux autres échantillons dont l'insertion est de $50/60 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ pour chacun d'eux. Les taux d'oxygène à l'interface oxyde/dissolution d'oxygène semblent légèrement plus forts pour le non traité et le Gre30 par rapport au laser. Ces résultats sont validés par des mesures de micro-dureté. Ces mesures seront à conforter par microsonde ou par une autre technique plus précise. Il semble aussi qu'une « bosse » apparaisse dans le cas du laser vers 10/15 microns sous la couche d'oxyde.

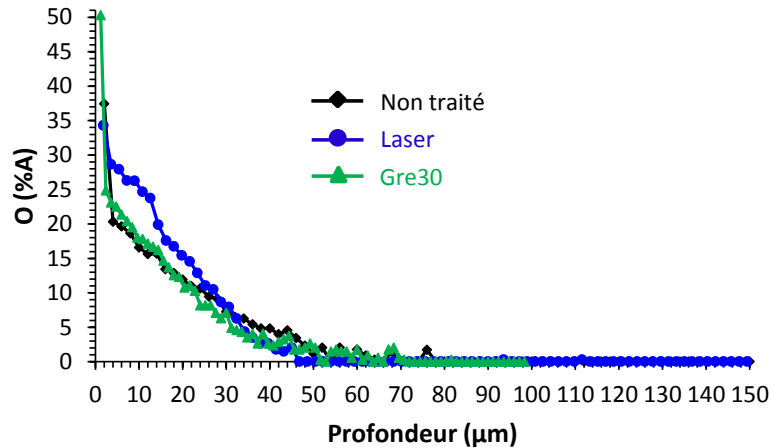


Figure 113 : Profils EDS d'oxygène effectués sous la couche d'oxyde sur les différents échantillons oxydés sous oxygène pur.

C) Influence du type de traitement de grenailage

On se base ici sur les billes utilisées : dans le chapitre précédent, un temps de 30 minutes de grenailage par face avec des billes en carbure de tungstène a été mis en œuvre. Il a été constaté alors une forte déformation, une nano-structuration et la génération de défauts en surface de la pièce (Figure 83). De plus, une pollution de surface caractérisée par la présence de carbure de tungstène, d'azote, de carbone et d'oxygène a été détectée. Ces manipulations permettront de vérifier les deux hypothèses concernant l'influence de la pollution de surface sur l'oxydation mais aussi l'impact d'un temps de grenailage plus long ou plus court sur nos différentes pièces. La première idée est de grenailage avec d'autres billes à savoir des billes en alumine de 2 mm de diamètre. Pour rappel, dans cette partie, les pièces grenillées avec des billes en alumine seront désignées par le terme Gre30 (Al_2O_3) (couleur orange) et les pièces grenillées 30 minutes avec des billes en carbure de tungstène comme dans le chapitre précédent puis décapées avec des billes en verre, seront désignées par le terme Gre30 + décapage (couleur violette).

L'annexe 2 présente les énergies surfaciques liées à l'impact d'une bille de chacun de ces matériaux sur la surface de l'échantillon titane. On constate une assez grande différence d'impact entre ces différentes billes, liée à l'écart de masse volumique entre chacune d'elle. S'agissant d'expériences exploratoires, les paramètres de manipulation n'ont donc pas été ajustés afin de coller à ceux mécaniquement retenus pour les différents grenailages déjà exploités avec uniquement les billes de WC.

1) Caractérisations avant oxydation

La Figure 114 montre la superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) obtenus à la surface des échantillons traités 30 minutes avec des billes en alumine et après un grenailage 30 minutes avec des billes en WC suivi d'un décapage par des billes de verre.

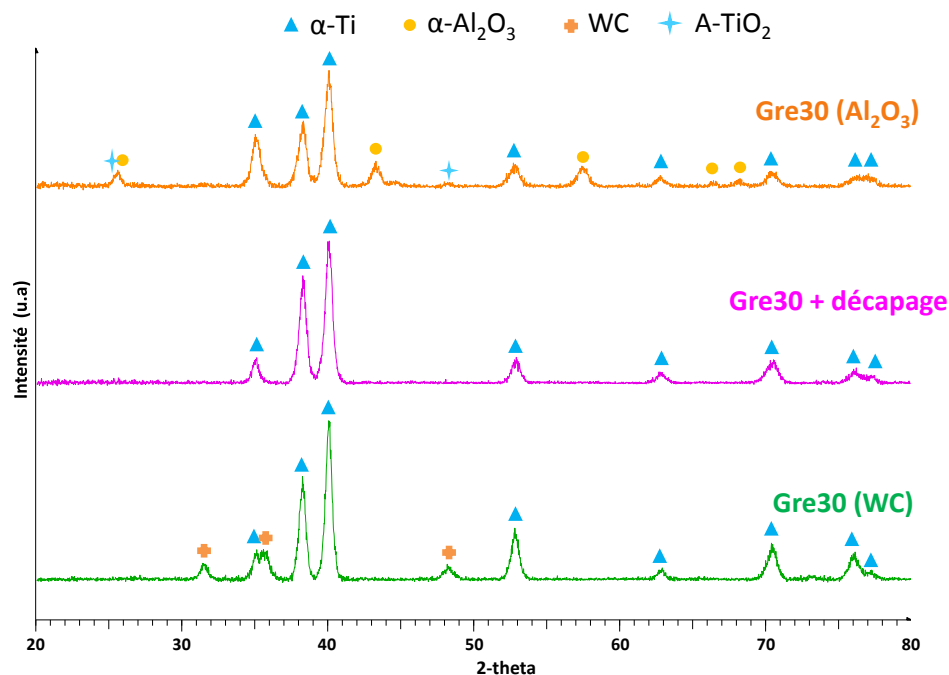


Figure 114 : Superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) obtenus après traitement de grenailage de 30 minutes avec des billes en WC, des billes en WC suivis d'un décapage avec des billes en verre et enfin des billes en alumine.

Cette figure montre une disparition des pics liés au carbure de tungstène après décapage du Gre30 par les billes en verre. Pour le Gre30 (Al_2O_3), la présence d'alumine en surface est clairement détectée. Néanmoins, il semble que le titane s'oxyde aussi légèrement sous sa forme anatase. On constate alors bien l'application d'une pollution d'alumine de surface par les billes d'alumine et une élimination de la pollution liée au WC par les billes de verre. Les pics correspondant à la phase alpha semblent plus élargis, ce qui traduit une réduction de taille de cristallites encore plus marquée par rapport au Gre30 (WC) (70 nm). Les tailles des cristallites sont d'environ 50 nm pour le Gre30 (Al_2O_3), 60 nm pour le Gre30 + décapage. Pour rappel, le non traité présente une taille de cristallite de 100 nm environ.

Ces résultats sont vérifiés par des analyses de la surface menées par XPS, les résultats sur les éléments W/Al/Si et Fe sont présentés sur la Figure 115.

Pour le Gre30 (Al_2O_3), la présence d'alumine en surface est confirmée ($\text{Al}^{III}2p_{3/2}$ à 74,5 eV [181]). La présence de fer métallique apparaît seulement sur la surface après ce type de traitement ($\text{Fe}^02p_{3/2}$ à 720 eV and $\text{Fe}^02p_{1/2}$ à 707 eV [181]). Les signaux non normalisés montrent un fort taux d'oxygène et d'aluminium par rapport aux autres échantillons mais aussi une plus faible intensité du signal propre au titane.

Après le traitement Gre30 + décapage, la pollution liée au carbure de tungstène et caractérisée par les pics $W^{0}4d_{3/2}$ à 256 eV et $W^{0}2d_{5/2}$ à 244 eV disparaît. Les pics présents à 243 eV et 245 eV sur le spectre correspondant au Gre30 + décapage sont caractéristiques d'une incrustation d'ions Ar^{+} durant le décapage post-analyse [181]. Enfin, la présence de silice ($Si^{+IV}2p_{3/2}$ à 103,4 eV [212]) provenant des billes en verre est aussi détectée (cette phase n'est pas détectée par DRX en raison de son caractère amorphe). Les signaux normalisés montrent une faible intensité de pic liée au silicium mais une plus forte intensité du signal lié à l'oxygène par rapport au Gre30 (WC).

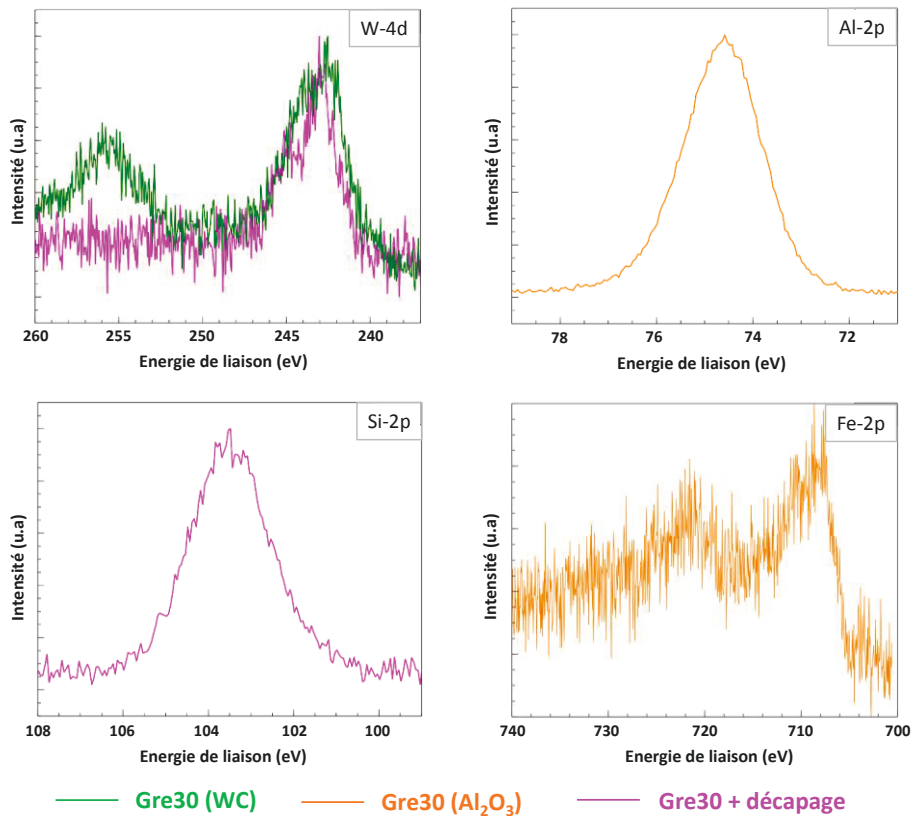


Figure 115 : Spectres XPS normalisés des échantillons non traités et traités pour les éléments W/Al/Si et Fe.

Les signaux propres à l'élément titane sont présentés à part sur la Figure 116 en raison de la grande quantité de différences d'un échantillon par rapport à un autre.

Pour le Gre30 (Al₂O₃), le titane présente une oxydation plus marquée que pour les autres types de grenailage ($Ti^{+IV}2p_{3/2}$ à 459 eV and $Ti^{+IV}2p_{1/2}$ à 465 eV [181]). Les pics sont déplacés vers les plus hautes énergies signe d'une liaison plus forte caractéristique d'un oxyde.

Pour le Gre30 + décapage, la présence de nitrures ($Ti^{+III}2p_{3/2}$ à 455 eV et $Ti^{+III}2p_{1/2}-N$ à 461 eV [212]) et d'oxydes ($Ti^{+IV}2p_{1/2}$ à 465 eV [211]) est aussi possible en surface après ce type de traitement.

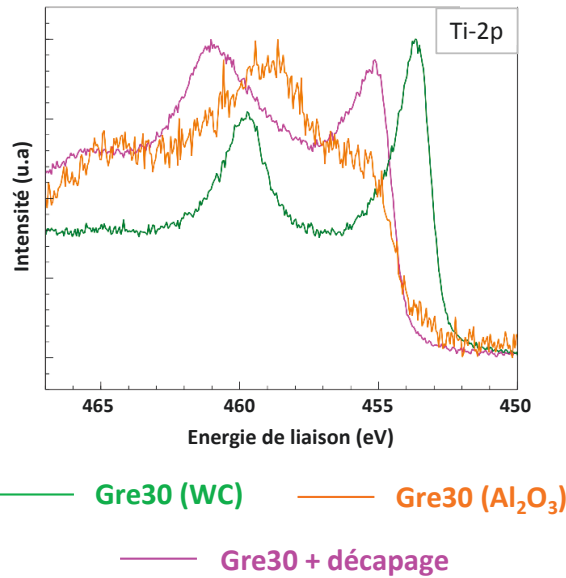


Figure 116 : Spectres XPS normalisés des échantillons non traités et traités pour l'élément Ti.

L'analyse de surface sur le Gre30 (WC) qui était présentée sur la Figure 66, montrait une répartition de la pollution plutôt en dépôts surfaciques. Les observations en tranche de la pollution effectuées sur les deux échantillons Gre30 (Al_2O_3) et Gre30 + décapage sont présentées sur la Figure 117 et montre pour le premier une accumulation d'alumine de façon hétérogène selon une épaisseur variant de 2 à 5 microns en fonction de la topographie de surface. Pour l'autre traitement, cette pollution est moins marquée et plutôt localisée sous forme d'inclusions.

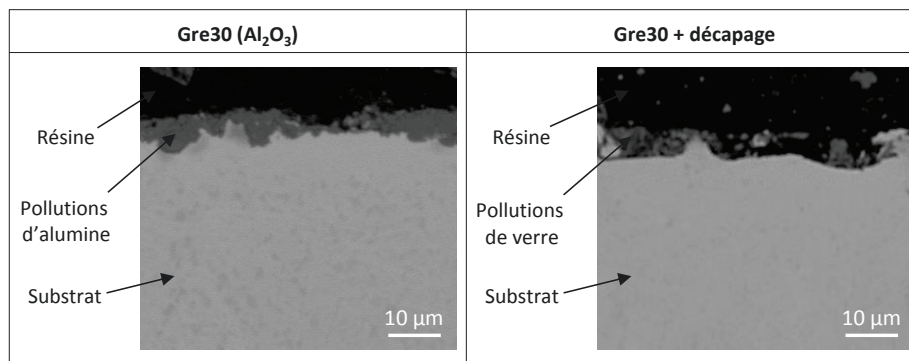


Figure 117 : Observation en coupe de l'état de surface des échantillons Gre30 (Al_2O_3) et Gre30 + décapage.

Des analyses sont conduites comme précédemment en surface des échantillons avec la microsonde nucléaire avec une énergie de 1,9 MeV et sans mylar. La Figure 118 présente la superposition des spectres du détecteur annulaire obtenus pour les trois échantillons.

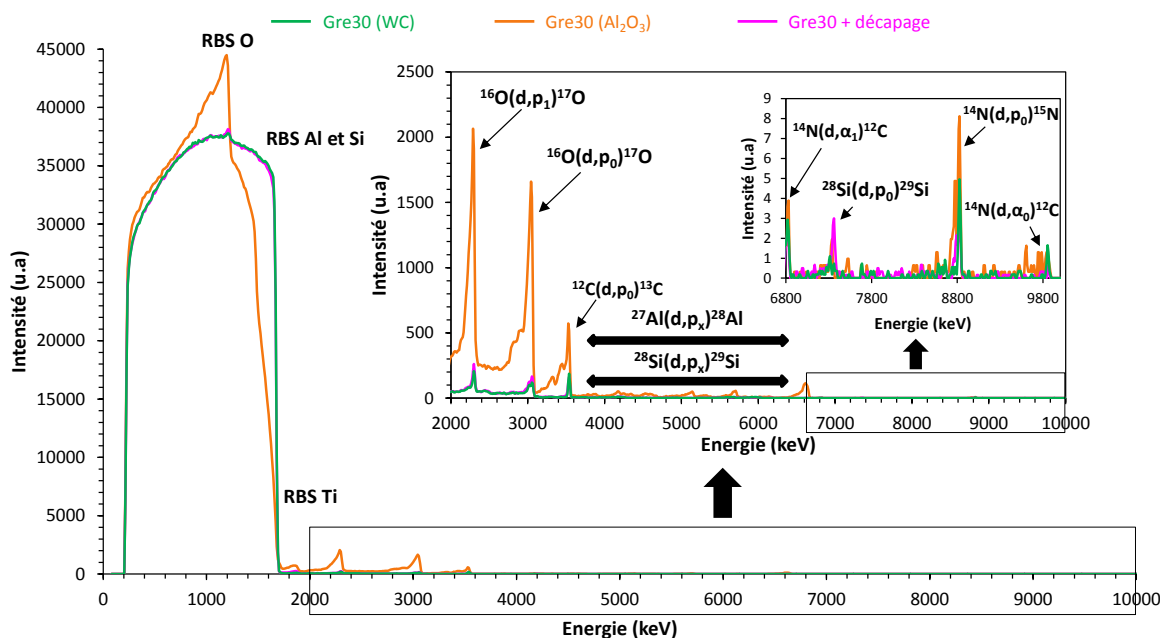


Figure 118 : Superposition des spectres du détecteur annulaire sans mylar avec un faisceau de deutérons à 1,9 MeV pour les différents échantillons grenillés.

Aux faibles énergies (valeurs inférieures à 2000 keV), c'est-à-dire dans la zone où se trouve le signal RBS, on observe bien pour le Gre30 (Al_2O_3) qu'il y a un dépôt important d'alumine car la partie RBS présente nettement deux front, un pour le titane et un second derrière pour l'aluminium. Pour les deux autres échantillons grenillés, on n'observe qu'un front RBS correspondant à celui du titane. L'analyse nucléaire montre aussi une diminution du signal RBS lié au tungstène après décapage, ceci est visible sur la Figure 119.

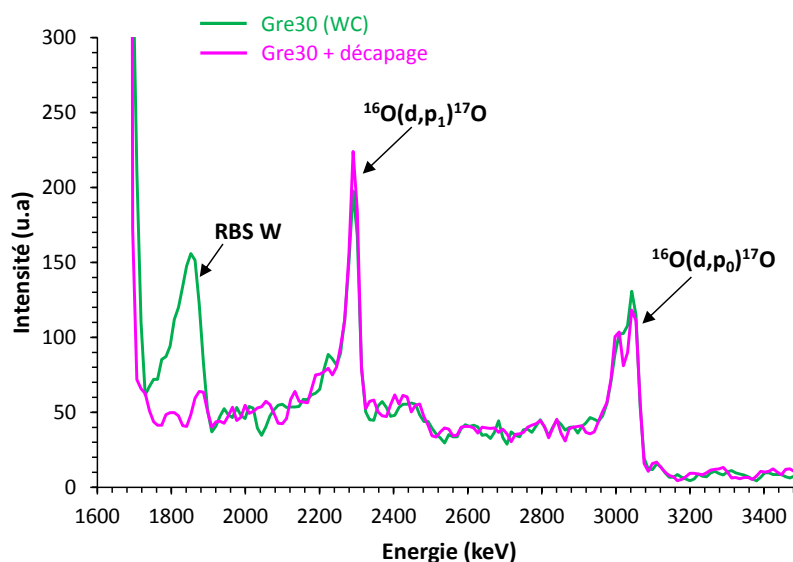


Figure 119 : Superposition des spectres du détecteur annulaire sans mylar entre les énergies de 1600 et 3500 keV pour les échantillons Gre30 (WC) et Gre30 + décapage.

Pour les énergies intermédiaires (2000 à 6800 keV), les pics correspondants aux deux réactions de l'oxygène 16 [189] et du carbone 12 [191] et les réactions liées à la présence de l'aluminium 27 [190] sont visibles et donc identifiables. Le dépôt d'alumine semble particulièrement important car toutes les réactions de l'aluminium sont intenses. La Figure 120 montre que le dépôt d'alumine détecté n'est pas homogène à la surface de l'échantillon (cartographie tracée à partir du signal RBS propre à l'aluminium). L'échantillon Gre30 (Al_2O_3) possède une quantité d'oxygène bien plus élevée que les deux autres. De plus cet oxygène est déposé en surface car les deux pics des réactions nucléaires de l'isotope 16 de l'oxygène sont très fins. La présence de carbone est également détectée en extrême surface par la présence de la réaction nucléaire $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$ [191] de l'isotope 12 du carbone.

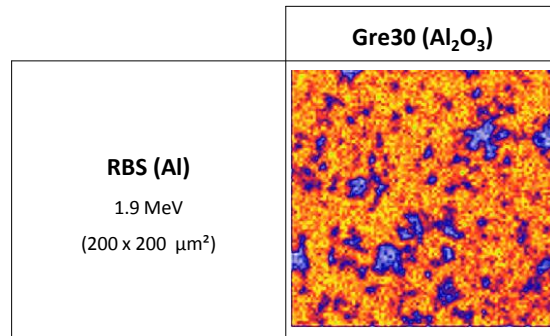


Figure 120 : Cartographie effectuée à partir du spectre RBS de l'aluminium sur l'échantillon Gre30 (Al_2O_3).

Enfin pour les énergies supérieures à 6800 keV, on peut observer pour l'échantillon Gre30 + décapage un dépôt de verre. En effet, la présence du silicium apporté par les billes est détecté grâce à la présence de la réaction $^{28}\text{Si}(d,p_0)^{29}\text{Si}$ [190]. Ce dépôt, au vu de l'intensité du pic relatif à la réaction citée auparavant reste toutefois très limité. Les réactions liées à l'azote 14 mais à des niveaux faibles apparaissent [187], ce qui indique que le taux d'azote inséré est faible. L'XPS montrait auparavant pour le Gre30 + décapage une légère nitruration et/ou oxydation du titane à partir du signal Ti-2p. Ces résultats ne sont pas à écarter compte tenu de la meilleure précision pouvant être obtenue avec cette technique.

2) Caractérisations après oxydation

La Figure 121 présente les cinétiques thermogravimétriques obtenues après oxydation isotherme sous air à 700°C durant 100 heures des deux échantillons Gre30 (Al_2O_3) et Gre30 + décapage. Les courbes sont comparées à celle obtenue sur le non traité et le Gre30 (WC).

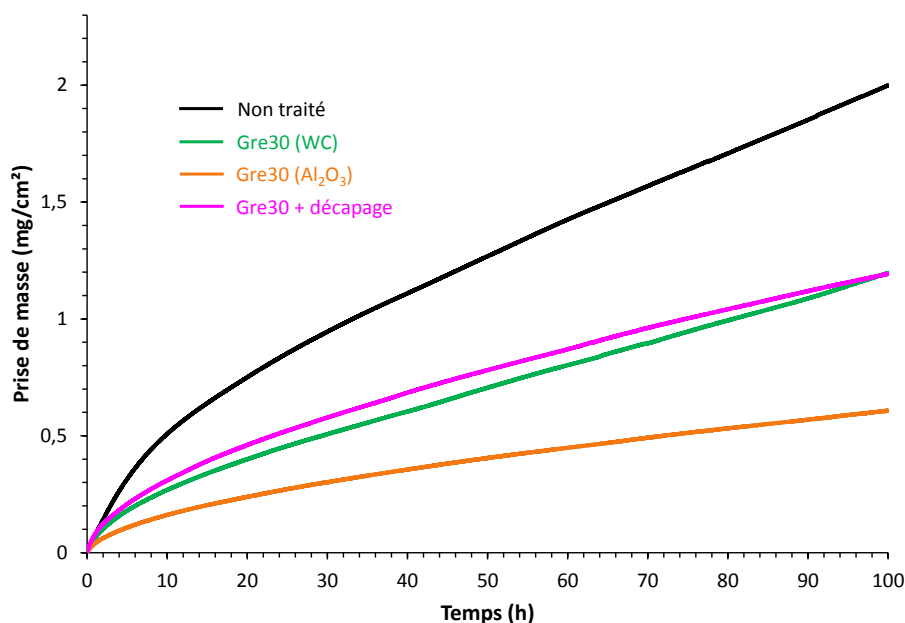


Figure 121 : Courbes thermogravimétriques obtenues pour les échantillons non traités et grenillés avec différents types de billes.

Cette figure montre que l'échantillon grenillé avec des billes d'alumine présente une très bonne réduction de prise de masse par rapport à tous les autres. La cinétique dans ce cas est d'allure parabolique et la constante cinétique k_p calculée est alors égale à $1,2 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour l'échantillon Gre30 + décapage, la cinétique est proche du Gre30 mais son évolution présente une meilleure conjonction aux temps d'oxydation étendus et une cinétique d'allure parabolique avec un k_p calculé égale à $3,8 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le Tableau 23 récapitule les résultats des analyses surfaciques menées par DRX, XPS et spectroscopie Raman après oxydation des échantillons 5 heures et 100 heures à 700°C sous air sec.

	Gre30 (WC)	Gre30 (Al ₂ O ₃)	Gre30 + décapage
5h/700°C/air sec (DRX)	A/R/Ti ₂ N/α-Ti(N, O)/WO ₃	R/Ti ₂ N/ α-Ti(N, O)/Al ₂ O ₃ /α-Ti	A/R/Ti ₂ N/ α-Ti(N, O)/TiN
5h/700°C/air sec (XPS)	Ti ^{+IV} /W ^{+VI}	Ti ^{+IV} /Al ^{+III} /Fe ^{+III}	Ti ^{+IV} /Si ^{+IV}
5h/700°C/air sec (Raman)	A/R/ WO ₃	R/Fe ₂ O ₃	A/R
100h/700°C/air sec (DRX)	A/R	R/Al ₂ O ₃	A/R
100h/700°C/air sec (Raman)	A/R	R/Fe ₂ O ₃	A/R

Tableau 23 : Phases détectées en surface des différents échantillons après oxydations 5 heures et 100 heures à 700°C sous air sec (A : anatase et R : rutile).

Ce tableau met en évidence plusieurs informations :

- Pour le Gre30 (Al_2O_3), un mélange d'alumine et de rutile est détecté et cela dès 5 heures d'oxydation. Un oxyde de fer disposé en îlots de type hématite semble détecté par XPS et Raman,
- Pour le Gre30 + décapage, l'anatase et le rutile sont retrouvés après une oxydation 100 heures avec en sus une présence de silice dès 5 heures d'oxydation,
- Pour tous les échantillons grenailés, de l'azote est détecté par DRX après 5 heures d'oxydation. Elle révèle de la phase TiN pour l'échantillon Gre30 + décapage.

La Figure 122 présente une observation de la tranche des échantillons après oxydation durant 100 heures. L'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 6 microns pour le Gre30 (WC). Pour le Gre30 (Al_2O_3), l'épaisseur mesurée est d'environ 3 microns contre 7 microns pour le Gre30 + décapage. A nouveau une zone interfaciale plus sombre est observée dans les échantillons Gre30 et Gre30 + décapage. Pour le Gre30 (Al_2O_3), cette zone est aussi présente mais moins marquée que pour les autres échantillons. Il semble enfin que les zones sans zones sombres liées au polissage soit plus faibles en termes de hauteur pour les échantillons Gre30 (Al_2O_3) et Gre30 + décapage signe d'une réduction de la zone de dilution de l'oxygène.

L'annexe 7 présente les profils EDS effectués sur la tranche des échantillons Gre30 (Al_2O_3) et Gre30 + décapage. La présence d'alumine et/ou alumine + rutile et de silice est détectée en surface après 100 heures d'oxydation sur respectivement le Gre30 (Al_2O_3) et le Gre30 + décapage.

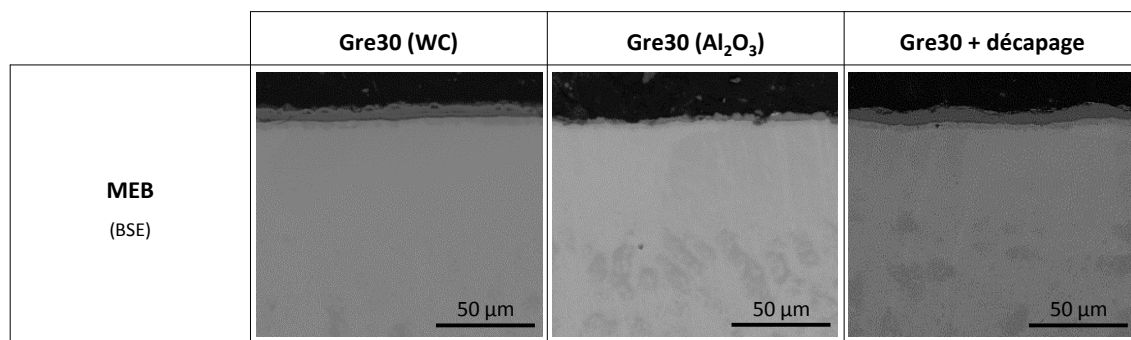


Figure 122 : Observations MEB de surface des échantillons ayant subi les différents grenailages puis oxydés durant 100 heures sous air sec à 700°C.

La Figure 123 présente les cartographies d'azote effectuées avec la microsonde nucléaire de façon à caractériser l'azote pouvant se trouver sous et même dans l'oxyde. Ceci est réalisé à partir de la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ [187]. Les échantillons ayant été balayés durant des temps différents entre le Gre30 (WC) et les autres échantillons, les résultats sont normalisés par rapport au temps à l'aide du logiciel Scilab. Plus un pixel tend vers une couleur blanche et plus le nombre de réactions nucléaires en rapport avec ce pixel est important.

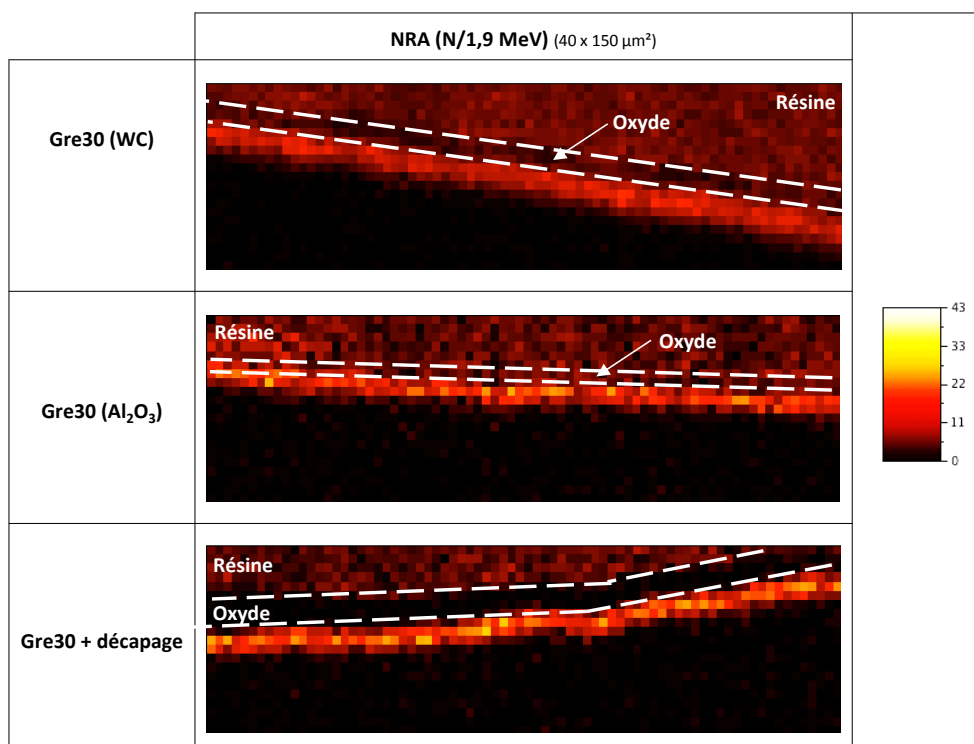


Figure 123 : Cartographies NRA normalisées sur Scilab pour l'élément N conduites sur la tranche des échantillons Gre30 (WC), Gre30 (Al₂O₃) et Gre30 + décapage oxydés 100h à 700°C sous air sec.

Cette figure montre clairement un plus fort enrichissement en azote sous l'oxyde pour l'échantillon Gre30 + décapage ce qui conforte les informations obtenues sur les courts temps par DRX (formation de TiN). Pour le Gre30 (Al₂O₃), on retrouve une insertion en apparence un peu plus conséquente que pour le Gre30 (WC). Comme évoqué dans le chapitre précédent, la finesse de l'oxyde et la proximité de la résine influence la détection d'azote dans l'oxyde. Il ne semble par contre pas que l'azote soit retrouvé ici dans l'oxyde pour le Gre30 + décapage.

La Figure 124 présente les profils de dureté conduits sur la tranche des échantillons en dessous de l'oxyde afin d'examiner la profondeur de pénétration de l'oxygène dans le substrat métallique.

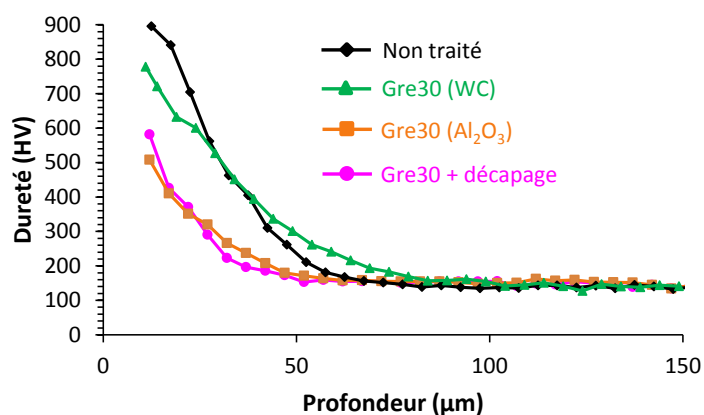


Figure 124 : Profils de microduretés obtenues sous l'oxyde (12 microns) des échantillons non traités et traités par grenailage de différentes façons (erreur moyenne de 20 HV).

A première vue, le taux d'oxygène observé sur le Gre30 (Al_2O_3) et le Gre30 + décapage est encore plus faible à l'interface métal/oxyde par rapport à ce qui était trouvé sur le Gre30 (WC) et surtout sur le non traité. De plus, par rapport au Gre30 (WC), la profondeur affectée par la dissolution d'oxygène est fortement réduite. Les valeurs de celle-ci qui sont en sus en moyenne proches de celles trouvées par profils EDS, sont d'environ $50/55 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ pour le Gre30 (Al_2O_3) et $40/45 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$ pour le Gre30 + décapage (annexe 7). Il semble que ces deux traitements réduisent la dissolution de l'oxygène. A nouveau, une analyse plus fine sera nécessaire pour la détermination de ces profondeurs.

Enfin, les échantillons sont oxydés durant de longs temps de façon non-isotherme (3000 heures) afin d'étudier l'impact de ces nouvelles conditions de grenailage sur la résistance à l'oxydation sur de longues périodes. La Figure 125 présente les courbes de suivi de prise de masse au cours du temps pour les différents échantillons étudiés ici.

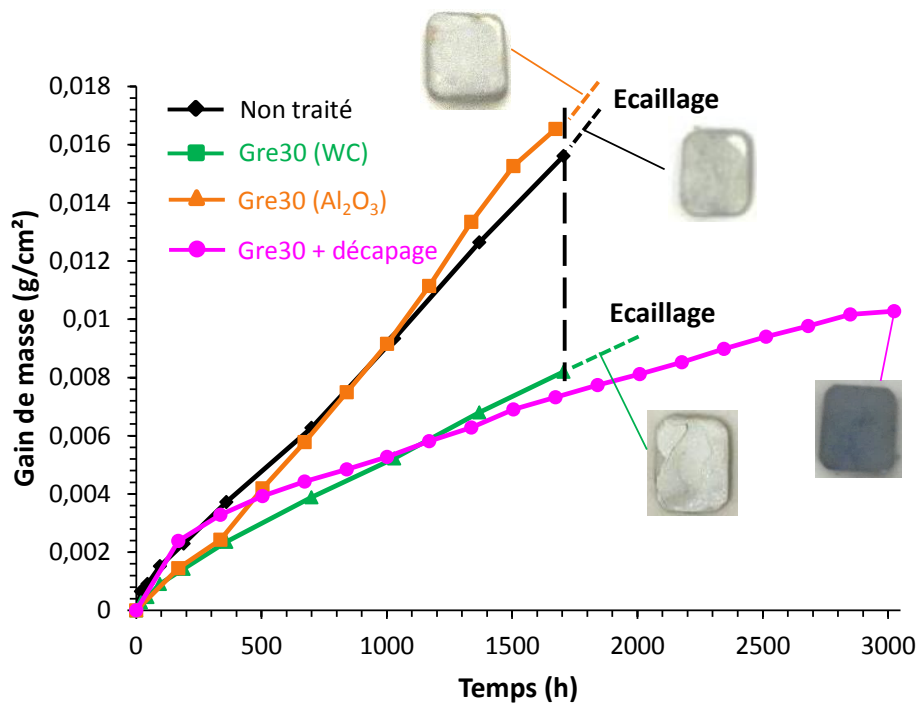


Figure 125 : Courbes de suivi de prise de masse pour les échantillons non traités et grenailés oxydés de façon non-isotherme durant 3000h à 700°C sous air sec.

Il semble que le Gre30 (Al_2O_3) montre un comportement assez décevant lors de longs temps d'oxydation et cela déjà à partir de 300 heures avec, comme pour les échantillons non traité et Gre30 (WC), un écaillage aux alentours de 1700 heures. Le Gre30 + décapage présente quant à lui un relativement bon comportement durant l'ensemble de l'essai et, cette fois, aucun écaillage n'est constaté.

D) Influence du temps de traitement

Pour les échantillons grenailés avec les billes en carbure de tungstène WC, un temps de 10 minutes de grenailage par face (Gre10 présenté en rouge) a également été étudié de façon à le comparer à l'échantillon grenailé 30 minutes par face. Les résultats obtenus avec ce traitement sont présentés ici de façon succincte.

Pour le Gre10, les résultats montrent que le traitement affecte de manière moindre les propriétés mécaniques et structurales par rapport à ce qui était explicité auparavant pour 30 minutes de traitement. Il est retrouvé dans ce cas une rugosité de surface quasi équivalente, une zone affectée d'environ 130 microns (200 microns pour le Gre30), la génération de contraintes de compression en sous-surface, un plus faible écrouissage, des macles de traction/compression, une pollution moins prononcée que pour le Gre30.

La Figure 126 présente la comparaison des cinétiques entre le non traité, le Gre10 et le Gre30 oxydés à 700°C sous air sec durant 100 heures (A) (isotherme) et 3000 heures (B) (non-isotherme).

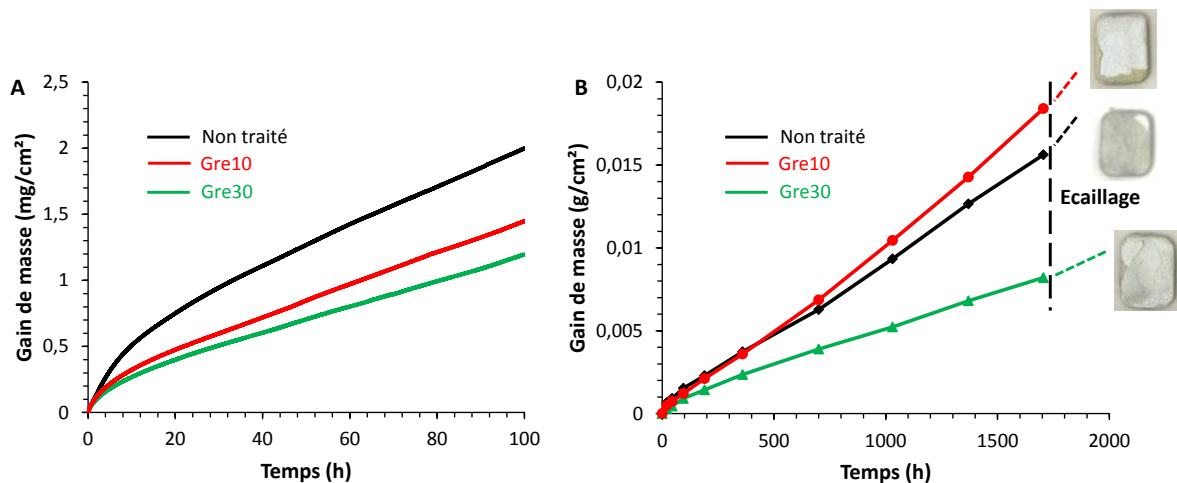


Figure 126 : Courbes thermogravimétriques des échantillons non traité, Gre10 et Gre30 après oxydation isotherme courts (A) et longs (B) temps à 700°C sous air sec.

Après l'oxydation durant 100 heures (Figure 126A), le Gre10 présente une prise de masse intermédiaire entre le non traité et le Gre30. Par contre, après l'oxydation durant 3000 heures, la prise de masse est largement supérieure à celle du Gre30 et surtout au non traité.

Contrairement au Gre30, l'anatase n'est pas retrouvée en surface. Une bande de nitrures semble aussi se former sous la couche d'oxyde, mais de façon discontinue (comme pour le non traité). La zone de dissolution d'oxygène est relativement proche, en terme de profondeur, à ce qui était trouvé dans le cas du non traité.

E) Discussions

Ce chapitre consistait en l'étude des conséquences d'une modification de plusieurs paramètres comme le temps ou l'atmosphère sur la tenue à l'oxydation du titane. De plus la nature du traitement de grenailage en terme de pollution a également été analysée. En outre, l'influence du temps de grenailage imposé sur chaque face durant le traitement fut aussi évaluée.

La première vérification concernait l'aptitude des pièces à se nitrurer et par la suite à amener une barrière envers l'oxydation. Pour cela, deux solutions ont été mises en œuvre :

i) La première se caractérisant par une étude avec deux températures plus basses : 600°C et 650°C.

Le laser, présente une vitesse d'oxydation plus faible à 650°C mais aussi à 600°C. Aucune bande d'azote d'interface n'est détectée à 600°C mais elle commence à être naissante à 650°C alors que la couche d'oxyde est la plus épaisse de tous les échantillons. Pour chaque température, les zones d'insertion d'oxygène dans le substrat semblent réduites comme ce qui était observé à 700°C (Tableau 21). De plus, une forte intensité des pics DRX du rutile est observée et pourrait peut-être révéler une meilleure cristallinité et donc compacité de l'oxyde de surface, corroborant les conclusions à 700°C. Encore une fois, une analyse MET permettrait de conforter ces hypothèses.

Les analyses conduites à 600°C montrent que le Gre30 présente une prise de masse plus importante par rapport au deux autres échantillons. De plus, la zone de dissolution d'oxygène semble augmentée, signe que la diffusion d'oxygène est favorisée. A 650°C, la prise de masse du Gre30 se stabilise au même niveau que celle du non traité et une pseudo-bande d'azote non observée à 600°C apparaît sous l'oxyde (Figure 109 et Figure 110).

Ces observations sont significatives du rôle important de l'azote dans les cinétiques d'oxydation. A 600°C, le coefficient de diffusion de l'azote dans le titane alpha est de $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [72] contre $2 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'oxygène [73]. Cette différence s'explique en partie par la différence de taille entre les deux éléments (voir partie I). C'est donc, dans ce cas, plutôt l'oxygène qui va diffuser par rapport à l'azote et de ce fait, à l'interface peu ou pas d'azote s'accumule. A 650°C, la température permet une nette augmentation des coefficients de diffusion (le coefficient de diffusion de l'azote dans le titane alpha est de $3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [72] contre $9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'oxygène [73]) et donc une augmentation de la zone de dissolution d'oxygène dans le substrat mais aussi l'apparition d'une zone azotée sous l'oxyde. Pour ces plus faibles températures, les énergies d'activation sont aussi plus faibles pour la formation des nitrures.

ii) La seconde repose sur une oxydation sous une atmosphère purement oxygénée à 700°C durant 100 heures.

Le laser présente une prise de masse moins importante que les échantillons non traité et Gre30 avec un léger break-away apparaissant après 90 heures (contre 70 heures pour le Gre30 et 80 heures pour le non traité). Il présente à première vue une couche d'oxyde non stratifiée (Figure 112) avec encore une fois des pics DRX très élancés, signe d'une bonne cristallinité de la phase rutile. Il semble aussi que ce dernier présente des fissures sous la couche d'oxyde à l'image de ce que Vallot [232] et Debuigne [233] présentaient dans leur thèse sur l'oxydation du zirconium sous oxygène pur. Au départ, l'hypothèse de fissures générées par la préparation de surface a été émise, mais rapidement écartée car les profils EDS ne montrent pas de diminution de teneur en oxygène dans cette zone.

On pourrait alors imaginer que l'accommodation de contraintes dues à la croissance de l'oxyde et/ou au refroidissement dans le cas du Gre30 et du non traité se fera dans l'oxyde par stratification, alors que pour le laser, ceci se fera dans le substrat. Le profil en oxygène de la Figure 113 montre pour le laser une stagnation de la teneur en oxygène vers 10/15 microns. Les simulations menées par *Favergeon et al.* [225] sur l'oxydation du zirconium pur dans l'oxygène pur montrent également ce saut au niveau de la mesure des contraintes résiduelles liées à la croissance de la couche d'oxyde. Ceci reste tout de même encore assez difficile à expliquer et des analyses plus poussées devraient être mises en œuvre pour y parvenir.

Comme dans le cas précédent, le Gre30 présente une cinétique fortement accélérée se traduisant ici par un break-away rapide (Figure 111). *Chaze et al.* [70] montraient une augmentation de la profondeur de la dissolution d'oxygène dans le substrat dans le cas d'une oxydation sous oxygène pur par rapport à une oxydation sous air sec. Dans notre étude, c'est l'oxyde qui semble très épais et stratifié pour le non traité mais « l'alpha case » est du même ordre de grandeur que sous air. Compte tenu de la pression partielle qui, sous oxygène, est multipliée par cinq par rapport à l'air, il se pourrait que l'obtention du taux limite propice à la génération de l'oxyde rutile soit plus rapidement atteint que sous air. C'est la formation de l'oxyde qui pourrait alors être favorisée par rapport à la diffusion de l'oxygène dans la matrice métallique.

L'oxydation semble clairement accélérée dans le cas du Gre30 par rapport au non traité signe que sous air sec, l'accélération de la nitruration constatée pour le Gre30 n'est pas anodine. La pollution par WC oxydé sous forme WO_3 ne semble pas non plus réduire la vitesse d'oxydation. La pollution n'aurait donc, pour ce composé, qu'un rôle très limité.

La deuxième vérification consiste à répondre à la question du rôle de la génération d'une pollution de surface. Un grenailage avec des billes d'alumine, oxyde réfractaire résistant à haute température aura-t-il un impact différent d'un grenailage avec des billes en WC ?

Une pollution par l'alumine a bien été observée après traitement (Figure 117 et Figure 118). C'est à nouveau l'action de l'impact des billes sur l'échantillon qui en est la cause. Par contre, dans ce cas, une oxydation plus marquée ainsi qu'un dépôt de fer indésirable, provenant de la chambre de traitement, ont été détectés (Figure 115). Cela pourrait s'expliquer par le plus fort pouvoir d'adsorption d'espèces de l'alumine par rapport au carbure de tungstène.

Après 100 heures d'oxydation isotherme à 700°C sous air sec, la barrière d'alumine déposée semble bien jouer son rôle puisqu'une forte réduction de masse est observée par rapport au non traité (Figure 121) se traduisant par une faible épaisseur d'oxyde et une réduction de la dissolution d'oxygène dans le substrat. Par contre, après 300 heures d'oxydation non isotherme, un break-away est constaté suivi d'un écaillage après environ 1500 heures. Le caractère non homogène de la couche polluante d'alumine de surface, confirmé par microsonde (Figure 120), pourrait par la suite permettre la diffusion de l'oxygène à travers celle-ci et donc la génération d'une couche d'alumine ou d'alumine/rutile en surface et d'un rutile en dessous (voir annexe 7). La différence de volume molaire et de coefficient d'expansion thermique entre ces deux milieux conduira alors à terme à un écaillage et à une dégradation du matériau. Les analyses conduites après l'essai long temps ne montrent plus de traces d'alumine mais plutôt une couche d'oxyde fortement écaillée et une épaisseur de dissolution d'oxygène importante.

Enfin, la troisième vérification consiste à estimer, à la fois l'impact du polluant WC oxydé en WO_3 et la conséquence d'une modification de la durée du traitement de grenailage (l'énergie imposée en

terme de nitruration sur la surface des pièces) sur l'oxydation du titane. Pour cela, un grenailage de 10 minutes par face avec des billes en WC et un grenailage de 30 par face avec des billes en WC suivi d'un décapage avec des billes en verre ont été effectués.

Dans l'annexe 2, les densités d'énergie surfacique par point apportées par l'impact des différents types de billes ont été évaluées (WC, alumine et bille de décapage en verre). Par ailleurs, selon *Baddredine et al.* [234], 10 minutes de traitement amèneraient 5 impacts par point contre 15 pour 30 minutes de traitement. Le Tableau 24 présente l'énergie surfacique calculée pour les traitements effectués (Gre10 (10 minutes de traitement par face), Gre30 (30 minutes de traitement par face) et Gre30 + décapage (30 minutes de traitement par face plus 15 minutes de décapage) et les phases azotées détectées par DRX après 5 heures d'oxydation à 700°C sous air sec.

Il apparaît clairement que plus l'énergie surfacique par point est importante et plus la nitruration est renforcée, ce qui est confirmé par microsonde nucléaire (Figure 123).

	Energie surfacique par point (J.m ⁻²)	Phases azotées détectées par DRX après oxydation (5h/700°C/air sec)
Gre10	9200	Ti(N)/Ti ₂ N
Gre30	28000	Ti(N)↗/Ti ₂ N↗
Gre30 + décapage	33000	Ti(N)↗↗/Ti ₂ N↗↗/TiN

Tableau 24 : Présentation des phases nitrurées formées en fonction de l'énergie surfacique par point imposée durant les différents traitements de grenailage.

La plus forte nitruration sous l'oxyde dans le cas du Gre30 + décapage semble aussi permettre un abaissement du taux d'oxygène sous l'oxyde mais aussi la profondeur d'oxygène dilué dans la matrice métallique hexagonale (Figure 124). Dans ce cas et par rapport au Gre30, cette barrière semble compacte et surtout avoir été générée de façon très rapide, empêchant alors la forte dissolution d'oxygène dans les premiers instants de l'oxydation.

La pollution par le WC observée après traitement a bien été éradiquée (Figure 119) mais une petite pollution de surface par la silice, visible uniquement par XPS en raison du caractère amorphe de celui-ci, a été aussi détectée. Selon *Chaze et al.* [70], le dopage en silicium sous forme Si⁴⁺ dans le rutile pourrait favoriser la diffusion de l'azote sous l'oxyde. Cela supposerait dans notre cas une réduction du verre par le titane et une diffusion du silicium comblant alors les lacunes anioniques du rutile. Etant donné que la silice est retrouvée en surface par XPS après 5 heures d'oxydation et par EDS en surface des oxydés 100 heures, l'hypothèse citée auparavant ne semble pas vérifiée dans notre cas. De plus, les analyses par microsonde nucléaire en surface (Figure 118) et la Figure 117 montrent une pollution par le silicium relativement faible et disparate par rapport au traité avec des billes en alumine. La protection qui pourrait être apportée par cette pollution peut donc être considérée comme négligeable. La question qui subsiste toutefois est la suivante : pourquoi le Gre10, qui ne présente pas un taux de nitrure sous l'oxyde très marqué, n'a pas au bout de 100 heures d'oxydation sous air sec un comportement similaire au non traité ?

Après 3000 heures d'oxydation non-isotherme sous air sec, le non traité, le Gre10 et le Gre30 présentent tous trois un mauvais comportement avec break-away puis écaillage de l'échantillon au cours de l'essai. Par contre, le Gre30 + décapage présente une courbe d'allure parabolique, pas de break-away et surtout aucun écaillage après oxydation. Les analyses conduites montrent que sur le Gre30 + décapage et par rapport à ce qui était retrouvé auparavant, une insertion d'azote sous l'oxyde est encore présente après les 3000 heures d'exposition.

Une représentation schématique des principales observations développées dans ce chapitre, en fonction des paramètres variables, est présentée sur la Figure 127

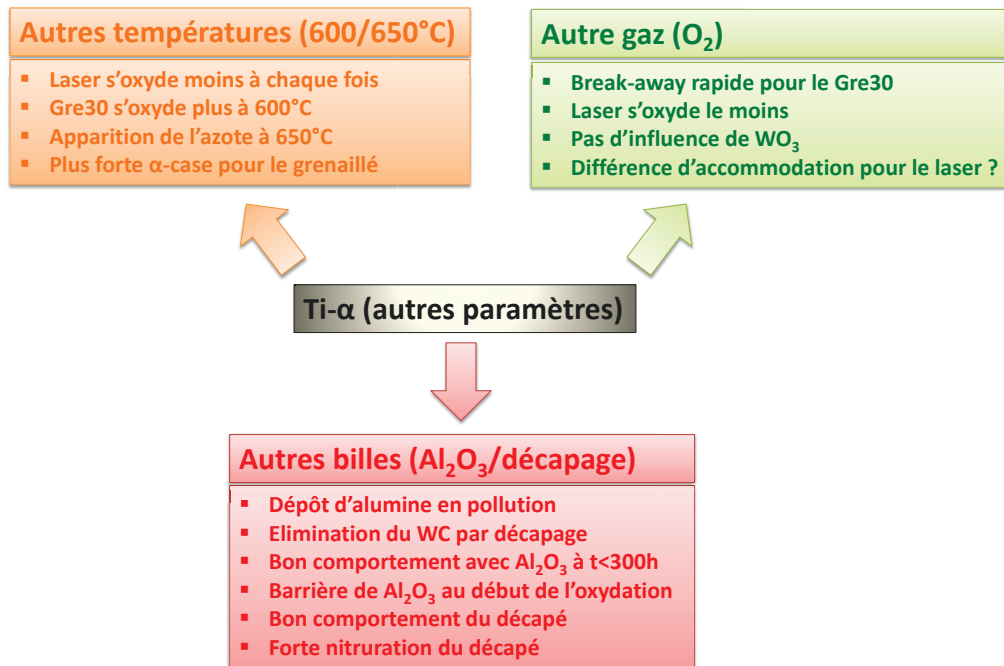


Figure 127 : Représentation schématique des observations faites sur le titane-alpha en faisant varier différents paramètres expérimentaux.

IV. Conclusions de la partie

Dans cette partie, il a été clairement mis en évidence que les traitements mécaniques de grenailage mais aussi de choc laser perturbent la surface et la sous-surface des échantillons en termes de rugosité, de mécanique, de texture, mais aussi de chimie.

Les traitements effectués ralentissent l'oxydation, mais seul le laser ainsi que l'échantillon grenailé avec la plus forte énergie de surface par point semblent prometteur en terme de résistance à l'oxydation haute température sur de longs temps.

Il a été observé que durant l'oxydation, plusieurs facteurs sont impactés :

- La nitruration sous l'oxyde semble cinétiquement accélérée et ce d'autant plus que les pièces sont soumises à des énergies de déformation surfacique importantes. Les analyses conduites avec d'autres gaz et d'autres températures corroborent cette hypothèse,
- Il est observé une dissolution d'oxygène avec un taux relativement plus faible sous l'oxyde, signe qu'une barrière qui empêche l'oxygène de s'accumuler dans cette zone. La profondeur de dissolution dépend de la concentration et de la vitesse de formation des nitrures,
- La pollution chimique apportée en surface pourrait avoir une influence sur les cinétiques d'oxydation. Néanmoins pour le Gre30 les essais avec de l'oxygène pur ne le confirment pas. De plus, la pollution forcée par un grenailage avec des billes en alumine ne semble pas améliorer la protection longue durée,
- La recristallisation semble aussi très perturbée d'un échantillon à l'autre : le non traité se recristallise de façon statique, ce qui se traduit par un grossissement général des grains. Le laser se recristallise sûrement de façon méta-dynamique, avec une légère diminution de la taille de grain. Le Gre30 subit une recristallisation secondaire ou méta-dynamique en surface mais statique au cœur générant ainsi des gros grains qui vont progressivement coalescer,
- La texture basale semble renforcée par le traitement laser. Ceci pourrait favoriser une croissance épitaxiée de l'oxyde et/ou des directions de diffusion particulières du fait de l'orientation cristallographique « imposée » par le traitement lui-même,
- Le rôle du champ de contraintes généré par le traitement mécanique n'est pas clairement mis en évidence. Par contre, sous oxygène, le choc laser aurait pour effet de modifier l'accommodation des contraintes de croissance de la couche au cours de l'oxydation.

Cette partie démontre également que l'amélioration de la tenue en oxydation résultant de ces prétraitements est liée à plusieurs facteurs : mécanique et/ou structuraux qui, dans la durée, modifient la thermodynamique et/ou la chimie.

Il serait alors intéressant d'appliquer ces traitements dans le cas d'un alliage aéronautique. C'est précisément l'objet de la quatrième partie de cette étude qui porte sur l'oxydation de l'alliage TIMETAL-21S.

Partie IV

**Résultats obtenus sur un alliage
aéronautique TIMETAL-21S**

Dans la partie précédente, l'impact du grenailage et du choc-laser sur un alliage de titane de type grade 1 commercialement pur, a été explicité. Il a été montré que ces deux traitements améliorent la résistance à l'oxydation haute température pour des temps médians (100 heures) mais que seuls les échantillons grenailés durant 30 minutes puis décapés et le choc-laser garantissent cette amélioration sur de longs temps d'oxydation (3000 heures). Il serait donc intéressant de vérifier également si ces traitements sont viables sur un alliage utilisé en aéronautique, à savoir ici le TIMETAL-21S (bétagène).

Les échantillons en TIMETAL-21S sont de trois types : non traités (désignés par « non traité » et colorés en noir), grenailés 30 minutes par face avec des billes en WC (désignés par « Gre30 » et coloré en vert « sapin ») et traités par choc laser avec les paramètres présentés dans la partie II (désigné par « laser » et coloré en bleu de Prusse). Pour garder le même plan que celui déjà mis en œuvre dans la partie III, nous abordons dans un premier temps l'impact de ces différents traitements de surface sur le comportement physico-chimique, mécanique et microstructural du matériau. Vient ensuite l'étude de la tenue à l'oxydation des échantillons prétraités, lorsqu'ils sont placés dans un environnement oxydant à 700°C sous air sec pour des temps allant de 5 à 3000 heures. Des discussions ponctueront chaque chapitre de cette partie de façon à analyser les phénomènes observés et à les interpréter au regard de la littérature.

I. Avant oxydation ...

Pour plus de clarté dans la présentation des résultats, les modifications morphologiques, structurales, mécaniques et enfin chimiques des traitements de surface sont présentées séparément. La Figure 128 permet de visualiser les différentes méthodes d'analyse utilisées dans ce chapitre.

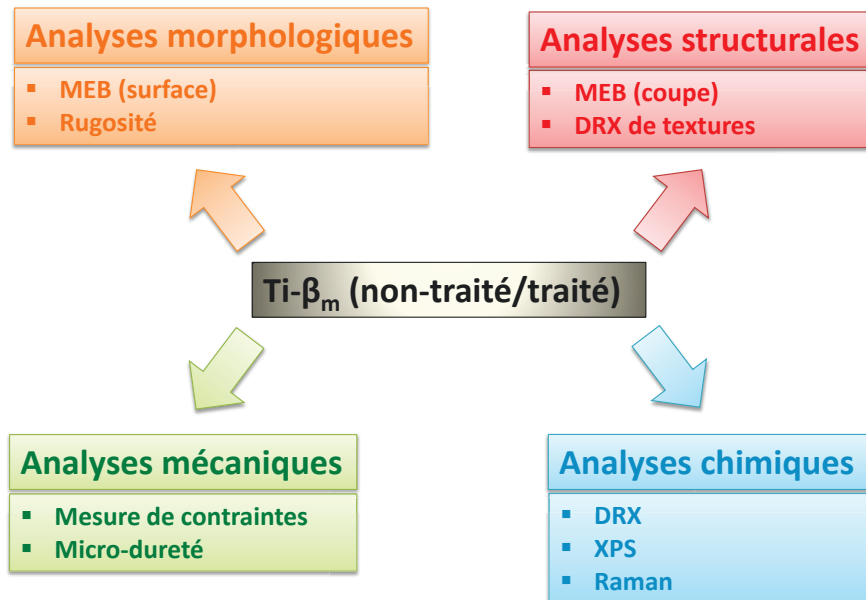


Figure 128 : Représentation schématique des techniques d'analyses conduites sur les échantillons non traités et traités avant oxydation sur l'alliage Tiβ21-S.

A) Modifications morphologiques

Une observation de surface en mode SE et BSE a été entreprise comme dans le cas du titane alphas. Peu de différences sont observées entre le non traité et le laser. Une légère pollution de surface apparaît toutefois sur le laser. Le Gre30 présente quant à lui de plus fortes perturbations. Comme pour le Ti- α (partie III), une pollution sous forme de dépôts apparaît. La Figure 129 présente la rugosité de surface des trois échantillons.

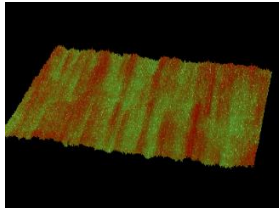
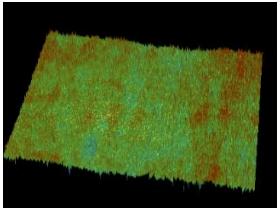
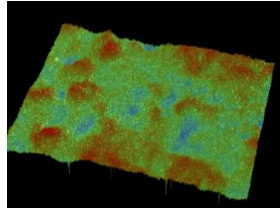
	Non traité	Laser	Gre30
Cartographies de rugosité (640x480 μm)			
R_a/R_z	0,4 μm /6,4 μm	0,4 μm /6,2 μm	0,8 μm /9,2 μm

Figure 129 : Comparaison des cartographies de rugosité surfacique pour les différents échantillons d'étude.

Sur le non-traité, on retrouve l'histoire de la mise en forme des tôles par laminage, qui se traduit par une sorte de morphologie ondulée de la surface, les « vagues » étant parallèles à l'axe principal des rouleaux. Ceci nous permet de vérifier la direction de laminage. La surface de l'échantillon traité par choc laser a totalement perdu cette ondulation caractéristique et celle du Gre30 est marquée par des creux et des bosses résultant des chocs répétés des billes. La rugosité en termes de R_a et R_z semble relativement proche entre le non traité et le laser. Par contre, une forte augmentation de celles-ci (environ 50%) est clairement mise en évidence dans le cas du Gre30.

Le laser montre une disparition des marques liées au laminage (Figure 129). Il est possible que le choc violent ait enfoncé ces stries et donc que celles-ci aient disparu. Compte tenu de la dureté élevée du matériau, le choc est certainement trop bref pour pouvoir déformer de façon notable la surface. Si on se réfère au Ti- α analysé dans la partie III, dont la surface traitée par laser se trouvait bien plus accidentée, la dureté du matériau est une caractéristique essentielle dans l'identification des paramètres laser susceptibles d'affecter la rugosité de surface du solide traité.

Le traitement de grenailage perturbe fortement la morphologie de la surface. Le processus de déformation est ici comparable à celui déjà constaté dans la partie III : le contact répété entre les billes servant au traitement et la surface de l'échantillon génère un profil accidenté accentuant la rugosité. Cette dernière est toutefois moins importante que celle constatée sur l'alliage alphas grenailé. Cette observation peut être interprétée par le fait que le TIMETAL-21S contient des éléments en substitution au sein de chaque maille cristalline, entraînant une augmentation de sa compacité et améliorant sa tenue mécanique.

B) Modifications structurales

La Figure 130 présente une superposition des diffractogrammes X en mode rasant issus des échantillons de l'alliage bétagène avant et après traitement.

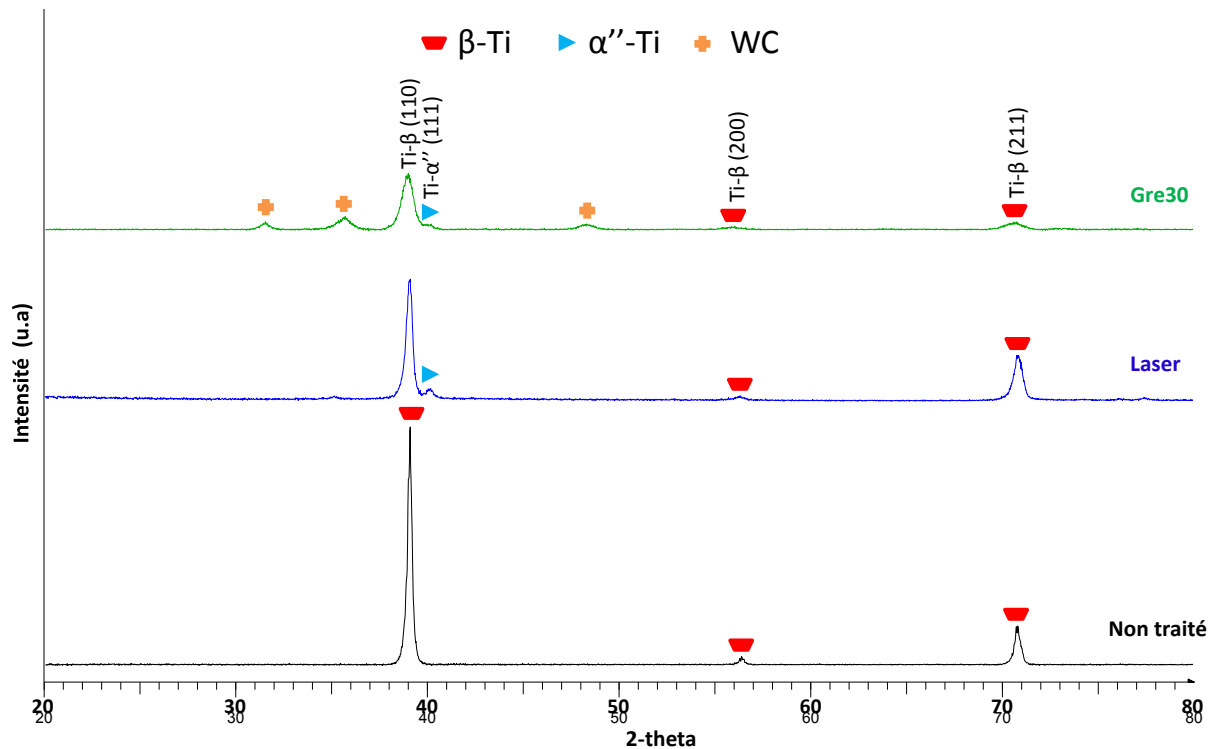


Figure 130 : Superposition des diffractogrammes X effectués en incidence rasante (2°) sur les différents échantillons.

Les phases majoritaires identifiées à partir de cette analyse montrent surtout la présence de titane sous sa forme bêta (structure cubique centrée). Il semble aussi que la phase α'' soit détectée dans le cas des échantillons laser et Gre30. Enfin, la phase WC est retrouvée à nouveau comme dans le cas du Ti- α grenailé et semble localisée en extrême surface de l'échantillon.

Les pics du diffractogramme de l'échantillon non traité ont de fortes intensités liées au traitement de laminage imposé à l'échantillon. Par contre, cette intensité est fortement réduite après traitement. De plus, il semble que la largeur à mi-hauteur de pics soit plus importante pour les échantillons traités mécaniquement (Tableau 25). Ceci provient d'une modification des cristallites de surface en termes d'orientation (texture) et/ou de taille. Les défauts générés durant le traitement peuvent aussi expliquer ces observations. La détermination de la taille des cristallites avec le logiciel TOPAS montre qu'elle est d'environ 110 nm pour le laser et 25 nm pour le Gre30. Pour rappel, le non traité présente une taille de cristallite de 210 nm environ. L'incertitude de mesure est comprise entre 15 et 20 nm.

Pics	Largeur à mi-hauteur (non traité) (°)	Largeur à mi-hauteur (Laser) (°)	Largeur à mi-hauteur (Gre30) (°)
Ti-β (110)	0,258	0,373	0,682
Ti-β (200)	0,22	0,298	0,6
Ti-β (211)	0,361	0,529	0,943

Tableau 25 : Détermination des largeurs de pic à mi-hauteur pour les différents échantillons bétagènes.

La Figure 131 présente les images MEB avec un grossissement de x250 sur les tranches des échantillons traités et non traités, obtenues après enrobage et polissage de celles-ci. Les différentes « ondulations » que l'on perçoit sur ces images correspondent vraisemblablement au chargement électronique de l'échantillon lié à la technique d'observations MEB.

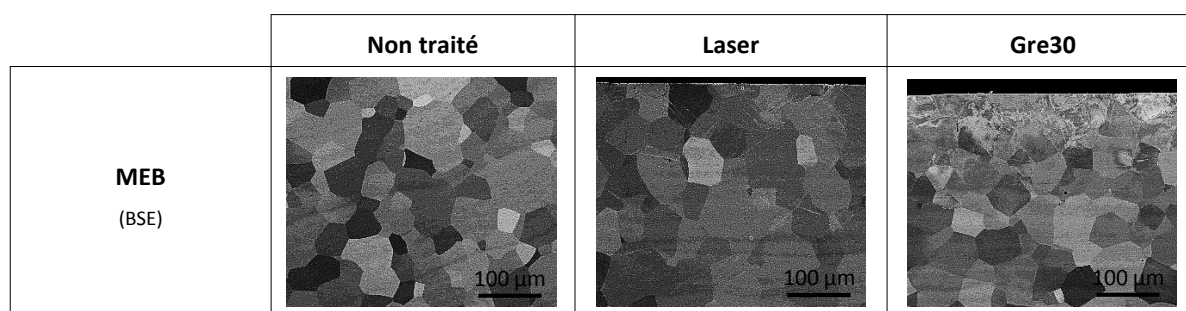


Figure 131 : Observations MEB (BSE) des tranches avant et après les différents traitements.

Les différentes « lignes » observées sur la tranche de l'échantillon laser, laisseraient supposer qu'un mauvais polissage a été réalisé lors de la préparation des échantillons. Mais en grossissant plus fortement, on peut clairement observer des « lignes » fines qui paraissent orientées. Celles-ci, comme le montre la Figure 132, semblent traverser le joint de grains et se poursuivre dans le grain en formant un angle particulier par rapport au joint de grain. De plus, il semble qu'elles se séparent en plusieurs ramifications. Certaines zones, d'aspect « laiteux » et que l'on distingue mieux en mode BSE, sont plus difficiles à interpréter sur les images. Ce phénomène n'est pas observé dans le cas du non traité.

Le Gre30 présente une zone de surface très perturbée. A nouveau, des zones d'aspect laiteux apparaissent. Mais elles sont cette fois limitées au voisinage de la surface de l'échantillon (environ 80 microns affectés). Dans ce cas, à nouveau, des « lignes » fines, mais également des « lignes » plus massives, sont observées dans la zone affectée mécaniquement (Figure 132). Le fort taux de désorganisation perceptible en surface peut également avoir pour conséquence l'évasement des pics sur le diffractogramme X montré plus haut (Figure 130).

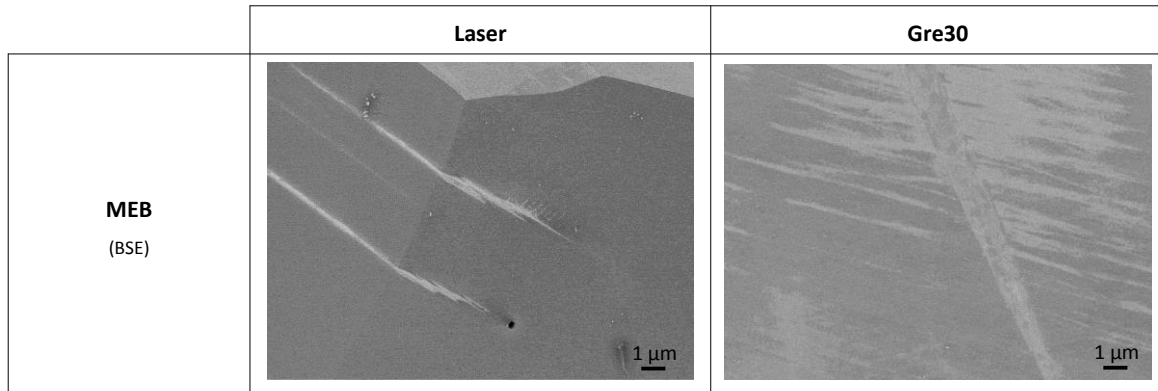


Figure 132 : Observations MEB des « lignes » observées dans les différents échantillons traités mécaniquement.

La Figure 133 présente un agrandissement (x20000) effectué sur des joints de grains au niveau de la zone affectée par les différents traitements mécaniques.

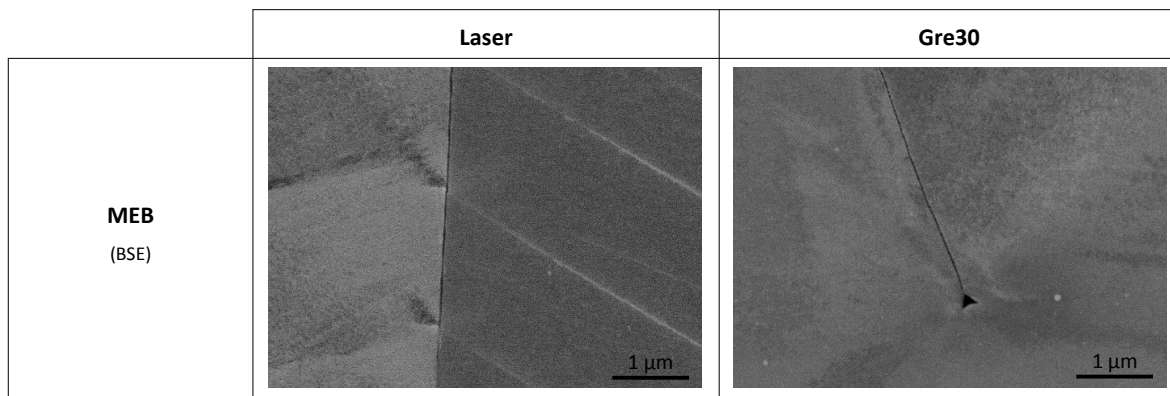


Figure 133 : Observations fines des joints de grain sur les échantillons traités mécaniquement.

Pour l'échantillon laser, on retrouve bien des « lignes » transgranulaires fines, mais dont l'aspect est très différent d'un grain à son voisin :

- Le joint de grains semble plus foncé et surtout perturbé au point d'interaction avec la « ligne » incidente (ligne continue et claire sur le grain de droite). Une analyse en mode SE a montré que cette zone est liée plus à des perturbations chimiques que morphologiques. L'analyse EDS, bien que peu précise à ces grossissements, montre tout de même une variation du taux d'aluminium entre la zone claire et la zone plus sombre au niveau du joint de grain,
- A chaque interaction entre le joint de grain et la « ligne » incidente, une zone d'aspect pulvérulent (dans le grain de gauche sur la Figure 133) apparaît dans le prolongement de la ligne claire (grain de droite sur la Figure 133). Les « lignes » forment un réseau périodique orienté.

Pour l'échantillon Gre30, un triangle noir apparaît au joint de grain triple avec des conduits (trait noir sur la Figure 133) débouchant à la surface de l'échantillon. Comme pour le laser, les analyses en mode SE et par EDS confirment que ce n'est pas un aspect morphologique qui est observé mais un contraste d'ordre chimique.

La Figure 134 présente les figures de pôle obtenues par DRX en surface des échantillons non traités, et Gre30. Les études sur le laser n'ont pas été effectuées à ce jour.

Elles montrent qu'avant traitement, la structure cubique centrée est plutôt orientée suivant une direction basale, car les plans de la famille {200} sont perpendiculaires à la direction de laminage. Pour le Gre30, les figures de pôles traduisent une forte atténuation de celle-ci par rapport au non traité. Cette perte de texturation est en lien avec l'extinction de certains pics sur le diffractogramme de la Figure 130.

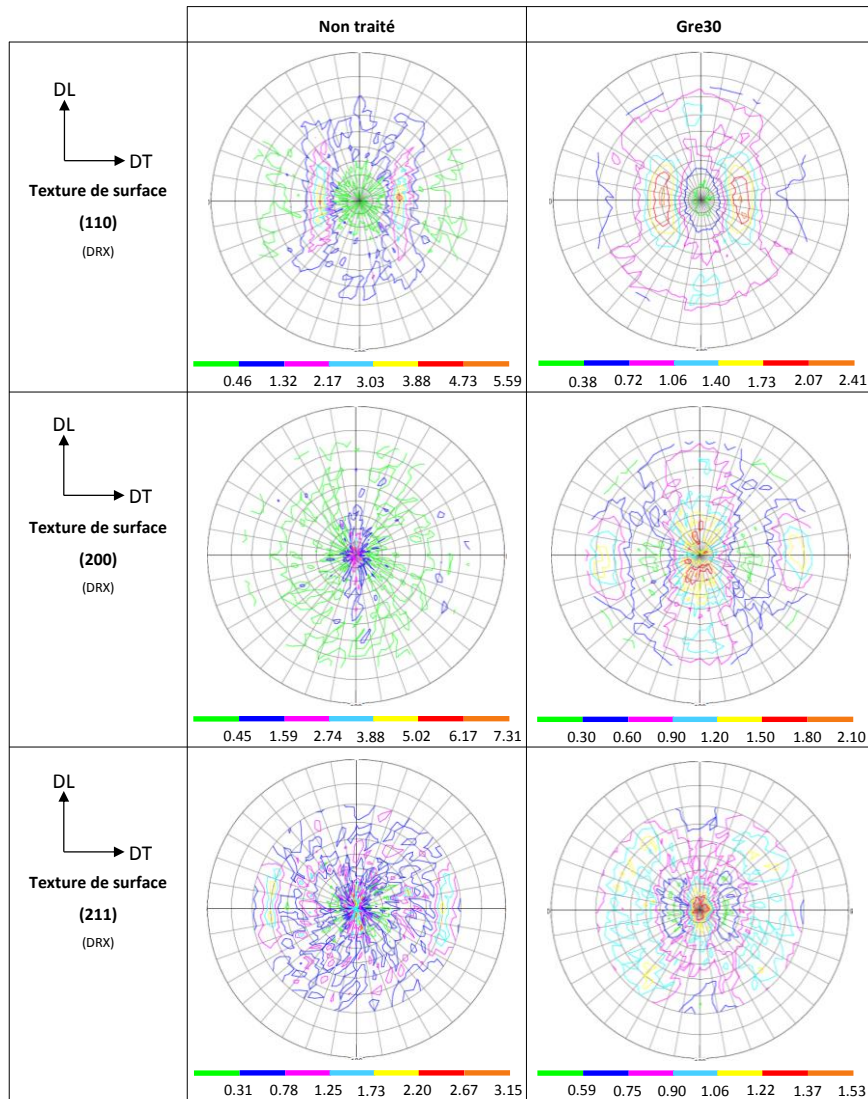


Figure 134 : Figure de pôles caractérisant les textures suivant les familles de plans (110), (200) et (211) pour les différents échantillons. Les différents niveaux de textures sont indiqués sous les figures de pôles.

C) Modifications mécaniques

Le comportement mécanique des échantillons ayant subi les différents traitements est analysé à l'aide de mesures de dureté et de contraintes résiduelles depuis la surface vers le cœur du matériau. La Figure 135 présente les profils de dureté effectués sur la tranche des échantillons avec une charge de 50 gf.

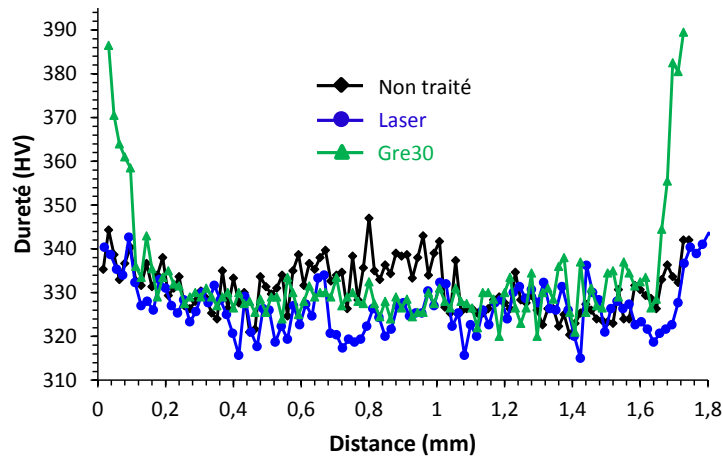


Figure 135 : Superposition des profils de dureté pour les différents échantillons traités (erreur moyenne de 10 HV).

La dureté mesurée sur le profil de l'échantillon non traité est de l'ordre de 330 HV et semble relativement constante le long de la tranche.

Pour l'échantillon laser, une dureté moyenne avec un profil similaire est retrouvée, signe que la pièce n'aurait subi aucun écrouissage au cours du traitement.

Enfin la dureté mesurée sur le Gre30 présente une forte augmentation de chaque côté de l'échantillon (augmentation d'environ 60 HV). Ce gradient traduit donc un écrouissage surfacique sur une profondeur d'environ 100 microns correspondant à la zone impactée par le grenailage observée sur la Figure 131.

La Figure 136 présente la superposition des profils de contraintes déterminés par diffraction des rayons X avec la méthode des $\sin^2 \psi$. Comme dans la partie III de ce mémoire, les analyses sont effectuées en admettant l'hypothèse de contraintes planes. Si z est la direction normale à l'échantillon et (xy) le plan matérialisant la surface de l'échantillon, on a alors $\sigma_{zz}=0$, $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}$ et les autres composantes du tenseur sont nulles. Ceci est repris sur la Figure 1 de l'annexe 5. Pour le laser, seule une mesure de contrainte surfacique a été effectuée.

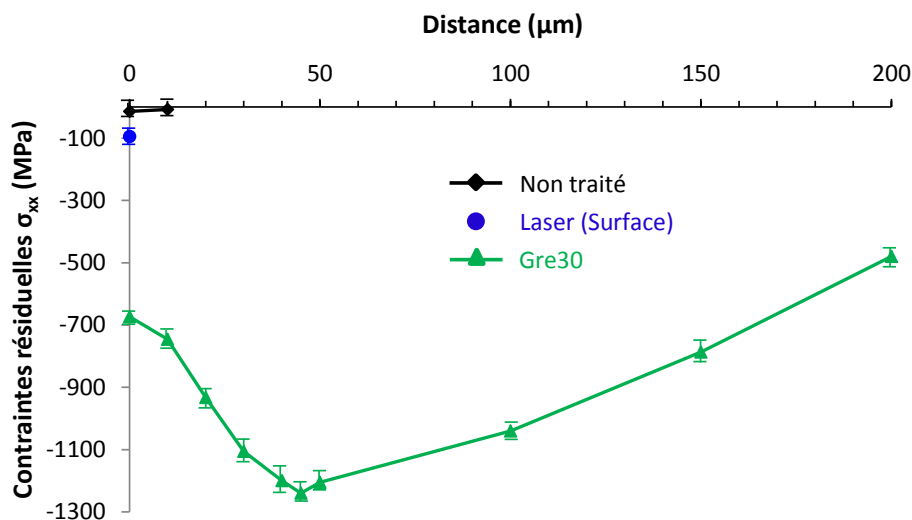


Figure 136 : Superposition des profils de contraintes résiduelles déterminés dans la tranche des échantillons traités et non traités.

Les premiers points de mesure sur le non traité font apparaître une très faible contrainte résiduelle de surface qui s'estompe assez rapidement dans la profondeur de l'échantillon. Ceci révèle que les étapes liées à l'élaboration et la mise en forme du matériau ne sont pour ainsi dire plus perceptibles. Pour le Gre30, il est observé un très fort taux de contraintes résiduelles qui peuvent être assimilées à des contraintes de compression. Comme pour l'alliage alphasène, il est retrouvé un profil typique de contraintes générées par un traitement mécanique surfacique tel que le grenailage. La zone dite d'accommodation est d'environ de 50 microns avec un minimum de contraintes à -1250 MPa et la zone d'adaptation se traduit par une atténuation progressive de la compression vers le cœur de la pièce.

Enfin, pour le laser, le taux de contrainte est relativement stable et proche d'une valeur d'environ -100 MPa. Il semblerait que le choc laser génère dans ce cas, comme pour le Gre30 des contraintes résiduelles mais que son taux soit relativement faible par rapport au traitement de grenailage.

D) Modifications chimiques

Comme dans le cas du Ti- α présenté dans la partie III, il est nécessaire avant l'exposition des pièces à haute température de vérifier leur chimie de surface. Sur le diffractogramme X du Gre30 de la Figure 130, nous avons déjà constaté la présence d'une phase de carbure de tungstène provenant des billes utilisées durant le traitement.

Les résultats obtenus avec une analyse de surface par spectroscopie Raman (Figure 137) ne montrent une détection de cette phase que dans le cas de l'échantillon Gre30, lorsque l'on pointe le faisceau laser sur un précipité plus clair (spectre dénommé Gre30 (2) sur la Figure 137). Dans ce cas, deux contributions apparaissent aux petits déplacements (220 cm^{-1} et 650 cm^{-1}). Celles-ci pourraient être assimilées à deux phases : soit le carbure de tungstène [209] retrouvé par DRX, soit un oxynitride de titane non stœchiométrique [208]. Il semble tout de même que la première phase soit la plus plausible compte tenu du fait que ces pics disparaissent lorsque la mesure est réalisée sur le substrat métallique plus sombre (spectre dénommé Gre30 (1) sur la Figure 137). Pour des déplacements

Raman plus importants, les deux pics situés entre 1350 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} correspondent respectivement au mode de vibration D et G de la liaison C-C [210]. Cette analyse montre aussi le caractère non couvrant de la pollution qui reste en surface après traitement. Il est à noter que le pic de forte intensité détecté à un déplacement de 0 cm^{-1} correspond à la diffusion Rayleigh.

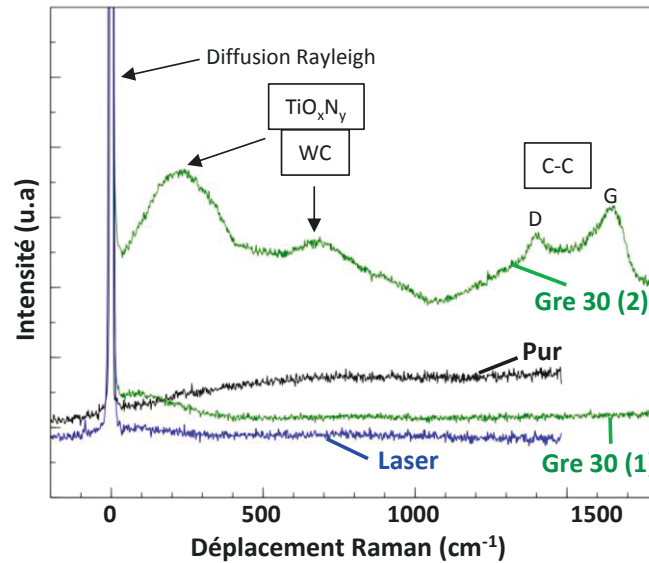


Figure 137 : Superposition des spectres Raman mesurés sur la surface des échantillons traités et non traités. Le Gre30 (1) et le Gre30 (2) correspondent à des pointés sur le substrat et sur un précipité plus clair respectivement.

Des analyses de l'extrême surface (20 premiers nanomètres) sont réalisées par XPS après avoir, au préalable, décapé la surface. Les résultats sur les éléments principaux de l'alliage sont présentés sur la Figure 138 en superposant les signaux issus des différents échantillons. Les spectres sont calibrés et normalisés.

Ces analyses révèlent bien la présence de plusieurs éléments typiques de la composition de base donnée par le fabricant. Dans ce cas, le titane est bien sous sa forme métallique [181] pour le non traité ($\text{Ti}^0 2p_{3/2}$ à 454 eV et $\text{Ti}^0 2p_{1/2}$ à 460 eV). Mais les signaux semblent tendre légèrement vers de plus forte énergies, signe qu'un oxyde et/ou un nitrure commence à se former au cours des deux traitements. Le molybdène et le niobium sont aussi détectés mais dans des proportions moindres. Pour l'aluminium, il semble que de l'alumine soit détectée en petite quantité après les deux traitements ($\text{Al}^0 2p_{3/2}$ à $72,2\text{ eV}$ et $\text{Al}^{\text{III}} 2p_{3/2}$ à $74,5\text{ eV}$ [181]). De l'azote est retrouvé en plus forte proportion sur l'échantillon Gre30, cet élément reste toutefois difficile à quantifier par XPS. Les analyses de surface par microsonde nucléaire n'ont pas été conduites sur cet alliage après traitement. L'observation de l'oxydation des éléments titane et aluminium confirme le fait que le signal de l'oxygène semble moins bruité sur les échantillons traités (les spectres non normalisés montrent un plus faible taux d'oxygène pour le non traité). La détection de tungstène métallique est effective pour l'échantillon Gre30 ($\text{W}^0 4d_{3/2}$ à 256 eV et $\text{W}^0 4d_{5/2}$ à 244 eV) [213]. Les deux signaux détectés à 243 et 245 eV correspondent à l'implantation de l'argon au cours du traitement [181]. La présence de carbures de type W-C (Gre30) peut être observée grâce au pic positionné aux alentours de 282 eV [212]. Le taux de carbone semble plus important pour le laser. Le silicium n'est pas détecté pour les trois échantillons.

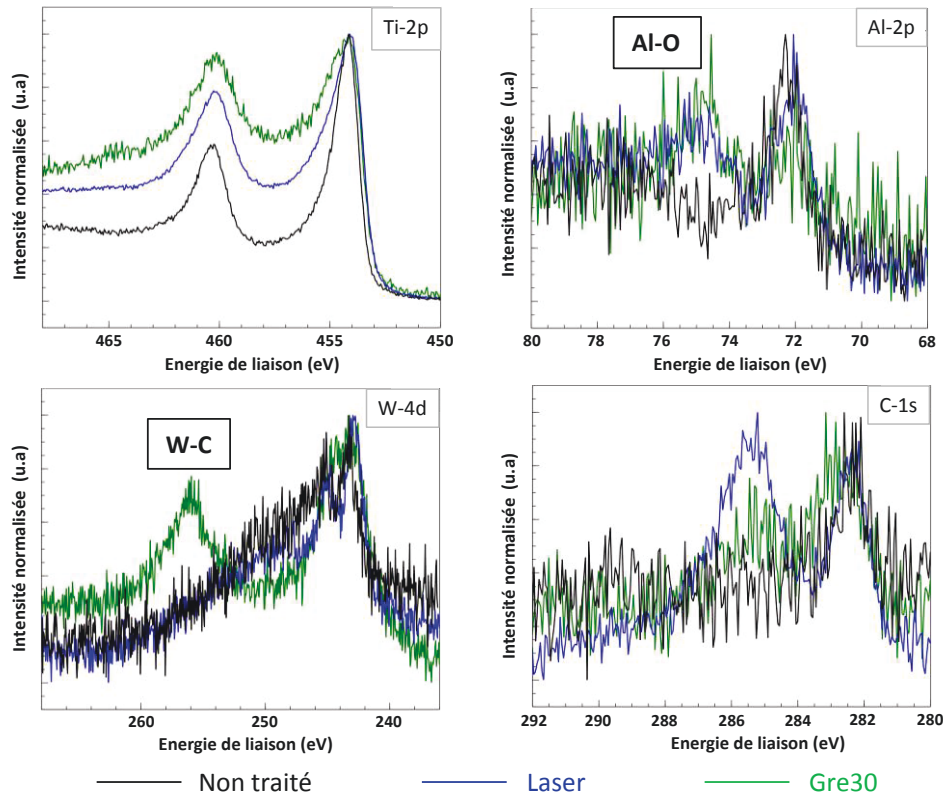


Figure 138 : Spectres XPS des éléments Ti/Al/W et C obtenus après décapage puis analyse de la surface des différents échantillons.

E) Discussions

Ce premier chapitre consiste en l'étude de l'impact de deux traitements de surface mécanique à savoir un grenailage de 30 minutes par face avec des billes en carbure de tungstène et un traitement de choc-laser, sur un alliage bétagène aéronautique TIMETAL-21S. Les études bibliographiques concernant l'application de ce type de traitement sur ce matériau sont rares en raison de son utilisation accrue dans l'aéronautique (caractère confidentiel) et de son élaboration très récente (années 1990). Comme dans la partie III de ce mémoire, une séparation des observations et des pistes d'explications pour les deux traitements est adoptée.

1) Traitement par choc laser

Le traité laser présente des modifications structurales somme toute légères, mais qui pourraient perturber ou modifier les cinétiques d'oxydation lors d'une exposition à haute température (Figure 131). L'analyse DRX en mode rasant (Figure 130) montre que la microstructure et la texture sont perturbées en surface de la pièce.

Comme le montre la Figure 131, des « lignes » apparaissent entre les grains. La piste de rayures de polissage a été rapidement écartée grâce à une observation à plus fort grossissement (Figure 132 et Figure 133), montrant que ces « lignes » peuvent traverser un joint de grains pour former, au droit du joint, un angle de brisure d'environ 160°. Il peut donc s'agir :

- Soit de macles, comme observé sur le Ti- α , en raison de la grande vitesse de propagation de l'onde provoquée par le traitement [45]. Néanmoins, cette hypothèse semble peu plausible compte tenu du faible nombre de systèmes de maillage présents dans une structure cubique centrée [36],
- Soit des bandes de glissement qui se propagent dans le matériau. Cette hypothèse serait plus vraisemblable dans notre cas en raison du grand nombre de systèmes de glissement dans la structure cubique centrée. Seule, une analyse plus poussée par MET et/ou EBSD permettrait de différencier une macle d'une bande de glissement.

Ce qui est plus surprenant, c'est la perturbation du joint de grains que ces lignes génèrent au point d'activer une transformation de la phase bêta métastable en phase martensitique (α'') (Figure 133) selon le même principe d'une transformation martensitique activée par déformation mécanique dans les aciers [235]. Plusieurs auteurs observent également ce phénomène [37], [236]. Cette transformation se produit dans ce cas à partir de l'énergie stockée aux joints de grains. De plus, le joint semble comme perturbé au niveau de la zone d'interaction avec la macle (ou bande de glissement). Pour aller dans ce sens, les analyses DRX (Figure 130) révèlent également la présence d'un pic intense lié à la phase α'' sur l'échantillon laser.

Des zones d'aspect laiteuses localisées aux joints triples sont observées. L'origine de ceci n'est pas encore clairement établie. Considérant que ces perturbations sont aussi constatées à proximité des indentations laissées par le pénétrateur lors des essais de dureté, on peut supposer qu'elles relèvent de déformations plastiques locales dans le grain.

La Figure 139 permet de visualiser les changements structuraux à l'échelle macroscopique au sein de l'alliage d'étude.

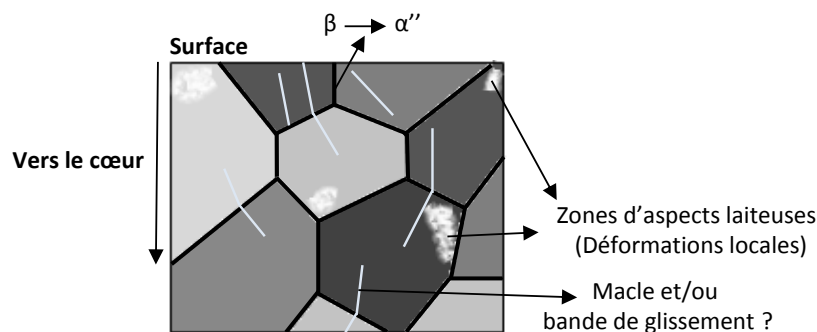


Figure 139 : Représentation schématique macroscopique des modifications subies par l'alliage au cours du traitement de choc-laser.

Les analyses de la texture de base font clairement apparaître qu'elle résulte d'un laminage (Figure 134). Les textures sont fortement étalées, signe du passage des rouleaux. La direction de laminage est donc facilement identifiable. Il est difficile ici de comparer la texture observée avec des données de la littérature compte tenu des nombreux traitements thermiques utilisés pour élaborer cet alliage. On peut considérer que le traitement laser conduit à une accumulation plastique, qui dans un premier temps, sera moins intense dans la durée mais mieux répartie dans la profondeur de l'échantillon du fait de la propagation des ondes de choc. La faible valeur de contrainte retrouvée en surface semble en accord avec le profil de dureté (Figure 135): aucun écrouissage et donc aucune augmentation de limite d'élasticité n'est susceptible de se produire ici par rapport au non traité. De

plus, le traitement effectué sur les deux faces et la relativement faible épaisseur de l'échantillon pourraient conduire à l'étalement de la plastification sur toute la profondeur (à vérifier) et donc à un faible taux de contraintes résiduelles dans la pièce. Ceci confirme les affirmations de *Cellard et al.* [162] qui considèrent que l'épaisseur des plaques traitées a un rôle important sur le profil de contraintes obtenu après traitement de choc laser. Des contraintes résiduelles de compression élevées en profondeur, rencontrées dans la littérature [126], [144], sont le plus souvent obtenues avec des plaques de fortes épaisseurs (entre 3 et 10 mm).

Dans le cas du Ti- α (partie III), une pollution associée à l'accumulation par le carbone présent dans le scotch d'aluminium nécessaire au traitement était constatée. Dans le cas du TIMETAL-21S, cette pollution semble également détectée par XPS. Par contre, certains métaux tels que l'aluminium et le titane semblent très légèrement oxydés d'après ce même instrument (Figure 138).

L'aluminium ne semble pas faire écran au signal XPS du titane, ce qui suppose que l'oxydation de ce dernier se produit bien en surface de l'échantillon et non sous une bande d'alumine continue. L'hypothèse d'une énergie émise sous forme de chaleur plus importante pouvant alors favoriser l'oxydation surfacique, n'est ici pas très réaliste. En effet, la différence de contrainte de rupture (environ 400/450 MPa pour le titane alpha contre environ 930 pour le bêta) et d'allongement à la rupture (environ 28% pour le alpha contre 12% pour le bêta) entre les deux matériaux conduit à une énergie mécanique stockée quasi identique.

D'un point de vue thermodynamique, l'oxydation de l'aluminium n'est pas une réelle surprise compte tenu de la bonne stabilité de l'oxyde qui lui est associé (Cf. diagramme d'Ellingham (Figure 16)). Compte tenu de la forte enthalpie de formation de l'alumine ($-1675,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [17], la chaleur dégagée lors de la formation de cet oxyde pourrait aisément entraîner l'oxydation du titane.

Comme dans la partie précédente, des conclusions sous forme schématique en accord avec la Figure 128 sont présentées pour le traitement de choc laser sur la Figure 140.

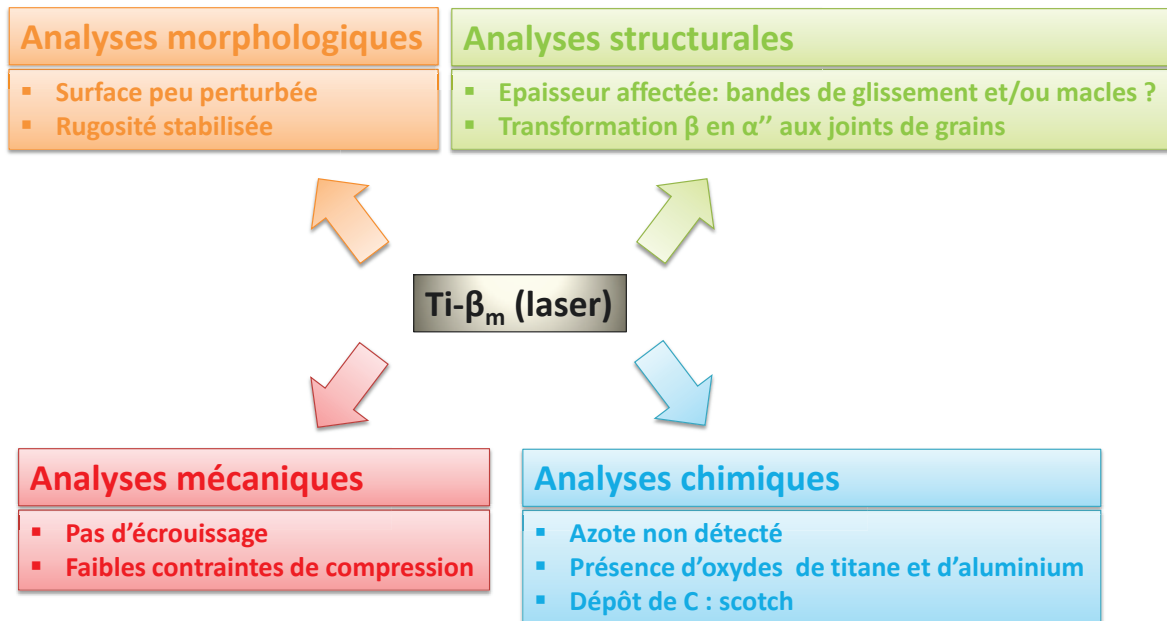


Figure 140 : Représentation schématique des observations faites sur l'alliage traité par choc laser.

2) Traitement par grenailage

Dans le cas du matériau alpha, un fort raffinement des grains était observé dans le Gre30. Or, même si la taille des domaines cohérents au sein d'un même grain semble fortement réduite (Figure 130), aucun raffinement de grain ne semble apparaître clairement en surface du TIMETAL-21S grenailé. Par contre un aspect laiteux sur certains grains, déjà observé très localement dans le cas du laser, est à nouveau retrouvé sur le Gre30 (Figure 131). Cet aspect est certainement dû à des déformations locales en surface de la pièce. Des « lignes » sont également observées (Figure 132) :

- Certaines sont plus larges et correspondent plutôt à des macles. On peut supposer que les longues durées de traitement sous forme d'impacts localisés en surface peuvent engendrer un maillage,
- D'autres sont plus fines et se propagent d'un grain vers un autre grain adjacent, ce qui correspond plutôt à des bandes de glissement caractéristiques d'une déformation de la structure cubique centrée.

Comme pour le traitement laser, une transformation de la phase bêta métastable en martensite (α'') est constatée par DRX (Figure 130). Cette phase α'' semble à nouveau localisée au niveau des joints de grains (Figure 133). Cette transformation est activée à partir des joints triples avec une ramification possible jusqu'à la surface de l'échantillon. Ceci peut alors générer des chemins de diffusion préférentiels pour les éléments alphas tels que l'aluminium. La Figure 141 permet de visualiser les changements structuraux à l'échelle macroscopique dans l'alliage d'étude.

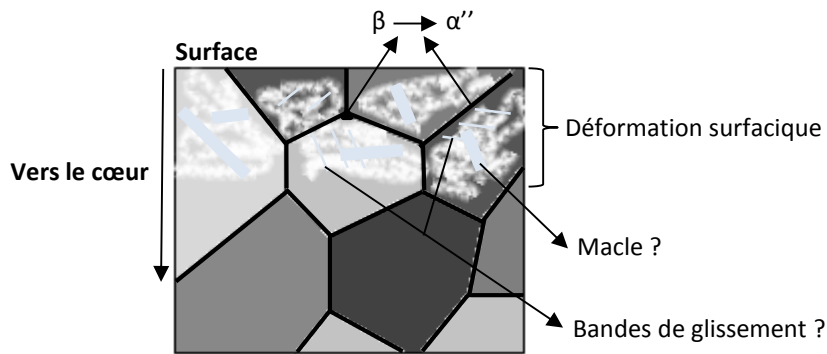


Figure 141 : Représentation schématique macroscopique des modifications subies par l'alliage au cours du traitement de grenailage.

L'impact du grenailage sur la texture est relativement similaire à ce qui avait été observé dans la partie III (Figure 134). Ce traitement mécanique atténue très fortement la texture initiale de par la désorientation des cristallites qu'il induit en surface. Le fort taux de déformation plastique accumulé en surface se traduit, dans le cas du Gre30, par un fort écrouissage augmentant la limite d'élasticité déjà importante pour cet alliage. Il en résulte au final la génération de contraintes résiduelles comme retrouvé dans la tranche Figure 136. La zone dite d'accommodation correspond, en terme de profondeur, à celle observée sur les micrographies après traitement.

Comme pour le grenailage du titane alpha, une pollution est constatée en surface des échantillons. Elle se traduit par :

- Une oxydation de l'aluminium et du titane, certes légère, mais plus importantes par rapport à ce qui était observé pour le laser. La facilité d'oxydation de l'aluminium et la forte chaleur pouvant se dégager lors de cette réaction peuvent expliquer ces observations,
- Une pollution sous forme d'îlots de carbure de tungstène ainsi qu'une augmentation des taux d'oxygène et d'azote (Figure 138). Il faudrait néanmoins confirmer ces observations par une analyse élémentaire de surface avec par exemple la microsonde nucléaire.

Comme précédemment, des conclusions sous forme schématique en accord avec la Figure 128 sont présentées pour le traitement de grenailage sur la Figure 142.

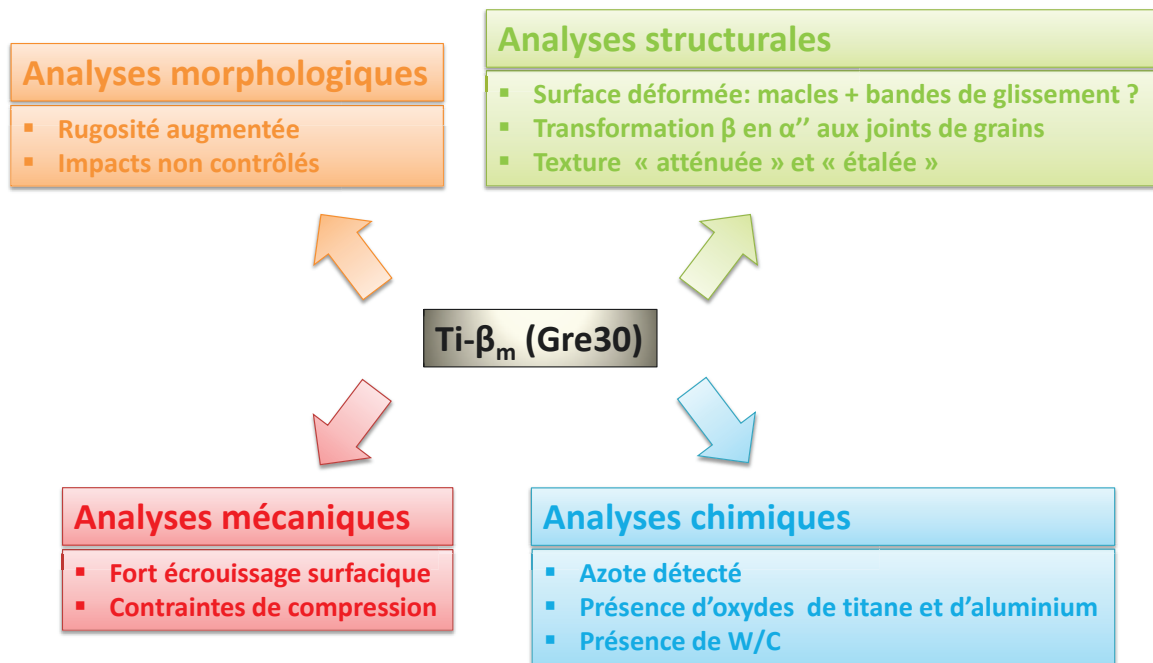


Figure 142 : Représentation schématique des observations faites sur l'alliage traité par grenailage.

II. Après oxydation ...

Dans ce second chapitre, et après avoir explicité les principaux résultats obtenus après les différents traitements, nous abordons l'oxydation des différentes pièces traitées. Dans chaque cas, l'oxydation est conduite sous air sec avec une température fixée à 700°C. La structure bêtagène ne pouvant stocker qu'environ 8% atomique d'oxygène, la prise de masse en sera considérablement réduite. La Figure 143 permet de visualiser de façon schématique les différentes analyses conduites sur les trois types d'échantillons : non traité, Gre30 et laser.

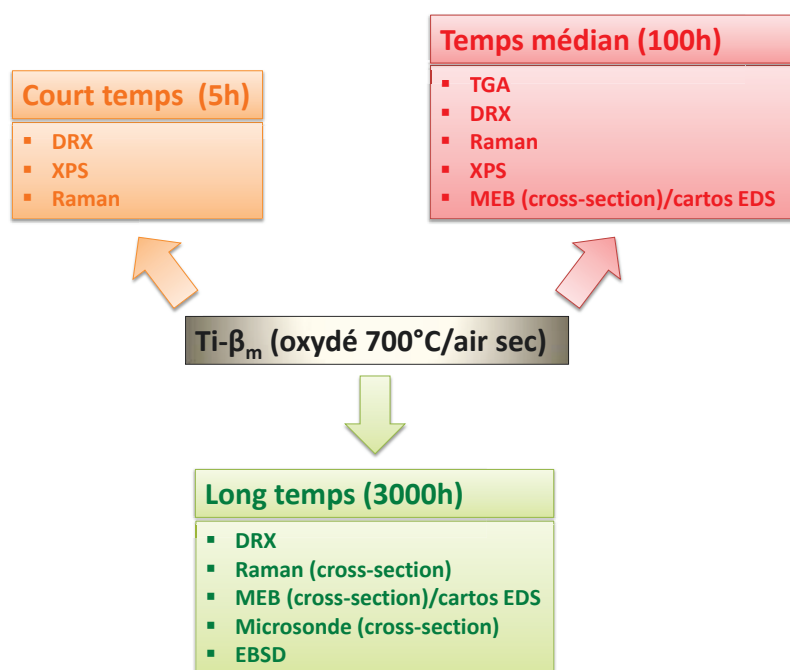


Figure 143 : Représentations schématiques des analyses conduites après oxydation sur les différents échantillons.

Compte tenu de la grande quantité d'éléments présent dans cet alliage (éléments alphas et bêtagènes) et par conséquent du grand nombre de phases susceptibles de se former au cours de l'oxydation (isotherme/5h), ce sont d'abord les résultats des caractérisations chimiques après les oxydations courts temps qui sont présentés, afin de faciliter la compréhension des résultats. Suivent ensuite les résultats d'oxydation conduits sur des temps médians (isotherme/100h) avec les analyses cinétiques et chimiques des échantillons. Enfin, les résultats sur de longues durées (non-isotherme/3000h), en référence aux essais menés par les industriels de l'aéronautique sont présentés sous la forme d'analyses chimiques et structurales.

A) Temps courts (5h/700°C/air sec)

L'analyse des échantillons oxydés durant de courts temps permet, d'un point de vue chimique et structural, d'avoir une première idée des phases et de l'évolution de celles-ci lors des prémices de l'oxydation de l'alliage d'étude.

La Figure 144 présente la superposition des diffractogrammes X effectués en incidence rasante aux petits angles (2°) à la surface des échantillons oxydés 5 heures à 700°C sous air sec en thermobalance. Les analyses DRX dans cette configuration prennent ici tout leur sens au vu des faibles gains de masse observés auparavant. En effet, la faible épaisseur des couches d'oxyde laisserait surtout apparaître le substrat si les analyses étaient conduites en mode θ - 2θ classique.

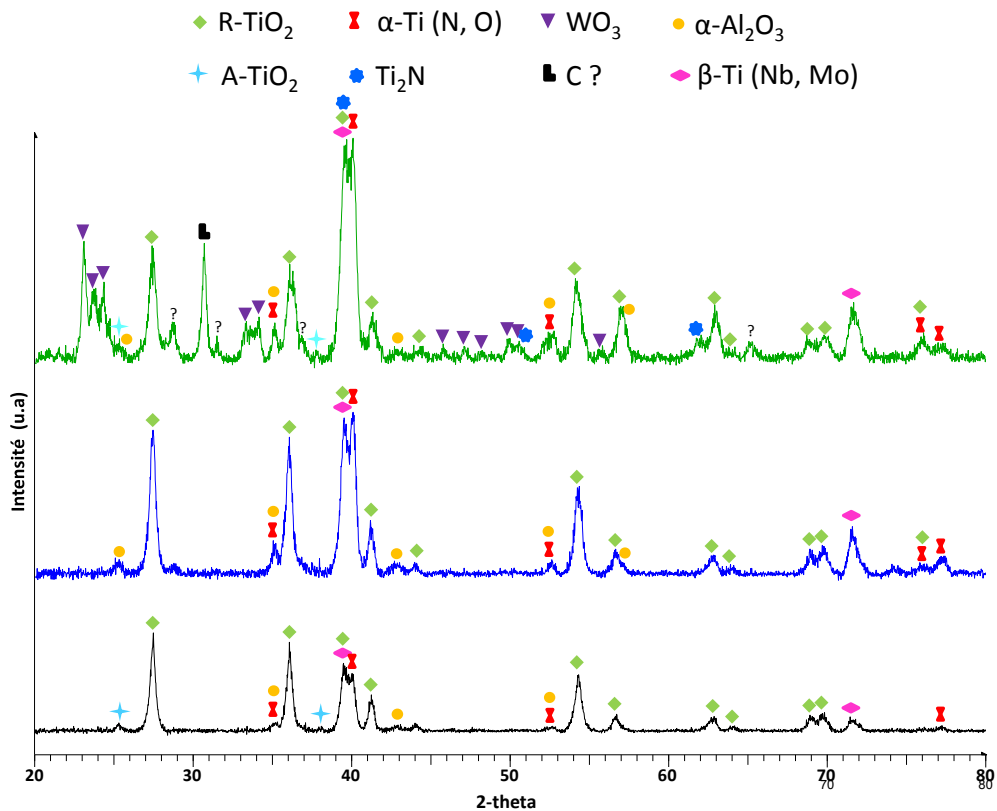


Figure 144 : Superposition des diffractogrammes X en incidence rasante (2°) des échantillons non traités et traités après oxydation isotherme sous air durant 5h à 700°C (R : Rutile, A : Anatase).

Les phases observées pour les temps courts sont relativement nombreuses dans ce cas par rapport à ce qui était observé pour le Ti- α .

Dans ce cas, même si la différenciation entre alumine et anatase (A-TiO₂) reste complexe (vérification par la suite par une analyse Raman), l'anatase semble plutôt stabilisé pour le non traité et le Gre30.

Il semble que le pic situé à un angle 2θ aux environ de $39,6^\circ$, qui correspond à plusieurs phases comme le rutile (R-TiO₂), un nitrure ou la phase bétagène Ti-X avec X= Mo et/ou Nb, soit plus intense pour les traités mécaniques (surtout pour le Gre30). *Mohan et al.* [237] assimilent ce pic à la phase Ti₂N mais ne voyaient pas de dioxyde de titane sous sa forme rutile. Sachant qu'il n'est pas retrouvé d'autres pics liés à la phase Ti₂N sur le laser et que les pics du rutile sont à nouveau très élancés dans ce cas, il semble que ce pic soit surtout attribuable à cet oxyde.

Le pic voisin (angle 2θ aux environs de 40°) traduit sûrement l'insertion des éléments alphas tels que l'oxygène et/ou l'azote. Il ne peut être lié au titane sous sa forme cristalline bêta (pic avec un angle 2θ aux environs de 39° (Figure 130)) ni sous sa forme cristalline alpha (pic avec un angle 2θ aux environs de $40,5^\circ$ (Figure 68)).

La phase alumine est aussi détectée dans ce cas sur tous les échantillons mais l'intensité des pics semblent plus importante dans le cas des deux échantillons traités mécaniquement.

Certains pics ne sont pas clairement indexés. Ils sont présents pour le Gre30 et pourraient correspondre à un oxyde de molybdène de type MoO_x .

Le trioxyde de tungstène (WO_3) est, comme dans le cas du titane alpha, détecté sur la surface de l'échantillon Gre30. Les pics sont en plus relativement élancés signe d'une relativement bonne cristallisation de celui-ci (structure monoclinique). La pollution de carbure de tungstène détectée par XPS (Figure 138) et par DRX (Figure 130) serait donc bien oxydée après 5 heures d'oxydation.

Un pic avec un angle 2θ aux environs de 31° est retrouvé sur le Gre30 et pourrait correspondre à un carbone cubique. Ce résultat n'est pas confirmé et nécessitera une vérification car l'oxydation de WC devrait conduire plutôt à 700°C à la formation de CO_2 plutôt qu'à celle de C.

La Figure 145 présente la superposition des spectres Raman obtenu sur la surface des échantillons après les différentes oxydations courts temps.

Ces analyses confirment dans un premier temps la présence de l'anatase (pic à 141 cm^{-1}) [219] plus importante pour le non traité par rapport aux autres échantillons. Cette phase semble d'ailleurs peu présente sur la surface du Gre30 oxydé. Du rutile (pics à 150 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 450 cm^{-1} et 610 cm^{-1}) [219] est par contre retrouvé sur tous les échantillons. Des précipités de WO_3 (Gre30 (2)) [220] sont aussi retrouvés, confortant alors les résultats obtenus par DRX.

Plusieurs phases caractérisées par les pics à 325 cm^{-1} et 880 cm^{-1} pour le laser ou 200 cm^{-1} , 400 cm^{-1} et 540 cm^{-1} sont, à l'heure actuelle encore, indéterminées avec cette technique. Les spectres montrent aussi des pics vers 860 cm^{-1} et 980 cm^{-1} . Ces pics ne sont pas encore clairement identifiés mais pourraient, selon plusieurs auteurs [238-239], correspondre à un mélange d'alumine et d'un oxyde de molybdène du type MoO_3 . Selon ces auteurs, la variation de composition d'un oxyde par rapport à l'autre pourrait se traduire par un étalement fort des pics caractéristiques. Selon ces auteurs, des pics caractéristiques seraient aussi détectés vers 210 cm^{-1} et 350 cm^{-1} , qui pourraient être confondus avec les pics du rutile à 240 cm^{-1} et 450 cm^{-1} , eux-mêmes relativement étalés. Cela confirmerait la possibilité d'existence de la phase MoO_x mal identifiée par DRX.

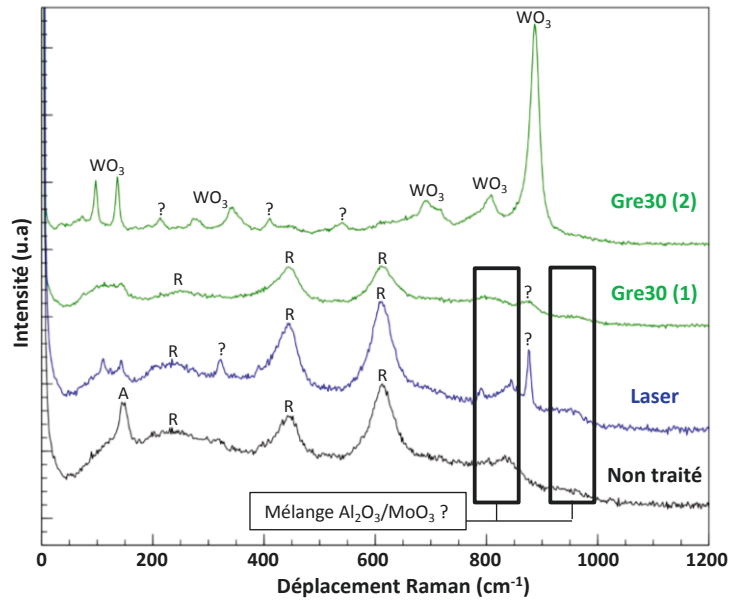


Figure 145 : Superposition des spectres Raman pour les différents échantillons après 5 heures d'oxydation sous air sec à 700°C.

La Figure 146 présente les spectres XPS obtenus sur la surface des différents échantillons après oxydation sous air durant 5 heures à 700°C. Nous avons choisi de présenter les éléments Ti/Mo/O/Al/W et Si. Mais contrairement aux analyses présentées sur la Figure 138, aucun décapage n'est effectué afin de ne pas endommager la couche d'oxyde.

Globalement, tous les métaux analysés avec cette technique sont oxydés [181, 213, 240] :

- Le titane en oxyde du type TiO_2 ($Ti^{+IV}2p_{3/2}$ à 458,4 eV and $Ti^{+IV}2p_{1/2}$ à 464,5 eV),
- Le molybdène en oxyde du type MoO_x ou x aurait ici plutôt la valeur 3 ($Mo^{+VI}3d_{5/2}$ à 232,7 eV and $Mo^{+VI}3d_{3/2}$ à 236 eV),
- L'aluminium semble stabilisé sous forme d'alumine ($Al^{+III}2p_{3/2}$ à 74,7 eV). La bosse visible pour des plus hautes énergies pourrait traduire le chargement de l'échantillon au cours de l'analyse,
- La présence du niobium reste assez délicate à affirmer en raison du bruitage des pics relatifs à Nb_2O_5 , c'est pour cela que les spectres ne sont pas présentés sur la Figure 146,
- Comme dans nos précédentes analyses XPS d'échantillons grenailés, le tungstène résultant de la pollution surfacique par WC est bien retrouvé oxydé sous forme de WO_3 ($W^{+VI}4d_{5/2}$ à 247,6 eV and $W^{+VI}4d_{3/2}$ à 260 eV).

Aucune trace d'azote n'est clairement détectée à partir de ces analyses. Le signal de l'oxygène semble présenter deux parties : l'une relative à l'oxyde vers 530,3 eV et l'autre pouvant traduire la présence d'hydroxydes surfaciques vers 531,5 eV [241]. Enfin, le fort bruit mesuré pour le signal propre au silicium ne permet pas d'affirmer précisément sa présence et surtout sous quelle forme il serait stabilisé.

A partir de toutes ces analyses, les oxydes majoritaires détectés sont les oxydes de titane sous leurs forme rutile (R-TiO₂) et anatase (A-TiO₂) et l'oxyde d'aluminium (Al₂O₃).

Les nitrures de titane sont surtout détectés pour l'échantillon Gre30 sous la forme Ti₂N. Une phase correspondant à un enrichissement en éléments alphas (retransformée sous l'oxyde) de la maille hexagonale du titane est aussi retrouvée par DRX.

Les analyses montrent aussi la formation d'un oxyde de molybdène vraisemblablement stabilisé sous sa forme MoO₃. Une phase correspondant à un enrichissement en éléments bêta-gènes de la maille cubique est aussi retrouvée par DRX.

Le dépôt de carbure de tungstène amené par les billes semble oxydé sous la forme de l'oxyde WO₃ pour le Gre30.

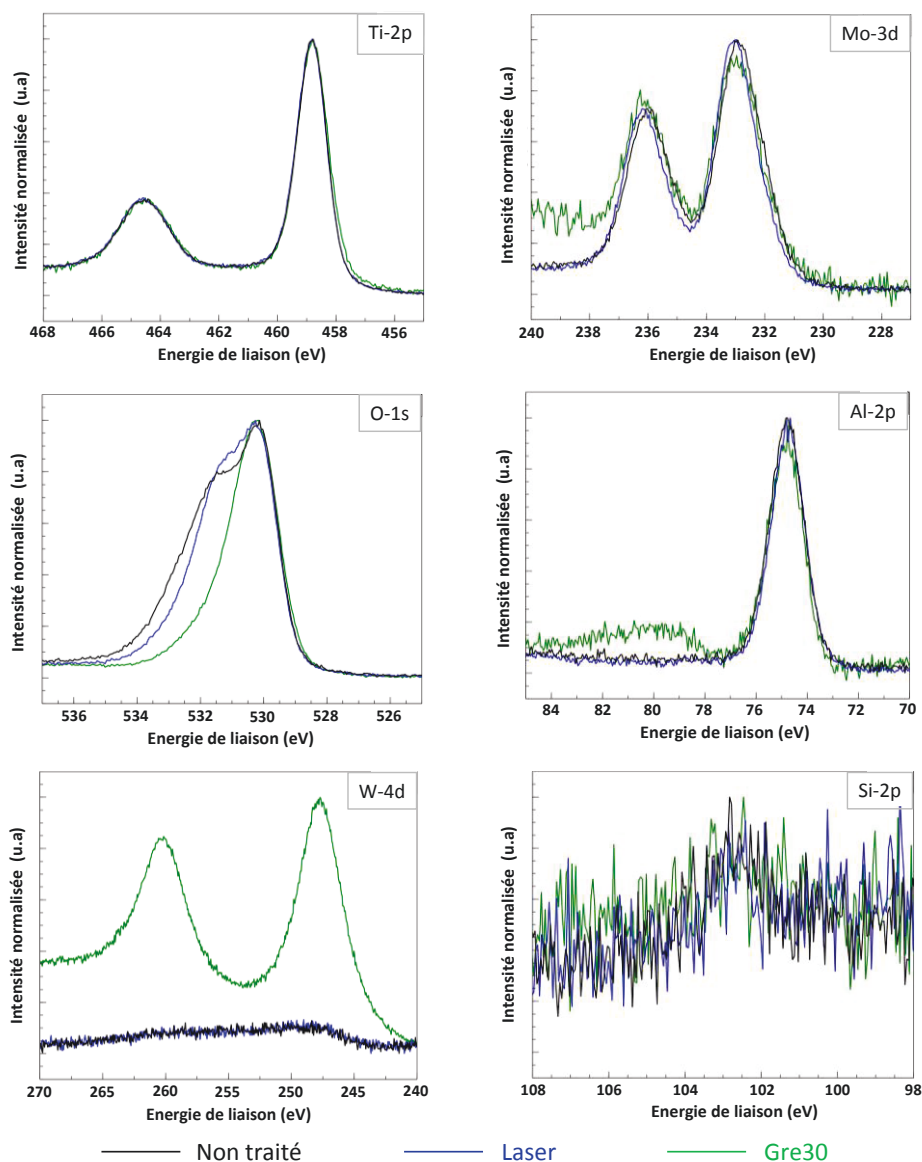


Figure 146 : Superposition des spectres XPS des échantillons non traités et traités mécaniquement obtenus pour différents éléments après oxydation 5 heures à 700°C sous air sec.

B) Temps médian (100h/700°C/air sec)

Ce sous-chapitre vise à analyser l'évolution des phases détectées après 5 heures d'oxydation mais aussi à quantifier l'évolution de la microstructure au cours d'une oxydation durant 100 heures à 700°C sous air sec conduite avec une thermobalance. Les différentes analyses : cinétiques, surfaciques et en tranches sont présentées dans ce chapitre.

1) Analyses thermogravimétriques

La superposition des différentes courbes thermogravimétriques obtenues après oxydation de l'alliage avant et après les différents traitements à 700°C sous air sec durant 100 heures est présentée sur la Figure 147.

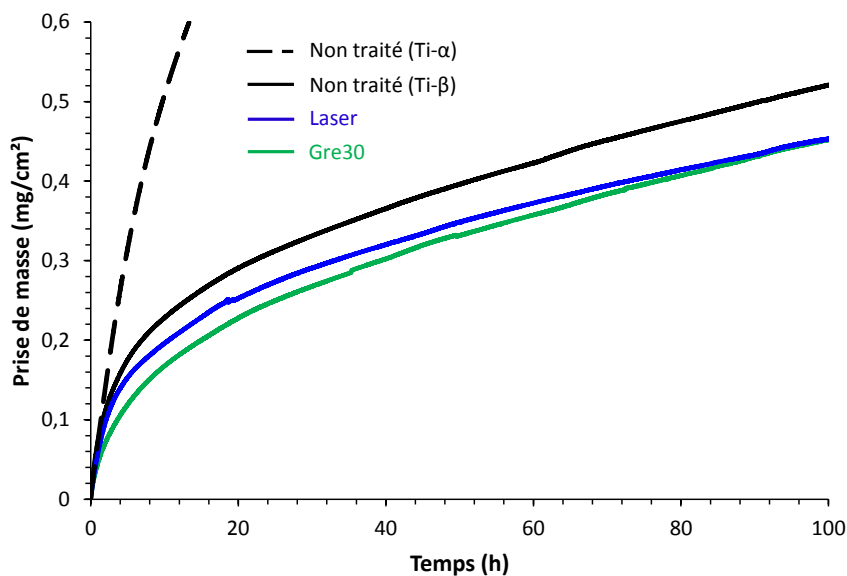


Figure 147 : Superposition des courbes thermogravimétriques des échantillons traités et non traités.

Les résultats obtenus à partir de ces courbes prouvent que l'alliage à vocation aéronautique résiste bien mieux en termes d'oxydation haute température que le titane commercialement pur alpha. Ce graphe montre également, comme pour l'alliage alphas, que les échantillons traités mécaniquement présentent un meilleur comportement en termes de résistance à l'oxydation haute température par rapport au non traité. Les prises de masse sont très inférieures à ce dernier. Le laser et le Gre30 présentent une réduction de prise de masse relativement similaire après 100 heures d'oxydation (réduction d'environ 15%). Il faut toutefois noter que les faibles prises de masse enregistrées dans ces conditions d'oxydation rendent les comparaisons des différentes courbes plus difficiles. Les courbes présentées ici ont toutes une allure parabolique et cela durant la totalité de l'essai.

Les équations explicitées dans la partie III (Equation 31) afin d'étudier plus finement la cinétique d'oxydation sont exploitées pour traiter ces courbes cinétiques. La Figure 148 présente la superposition des courbes $\text{Log}(\Delta m/S) = f(\text{Log}(t))$ obtenues à partir des courbes présentées plus haut (Figure 147).

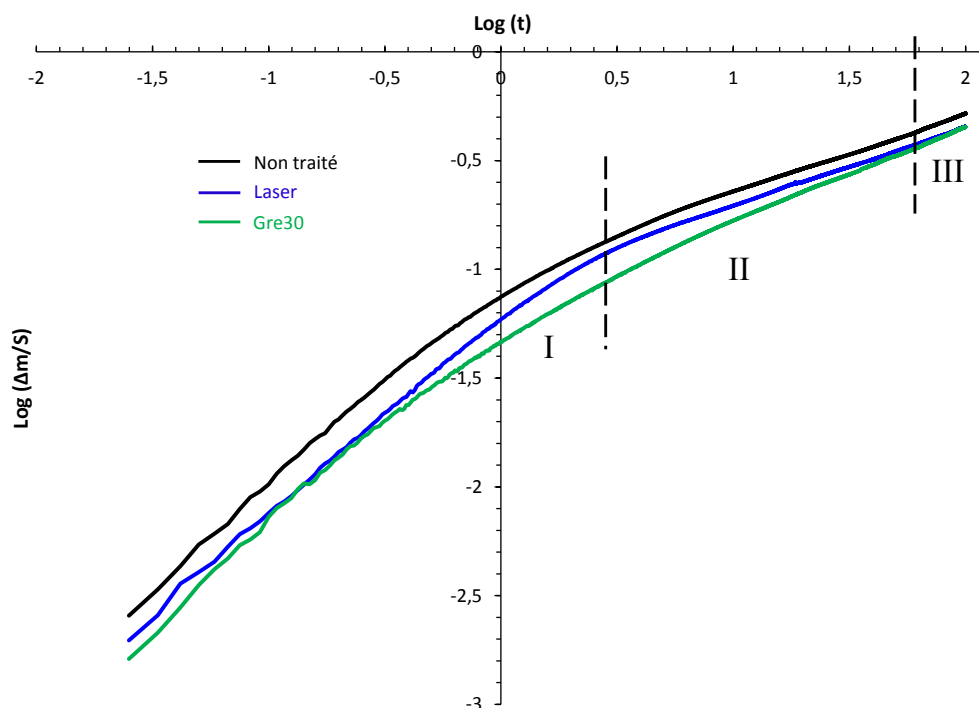


Figure 148 : Superposition des courbes $\text{Log}(\Delta m/S)=f(\text{Log}(t))$ pour les trois échantillons obtenus à partir des courbes thermogravimétriques.

On constate à nouveau qu'à première vue, les échantillons traités mécaniquement présentent un meilleur comportement par rapport au non traité. Le laser tend à croiser le Gre30 après les 100 heures d'oxydation. Tous les échantillons présentent une rupture nette de cinétique aux alentours d'une à deux heures d'oxydation (I) qui pourrait avoir pour origine l'adsorption des différentes espèces (oxygène et/ou azote) dans les premiers temps d'oxydation (régime transitoire). Les parties notées (II) et (III) sont plus difficiles à différencier, mais la transition pourrait intervenir vers 55 heures d'oxydation. Les valeurs de n sont, comme dans la partie III de ce mémoire, déterminées en exploitant l'inverse des pentes obtenues par le tracé des courbes $\text{Log}(\Delta m/S) = f(\text{Log}(t))$ dans chacune des trois parties qui les caractérisent. Les résultats ont répertoriés dans le Tableau 26.

	Non traité	Laser	Gre30
n (I)	1,16	1,14	1,19
n (II)	2,85	2,82	2,3
n (III)	2,48	2,78	2,17

Tableau 26 : Comparaison des valeurs de n obtenues au cours des différentes oxydations.

Ces valeurs confirment bien l'hypothèse d'une adsorption des éléments légers dans les premiers temps de la mise en température (1 à 2 heures). Par contre, les valeurs de n obtenues pour des temps plus longs sont plutôt représentatives d'un régime pseudo cubique (n proche de 3) et moins d'un régime parabolique. La partie III semble par contre tendre vers un régime pseudo parabolique dans le cas du non traité et même parabolique dans le cas du Gre30.

Les constantes cinétiques paraboliques ou cubiques sont déterminées seulement pour les domaines correspondant à des valeurs de n très proches de 2 (à partir du tracé de la courbe $(\Delta m/S) = f(\sqrt{t})$) ou de 3 (à partir du tracé de la courbe $(\Delta m/S) = f(\sqrt[3]{t})$) Le Tableau 27 présente les résultats correspondants.

	Non traité	Laser	Gre30
k_c (II) ($g^3.cm^{-6}.s^{-1}$)	$3,7 \times 10^{-16}$	$2,6 \times 10^{-16}$	/
k (III)	/	$k_c = 3,8 \times 10^{-16}$ ($g^3.cm^{-6}.s^{-1}$)	$k_p = 5 \times 10^{-13}$ ($g^2.cm^{-4}.s^{-1}$)

Tableau 27 : Détermination des valeurs de constante d'oxydation pour les cas où n est proche de 3 (cinétique parabolique) et où n est proche de 2 (cinétique parabolique).

Il est assez difficile de comparer ces valeurs dans le cas d'un régime parabolo-cubique. On peut tout de même constater que la cinétique est bien plus lente dans le cas du domaine (II) pour le laser comparé au non traité. De plus, la valeur de cette constante est en augmentation dans le domaine (III) du laser par rapport au domaine (II).

2) Caractérisations surfaciques

Le Tableau 28 présente la comparaison des différentes phases issues d'une analyse DRX acquise en incidence fixe aux petits angles (2°) sur la surface des échantillons après oxydation. La superposition correspondante est présentée à l'annexe 8.

	Phases après oxydation 100h/700°C/air sec (DRX (angle fixe 2°))
Non traité	R /Al ₂ O ₃ /α-Ti(N, O)/ β-Ti(Mo, Nb)
Laser	R /Al ₂ O ₃ /α-Ti(N, O)
Gre30	R /A/Al ₂ O ₃ /WO ₃ /α-Ti(N, O)/ β-Ti(Mo, Nb)/C ?

Tableau 28 : Comparaison des phases détectées par analyse de DRX avec un angle fixe de 2° sur les échantillons traités et non traités après oxydation 100 heures à 700°C sous air sec.

Ces analyses montrent une phase majoritaire qui correspond à l'oxyde de titane sous sa forme rutile. Il semble que les aires sous les différents pics soient fortement perturbées d'un traitement à un autre. En première approximation par exemple, pour le pic caractérisant la famille de plan (110) du rutile (angle 2θ de $27,5^\circ$) et en considérant celui-ci comme un triangle, on obtient des aires d'environ $0,36 \text{ cm}^2$, $1,16 \text{ cm}^2$ et $1,4 \text{ cm}^2$ pour le non traité, le Gre30 et le laser respectivement. Il semble aussi que le pic de la famille (110) du rutile (angle 2θ de $27,5^\circ$) soit moins intense que le pic de la famille de plan (101) (angle 2θ de $36,2^\circ$) dans le cas du Gre30 alors que c'est l'inverse pour les autres échantillons. L'oxyde semble donc mieux cristallisé pour les échantillons traités mécaniquement et surtout pour le laser.

L'oxyde de titane est en sus retrouvé dans le Gre30 sous sa forme anatase. Elle n'est plus détectée sur le non traité comme précédemment après 5 heures d'oxydation (Figure 144). La différenciation entre alumine et anatase reste toutefois difficile par DRX. Seul le Raman permettra de déterminer précisément si cette phase est présente ou non.

La phase bétagène Ti-X est à nouveau retrouvée dans le cas du non traité et du Gre30, mais pas dans le cas du laser. L'élément X pourrait être du Mo et/ou Nb.

Pour le Gre30 et le non traité, certains pics ne sont pas indexés, comme après 5 heures d'oxydation, ils pourraient correspondre à un oxyde de molybdène du type MoO_x . Ces pics sont toutefois moins intenses par rapport aux pics détectés après les oxydations courts temps.

De l'alumine est aussi détectée et les pics caractérisant cet oxyde semblent plus intenses dans le cas des échantillons traités mécaniquement mais bien moins intenses par rapport aux oxydations courts temps.

Comme ce qui était trouvé dans le sous chapitre précédent, la phase WO_3 provenant de l'oxydation de la pollution au WC en surface de l'échantillon par les billes est détectée mais l'intensité des pics liée à cette phase est relativement faible.

La Figure 149 présente la superposition des spectres Raman effectuée à partir de la surface des échantillons oxydés de façon isotherme sous air sec à 700°C durant 100 heures.

Ces analyses confirment bien la forte présence d'oxyde de titane sous forme rutile (pics à 150 cm^{-1} , 240 cm^{-1} , 450 cm^{-1} et 610 cm^{-1}) [219] pour le laser et le non traité.

Il semble que le Gre30 présente une quantité non négligeable d'oxyde de titane sous forme anatase (pic à 141 cm^{-1}) [219] en plus du rutile ce qui confirme les observations faites par DRX. Sur le non traité en revanche, aucune trace d'anatase n'est observée par rapport à ce qui était visible après 5 heures d'oxydation (Figure 145). Comme après 5 heures d'oxydation, les spectres montrent des pics étalés vers 860 cm^{-1} et 980 cm^{-1} . Ces pics ne sont pas encore clairement identifiés, mais pourraient correspondre à un mélange d'alumine et d'un oxyde de molybdène du type MoO_3 [238-239].

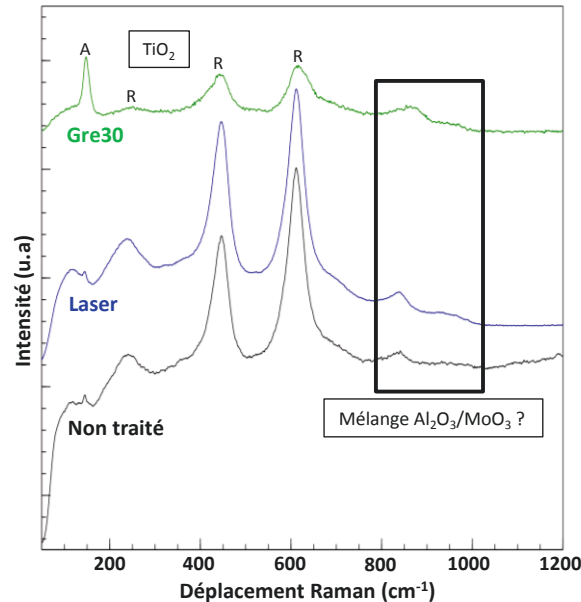


Figure 149 : Superposition des spectres Raman obtenus sur la surface des différents échantillons traités et non traités.

3) Caractérisations en coupe

Comme pour l'alliage alpha, des analyses en coupe ont été réalisées afin d'observer l'organisation de la couche d'oxyde, la possible formation de composés présents à l'interface métal/oxyde et la possible transformation de la phase bêta-métastable en phase alpha. La Figure 150 présente les images de la tranche des différents échantillons observées au MEB en mode BSE avec un faible et un fort grossissement.

La première observation notable réside dans la différence de structure entre les trois échantillons. Pour chaque échantillon, deux phases dont une claire et une plus sombre apparaissent dans le substrat de base : elles correspondent à la phase bêta de base (claire) et alpha (plus sombre car moins riche en éléments lourds). Le non traité présente des joints de grains bien visibles et des mouchetis sombres à l'intérieur même des grains. Le laser présente des joints de grains sombres mais moins bien visibles que le non traité, et surtout, il semble que cette phase plus sombre ne soit pas vraiment marquée à l'intérieur des grains. Enfin, pour le Gre30, les joints de grains sont assez peu visibles mais les mouchetis plus grossiers.

La couche d'oxyde est relativement fine sur le Gre30 et un peu plus épaisse sur le non traité et le laser. Les mesures d'épaisseur effectuées avec le MEB sont 1,7, 1,1 et 1,4 microns pour le non traité, le Gre30 et le laser respectivement.

A l'interface métal/oxyde, un mélange entre des précipités blanchâtres et plus sombres est observable pour le non traité et le Gre30, mais pas systématiquement pour le laser.

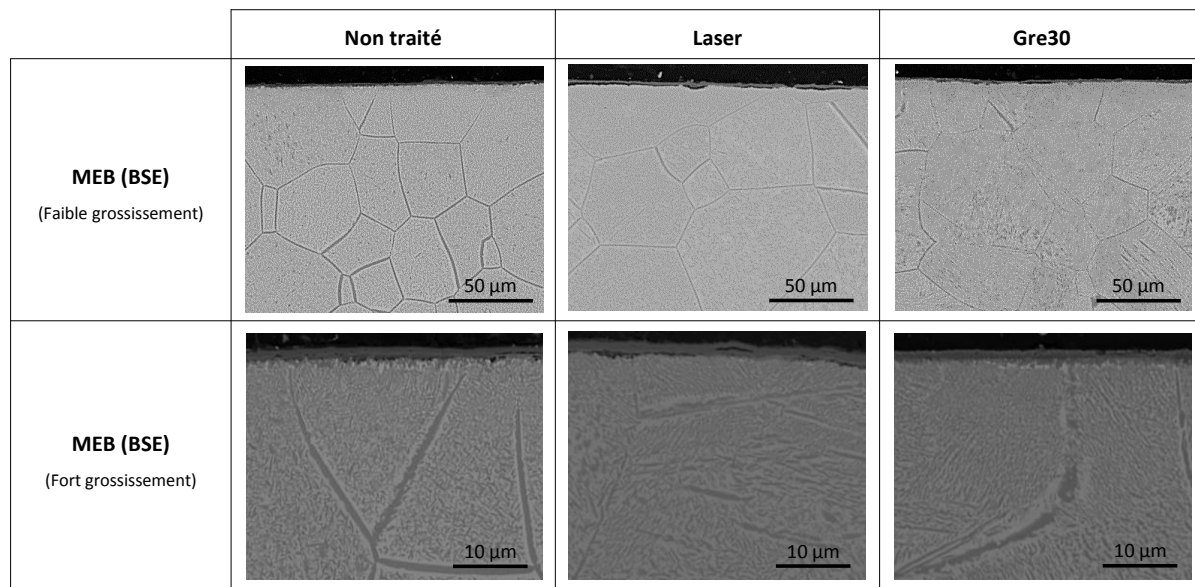


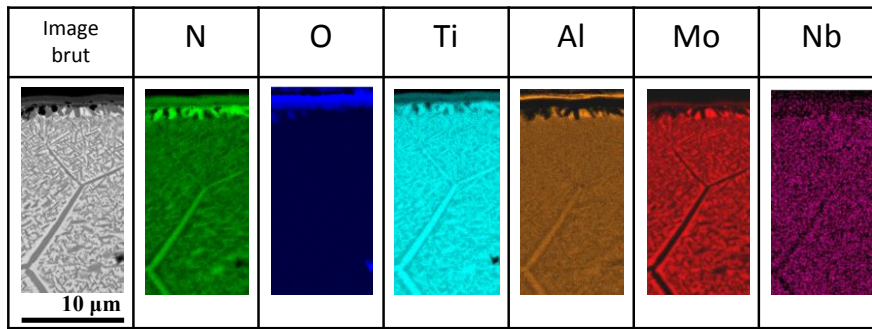
Figure 150 : Observations en mode BSE à petit (x1000) et plus gros grossissement (x5000) des tranches des différents échantillons.

Afin de compléter ces analyses, des cartographies EDS présentées sur la Figure 151 sont conduites sur la tranche des échantillons afin de localiser les différents éléments constitutifs de l'alliage. En raison de la proximité des éléments Mo et Nb, ce dernier est analysé par une sonde WDS.

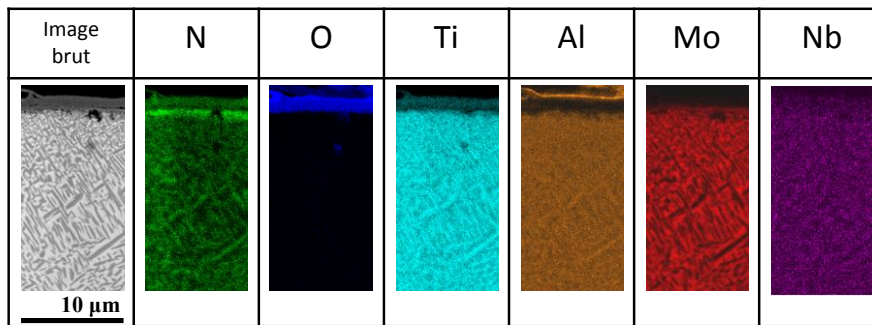
Plusieurs observations peuvent être extraites de ces cartographies :

- On observe une différence de contraste entre les éléments titane et azote. Même si l'analyse de ces deux éléments par EDS est peu précise, on constate tout de même que l'interface et les joints de grains présentent un contraste plus fort. La bande d'azote la plus continue à l'interface est observée sur le laser,
- La formation de l'oxyde d'aluminium semble clairement retrouvée en surface des échantillons. Les pointés EDS effectués montre un plus fort taux d'aluminium à l'extrême surface des échantillons. Le Gre30 semble présenter une épaisseur d'alumine plus importante,
- Des précipités contenant vraisemblablement de l'aluminium et du molybdène sont détectés à l'interface oxyde/métal. Ils sont présents en plus grande quantité dans le non traité. Pour le Gre30, les éléments Al et Mo semblent s'accumuler à l'interface,
- Une zone moins riche en molybdène semble aussi apparaître sous l'oxyde dans le cas du non traité et du Gre30 mais de façon moindre dans le cas du laser,
- La couche d'oxyde présente un dopage par l'élément niobium dans chaque cas,
- On visualise également des zones plus riches en éléments bêtagènes (Mo, Nb) dans les grains le long des joints de grains, qui se transforment en phase alpha. Dans les joints, on retrouve surtout des éléments alphagènes tels qu'Al ou Ti.

Non traité



Laser



Gre30

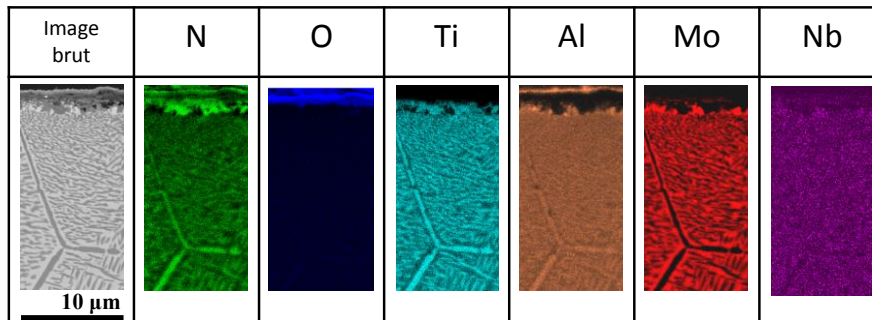


Figure 151 : Cartographies EDS pour différents éléments effectuées en tranche des différents échantillons oxydés 100 heures à 700°C sous air sec (le niobium est détecté par WDS).

Il est difficile de bien séparer le silicium (raie K_{α} du silicium à 1,740 keV) présent dans l'alliage et le tungstène (raie M_{α} du tungstène à 1,770 keV) apporté par les billes de traitement et pouvant s'oxyder par la suite. Le polissage de superfinition étant en sus effectué avec de la silice colloïdale, celle-ci pourra se beurrer dans les interstices générées par l'oxydation (strates, joints de grains) mais aussi en surface (interstice de retrait entre la résine et l'échantillon).

C) Temps longs (3000h/700°C/air sec)

Enfin les échantillons sont placés dans des conditions oxydantes durant des temps plus longs de façon à tester la fiabilité des traitements sur des temps plus proches des conditions classiques d'utilisation aéronautique. Il est choisi d'effectuer les essais sous air sec mais de façon non-isotherme, c'est-à-dire en pesant les échantillons de façon régulière (dans notre cas environ toutes les 160 heures). L'erreur de mesure liée à ces expérimentations est relativement difficile à évaluer et augmente au cours du temps d'exposition.

Les résultats obtenus par le report des prises de masse rapportées à la surface de l'échantillon en fonction du temps d'évolution des manipulations sont présentés sur la Figure 152.

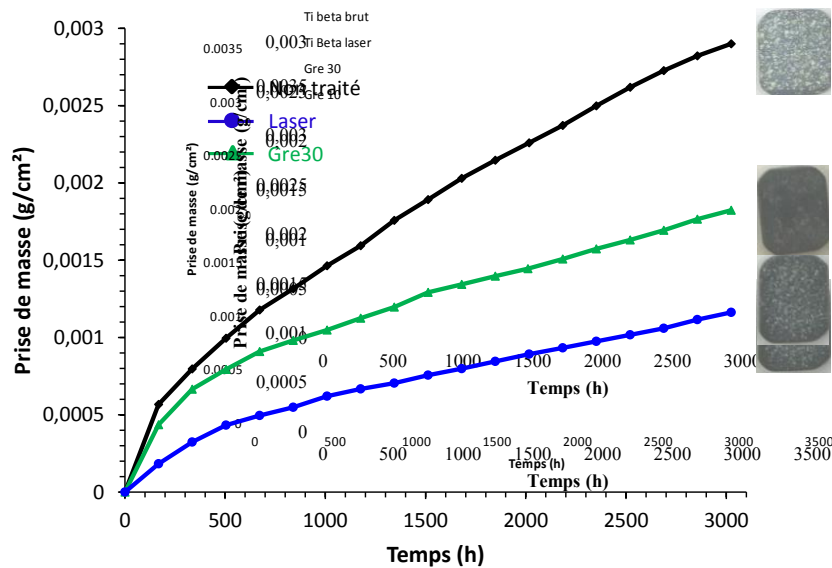


Figure 152 : Superposition des courbes de prise de masse obtenues après une oxydation longs temps sur les échantillons traités et non traités.

Les échantillons ne présentent à première vue aucun break-away et aucun écaillage, même pour le non traité. Par contre, les échantillons traités mécaniquement présentent tous deux une forte réduction de masse par rapport au non traité. L'aspect semble tout de même assez différent d'un échantillon à un autre : plutôt fortement moucheté et clair pour le non traité et le laser et plutôt terne pour le Gre30. Les analyses cinétiques effectuées à partir de ces points montrent que les courbes sont bien d'allure parabolique avec des k_p de $8,3 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, $1,3 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,9 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le non traité, le laser et le Gre30, respectivement.

Les diffractogrammes en incidence fixe (2°) obtenus à partir de la surface des différents échantillons oxydés sur de longues durées, montrent surtout que l'on détecte essentiellement la phase liée au dioxyde de titane rutile. L'alumine est fortement détectée sur l'échantillon non traité, moins sur le laser et pas du tout sur l'échantillon Gre30. La faible épaisseur d'oxyde liée à la faible prise de masse du laser permet la détection de la phase liée au titane alpha avec l'azote et/ou l'oxygène en solution.

Pour ces échantillons, aucune autre analyse de surface n'est conduite en raison des plus fortes épaisseurs d'oxyde formées pour ces temps longs. La Figure 153 présente une observation en tranche des échantillons en mode BSE pour de faibles et forts grossissements.

Cette figure confirme bien la très bonne tenue à l'oxydation haute température des échantillons traités de façon mécanique en surface. Le non traité présente une couche d'oxyde en deux parties : des zones assez régulières d'une épaisseur d'environ 8/10 μm et des zones plus épaisses (environ 35 μm) et stratifiées. Les échantillons laser et Gre30 présentent une couche d'oxyde régulière avec des épaisseurs de 4 μm et 6 μm respectivement. La transformation de la phase bêta métastable en phase alpha semble aussi, comme nous l'observons déjà sur la Figure 150, fortement modifiée. Pour le non traité, elle est plutôt conséquente et localisée au niveau des joints de grains. Pour le laser, elle est plutôt réduite sous la couche d'oxyde et devient plus importante dans la profondeur de l'échantillon. Et enfin pour le Gre30, elle semble plutôt s'effectuer dans les grains et moins dans les joints de grains.

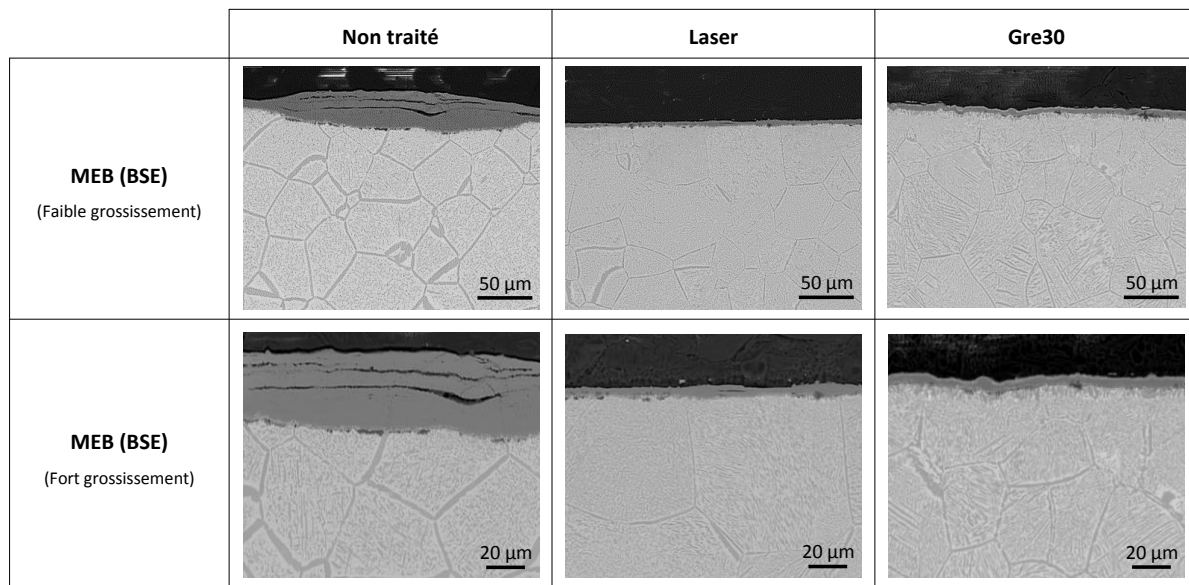


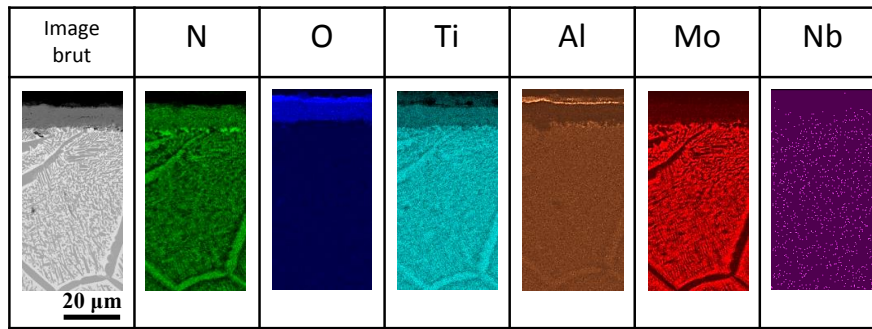
Figure 153 : Observations MEB en mode BSE (grossissements de x1000 et x3000) de la tranche des échantillons traités et non traités après une oxydation sur de longs temps.

La Figure 154 présente les cartographies EDS effectuées sur la tranche des différents échantillons. Comme précédemment, le niobium est détecté par WDS. La cartographie du silicium n'est pas présentée en raison du polissage de super finition effectué avec de la silice colloïdale. Il en est de même pour la cartographie du fer en raison de sa trop faible teneur dans l'alliage.

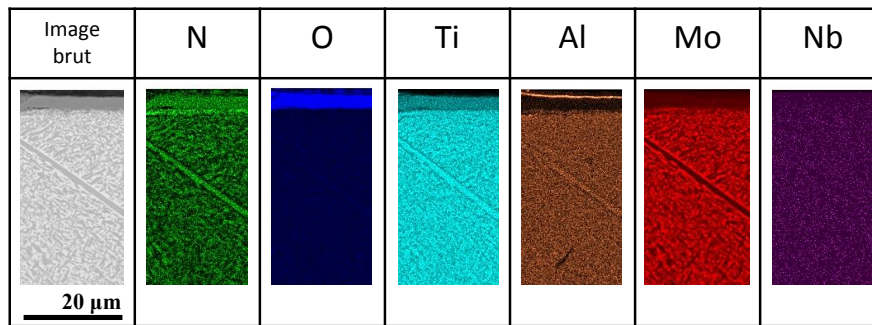
Comme précédemment (Figure 151), plusieurs observations peuvent être déduites à partir de ces cartographies :

- Tout d'abord, ces images confirment bien la répartition de la transformation de la phase bêta métastable en alpha au niveau des joints de grains pour le non traité, dans le grain pour le Gre30 et de façon très marginale pour le laser. Sur ce point, les ségrégations constatées pour 100h d'oxydation sont similaires à celles correspondant à 3000 heures d'oxydation,
- On distingue de l'alumine à la surface de tous les échantillons,

Non traité



Laser



Gre30

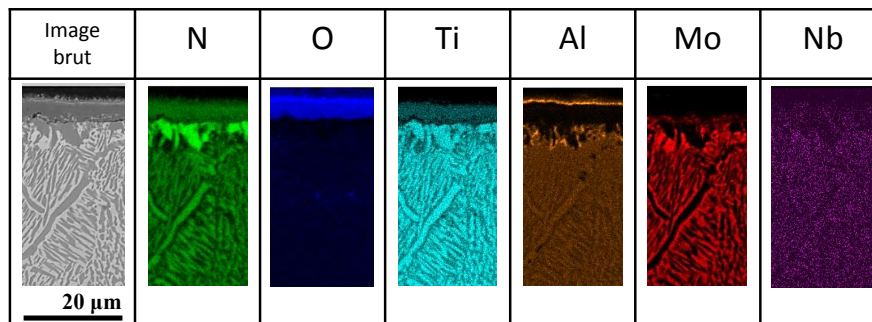


Figure 154 : Cartographies EDS pour différents éléments effectuées en tranche des différents échantillons oxydés 3000 heures à 700°C sous air sec (le niobium est détecté par WDS).

- Dans le cas du Gre30, et comme précédemment (Figure 151), la cartographie du tungstène n'est pas présentée. La proximité des raies L_{α} du silicium et M_{α} du tungstène mais aussi le polissage de super-finition au silicium nous donnerait une trop grande incertitude,
- De l'azote semble, comme dans le cas des échantillons oxydés 100 heures, se positionner sous la couche d'oxyde. Il forme une bande fine mais continue pour le laser. Par contre, il se répartit plutôt en une succession de plots épais pour le Gre30. Dans le cas du non traité, les taux à l'interface sont plus faibles. De l'azote semble aussi être présent dans les joints de grains, ceci sera vérifié par la suite par microsonde nucléaire,
- Seul le Gre30 semble conserver une accumulation des éléments aluminium et molybdène à l'interface, celle-ci pouvant être décrite comme une alternance de nitrure de titane et d'éléments ségrégués,

- A nouveau, le niobium semble présent en solution dans la couche d'oxyde.

La Figure 155 présente les différentes analyses conduites par faisceau d'ions (deutérons) avec la microsonde nucléaire sur la tranche des différents échantillons de l'alliage oxydés sur des longues durées pour les éléments légers. Il a été effectué des analyses NRA (pour le carbone et l'azote) et DIGE (pour l'oxygène). La détection de la position du carbone et de l'azote (hétérocycles aromatiques) permet dans notre cas de repérer la position de la résine. Les cartographies font toutes ici $200 \times 200 \mu\text{m}^2$.

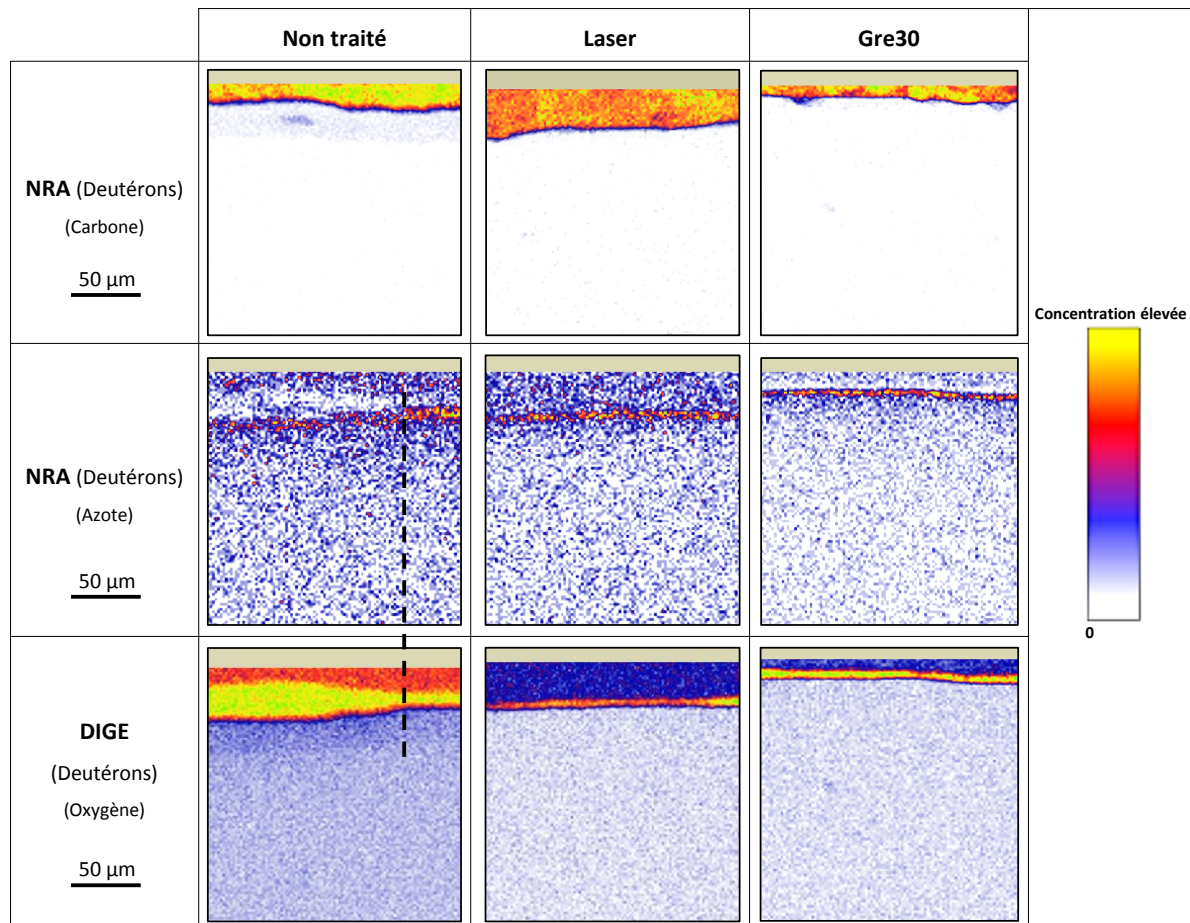


Figure 155 : Cartographies obtenues pour les éléments dits "légers" après analyse par microsonde nucléaire sur la tranche de ceux-ci (particules incidentes : deutérons).

Ces cartographies montrent clairement une insertion d'azote sous la couche d'oxyde et cela pour les trois échantillons. L'azote observé sur les cartographies EDS après 100 heures d'oxydation est conservé après 3000 heures d'oxydation contrairement à ce qui avait été observé pour le titane pur. Une zone de dissolution d'oxygène apparaît sur l'échantillon non traité mais pas sur les deux échantillons traités mécaniquement. La ligne en pointillés représentée sur la Figure 155 met en évidence, sur le non traité, l'insertion d'azote et par la même occasion la quantité d'oxygène dissous. On remarque que l'oxygène s'insère moins dans la zone où l'azote est plus concentré sous la couche d'oxyde.

Enfin, comme nous l'avons observé sur la Figure 154, il ne semble pas que de l'azote soit détecté au niveau des joints de grains avec cette technique. Les différences de contrastes constatés à l'intérieur

des joints de grains sont donc bien caractéristiques d'une difficulté de différenciation entre l'azote et le titane par la sonde EDS.

La Figure 156 présente l'analyse (protons) des éléments plus lourds tels que le titane, les éléments Mo/Nb (ces deux éléments étant difficiles à séparer) et Fe par PIXE, et la répartition de l'aluminium par PIGE. Dans ce cas, la résine est située sur le haut des images dans les parties très blanches. Les cartographies ont toutes une dimension de 300 x 300 μm^2 .

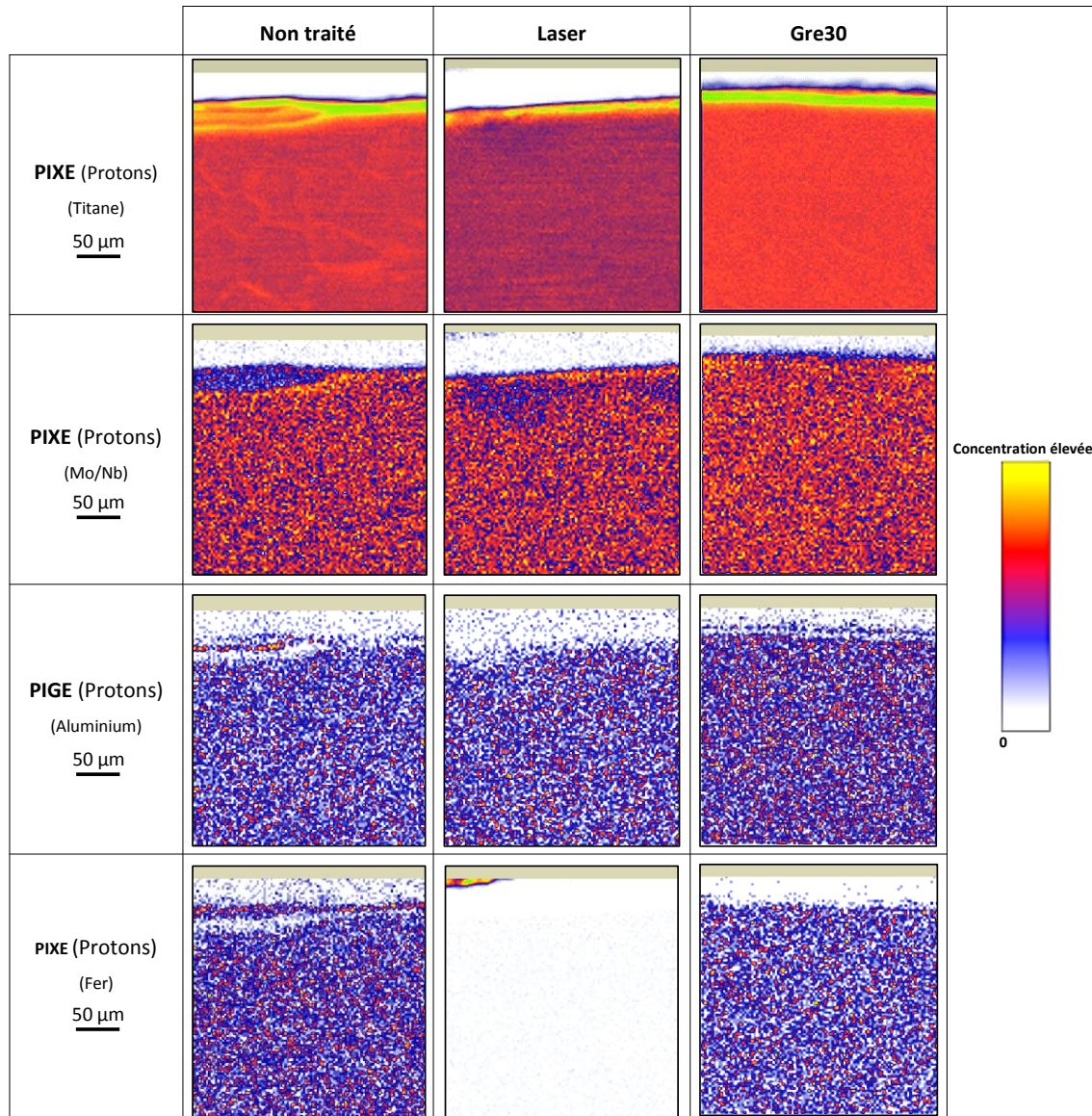


Figure 156 : Cartographies obtenues pour les éléments dits "lourds" après analyse par microsonde nucléaire sur la tranche de ceux-ci (particules incidentes : protons).

Le titane présente, à partir de ces cartographies, une concentration plus importante dans l'oxyde. Ceci est normal compte tenu de la forte pénétration des protons par rapport aux deutérons. Les protons pénétreront plus facilement dans une espèce poreuse comme l'oxyde donnant alors l'impression d'une très forte concentration en titane dans cette zone par rapport au substrat. Il semble également que le taux de titane soit plus important dans les joints de grains. Dans le non traité, il semble que des traces des éléments Mo/Nb soient aussi retrouvées dans l'oxyde (ceci étant

surtout visible pour le non traité en raison de la plus forte épaisseur d'oxyde). Il est aussi probable qu'un enrichissement de ces éléments soit détecté sous l'oxyde. L'aluminium est aussi détecté dans le cas du Gre30 et du non traité en surface des échantillons. Dans ce dernier cas, il semble en sus que celui-ci soit détecté en plus forte quantité dans les différentes strates générées au cours de l'oxydation. Enfin, il semblerait que du fer soit aussi détecté dans l'oxyde pour le non traité.

Les dernières caractérisations menées sur cette alliage après des oxydations longs temps ont consisté à effectuer une analyse EBSD sur la tranche de chaque échantillon. Comme pour les analyses EBSD précédentes, l'échantillon est réorienté afin de présenter les grains par rapport à la surface de traitement et non par rapport à la surface d'analyse. La Figure 157 présente les différentes cartographies (orientation et phase).

Ces analyses montrent qu'il semble y avoir une différence d'orientation entre les trois échantillons. Les grains sont plus gros pour les échantillons traités mécaniquement. Néanmoins il est difficile dans ce cas d'extraire des textures du fait de la présence simultanée des deux phases alpha et bêta du titane.

Le taux de phase alpha est déterminé comme étant le plus fort dans le cas du Gre30 (environ 57% du taux de phase total sur la figure précédente). Les joints de grains sont assez peu marqués mais, par contre, il semble que la phase alpha soit surtout présente sous la couche d'oxyde.

Dans le cas du non traité, la phase alpha, qui se localise surtout dans les joints de grains, occupe 40% du volume de matière sur l'image de la Figure 157. La zone de phase alpha sous l'oxyde est moins importante que dans le Gre30.

Enfin, pour le laser, le taux de phase alpha de la cartographie analysée est aux alentours de 30%. Dans ce cas, peu de phase alpha est détectée sous l'oxyde et dans les joints de grains mais plutôt dans les grains directement.

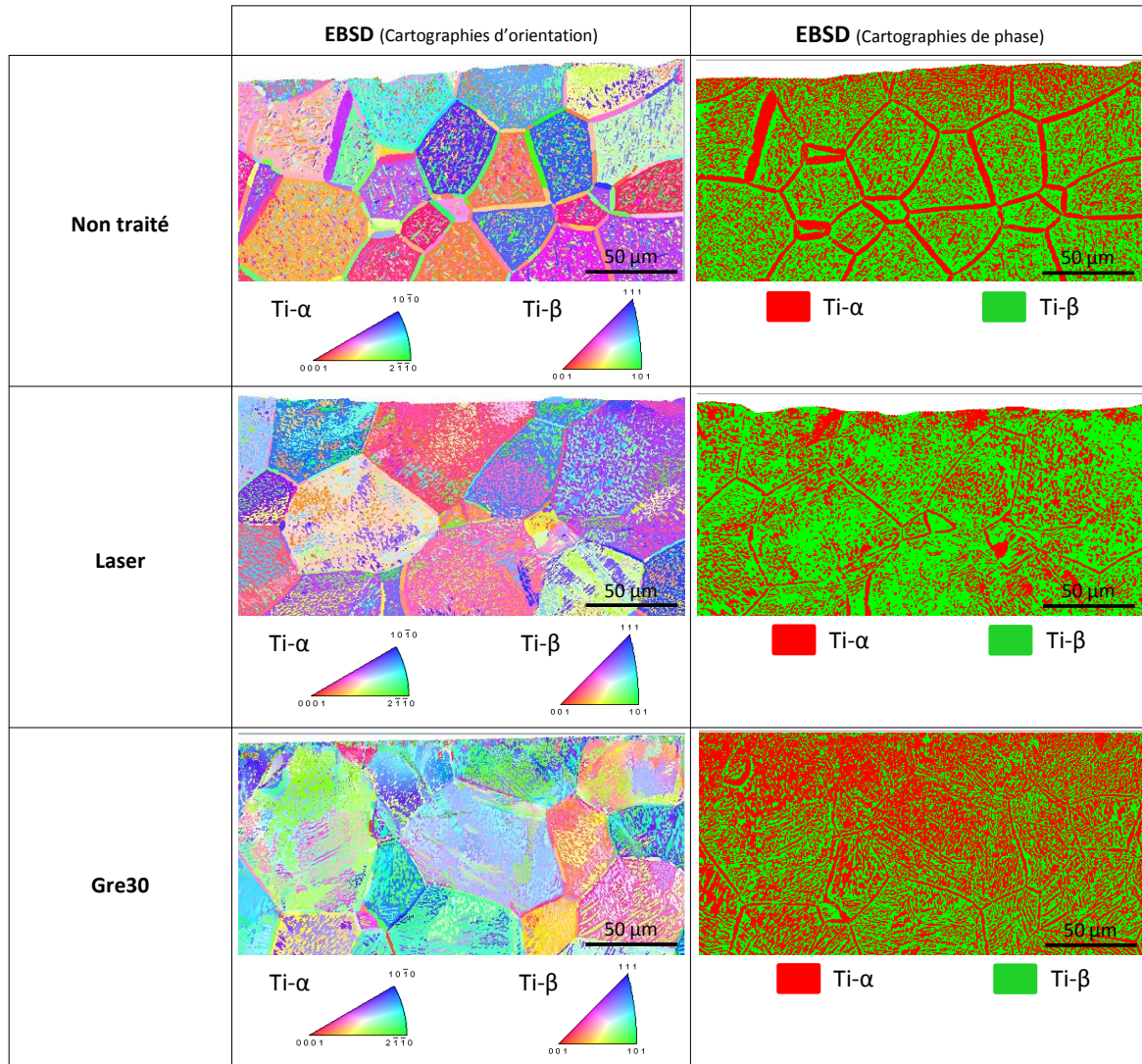


Figure 157 : Cartographies d'orientation et de phase pour les trois types d'échantillons après oxydation durant 3000 heures à 700°C sous air sec.

D) Discussions

Dans ce deuxième chapitre de la 4^{ème} partie de ce mémoire, nous avons étudié la mise en température des différents échantillons préalablement traités, soit par grenailage, soit par choc laser. Les oxydations ont été menées sous air sec à 700°C durant plusieurs durées : courtes (5h), médianes (100h) et plus longues (3000h). Pour une meilleure compréhension, des schémas représentant des coupes en tranche de nos échantillons et récapitulant les différentes observations réalisées pour les différents temps d'oxydation, seront présentés.

1) Généralités

De manière générale, et comme pour l'alliage alphasène étudié dans la troisième partie de ce manuscrit, un bon comportement en termes d'oxydation haute température est observé à la suite des deux traitements mécaniques imposés à l'alliage (Figure 147). Néanmoins, l'étude cinétique effectuée aux temps médians est plus incertaine en raison des faibles prises de masse observées.

Après 100 heures d'oxydation isotherme, le laser et le Gre30 présentent une réduction de masse d'environ 15% par rapport au non traité. Il semble en sus que le laser se comporte déjà mieux que le Gre30. La littérature met en évidence pour l'alliage TIMETAL-21S, une cinétique qui semble suivre une loi parabolique entre 600 et 850°C [89-90]. Dans notre cas, à 700°C, il semblerait que les cinétiques présentent un caractère parabolo-cubique (n compris entre 2 et 3). Ces observations pourraient peut-être traduire une compétition entre l'oxydation et/ou la nitruration durant les expositions à l'air à haute température.

Les échantillons oxydés sur de longs temps montrent de très bons comportements et confirment les observations précédentes. Les échantillons traités mécaniquement montrent également une très forte réduction de masse mais ici aucun écaillage n'est observé par rapport à l'alliage alphas et ceci même sur le non traité.

Le nombre conséquent d'éléments présents dans l'alliage va permettre la génération d'une multitude d'oxydes et de phases. La Figure 158 schématise les sections droites de nos différents échantillons et restitue la répartition des différentes phases observées après 100 heures et 3000 heures d'oxydation sous air sec à 700°C.

Tout d'abord, l'alumine est retrouvée sur tous les échantillons (Figure 151). Il semble que celle-ci ne se mélange pas au rutile comme le retrouvait *Wallace et al.* [90-91] mais coexiste en extrême surface. Elle apparaît dès 5 heures d'oxydation (Figure 146) en raison de sa plus grande stabilité thermodynamique comparativement aux oxydes de titane ou de molybdène. Même après 3000 heures, cette phase est conservée sur tous les échantillons, mais l'analyse en microsonde nucléaire (Figure 156) aboutit à une proportion relativement faible. Cette méthode montre aussi la présence d'une quantité de fer dans l'oxyde pour le non traité, ceci n'est par contre retrouvé par aucune autre technique et on ne peut conclure ici quant à la détection du fer sous sa forme métallique ou sous sa forme oxydée.

L'oxyde rutile est aussi, comme dans la littérature [89-91], retrouvé sur tous les échantillons traités et non traités (Figure 149). Il semble en sus que cet oxyde soit, comme le prévoyait la littérature, dopé au niobium pour tous les échantillons et toutes les durées.

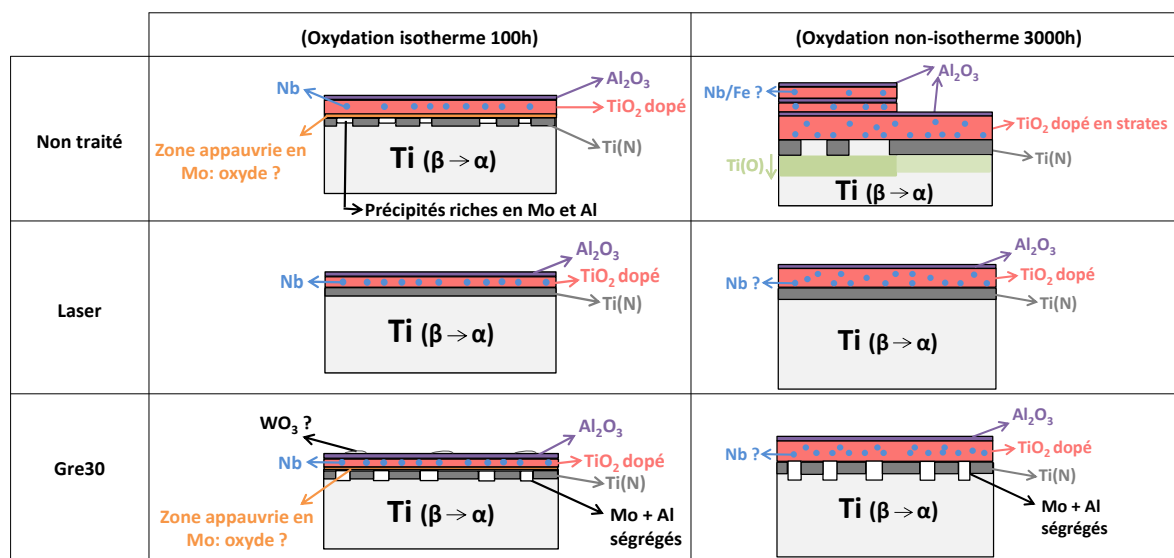


Figure 158 : Représentations schématiques des tranches obtenues après 100 heures et 3000 heures d'oxydation sous air sec à 700°C.

2) Oxydation des pièces prétraitées par choc laser

En plus de l'alumine et du rutile dopé décrits plus haut, l'échantillon traité laser ne contient pas d'autres phases, si ce n'est un enrichissement en azote sous la couche d'oxyde. Sur une zone relativement continue (Figure 151) après 100 heures d'oxydation. Celle-ci est encore présente après 3000 heures (détectée à la fois par EDS (Figure 154) et par microsonde nucléaire (Figure 155)).

Par rapport au non traité, aucune dissolution d'oxygène dans la matrice métallique ne semble clairement être mise en évidence, même par microsonde nucléaire. Il faut toutefois préciser que, compte tenu de la faible épaisseur des couches d'oxydes formées lors des essais de 100 heures (environ 1 à 2 microns) et sur de longues périodes (4 microns), la détection par microsonde nucléaire (grossissement maximum de x400) reste limitée. De plus, une analyse de dureté est difficile à mettre en œuvre ici en raison des faibles taux d'oxydation observés, d'une part, et en raison de la multitude de phases formées à l'interface, d'autre part.

La transformation de la phase bêta en phase alpha, et donc la ségrégation des éléments bêtagène tels que le molybdène, est très fortement réduite aussi bien après 100 heures qu'après 3000 heures d'oxydation. Il semble que cette transformation s'effectue principalement dans les grains et non dans les joints de grains, contrairement au non traité. Ces observations ont déjà été constatées par *Behera et al.* [242]. Ceci est mis en évidence par les cartographies EDS et les analyses EBSD. Par contre, la formation de précipités ou d'une zone enrichie contenant du molybdène n'est pas observée, comme pour le non traité. Un oxyde de molybdène de type MoO_x (le x pourrait être égal à 3 selon les analyses XPS de la Figure 146) est détecté avec certitude après 5 heures d'oxydation et de façon moins certaine après 100 heures. Cette phase monoclinique est volatile [243] et pourrait disparaître au cours du temps.

Une représentation schématique des différentes observations obtenues sur l'alliage d'étude après choc laser puis oxydation à 700°C sous air sec avec différents temps est présentée sur la Figure 159.

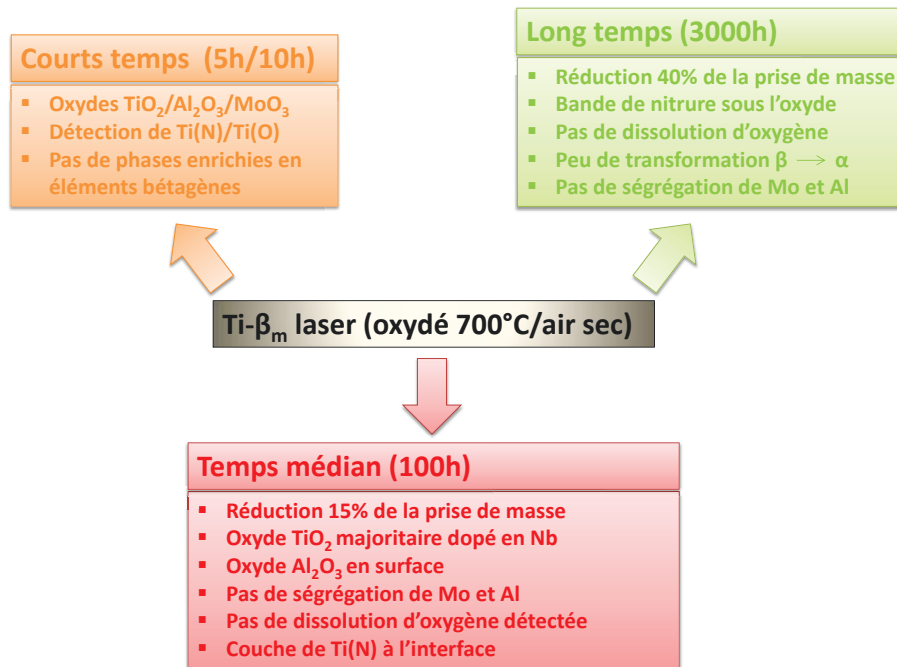


Figure 159 : Représentation schématique des observations obtenues après oxydation de l'alliage d'étude ayant subi le traitement de choc laser.

3) Oxydation des pièces prétraitées par grenailage

Comme précédemment sur le titane alpha, l'oxyde de titane sous forme d'anatase est retrouvé sur tous les échantillons sauf sur le laser. Sur le Gre30 et comme dans le cas de $Ti-\alpha$ [227], le raffinement de la taille des cristallites en surface pourrait peut-être expliquer sa présence après 100 heures d'oxydation.

Après 5 heures d'oxydation, l'anatase n'est retrouvé que sur l'échantillon non traité (Figure 145) mais il disparaît après 100 heures d'oxydation. Il est certainement transformé en rutile au cours du maintien en oxydation sur des temps plus longs. Sa présence sur cette courte durée n'est pas encore clairement expliquée.

Une zone moins riche en molybdène est retrouvée sous l'oxyde comme dans le non traité :

- Soit il s'agit de l'oxyde de molybdène du type MoO_x . Les analyses XPS montrent qu'il pourrait s'agir de MoO_3 qui se formerait dès 5 heures d'oxydation (Figure 146). Cette phase monoclinique est volatile [243], mais sa volatilisation pourrait être rendue difficile en raison de sa position dans la couche d'oxyde,
- Soit il s'agit d'une déplétion en molybdène due à la formation de cet oxyde qui se serait par la suite volatilisé.

Enfin et comme dans la partie III, l'oxyde WO_3 est détecté en surface de l'échantillon (Figure 144). Comme pour l'oxyde de molybdène, il est monoclinique et volatil. Il se volatilise au-dessus de $600^\circ C$ [228], ce qui est vérifié par DRX ou XPS entre 5 heures et 100 heures d'oxydation.

Les zones situées sous la couche d'oxydes sont aussi fortement impactées d'un échantillon à un autre.

Dans un premier temps, et comme nous l'avons constaté pour les échantillons alphas, il semble qu'une accumulation d'azote intervienne à ce niveau. Déjà après 5 heures d'oxydation, pour le Gre30, les pics liés à la phase Ti_2N sont clairement visibles sur le diffractogramme de la Figure 144. La phase liée à l'insertion d'éléments légers dans la maille hexagonale du titane alpha, tels que l'azote et/ou l'oxygène, semble présente dans une proportion plus importante par rapport au non traité.

La présence d'azote après 100 et 3000 heures d'oxydation est aussi confirmée par les cartographies EDS (Figure 151 et Figure 154) et par microsonde nucléaire (Figure 155). L'analyse des phases par EBSD (Figure 157), révèle aussi une forte présence de la phase alpha dans les échantillons Gre30.

On retrouve à nouveau, comme le prévoyait *Chaze et al.* [70], une nitruration « suractivée » par la déformation surfacique (augmentation de l'entropie et des défauts telles que les macles ou les bandes de glissement), qui pourrait agir de façon bénéfique sur l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température.

La mise en œuvre d'essais d'oxydation sous oxygène pur à 700°C durant 100 heures (Figure 160) permet d'étayer cette conclusion. En effet, et dans ces conditions, les courbes cinétiques d'oxydation présentées révèlent un comportement assez similaire pour le non traité et le laser, signe que pour ce dernier la nitruration n'est pas le seul aspect limitant la croissance d'oxyde sous air. Par contre le Gre30 est très largement oxydé (break-away à partir de 20h). Plus globalement, on constate également que, sans azote, les cinétiques sont largement plus rapides en comparaison avec les échantillons oxydés sous air.

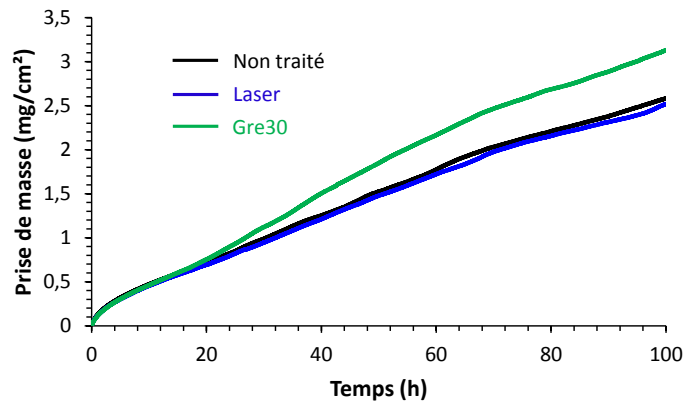


Figure 160 : Courbes thermogravimétriques obtenues à partir des différents échantillons oxydés sous oxygène pur à 700°C durant 100h.

Pour le non traité, des composés contenant un mélange d'aluminium et de molybdène sont observés sous la couche d'oxyde.

Pour le Gre30, une augmentation des taux d'aluminium et de molybdène surfacique apparaît après 100 heures (Figure 151) et encore plus après 3000 heures d'oxydation (Figure 154).

Dans le substrat, les éléments alphas tels que l'aluminium et le titane stabilisent la phase alpha. La ségrégation des éléments bêtagènes tels que le molybdène ou le niobium stabilise la phase bêta [242]. Il semble toutefois que cette transformation (beta->alpha) soit modifiée d'un traitement à un autre. Le non traité présente surtout une transformation aux joints de grains et le Gre30 plutôt une transformation dans les grains (sous forme de plaquettes) et fortement localisée sous l'oxyde.

Une représentation schématique des différentes observations obtenues sur l'alliage d'étude après grenailage puis oxydation à 700°C sous air sec avec différents temps est présentée sur la Figure 161.

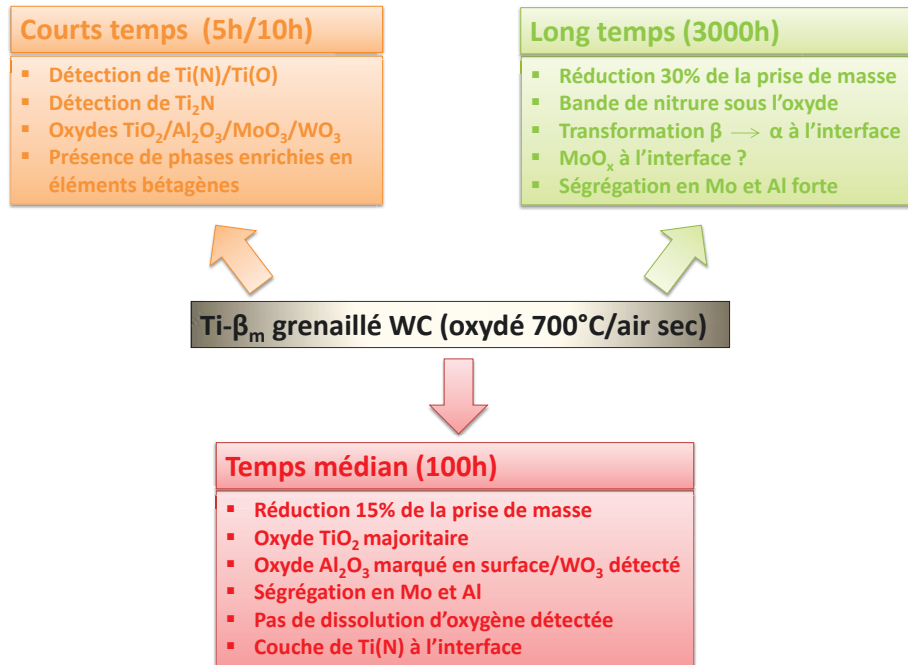


Figure 161 : Représentation schématisée des observations obtenues après oxydation de l'alliage d'étude ayant subi le traitement de grenailage.

4) Hypothèses sur les mécanismes mis en jeu

Les pistes d'interprétation du comportement des échantillons traités mécaniquement sont multiples :

- *Hua et al.* [124], [244], ont montré que dans le cas d'un traitement laser sur divers matériaux (alliage de titane TC-11 et un superalliage SH586), la diffusion de l'aluminium et/ou du chrome peut être accélérée. Cette hypothèse pourrait être vérifiée ici compte tenu du fait qu'une plus forte teneur en aluminium liée à une première transformation de la phase bêta en α' est déjà observée avant l'oxydation (principalement aux joints de grains (Figure 133)). Néanmoins, le faible taux d'aluminium présent dans notre matériau d'étude, ne permet pas de conclure à une protection de la pièce sur des durées aussi longues uniquement grâce à cet élément. Mais cette hypothèse n'est pas à exclure dans le cas du Gre30 compte tenu du taux de ségrégation en aluminium et molybdène observé à l'interface (Figure 154),
- La deuxième hypothèse repose sur l'impact bref mais violent généré par le choc laser. Il est possible que ceci entraîne une contraction des mailles, ce qui freinerait la diffusion de gros atomes comme le molybdène. En effet, aucun composé à base de molybdène n'est clairement observé pour le laser aussi bien aux temps d'oxydation longs qu'aux médians. Néanmoins un dopage de l'oxyde rutile de surface par le niobium est constaté, ce qui rend cette hypothèse encore incertaine, compte tenu de nos résultats,
- La troisième hypothèse se base sur une possible texturation, comme dans le cas du titane alphas. Une croissance épitaxiée, conduisant à des oxydes plus compacts et donc plus

stables, pourrait se produire. La plus forte intensité des pics DRX observée après 5 et 100 heures (Figure 144) d'oxydation pour le laser, mais surtout les différences d'orientation observées pour les échantillons traités mécaniquement sur les cartographies EBSD après 3000 heures d'oxydation, argumentent cette hypothèse (Figure 157),

- La quatrième hypothèse repose sur la sélection des variants liées à la transformation de la phase bêta métastable en phase alpha. Selon *Settefrati et al.* [245] ou *Gey et al.* [246], il existe 12 variants (orientations) possibles de transformation en phase alpha à partir d'une orientation donnée de la phase bêta métastable, lors de l'exposition de celle-ci en température. Les différentes orientations des lamelles des phases β et α observées sur les images MEB pour les échantillons traités pourraient justifier cette hypothèse. Il serait possible, mais cela reste une supposition, que les différents traitements activent préférentiellement certains de ces variants influençant ainsi la transformation $\beta \rightarrow \alpha$,
- La cinquième hypothèse repose sur la pollution générée au cours du traitement. Même si, à première vue, le trioxyde de tungstène se volatilise au cours du temps, il se pourrait qu'il puisse, dans les premiers instants se lier avec l'alumine pour former un composé du type $Al_2(WO_4)_3$ freinant alors la volatilisation de ce dernier et formant une première barrière à l'oxydation. Néanmoins, aucune trace de ce type de composé étudié par *Chan et al.* [247] ou *Waring* [248] n'est clairement retrouvée ici,
- La dernière hypothèse, repose sur la forte nitruration qui semble se maintenir après 3000 heures d'oxydation, à l'inverse de ce qui était observé pour l'alliage alphasène. Pour le non traité, une différence d'oxydation est constatée, qui dépend du taux de nitruration du matériau. Avec un fort taux d'azote sous l'oxyde, la zone de dissolution d'oxygène et la couche d'oxyde sont réduites. Avec un faible taux d'azote sous l'oxyde : la zone de dissolution et la couche d'oxyde sont plus épaisses et l'oxyde stratifié. Pour le Gre30, les défauts sous forme de dislocations ou de macles sont des sites de germinations privilégiés de la phase alpha, qui se formera donc préférentiellement dans la zone affectée par le traitement (c'est ce que l'on voit Figure 157). L'activation de la surface favorise donc la nitruration, comme nous l'avons observé pour le titane alpha. Pour le laser, la sous-couche fine et continue de nitruration à l'interface oxyde/substrat pourrait résulter d'une croissance d'oxyde de meilleure qualité (densité, adhérence et stœchiométrie). L'oxydation conduite sous oxygène pur se traduit, dans le cas du laser, par une stratification de l'oxyde de façon plus fine que ce qui a été constaté sur le non traité et le Gre30 (strates grossières à proximité du substrat).

III. Conclusions de la partie

Dans cette dernière partie, il a été clairement mis en évidence que les traitements mécaniques perturbent l'alliage d'étude d'un point de vue surfacique, structural, mécanique et chimique. Il semble néanmoins que ces perturbations interviennent plutôt en extrême surface :

- de façon très marquée dans le cas du grenaillage,
- plutôt de façon répartie pour le laser.

Pour chaque traitement et oxydation, l'alliage présente une réduction de masse liée à la diminution des vitesses d'oxydation et cela encore sur des temps longs. Aucun break-away ainsi qu'aucun écaillage ne sont observés et ce sur l'ensemble des échantillons, qu'ils aient été traités ou non.

Les principaux facteurs impactant l'oxydation sont récapitulés ici :

- Les analyses montrent que l'alumine est l'oxyde qui, avec le rutile, est retrouvé systématiquement après oxydation sur tous les échantillons,
- A nouveau la nitruration sous l'oxyde semble accentuée par les traitements mécaniques et surtout être conservée en partie après les oxydations longues durées. Les oxydations sous oxygène montrent que le Gre30 est fortement influencé par ce phénomène,
- La nombre de chemin de diffusion des espèces augmente dans le cas du grenaillé. En effet, de fortes concentrations en aluminium et en molybdène sont retrouvées sous l'oxyde après oxydation,
- La transformation de la phase alpha résultant de la phase bêta métastable est impactée par les traitements. La transformation se produit :
 - Pour le non traité : surtout aux joints de grains,
 - Pour le grenaillé : sous l'oxyde et dans les grains,
 - Pour le laser : en faible quantité et dans les grains également.
- Les éléments bêtagènes tels que le molybdène sont comme « figés » dans le cas du laser pouvant ainsi diminuer ainsi la vitesse d'oxydation,
- La pollution détectée en surface n'a pas un rôle clairement établi. Même si le trioxyde de tungstène se volatilise au-dessus de 600°C, la présence d'alumine pourrait favoriser la stabilisation de cet oxyde et donc la génération d'une barrière dans les premiers instants de l'oxydation,
- A nouveau, le rôle de la contrainte apportée par les traitements n'est pas vraiment mis en évidence dans cette partie. Les bonnes tenues à l'oxydation des échantillons traités

mécaniquement résultent donc d'une contribution à la fois mécanique, chimique et structurale engendrée par les traitements eux-mêmes.

Les résultats devront aussi faire l'objet de confirmations, surtout sur les temps médians ou les différences de prise de masse sont relativement faibles et sur les longs temps afin de vérifier les différentes observations.

Des techniques d'analyses telles que la microsonde nucléaire et la sonde de Castaing permettront également de vérifier la localisation précise des éléments surtout entre le niobium et le fer qui semblent détectés dans l'oxyde. L'étude plus fine de l'interface serait aussi à entreprendre afin de déterminer les phases qui coexistent au niveau de celle-ci.

Des analyses EBSD seront aussi à compléter pour déterminer comment la texture imposée par les traitements mécanique évolue lors de la mise en température.

Conclusions et perspectives

I. Conclusions

Cette étude s'inscrit dans la continuité de ce qui avait été entrepris au laboratoire sur l'étude du couplage mécano-diffusif de l'oxygène dans le zirconium. Les résultats observés sur le zirconium ont permis la mise en place de ce travail visant à étudier l'impact d'un prétraitement mécanique de surface (grenaillage ultrasonique et choc laser) sur deux matériaux à base de titane en termes de résistance à l'oxydation haute température.

Les alliages de titane sont des matériaux intéressants en termes de propriétés mécaniques et d'allègement dans les structures aéronautiques. L'oxydation marquée de ceux-ci pour des températures supérieures à 500°C conduit dans un premier temps à la formation d'une couche d'oxyde surfacique qui se stratifie progressivement et donc à une perte progressive de matière. Dans un second temps elle conduit à un enrichissement local en oxygène dommageable pour l'intégrité du matériau en service. L'azote contenu dans l'air diffuse facilement dans l'oxyde rutile et se concentre à l'interface métal/oxyde et permet la réduction de l'oxydation.

Il a été choisi de traiter un alliage de titane commercialement pur alpha afin de s'affranchir des éléments d'alliage et un alliage aéronautique bêta afin d'appliquer les traitements à un matériau industriel. Une étude des modifications structurales des pièces résultant des prétraitements a été entreprise. Elle a été ensuite complétée par le suivi cinétique de l'oxydation à haute température de ces mêmes pièces.

Les analyses menées sur les échantillons prétraités nous amènent à proposer les conclusions suivantes:

- Le grenaillage augmente de façon notable et aléatoire la rugosité de la surface traitée. Pour le choc laser, la rugosité est moins prononcée et les motifs créés sont répartis de façon régulière : on pourrait ici parler de texturation de surface,
- La microstructure est fortement impactée par les traitements : maclages, nano-structuration, bandes de glissement, et même transformation de phase dans le cas de l'alliage bêta métastable,
- Le grenaillage écrouit de façon surfacique les pièces après traitement, de plus un gradient de contraintes de compression est retrouvé de la surface vers le cœur de la pièce. Pour le laser, l'écrouissage est limité et semble réparti dans toute l'épaisseur de la pièce,
- La pollution apportée par le grenaillage est conséquente au point d'être déterminante aux courts temps d'exposition à haute température. Ce traitement dépose en grande quantité des résidus issus de l'interaction bille/substrat (alumine, carbure de tungstène par exemple). Du fait de l'échauffement engendré par les multiples impacts des billes, une augmentation de la quantité d'éléments légers tels que l'azote, l'oxygène et le carbone est détectée en extrême surface. En ce qui concerne le choc laser, seul l'alliage bêta subit une légère oxydation de sa surface au cours du traitement. La présence de certains éléments d'addition

tels que l'aluminium est donc susceptible de provoquer une légère surchauffe de la surface à la suite de son oxydation.

Les pièces sont ensuite oxydées sous air sec à 700°C de sorte à situer l'étude bien au-dessus du seuil de 500/550°C marquant la limite d'utilisation courante des alliages de titane en milieu industriel (au-delà, les pièces s'oxydent de façon trop importante et les propriétés mécaniques en sont fortement impactées). Différents temps d'exposition ont été explorés : 5h (temps courts), 100h (temps moyens) et 3000h (temps longs). Les temps longs ont été retenus afin de se placer dans des conditions proches de ce qui se rencontre dans le domaine aéronautique. Ces oxydations permettent d'extraire plusieurs conclusions :

- De façon générale, les traitements réduisent la prise de masse liée à l'oxydation haute température du titane pur mais aussi de l'alliage aéronautique. Par contre c'est le laser qui présente les meilleurs résultats pour des temps d'exposition plus longs,
- La diffusion d'espèces comme l'aluminium, le molybdène est accélérée pour les échantillons de l'alliage bétagène traités par grenailage. Le choc laser ralentit de façon conséquente leur diffusion,
- Les traitements activent à leur manière la nitruration des pièces. Une bande d'azote est retrouvée sous la couche d'oxyde et cela encore après 100 heures d'oxydation. L'échantillon grenailé semble se nitrurer dès le début de l'oxydation en raison du raffinement des grains en surface et de l'énergie apportée par le prétraitement. L'échantillon traité laser se nitre au cours du temps par diffusion de l'azote dans l'oxyde rutile. Cette nitruration est aussi retrouvée dans le cas de l'alliage aéronautique, de façon marquée pour le grenailé mais moindre pour le traité laser. Après 3000 heures, cette bande d'azote est conservée pour l'alliage aéronautique, mais elle disparaît dans les échantillons traités et non-traités de Ti- α ,
- Selon la durée du grenailage, l'échantillon est plus ou moins nitruré au cours de l'oxydation qui suivra : plus l'énergie déposée est importante, plus la nitruration est rapide et conséquente,
- Après grenailage, l'oxygène a tendance à se diluer vers le cœur de l'échantillon plutôt que de s'accumuler derrière l'interface oxyde/couche de diffusion. Néanmoins cette dilution semble moins marquée pour les échantillons traités laser, aussi bien aux temps courts qu'après 3000 heures d'oxydation. Par contre, pour l'alliage TIMET-21S, aucune dissolution d'oxygène n'est détectée sous la couche d'oxyde après les différentes oxydations, contrairement à ce qui a été observé sur l'échantillon non traité,
- Les différentes pollutions apportées par les billes ne semblent pas amener une protection viable contre l'oxydation pour de longues durées d'exposition. Si la couche d'alumine déposée en surface réduit bien la prise de masse aux temps courts, elle s'écaille ensuite après 3000 heures. Ce phénomène est probablement lié à la génération d'une couche d'alumine inhomogène et à l'absence d'un réservoir d'aluminium sous l'oxyde,

- La microstructure en cours d'oxydation évolue de façon différente selon le type de prétraitement. En effet, si le non traité recristallise de façon statique, le traité laser pourrait recristalliser de façon méta-dynamique avec un léger raffinement de grain. Au cours de l'oxydation et du fait de la forte densité d'énergie déposée en surface par le grenailage, ce prétraitement induit une recristallisation du matériau, soit secondaire, soit méta-dynamique en surface, qui n'affecte pas le cœur où se produit une recristallisation statique,
- La transformation de la phase bêta en phase alpha est aussi modifiée par les prétraitements dans le cas de l'alliage aéronautique. Il semble qu'elle s'effectue sous l'oxyde et dans les grains pour le grenailé, mais préférentiellement dans les grains pour le traité laser. Les lamelles de phase alpha résultant de cette transformation semblent orientées différemment après oxydation,
- Sur le Ti- α , la texture est modifiée au cours de l'oxydation. L'échantillon non traité et le grenailé perdent progressivement leur texture initiale de laminage. Le traité laser, par contre, conserve la texture initiale. De ce fait la croissance épitaxiée d'un rutile compact et de bonne cristallinité peut être envisagée, facilitant le transport de l'azote à travers la couche d'oxyde.

Par rapport à ce qui avait été suggéré par les études antérieures sur le fait que les contraintes mécaniques imposées par les traitements de surface pourraient réduire la diffusion de l'oxygène dans le solide, il est difficile de conclure dans l'état actuel de nos travaux. Il est par contre envisageable qu'elles soient un frein aux tous premiers instants de l'oxydation avant qu'elles ne se relaxent après une exposition prolongée de l'échantillon en température. Il est notamment difficile d'estimer les interactions possibles entre le champ de contraintes imposé par les traitements et les contraintes de croissance de la couche d'oxyde pour déterminer si leur combinaison est favorable ou non à une limitation de la prise de masse.

Les bons résultats observés dans ce travail reposent donc avant tout sur une combinaison de plusieurs facteurs interdépendants les uns des autres :

- Un aspect mécanique (mise en contrainte) dans les premiers instants de l'oxydation, mais moins viable pour des temps plus longs en raison de la possible relaxation,
- Un aspect structural caractérisé par une modification de la microstructure, mais aussi de l'énergie stockée dans la pièce après traitement de surface et avant oxydation. Les recristallisations en sont alors fortement impactées,
- Un aspect thermodynamique marqué par une augmentation de l'entropie surfacique après traitement, donc de la diffusion et de l'accélération des réactions chimiques,
- Un aspect chimique résultant des trois points précédents, ainsi que des éléments apportés par la pollution résultant du grenailage.

II. Perspectives

Cette étude aura permis de mettre en évidence les transformations des alliages Ti- α et TIMETAL-21S lorsqu'ils ont été soumis à des traitements mécaniques de surface de type grenailage et choc laser, d'une part, et après oxydation à haute température d'autre part. Des données nouvelles concernant notamment le comportement de ces alliages ont ainsi pu être mises à jour, mais de nombreuses questions restent encore en suspens qui nécessiteront des investigations complémentaires. Tout d'abord, plusieurs travaux relatifs au comportement mécanique et/ou structural des matériaux seront nécessaires pour étoffer nos conclusions :

- Dans la perspective d'une application aéronautique, l'analyse des conséquences de ces traitements de surface sur le comportement mécanique du matériau à haute température (notamment la tenue au fluage) sera nécessaire,
- Des simulations portant sur l'influence du champ de contraintes sur la diffusion de l'oxygène pourraient être entreprises. Pour être efficaces, elles devront prendre en considération à la fois le gradient de contrainte imposé par les prétraitements et celui relatif à la croissance de la couche d'oxyde. Des calculs de prévision thermodynamique (surtout sur le grenailé) permettront de vérifier l'activation de la surface au cours du traitement,
- Pour l'alliage aéronautique, des études de texture et de cristallographie sur des temps plus courts, comme effectuées sur l'alliage alphasène, pourront permettre de valider ou non la théorie émise selon laquelle la texturation favoriserait la croissance de l'oxyde selon des directions préférentielles.

Des approfondissements d'un point de vue chimique seront aussi importants à prendre en compte :

- Tout d'abord la vérification des profils d'oxygène correspondant à la zone de dissolution d'oxygène observée sous l'oxyde nécessitera une technique comme l'analyse par faisceau d'ions avec la microsonde nucléaire en privilégiant le mode DIGE qui a montré de bons résultats dans le cas de l'alliage bétagène,
- Des analyses MET sous la couche d'oxyde (accumulation d'azote et/ou d'oxygène) qui sont en cours permettront de vérifier les théories émises surtout au niveau du traité laser et cela pour les deux alliages. Celles-ci pourront alors vérifier la microstructure et l'orientation des grains de rutile croissant au cours des premiers instants d'oxydation,
- Des vérifications seraient aussi souhaitables sur l'alliage aéronautique. Ce dernier faisant partie d'expérimentations plus récentes, plusieurs résultats seront à confirmer,
- Le marquage isotopique à partir d'azote 15 et d'oxygène 18 pourra être entrepris. La position de celui-ci dans l'échantillon après oxydation pourra alors être analysée par microsonde nucléaire ou par SIMS. Ceci permettra de préciser le déroulement des processus de nitruration et d'oxydation dans le cas des échantillons grenailés et traités par choc laser.

Enfin des études visant à tester d'autres paramètres et/ou d'autres techniques de prétraitements mécaniques considérés comme moins contraignantes d'un point de vue surfacique, pourront être mises en œuvre :

- L'étude des conséquences d'une variation des paramètres liés aux procédés de traitement mécanique de surface sur les processus d'oxydation sera également nécessaire pour identifier les conditions de ceux-ci favorisant une protection optimale. Le traitement laser, qui a conduit aux meilleurs résultats, reste un procédé qui nécessite beaucoup de temps dans sa mise en œuvre. Son utilisation future dans une application industrielle nécessitera d'accélérer le traitement. Ce pourrait être en réduisant la puissance du faisceau et/ou le balayage de la surface traitée pour optimiser le rapport entre efficacité et temps de traitement,
- Enfin des traitements utilisant d'autres méthodes comme le jet d'azote supercritique (CRIT de Bar le Duc (55)), le traitement par jet d'eau (Laboratoire IMSI de Belfort (90)) pourront aussi être envisagés de façon à les comparer aux traitements présentés dans cette étude. Ces techniques présentent l'intérêt de déformer mécaniquement les surfaces sans pour autant conduire à une pollution importante.

Articles et communications

Journaux internationaux à comité de lecture

- V. OPTASANU, E. BOURILLOT, R. SELON, L. LAVISSE, A. SANCHOT, P. VITRY, A. KANJER, P. BERGER, E. LESNIEWSKA, T. MONTESIN, *"Characterization of oxygen-enriched layer of TA6V, titanium and zirconium by scanning microwave microscopy"*, Oxidation of Metals, Vol. 88, p 531-542, 2016.
- A. KANJER, V. OPTASANU, L. LAVISSE, M.C. MARCO DE LUCAS, S. DEJARDIN, M. FRANCOIS, P. BERGER, P. PEYRE, C. GORNY, T. MONTESIN, *"Influence of mechanical surface treatment on high-temperature oxidation of pure titanium"*, Oxidation of Metals, Vol. 88, p 383-395, 2017.
- A. KANJER, L. LAVISSE, V. OPTASANU, P. BERGER, C. GORNY, P. PEYRE, F. HERBST, O. HEINTZ, N. GEOFFROY, T. MONTESIN, M.C. MARCO DE LUCAS, *"Effect of laser shock peening on the high temperature oxidation resistance of titanium"*, Surface and Coatings Technology, Vol. 326, p 146-155, 2017.
- A. KANJER, V. OPTASANU, M.C. MARCO DE LUCAS, O. HEINTZ, N. GEOFFROY, M. FRANCOIS, P. BERGER, T. MONTESIN, L. LAVISSE, *"Improving the high temperature oxidation resistance of pure titanium by shot-peening treatments"*, Surface and Coatings Technology, Papier accepté pour publication, 2017.

Publication dans des actes de congrès internationaux

- V. OPTASANU, A. KANJER, T. MONTESIN, *"Influence of shot-peening on the high temperature oxidation of Zr and Ti plates"*, Conference Surface Modification Technology 29, Copenhague, Juin 2015.

Communications orales dans des congrès internationaux

- A. KANJER, L. LAVISSE, P. PEYRE, T. MONTESIN, *"Influence of surface laser treatments on high temperature oxidation resistance of pure-titanium"*, E-MRS Spring Meeting, Lille, Mai 2016.
- A. KANJER, V. OPTASANU, L. LAVISSE, M.C. MARCO DE LUCAS, S. DEJARDIN, P. BERGER, P. PEYRE, C. GORNY, T. MONTESIN, *"Retarding the high temperature oxidation of titanium by surface laser treatment"*, SMT 30, Milan, Juin 2016.
- A. KANJER, Z. WU, V. OPTASANU, S. DEJARDIN, M.C. MARCO DE LUCAS, M. FRANCOIS, P. BERGER, T. MONTESIN, L. LAVISSE, *"Retarding the high*

temperature oxidation of titanium by shot-peening surface treatment”, SMT 30 (keynote), Milan, Juin 2016.

- A. KANJER, V. OPTASANU, M.C. MARCO DE LUCAS, O. HEINTZ, N. GEOFFROY, M. FRANCOIS, P. BERGER, T. MONTESIN, L. LAVISSE, *”Improving the high temperature oxidation resistance of pure titanium by shot-peening treatments”*, E-MRS Spring Meeting, Strasbourg, Mai 2017.

Communications orales dans des congrès nationaux

- A. KANJER, T. MONTESIN, L. LAVISSE, S. DEJARDIN, V. OPTASANU, *”Influence d’un traitement thermomécanique de surface sur la résistance à l’oxydation haute température d’alliages de titane”*, 47 ième journée sur la cinétique hétérogène, Limoges, Mars 2016.
- A. KANJER, T. MONTESIN, V. OPTASANU, L. LAVISSE, M.C. MARCO DE LUCAS, P. BERGER, P. PEYRE, *”De l’efficacité du procédé SMAT et de choc laser dans l’amélioration de la tenue à l’oxydation haute température d’alliages de titane”*, 48 ième journée sur la cinétique hétérogène, Compiègne, Mars 2017.
- A. KANJER, T. MONTESIN, V. OPTASANU, L. LAVISSE, M.C. MARCO DE LUCAS, P. BERGER, P. PEYRE, *”Influence of mechanical surface treatment on the high temperature oxidation of Beta-Ti alloy”*, 18 ième Journée de l’école doctorale, Dijon, Juin 2017.

Posters dans des congrès nationaux

- A. KANJER, T. MONTESIN, S. DEJARDIN, V. OPTASANU, L. LAVISSE, J.M. JOUVARD, *”Influence d’un traitement thermomécanique de surface sur la résistance à l’oxydation haute température d’alliages de titane”*, Journées jeunes chercheurs, Saint Etienne, Avril 2015.

Posters dans des congrès internationaux

- A. KANJER, V. OPTASANU, L. LAVISSE, T. MONTESIN, M.C. MARCO DE LUCAS, S. DEJARDIN, M. FRANCOIS, P. BERGER, P. PEYRE, C. GORNY, T. MONTESIN, *”Influence of mechanical surface treatment on high-temperature oxidation of pure-titanium”*, 9th International symposium on high-temperature corrosion and protection of materials, Les Embiez (83), Mai 2016.

Annexes

Annexe 1 :

Caractérisation par Raman et DRX des billes fabriquées par frappe à froid et distribuées par la société « Marteau et Lemarié » (WC, alumine et verre).

A) Analyses DRX

La Figure 162 présente les diffractogrammes obtenus après analyse d'une bille utilisée pour chaque traitement : en carbure de tungstène (WC) en alumine (Al_2O_3) et en silice (verre) SiO_2 .

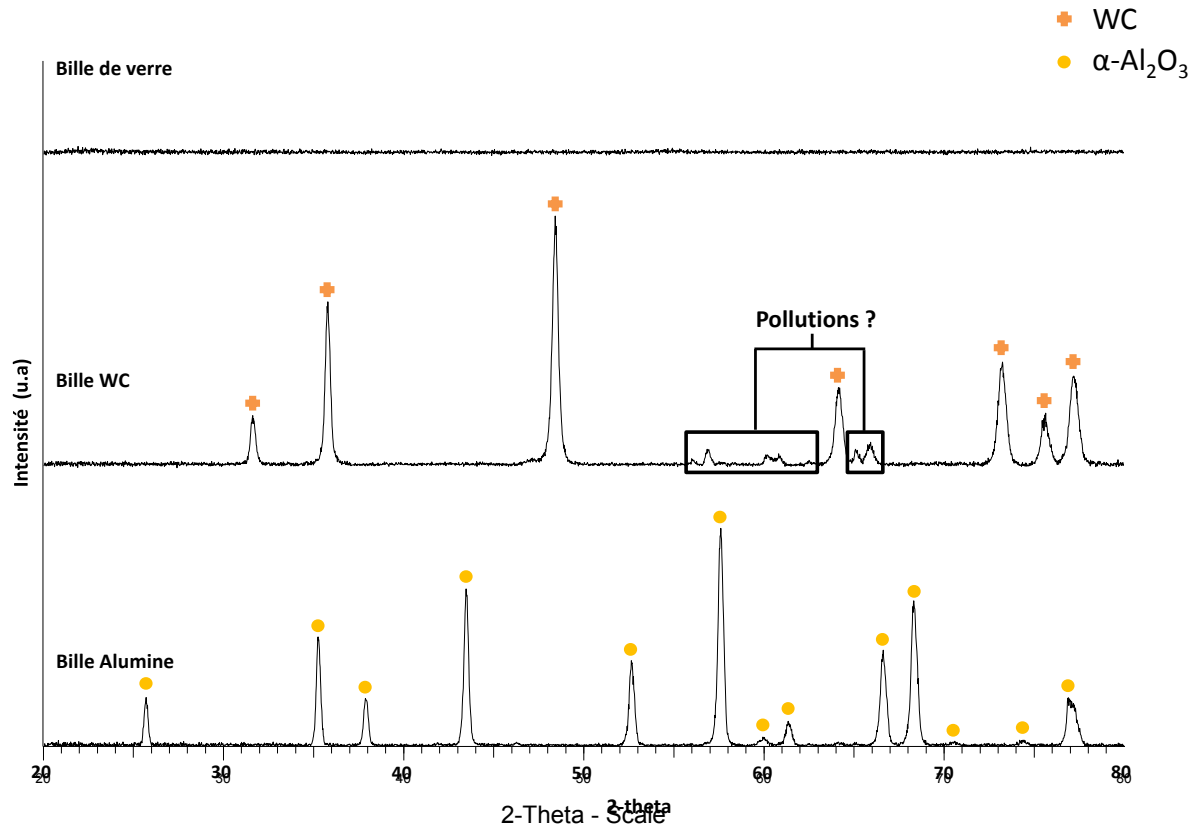


Figure 162 : Diffractogrammes (θ - 2θ) correspondant aux différentes billes utilisées pour les traitements de grenailage.

Pour les billes en verre, on ne détecte aucune phase sur le diffractogramme, signe que la silice est vitreuse et donc amorphe. Pour les billes en alumine (corindon) et en carbure de tungstène, les deux phases sont retrouvées sur les diffractogrammes. Pour celui caractérisant le carbure, des pics non indexés (retrouvé entre environ 55° et 65° en 2θ) apparaissent. Il pourrait s'agir de pollution provenant de la sonotrode et/ou du porte échantillon résultant de traitements précédents.

B) Analyses Raman

La Figure 163 présente les spectres Raman obtenus après analyse d'une bille utilisée pour chaque traitement (bille de WC, d'alumine et de verre).

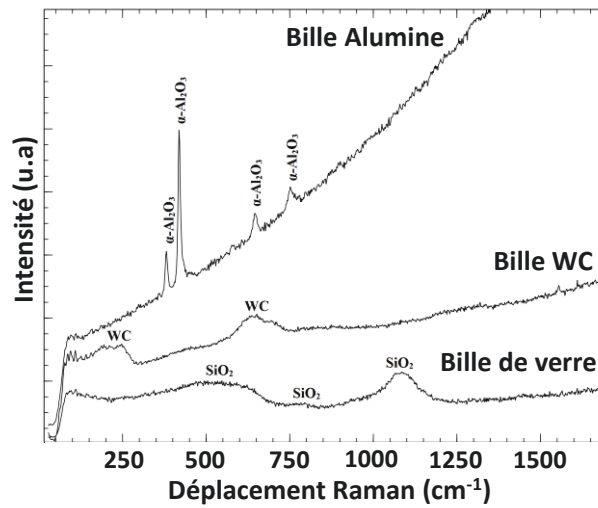


Figure 163 : Spectres Raman obtenus sur les billes ayant servies pour le grenailage des échantillons.

Ces analyses, confirment la composition de base de chacune des billes :

- Alumine (corindon): pics fins à 380, 419, 648 et 752 cm^{-1} [249],
- Carbure de tungstène : pics larges à 240 et 645 cm^{-1} [250],
- Verre : pics larges à 550, 800 et 1090 cm^{-1} [251].

Aucune autre phase n'est retrouvée pour les billes en WC par rapport à l'analyse par DRX.

Annexe 2 :

Calcul de plusieurs paramètres liés à l'impact supposé normal entre une bille et le matériau traité par SMAT de façon à comparer les trois traitements de grenailage réalisés (billes en WC, Al_2O_3 , verre) en termes d'énergie d'impact.

A) Données d'entrée

Billes de trois types :

- WC : diamètre 2 mm/ masse volumique de 15630 kg.m^{-3} / module d'Young de 550 GPa/ coefficient de poisson de 0,24,
- Alumine (corindon) : diamètre 2 mm/ masse volumique de 4000 kg.m^{-3} / module d'Young de 390 GPa/ coefficient de poisson de 0,27,
- Verre : diamètre 3 mm/ masse volumique de 2530 kg.m^{-3} / module d'Young de 69 GPa/ coefficient de poisson de 0.25.

Deux types de matériaux subissant l'impact:

- Titane « pur » : module d'Young de 110 GPa/ coefficient de poisson de 0,33,
- TIMETAL-21S : module d'Young de 105 GPa/ coefficient de poisson de 0,33,

Amplitude de vibration de la sonotrode : $x_0 = 12 \text{ }\mu\text{m}$ (24 μm crête-crête)

Fréquence de vibration : 20 kHz

B) Démarche calculatoire

La Figure 164 présente la représentation schématique de la configuration d'un impact.

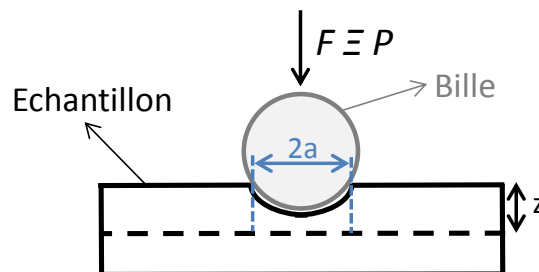


Figure 164 : Représentation schématique de l'interaction bille/échantillon.

Sur cette image, F correspond à la force exercée par la bille sur l'échantillon et peut être assimilée à la pression de contact maximale P ; a correspond au rayon de la zone de contact bille/échantillon et z correspond à la profondeur à laquelle la contrainte est supposée maximale (point de Hertz).

En considérant les lois de Hertz [252], on définit le module d'Young réduit E^* par:

$$E^* = \left(\frac{1-\nu_{éch}^2}{E_{éch}} + \frac{1-\nu_{bille}^2}{E_{bille}} \right)^{-1} \quad (\text{Equation 34})$$

Ou $\nu_{éch}$ et $E_{éch}$ correspondent respectivement au coefficient de Poisson et au module d'Young du matériau composant l'échantillon traité et ν_{bille} et E_{bille} correspondent respectivement au coefficient de Poisson et au module d'Young du matériau de la bille.

$$\text{La masse d'une bille est telle que : } m = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho \quad (\text{Equation 35})$$

Ou R correspond au rayon de la bille et ρ à la masse volumique de celle-ci.

$$\text{La vitesse maximum de la sonotrode est telle que : } v_0 = \omega x_0 = 2\pi f x_0 \quad (\text{Equation 36})$$

Ou f correspond à la fréquence de vibration et x_0 à l'amplitude d'oscillation de la sonotrode. Avec nos paramètres constants, cette vitesse serait de 1,508 m/s.

Sachant que cette vitesse correspond aussi à la vitesse maximale que la bille peut acquérir après rebond sur la sonotrode, il est possible de déterminer l'énergie cinétique de cette dernière :

$$E_c = \frac{1}{2} m v_0^2 \quad (\text{Equation 37})$$

En considérant un temps de contact Δt évalué à environ 1 μ s, on peut définir la force F de la bille exercée sur l'échantillon :

$$F \equiv P = \frac{dp}{dt} \approx \frac{\Delta p}{\Delta t} = 2m v_0 \quad (\text{Equation 38})$$

$$\text{Le rayon de la zone de contact peut être défini tel-que : } a = \left(\frac{3PR}{4E^*} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Equation 39})$$

De ce fait, la pression de contact maximale est :

$$P_{max} = \left(\frac{3P}{2\pi a^2} \right) = \left(\frac{6PE^{*2}}{\pi^3 R^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Equation 40})$$

$$\text{La profondeur } z \text{ pour laquelle la contrainte est maximale est telle-que : } z = 0,48a \quad (\text{Equation 41})$$

$$\text{La profondeur totale affectée serait : } z_{tot} = 1,8a \quad (\text{Equation 42})$$

$$\text{Enfin la densité surfacique d'énergie d'un impact serait } \tau = \frac{E_c}{\pi a^2} \quad (\text{Equation 43})$$

C) Résultats obtenus

Le Tableau 29 présente les résultats obtenus après application des différents calculs. Il n'y a pas de distinction faite entre le titane pur et l'alliage aéronautique compte tenu de l'égalité des coefficients de Poisson (0,33) et de la proximité des modules d'Young (110 GPa pour le titane « pur » contre 105 GPa environ pour le TIMETAL-21S).

	Ti /Bille WC	Ti /Bille alumine	Ti /Bille Verre
E^* (GPa)	101,9	95,4	46,1
a (mm)	0,113	0,074	0,138
P (GPa)	7,35	4,47	2,72
z (mm)	0,054	0,035	0,066
z_{tot} (mm)	0,204	0,132	0,248
Densité d'énergie τ (J/m²)	1847	1122	679

Tableau 29 : Valeurs issues des calculs présentés auparavant.

D'après les simulations effectuées par *Badreddine et al.* [234], il y aurait la possibilité de générer environ 5 impacts par points au cours de 10 minutes de traitement, et donc environ 15 impacts par point d'une durée égale à 30 minutes.

Ainsi, pour le traitement avec les billes en carbure de tungstène, cela correspondrait alors à une densité surfacique d'énergie d'environ 28000 J/m² par point. A titre de comparaison, pour le traitement de choc-laser, la densité de puissance (irradiance) est d'environ 9 GW/cm² par point sachant qu'en plus le recouvrement peut générer des zones avec plusieurs points. La densité d'énergie qui en découle en sachant que le temps d'interaction est d'environ 10 ns sera de 90 J/cm² et donc 9×10^5 J/m². Il faut toutefois noter que pour le traitement laser avec 30% de recouvrement, cette valeur pourra être multipliée par le nombre d'impact de surface (4 au maximum). La grande différence entre ces deux traitements repose surtout sur l'accumulation de déformation plastique : dans le choc-laser elle est assez faible (environ 1%) par contre pour le grenailage elle est relativement importante (entre 20 et 30%).

Annexe 3 :**Structures et fiches EVA des différentes phases répertoriées dans ce travail.**

Le Tableau 30 présente les différentes fiches de référencement EVA pour les différentes phases détectées par diffraction des rayons X durant ce travail de thèse.









Symboles	Phases	Structures	Fiches EVA
	Titane- α	Hexagonale	00-044-1294
	Titane- β	Cubique	01-077-3482
	Corindon	Rhomboédrique	01-070-5679
	Carbure de tungstène	Hexagonale	01-079-7253
	Rutile	Quadratique	01-070-7347
	Anatase	Quadratique	01-075-2545
	Ti(O) (Ti-O _{0,325})	Hexagonale	01-073-1581
	Ti(N) (Ti-N _{0,17})	Hexagonale	01-082-7366
	Ti ₂ N	Quadratique	01-076-0198
/	TiN	Cubique	00-038-1420
	WO ₃	Monoclinique	01-072-0677
	Carbone	Cubique	01-081-9116
	Carbone graphite	Hexagonale	00-041-1487

Tableau 30 : Fiches de référencements liées aux différentes phases détectées dans ce travail.

Annexe 4 :

Analyse par faisceau d'ions

La Figure 165 présente la superposition des spectres de microsonde nucléaire obtenus sur trois standards : alumine, nitrure de titane et silice de façon à identifier les différentes réactions nucléaires possibles et à les repérer en énergie. Pour réaliser les différents spectres, le faisceau utilisé est constitué par des deutérons d'énergie égale à 1,9 MeV sans feuille de mylar devant le détecteur annulaire.

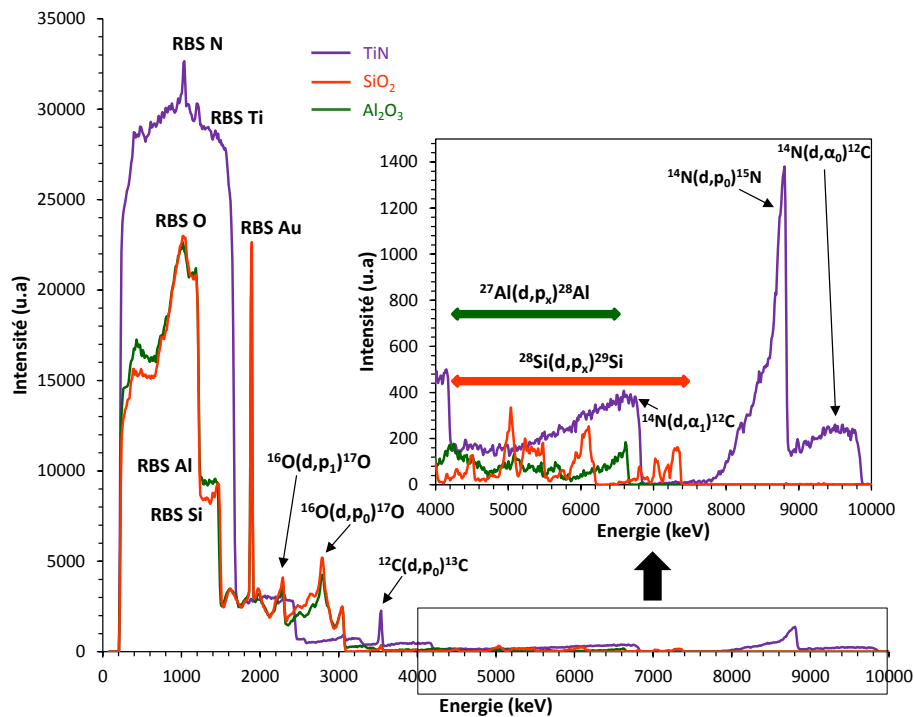


Figure 165 : Spectres du détecteur annulaire sans mylar avec un faisceau de deutérons à 1,9 MeV permettant d'évaluer la proportion de nitrure de titane, d'alumine et de quartz au sein du matériau. Les interactions nucléaires sont indiquées : RBS pour Rutherford Backscattering et pour les réactions nucléaires : pour la réaction sur l'isotope 16 de l'oxygène, $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$, l'isotope cible à gauche, au milieu la particule incidente (d pour deuteron) suivi de la particule produite (le proton (p)), en indice l'état (1 pour 1^{er} niveau excité) dans lequel se trouve en énergie le noyau de l'isotope produit (17 pour notre exemple avec l'oxygène).

Une réaction nucléaire donnée est repérée en énergie, de telle sorte qu'à la surface de l'échantillon, corresponde sur le spectre annulaire, la mi-hauteur du front de droite du pic correspondant à cette réaction. Tous les signaux à gauche de cette position sont issus d'une réaction localisée en dessous de la surface de l'échantillon. On peut observer par exemple la réaction nucléaire de l'azote 14 ($^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$) à 6820 keV. Pour cette valeur l'interaction provient de la surface. Par contre, pour une valeur inférieure à 6000 keV, elle proviendra d'une profondeur à déterminer au moyen d'un calcul du ralentissement des particules en fonction du composé présent.

Aux basses énergies, la partie RBS correspond aux deutérons rétrodiffusés. Celle-ci renseigne sur les interfaces et l'évolution en stœchiométrie des couches. Pour les éléments des métaux de transition de numéro atomique relativement élevés ($Z > 18$) on obtient un signal RBS très propre et très net comme le montre le spectre de TiN pour l'élément titane. La détection de la présence du fer ($Z = 26$) et du W ($Z = 74$) devant le front du titane sera facilité. Avec le dépôt d'or effectué sur l'échantillon de

quartz (courbe en orange), on peut visualiser à peu près la limite de ce signal RBS, avec le pic noté RBS Au.

Pour des énergies plus fortes (à droite du signal RBS Au), plusieurs réactions nucléaires associées aux différents éléments peuvent être décrites :

- Celle caractérisant l'isotope 12 du carbone qui ne conduit qu'à une seule réaction nucléaire, notée $^{12}\text{C}(d,p_0)^{13}\text{C}$. Cela signifie que l'isotope 12 du carbone a réagi avec un deutéron incident (d) pour conduire à l'isotope 13 du carbone et émettre un proton (p). Le noyau du carbone 13 est sur son état fondamental, d'où la notation 0 en indice. Il s'agit d'une réaction dite de stripping pour laquelle on suppose que le noyau cible absorbe le neutron du deutéron pour ne laisser que le proton à l'issue de l'interaction nucléaire.
- Celle caractérisant l'isotope 16 de l'oxygène conduit à deux réactions nucléaires en plus d'un signal RBS à plus faibles énergies. Il s'agit des réactions $^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$ et $^{16}\text{O}(d,p_1)^{17}\text{O}$. Même si la première présente une section efficace plus complexe que la seconde, elle émerge davantage du signal RBS car son front débute au-delà de 3000 keV (vers 3100 keV). Cela permet de quantifier l'oxygène plus précisément qu'avec la deuxième réaction car cette dernière subit une interaction du signal du fait de la première réaction de l'isotope 16. Il y a aussi la réaction du carbone qui peut intervenir lorsqu'il se trouve en quantité plus importante. On s'aperçoit que le choix des réactions nucléaires dépendra énormément de la composition et de la nature de l'échantillon mais aussi de l'énergie du faisceau.
- Pour l'isotope 14 de l'azote, il existe de nombreuses réactions nucléaires. Elles s'étalent en énergie sur toute l'étendue du spectre du détecteur annulaire et donc elles offrent de nombreuses fenêtres permettant une exploitation aisée. On peut ainsi observer, à partir du spectre de TiN présenté à la Figure 165, les deux types de réactions nucléaires suivantes pour l'isotope de l'azote :
 - Les mêmes que celles déjà observées pour le carbone et l'oxygène (stripping) soit celles qui sont indiquées sur la courbe violette de la Figure 165 : la $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$ vers 8900 keV. D'autres réactions nucléaires de ce type possèdent une section efficace suffisamment importante pour être détectables, elles n'ont pas été repérées sur ce spectre de façon à ne pas alourdir la figure d'une part et du fait que la réaction la plus intéressante n'est pas une de ces réactions.
 - Les autres correspondent à des réactions nucléaires issues de la formation d'un noyau intermédiaire qui conduit à libérer une particule α . Compte tenu de la conservation des nombres de protons, de neutrons et de charges, on obtient les réactions suivantes : $^{14}\text{N}(d,\alpha_0)^{12}\text{C}$ et $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$, c'est-à-dire avec deux niveaux différents d'énergie pour le noyau de carbone produit par cette réaction. Si on observe les spectres de la Figure 165 pour le domaine correspondant à la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$, on observe que le signal issu de l'azote, n'est pas perturbé, ni par le signal RBS, ni par les autres éléments légers (oxygène et carbone) ni même par une autre réaction de l'isotope 14 comme par exemple $^{14}\text{N}(d,\alpha_0)^{12}\text{C}$.
- Les éléments « moyens », Al et Si, sont détectés par leur série de réactions nucléaires « dp_x » indiquées sur les spectres de l'alumine et du quartz.

Annexe 5 :

Description de la méthode de détermination des contraintes résiduelles par la méthode des $\sin^2\psi$.

A) Géométrie de l'échantillon

La Figure 166 présente la géométrie des échantillons servant pour la détermination des contraintes.

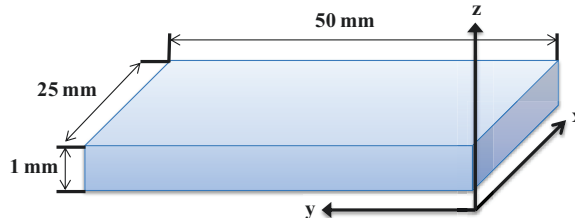


Figure 166 : Géométrie de l'échantillon d'analyse pour le titane alpha.

B) Méthode et calculs

Les pics obtenus à partir du diffractogramme sont traités avec le logiciel Mathematica. Pour modéliser ces pics, il est possible d'utiliser des « fonctions de profils » : Gaussienne (G), Lorentzienne (L) et pseudo-Voigt élémentaire (PV). La fonction gaussienne permet de caractériser les pics situés aux petits angles 2θ , mais elle n'est pas recommandée pour des pics situés aux grands angles. C'est la fonction Lorentzienne qui les caractérise le mieux. La fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire simple de ces deux fonctions.

Il y a différentes méthodes pour décrire la largeur du pic, comme FWHM (full width at half maximum) et HWHM (half width at half maximum). L'indice utilisé s'appelle la largeur intégrale. Il faut d'abord annihiler le bruit de fond (Figure 167A). Ensuite, la hauteur et la surface du pic sont déterminées. La largeur intégrale est obtenue grâce au calcul de la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface (Figure 167B). La largeur intégrale pour chaque pic correspond à la moyenne de celle relative aux treize valeurs de ψ [253].

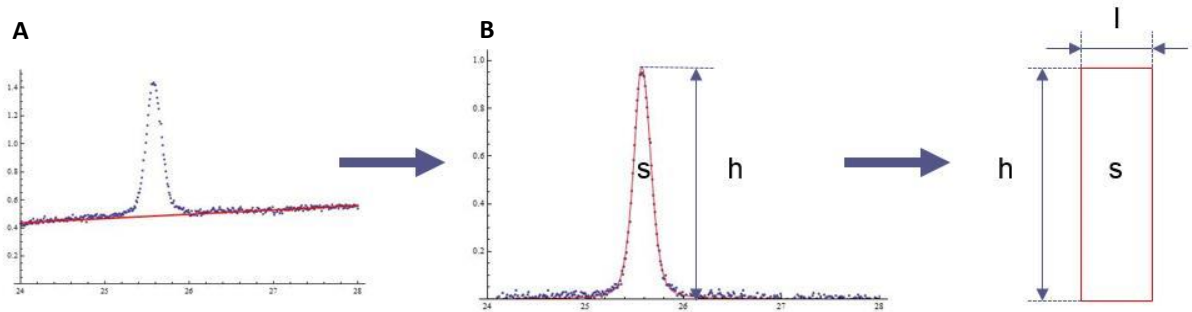


Figure 167 : Principe du calcul de la largeur intégrale.

Pour calculer les contraintes résiduelles, la loi des $\sin^2\psi$ est utilisée [144], [254] :

$$\epsilon_{\phi,\psi} = \frac{1}{2}S_2(\sigma_{\phi} - \sigma_{33})\sin^2\psi + \frac{1}{2}S_2\tau_{\phi}\sin^2\psi + S_1(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) + \frac{1}{2}S_2\sigma_{33} \quad (\text{Equation 44})$$

Avec $\epsilon_{\phi,\psi}$ la déformation, $S_1 = \frac{-\nu}{E}$, $S_2 = \frac{2(1+\nu)}{E}$ (ν le coefficient de Poisson et E le module d'Young du matériau).

L'équation permettant de calculer la déformation est

$$\epsilon_{\phi,\psi} = \ln\left(\frac{d}{d_0}\right) \quad (\text{Equation 45})$$

Avec d la distance interréticulaire.

Selon la loi de Bragg :

$$2d\sin\theta = \lambda n \quad (\text{Equation 46})$$

Avec λ : longueur d'onde de la source X, n : ordre de diffraction, d : la distance interréticulaire et θ : demi angle de diffraction (angle de Bragg).

L'équation 43 devient :

$$\epsilon_{\phi,\psi} = \ln\left(\frac{\sin(\theta_0)}{\sin(\theta)}\right) \quad (\text{Equation 47})$$

L'équation 42 est alors reprise en posant :

$$A = \frac{1}{2}S_2(\sigma_{\phi} - \sigma_{33}) \quad (\text{Equation 48})$$

$$B = \frac{1}{2}S_2\tau_{\phi} \quad (\text{Equation 49})$$

$$C = S_1(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) + \frac{1}{2}S_2\sigma_{33} \quad (\text{Equation 50})$$

A, B et C peuvent être déterminés par le logiciel en utilisant la méthode des moindres carrés. Comme τ_ϕ est presque nulle dans notre cas, alors B est nulle.

La validité de l'Equation 42 est correcte si plusieurs conditions sont vérifiées [196], [254]:

- Le mesure étant biaxiale, la valeur de σ_{33} est considérée comme nulle. De ce fait si l'angle ϕ est nul alors :

$$A = \frac{1}{2} S_2 \quad (\text{Equation 51})$$

- Le matériau d'étude doit être homogène, isotrope et continu,
- Les déformations doivent être de nature élastique,
- La déformation est homogène dans le volume sondé par les rayons X.

Annexe 6 :**Comparaison des diffractogrammes X pour les échantillons traités et non traités après oxydation à 600°C et 650°C sous air sec durant 100 heures.**

Les Figure 168 et Figure 169 présentent les superpositions des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) obtenus après les différents traitements oxydés à 600°C et à 650°C sous air sec durant 100 heures. Sur la Figure 169, le pic situé à un angle 2θ de $26,5^\circ$ pour le laser correspond à la résine issue d'un enrobage précoce.

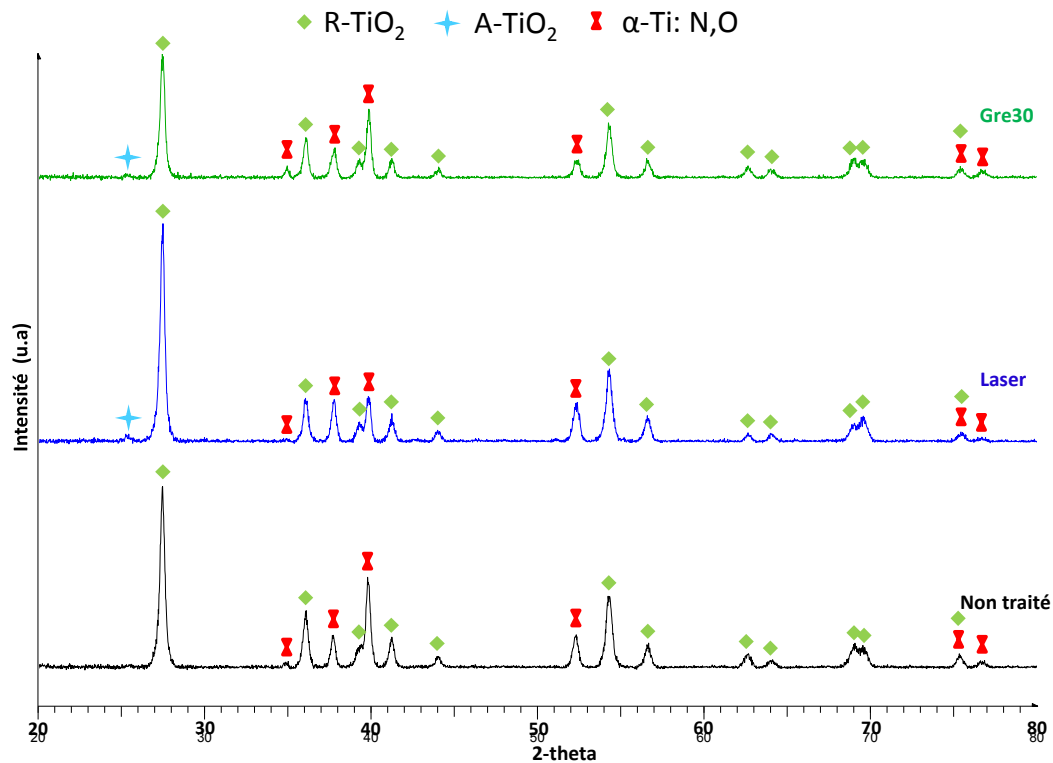


Figure 168 : Superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) pour les échantillons traités et non traités (alliage alphagène) puis oxydé à 600°C sous air sec durant 100 heures.

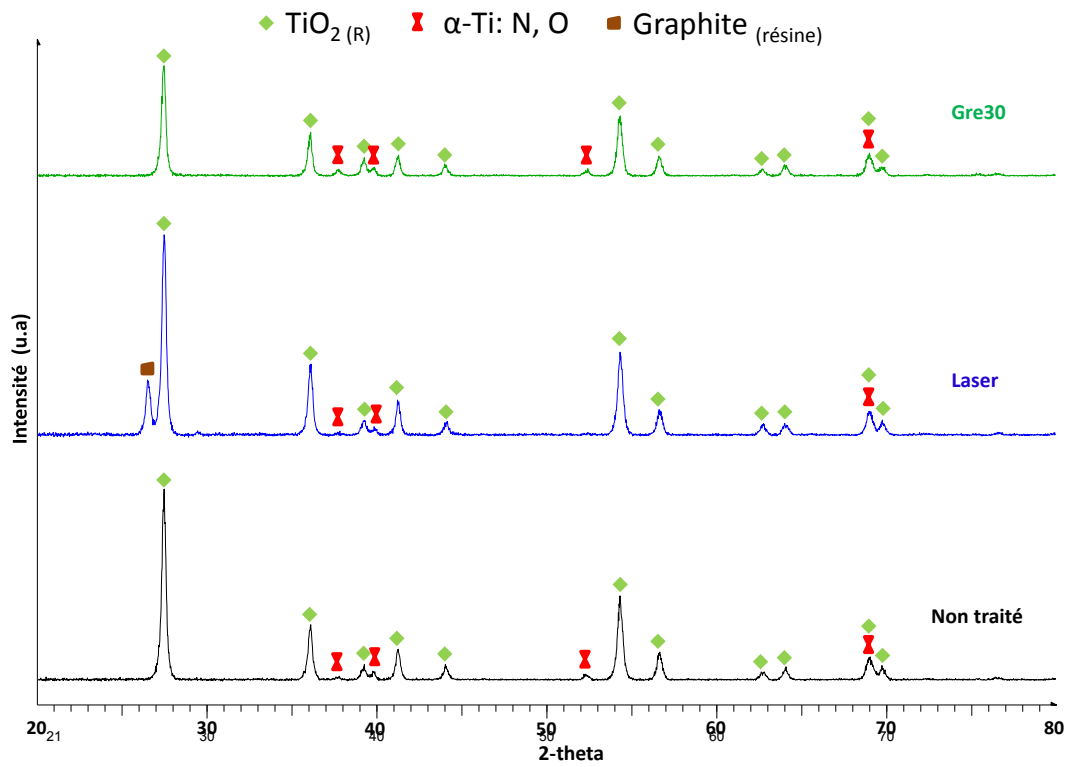


Figure 169 : Superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) pour les échantillons traités et non traités (alliage alphagène) puis oxydé à 650°C sous air sec durant 100 heures.

Annexe 7 :

Profils EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) sur la tranche des échantillons Gre30 (Al_2O_3) et Gre30 + décapage après oxydation à 700°C sous air sec durant 100 heures.

La Figure 170 présente les profils EDS obtenus pour différents éléments sur la tranche de l'échantillon Gre30 (Al_2O_3) après oxydation à 700°C sous air sec durant 100 heures.

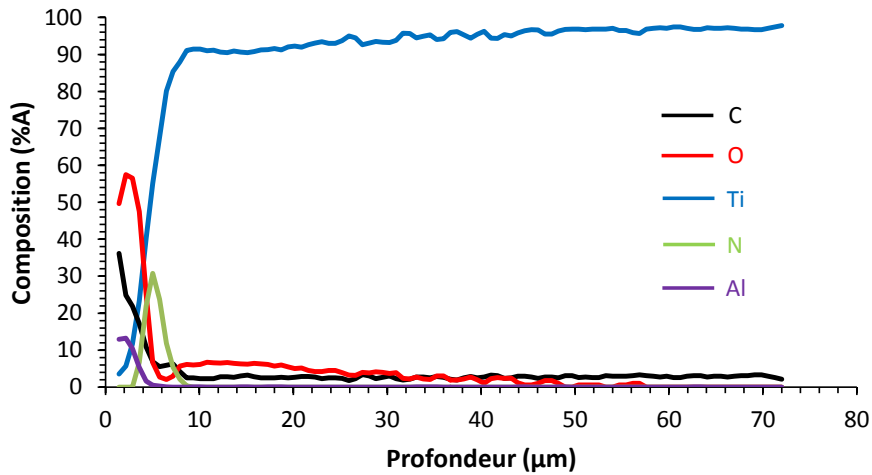


Figure 170 : Profil EDS sur la tranche de l'échantillon Gre30 (Al_2O_3) après oxydation à 700°C sous air sec durant 100 heures.

La Figure 171 présente les profils EDS obtenus pour différents éléments sur la tranche de l'échantillon Gre30 + décapage après oxydation à 700°C sous air sec durant 100 heures.

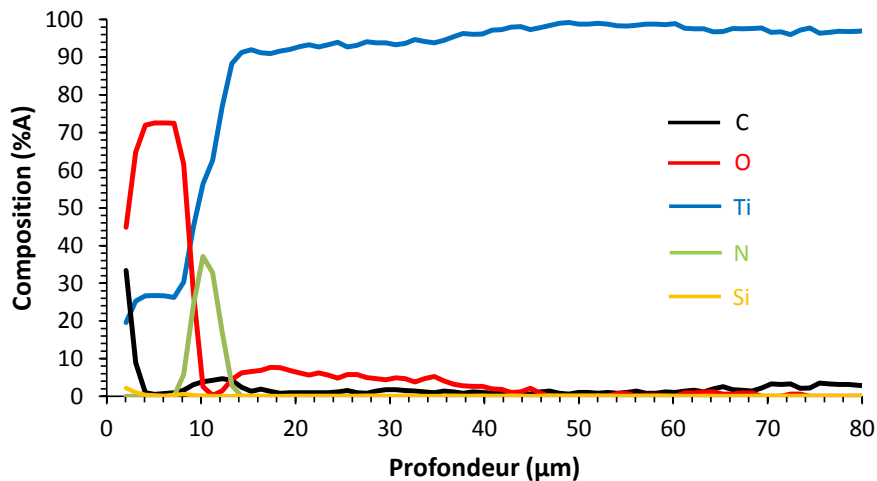


Figure 171 : Profil EDS sur la tranche de l'échantillon Gre30 + décapage après oxydation à 700°C sous air sec durant 100 heures.

Annexe 8 :

Comparaison des diffractogrammes X pour les échantillons traités et non traités (alliage bétagène) après oxydation à 700°C sous air sec durant 100 heures.

La Figure 172 présente la superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) obtenus après les différents traitements menés sur l'alliage aéronautique puis oxydés à 700°C sous air sec durant 100 heures.

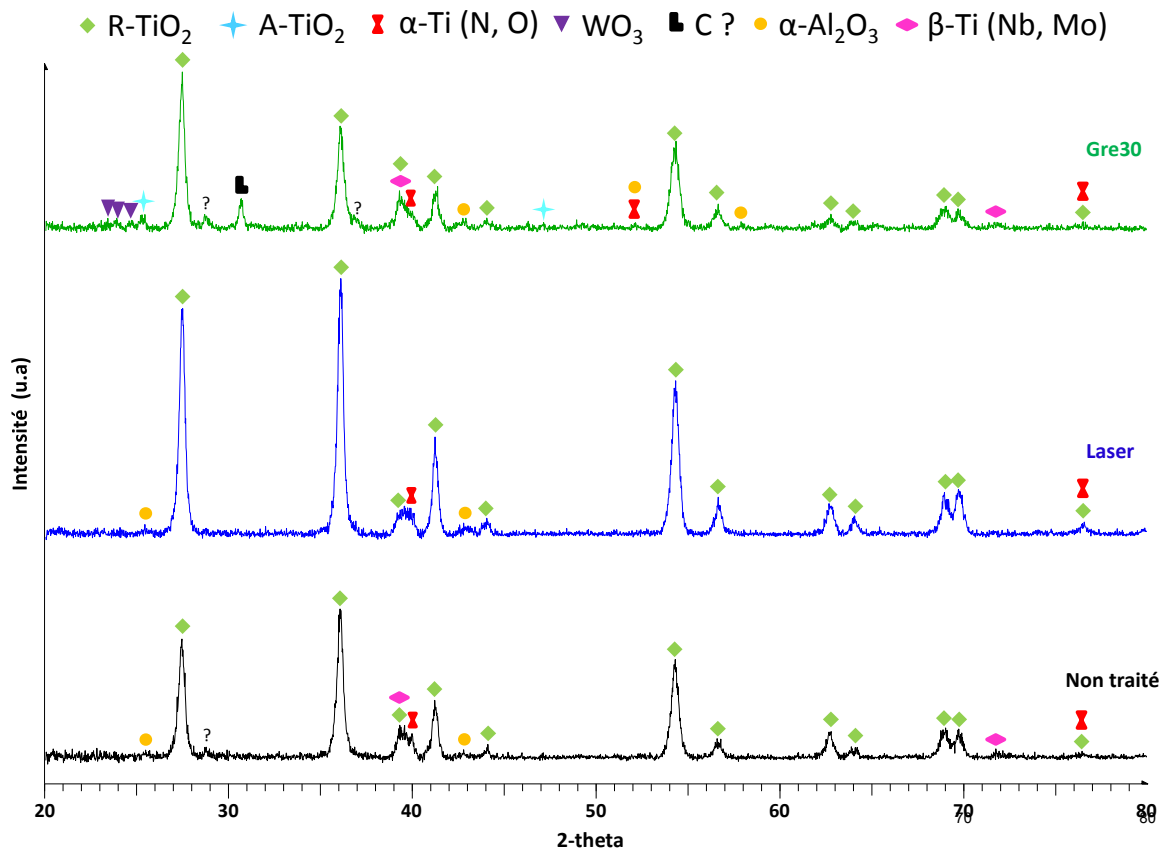


Figure 172 : Superposition des diffractogrammes X en incidence fixe (2°) pour les échantillons traités et non traités (alliage bétagène) puis oxydés à 700°C sous air sec durant 100 heures.

REFERENCES

- [1] G. VILLE, "*Comment volerons-nous en 2050?*", Colloque, Toulouse, Académie de l'air et de l'espace, 2012.
- [2] P. KOFSTAD, K. HAUFFE, H. KJOLLESDAL, "*Investigation of the oxidation mechanism of titanium*", Acta Chemica Scandinavica, Vol. 12, p 239-266, 1958.
- [3] J.C. WILLIAMS, A.E. STARKE, "*Progress in structural materials for aerospace systems*", Acta Materialia, Vol. 51, p 5775-5799, 2003.
- [4] Z. HUDA, P. EDI, "*Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review*", Material & Design, Vol. 46, p 552-560, 2013.
- [5] L. RACEANU, "*Contribution à l'étude des interactions entre contraintes résiduelles et dissolution d'oxygène dans un solide déformable réactif*", Thèse de l'Université de Bourgogne, 2011.
- [6] V. OPTASANU, P. JACQUINOT, T. MONTESIN, "*Influence of residual stresses induced by shot-peening on the oxidation of Zr plates*", Advanced Materials Research, Vol. 79, p 135-147, 2014.
- [7] L. RACEANU, V. OPTASANU, T. MONTESIN, G. MONTAY, M. FRANCOIS, "*Shot-peening of pre-oxidized plates of Zirconium: influence of residual stress of oxidation*", Oxidation of Metals, Vol. 78, p 135-145, 2013.
- [8] Y. COMBRES, "*Propriétés du titane et de ces alliages*", Techniques de l'ingénieur, Référence m557, 10 mars 1999.
- [9] Y. COMBRES, "*Propriétés du titane et de ces alliages*", Techniques de l'ingénieur, Référence m4780, 10 mars 2010.
- [10] Wikipédia, "*Titane*", Site internet, 2014.
- [11] titane.chez.com, "*Historique du titane*", Site internet, 2014.
- [12] Y. COMBRES, "*Métallurgie et recyclage du titane et de ces alliages*", Techniques de l'ingénieur, Référence m2355, 10 juin 1997.
- [13] H. MOISSAN, "*Le four électrique*", G. STEINHEL EDITEUR, 1897.
- [14] E. AEBY-GAUTHIER, "*Les alliages de titane*", Document Power Point, Enseignant-chercheur à l'université de Lorraine, 2006.
- [15] www.titane.asso.fr, "*Marché et applications du titane*", Site internet, 2014.
- [16] P.H. TCHOUBE-NGNEKOU, "*Microstructure, oxydation et propriétés mécaniques d'alliages intermétalliques à base de TiAl*", Thèse de l'Université de Toulouse, 2010.
- [17] W.M. HAYNES, "*CRC Handbook of chemistry and physics*", CRC Press, 2013-2014.
- [18] M.C. Mc. QUILLAN, A.C. Mc. QUILLAN, "*Metallurgy of the rarer metals-Titanium*", Butterworths Scientific Publications, 1956.
- [19] R. TRICOT, "*Zirconium et Hafnium-métallurgie*", Techniques de l'ingénieur, Référence m2360, 10 octobre 1994.
- [20] www.chimix.com, "*Elément titane : structure, métallurgie, diagramme d'Ellingham, diagramme potentiel-pH*", Site internet, 2007.
- [21] M. POURBAIX, N. ZOUROV, J. MUYLDER, "*Atlas d'équilibres électrochimiques : à 25 °C*", Gautier-Villars & Cie, 1963.
- [22] C.E. EKUMA, D. BADAYOKO, "*Ab-initio electronic and structural properties of rutile titanium dioxide*", Japanese Journal of Applied Physic, Vol 50, 2011.
- [23] Y. COMBRES, "*Traitements thermiques des alliages de titane*", Techniques de l'ingénieur, Référence m1335, 10 mars 2013.
- [24] L. LAVISSE, "*Elaboration, caractérisation physico-chimique et simulation thermo-cinétique de couche d'oxyde de titane sous faisceau laser Nd-YAG impulsif*", Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 2002.
- [25] B. REVIL-BAUDARD, "*Simulation du comportement mécanique des alliages de titane pour les procédés de mise en forme à froid*", Thèse de l'Ecole National des Mines de Paris, 2010.
- [26] P. WALDNER, G. ERIKSSON, "*Thermodynamic modeling of the system titanium-oxygen*", Calphad, Vol. 23, p 189-218, 1999.
- [27] J. UNNAM, R.N. SHENOY, R.K. CLARK, "*Oxidation of commercial purity titanium*", Oxidation of Metals, Vol. 26, Nos. 3/4, 1986.

- [28] A.R. EBRAHIMI, F. ZAREI, R.A. KHOSROSHAHI, "Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti-4Al-2V alloy", Surface & Coating Technology, Vol.203, p 199-203, 2008.
- [29] M. DESCHAMPS, B. HADJ SASSI, "Amélioration des caractéristiques de frottement de l'alliage de titane TA6V par dissolution d'oxygène et durcissement superficielle contrôlés", Journal of the Less Common Metals, Vol. 69, p 93-105, 1980.
- [30] M. MICHIELS, S. KONSTANTIDINIS, R. SNYDERS, "La pulvérisation cathodique magnétron en régime d'impulsion de haute puissance (HIPIMS)", Techniques de l'ingénieur, Référence in207, 10 octobre 2013.
- [31] T.R. ESCH, I. GADACZEK, T. BREDOW, "Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase-A comparative DFT study", Applied Surface Science, Vol. 288, p 275-287, 2014.
- [32] H.A. WRIEDT, J.L. MURRAY, "The N-Ti (Nitrogen-Titanium) System", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 8, p 379-388, 1987.
- [33] J.A. MONTES DE OCA, "Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure", Thèse de l'Université de Bordeaux, 2002.
- [34] www.aircraftmaterial.com,"Titanium alloy", Site internet, 2014.
- [35] B. CHERUKURI, R. SRINIVASAN, S. TAMIRISAKANDALA, D.B. MIRACLE, "The influence of trace boron addition on grain growth kinetics of the beta phase titanium alloy Ti-15Mo-2.6Nb-3Al-0.2Si", Scripta Materialia, Vol. 60, p 496-499, 2009.
- [36] D. PIONNIER, "Etude de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha'$ induite sous contrainte dans l'alliage de titane β -CEZ", Thèse de l'Université de Metz, 1999.
- [37] H.S. KIM, S.H. LIM, I.D. YEO, W.Y. KIM, "Stress-induced martensitic transformation of metastable β -titanium alloy", Materials Science and Engineering A, Vol. 449-451, p 322-325, 2007.
- [38] E.S. FISHER, C.J. RENKEN, "Single-cristal elastic moduli and the hcp \rightarrow bcc transformation in Ti, Zr and Hf", Physical Review, Vol. 135, 1964.
- [39] H. CONRAD, "Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium", Progress in Materials Science, Vol. 26, p 123-403, 1981.
- [40] Y. BALCAEN, "Etude des mécanismes de déformation du titane T-40 en formage incrémental", Thèse de l'Université de Toulouse, 2013.
- [41] E. SCHID, W. BOAS, "Plasticity of crystals", F.A. Hugues & Co. Limited, 1950.
- [42] X. FEAUGAS, E. CONFORTO, "Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium", EDP Sciences, 2009.
- [43] A.T. CHURCHMAN, "The slip modes of titanium and the effect of purity on their occurrence during tensile deformation of single crystals", Proceeding of the Royal Society A, Vol. 226, 1954.
- [44] A.A. SALEM, S.R. KALIDINDI, R.D. DOHERTY, "Strain hardening of titanium: role of deformation twinning", Acta Materialia, Vol. 51, p 4225-4237, 2013.
- [45] S.N. NASSER, W.G. GUO, J.Y. CHENG, "Mechanical properties and deformation mechanisms of a commercially pure titanium", Acta Materialia, Vol. 47, p 3705-3720, 1999.
- [46] G.T. GRAY III, "Influence of strain rate and temperature on the structure. Property behavior of high purity titanium", Journal of Physic, Vol. 7, p 423-428, 1997.
- [47] T. SAKAI, M.E. FINE, "Plastic deformation of Ti-Al single crystals in prismatic slip", Acta Metallurgica, Vol. 22, p 1359-1372, 1974.
- [48] T.W. WILLIAMS, R.A. WOOD, E.S. BARTLETT, "Effect of composition on the properties of strain-transformable β titanium alloys", Metallurgical Transactions, Vol. 3, p 1529-1536, 1972.
- [49] D.N. DUERIG, J. LBRECHT, D. RICHTER, P. FISCHER, "Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-3Fe-3Al", Acta Metallurgica, Vol. 30, p 2161-2172, 1982.
- [50] S. HANADA, O. IZUMI, "Correlation of tensile properties, deformation modes and phase stability in commercial β -phase titanium alloys", Metallurgical Transactions, Vol. 18A, p 265-271, 1987.
- [51] N. BARBOUTH, "Corrosion sèche des métaux et alliages", Techniques de l'ingénieur, Référence m170, 10 janvier 1979.
- [52] L. ANTONI, A. GALERIE, "Corrosion sèche des métaux-mécanismes", Techniques de l'ingénieur, Référence m4221, 10 déc. 2003.

- [53] G.M. PALGREEN, "Corps abrasifs de fusion comprenant un métal capteur d'oxygène", EP 1218556 B1, 2004.
- [54] J. BENARD, "Oxydation des métaux", Tome 1 : Processus fondamentaux, Edition GAUTHIER-VILLARS, 1962.
- [55] D. LANDOLT, "Corrosion et chimie de surface des métaux", Edition Presses polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [56] P. SARRAZIN, A. GALERIE, J. FOULETIER, "Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique", Edition EDP sciences, 2000.
- [57] P. KOFSTAD, "High temperature corrosion", Edition ELSEVIER APPLIED SCIENCE, 1988.
- [58] P. KOFSTAD, "High temperature oxidation of titanium", Journal of the Less Common Metals, 1967.
- [59] A. GALERIE, E. LIGEON, G. DEARNALEY, "Influence de l'implantation ionique sur l'oxydation du titane par l'oxygène", Materials Chemistry and Physics, Vol.8, p 217-232, 1983.
- [60] M. DESCHAMPS, P. LEHR, "Sur l'oxydation du titane α en atmosphère d'oxygène : rôle de la couche oxydée et mécanisme d'oxydation", Journal of the Less Common Metals, Vol. 56, p 193-207, 1977.
- [61] J. STRINGER, "The oxidation of titanium in oxygen at high temperature", Acta Metallurgica, Vol. 8, 1960.
- [62] C. CODDET, A.M. CHAZE, G. BERANGER, "Measurements of the adhesion of thermal oxide film: application to the oxidation of titanium", Journal of Materials Science, Vol. 22, p 2969-2974, 1987.
- [63] C. ROUSSELET, L. LATTAUD, D. CIOSMAK, G. BERTRAND, C. LARUELLE, J.J. HEIZMANN, "Sur certaines textures dans les couche de corrosion en relation avec leur stratification", Materials Science and Engineering, Vol. 87, p 145-150, 1987.
- [64] G.R. WALLWORK, A.E. JENKINS, "Oxidation of titanium, zirconium and hafnium", School of Metallurgy, 1959.
- [65] P. PEREZ, V.A.C. HAANAPPEL, M.F. STROOSNIJDER, "The effect of niobium on the oxidation behavior of titanium in $N_2/20\% O_2$ atmospheres", Materials Science and Engineering, Vol. 284, p 126-137, 2000.
- [66] P. LEFORT, J. DESMAISON, M. BILLY "Sur le mécanisme de l'oxydation linéaire du titane dans l'oxygène", C.R Académie des Sciences, t. 286, 1978.
- [67] M. RENAUD, M. RIGAUD, "Etude spectrophotométrique des produits formés au cours de l'oxydation superficielle du titane et de l'alliage TA6V", Journal of Less Common Metals, Vol. 32, p 371-378, 1973.
- [68] M. DESCHAMPS, B. HADJ SASSI, "Amélioration des caractéristiques de frottement de l'alliage de titane TA6V par dissolution d'oxygène et durcissement superficielle contrôlés", Journal of the Less Common Metals, Vol. 69, p 93-105, 1980.
- [69] B. CHAMPIN, L. GRAFF, M. ARMAND, G. BERANGER, C. CODDET, "Oxydation des alliages de titane au voisinage des températures d'utilisation dans les turbomoteurs", Journal of Less Common Metals, Vol. 69, p 163-183, 1980.
- [70] A.M. CHAZE, C. CODDET, "The role of nitrogen in the oxidation behavior of titanium and some binary alloys", Journal of the Less Common Metals, Vol. 124, p 73-84, 1986.
- [71] K.N. STRAFFORD, J.M. TOWEL, "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, Vol. 10, p 41-67, 1976.
- [72] A. ANTILLA, J. RAISANEN, J. KEINONEN, "Diffusion of nitrogen in α -Ti", Applied Physics Letters, Vol. 42, p 498-500, 1983.
- [73] D. DAVID, G. BERANGER, E. A. GARCIA, "A study of the diffusion of oxygen in α -titanium oxidized in the temperature range 460°C-700°C", Micromechanical Beams, Vol. 130, p 1423-1427, 1987.
- [74] C. CODDET, A.M. CHAZE, G. BERANGER, "Influence de l'aluminium sur la tenue à l'oxydation du titane entre 550°C et 750°C", Journal of the Less Common Metals, Vol. 83, p 49-70, 1983.
- [75] A.M. CHAZE, C. CODDET, "Influence of aluminium on the oxidation of titanium between 550°C et 700°C", Journal of the Less Common Metals, Vol. 157, p 55-70, 1990.
- [76] A.M. CHAZE, C. CODDET, "Influence of chromium on the oxidation of titanium between 550°C et 700°C", Oxidation of Metals, Vol. 21, Nos. 3/4, 1984.
- [77] A.M. CHAZE, C. CODDET, "Influence of silicium on the oxidation of titanium between 550°C et 700°C", Journal of the Less Common Metals, Vol. 27, Nos. 1/2, 1987.
- [78] P.A. BLENKINSOP, "Development in high temperature alloys", IMI titanium Ltd, 1984.

- [79] K. RAMOUL, C. CODDET, G. BERANGER, "Influence des éléments Va à l'oxydation du titane entre 500°C et 850°C. I : cas du vanadium", Journal of the Less Common Metals, Vol. 98, p 221-243, 1984.
- [80] K. RAMOUL, C. CODDET, G. BERANGER, "Influence des éléments Va à l'oxydation du titane entre 500°C et 850°C. II : cas du niobium", Journal of the Less Common Metals, Vol. 99, p 45-62, 1984.
- [81] K. RAMOUL, C. CODDET, G. BERANGER, "Influence des éléments IVa à l'oxydation du titane entre 500°C et 850 C (rôles du zirconium et de l'hafnium)", Journal of the Less Common Metals, Vol. 99, p 63-76, 1984.
- [82] S. FRANGINI, A. MIGNONE, F. DE RICCARDIS, "Various aspects of the air oxidation behavior of a Ti6Al4V alloy at temperature in the range 600-700°C", Journal of Materials Science, Vol. 29, p 714-720, 1994.
- [83] H. GULERYUZ, H. CIMENOGLU, "Oxidation of Ti-6Al-4V alloy", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 472, p 241-246, 2009.
- [84] P. SARRAZIN, C. CODDET, "Oxydation de l'alliage de titane TA6V par l'oxygène sec entre 700°C et 1000°C-I : résultats expérimentaux", Corrosion Science, Vol. 14, p 83-89, 1974.
- [85] C. CODDET, P. SARRAZIN, J. BESSON, "Essai d'interprétation du mécanisme d'oxydation de l'alliage de titane TA6V par l'oxygène sec entre 700°C et 1000°C ", Journal of the Less Common Metals, Vol. 51, p 1-12, 1977.
- [86] S. KUMAR, T.S.N. SANKARA NARAYANAN, S. GANESH SUNDARA RAMAN, S.K. SESHADRI, "Thermal oxidation of TA6V alloy: microstructural and electrochemical characterization", Materials Chemistry and Physics, Vol.119, p 337-346, 2010.
- [87] H.L. DU, P.K. DATTA, D.B. LEWIS, J.S. BURNELL-GRAY, "Air oxidation behavior of Ti-6Al-4V alloy between 650°C et 850°C", Corrosion Science, Vol.36, p 631-642, 1994.
- [88] H. DONG, X.Y. LI, "Oxygen boost diffusion for the deep-case hardening of titanium alloys", Material Science and Engineering A, Vol. 280, p 303-310, 2000.
- [89] X. GUANGJUN, Y. GAIYING, Z. JING, P. YIQUN, "Oxidation behavior of β -21S Titanium alloy over temperature range 600°C to 800°C", Rare Metals, Vol. 18, 1999.
- [90] T.A. WALLACE, R.K. CLARK, K.E. WIEDEMANN, "Oxidation characteristics of Beta-21S in air in the temperature range 600°C to 800°C", NASA Technical Memorandum, World Conference on Titanium, San Diego, 1992.
- [91] T.A. WALLACE, R.K. CLARK, K.E. WIEDEMANN, "The effect of oxidation on the mechanical properties of Beta-21S", Materials Science, 1993.
- [92] S. KUMAR, T.S.N. SANKARA NARAYANAN, S. GANESH SUNDARA RAMAN, S.K. SESHADRI, "Thermal oxidation of Cp-Ti: microstructural and electrochemical characterization", Materials Characterization, Vol.61, p 589-597, 2010.
- [93] D.K. DAS, S.P. TRIVEDI, "Microstructure of diffusion aluminide coatings on Ti-base alloy IMI 834 and their cyclic oxidation behavior at 650°C", Material Science and Engineering, Vol. 367, p 225-233, 2004.
- [94] I. GURAPPA, A.K. GOGIA, "High performance coatings for titanium alloys to protect against oxidation", Surface and Coating Technology, Vol. 139, p 216-221, 2001.
- [95] I. GURAPPA, "Protection of titanium alloy components against high temperature corrosion", Materials Science and Engineering, Vol. 356, p 372-380, 2003.
- [96] M.D. ALAM, D.K. DAS, "Effect of cracking in diffusion aluminide coatings on their cyclic oxidation performance on Ti-based IMI 834 alloy", Surface and coating technology, Vol. 128-129, p 89-93, 2009.
- [97] Y.G. ZHAO, W. ZHOU, Q.D. QIN, Y.H. LIANG, Q.C. JIANG, "Effect of pre-oxidation on the properties of aluminide coatings layers formed on Ti alloys", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 391, p 136-140, 2005.
- [98] Y. WANG, J. XIONG, J. YAN, H. FAN, J. WANG, "Oxidation resistance and corrosion behavior of hot-dip aluminized coatings on commercial purity titanium", Surface and Coatings Technology, Vol. 206, p 1277-1282, 2011.
- [99] C. PARLIKAR, M.Z. ALAM, R. SARKAR, D.K. DAS, "Effect of oxidation resistance Al_3Ti coating on tensile proprieties of a near α -Ti alloy ", Surface and Coating Technology, Vol. 236, p 107-117, 2013.
- [100] A. EBACH-STAHN, C. EILERS, N. LASKA, R. BRAUN "Cyclic oxidation behavior of the titanium alloy Ti-6242 and Ti-17 with Ti-Al-Cr-Y coatings at 600°C and 700°C in air", Surface and Coatings Technology, Vol. 223, p 24-31, 2013.

- [101] C. LEYENS, J.W. LIERE, M. PETERS, W.A. KAYSSER, "Magnetron-sputtered Ti-Cr-Al coatings for oxidation protection of titanium alloys", Surface and Coatings Technology, Vol. 108-109, p 30-35, 1998.
- [102] D. WEI, P. ZHANG, Z. YAO, J. ZHOU, X. WEI, P. ZHOU, "Cyclic oxidation behavior of plasma surface chromising coating on titanium alloy Ti-6Al-4V", Surface and Coatings Technology, Vol. 204, p 2343-2352, 2012.
- [103] Q.M. WANG, A. FLORES RENTERIA, O. SCHROETER, R. MYKHAYLONKA, C. LEYENS, W. GARKAS, M. BABEN, "Fabrication and oxidation behavior of Cr₂AlC coating of Ti-6242 alloy", Applied Surface Science, Vol. 261, p 800-806, 2012.
- [104] C. YU, S. ZHU, D. WEI, F. WANG, "Oxidation and H₂O/NaCl-induced corrosion behavior of sputtered Ni-Si coatings on TA6V at 600-650°C", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, p 7530-7537, 2007.
- [105] C. LEYENS, M. PETERS, W.A. KAYSSER, "Intermetallic Ti-Al coatings for protection of titanium alloys: oxidation and mechanical behavior", Surface and Coatings Technology, Vol. 94-95, p 34-40, 1997.
- [106] C. GUO, J. ZHOU, J. CHEN, J. ZAO, Y. YU, H. ZHOU, "Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature", Surface and Coatings Technology, Vol. 205, p 2142-2151, 2010.
- [107] C. HUANG, Y. ZHANG, J. SHEN, R. VILAR "Thermal stability and oxidation resistance of laser cladding TiVCrAlSi high entropy alloy coating on Ti-6Al-4V alloy", Surface and Coatings Technology, Vol. 206, p 1389-1395, 2011.
- [108] I. GURAPPA, D. MANOVA, J.W. GERLACH, S. MANDL, B. RAUSCHENBACH, "Influence of nitrogen implantation on the high temperature oxidation of titanium-base alloy", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, p 3536-3546, 2006.
- [109] P. PEREZ, "Influence of nitriding on the oxidation behavior of titanium alloys at 700°C", Surface and Coating Technology, Vol. 191, p 293-302, 2005.
- [110] A.K. LAL, S.K. SINHA, P.K. BAHRAI, K.G.M. NAIR, S. KALAVATHY, D.C. KOTHARI, "Effect of 60 keV nitrogen ion implantation on oxidation resistance of IMI 834 titanium alloy", Surface and Coatings Technology, Vol. 203, p 2605-2607, 2009.
- [111] I. GURAPPA, D. MANOVA, J.W. GERLACH, S. MANDL, B. RAUSCHENBACH, "Effect of plasma immersion ion implantation and deposition on high temperature oxidation of titanium alloy IMI 834-aluminizing", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 426, p 375-383, 2006.
- [112] L. PEIYING, T. YE, P. GEN, C. BOCHENG, L. XIANGYANG, "The influence of Nb⁺ and Al⁺ implantation on the oxidation behavior of Ti-60", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 391, p 136-140, 2005.
- [113] M. LI, A.KAR, V. DESAI, "High temperature oxidation resistance improvement of titanium using laser surface alloying", Journal of Material Science, Vol. 30, p 5093-5098, 1995.
- [114] A. HIROSE, T. UEDA, K.F. KOBAYASHI, "Wear and oxidation properties of titanium aluminides formed on titanium surface by laser alloying, Materials Science and Engineering, Vol. 160, p 143-153, 1993.
- [115] A.Y. FASASI, S.K. ROY, A. GALERIE, M. PONS, M. CAILLET, "Laser surface alloying of Ti-6Al-4V with silicon for improved hardness and high temperature oxidation resistance", Materials Letter, Vol. 13, p 204-210, 1992.
- [116] J.D. MAJUMDAR, B.L. MORDIKE, S.K. ROY, I. MANNA, "High temperature behavior of laser-surface-alloyed Ti with Si and Al+Si", Oxidation of Metals, Vol. 57, Nos. 5/6, 2002.
- [117] E. MAAWAD, Y. SANO, L. WAGNER, H.G. BROKMEIER, C. GENZEL, "Investigation of laser-shock peening effects on residuals stress state and fatigue performance of titanium alloys", Materials Science and Engineering, Vol. 536, p 82-91, 2012.
- [118] W. JIA, Q. HONG, H. ZHAO, L. LI, D. WANG, "Effect of laser-shock peening on the mechanical properties of the near- α titanium alloy", Materials science and engineering, Vol. 606, p 354-359, 2014.
- [119] X.C. ZHANG, Y.K. ZHANG, J.Z. LU, F.Z. XUAN, Z.D. WANG, S.T. TU, "Improvement of fatigue life of Ti-6Al-4V alloy by laser- shock peening", Materials Science and Engineering, Vol. 527, p 3411-3415, 2010.

- [120] X.P. JIANG, X.Y. WANG, J.X. LI, C.S. MAN, M.J. SHEPARD, T. ZHAI, "Enhancement of fatigue and corrosion properties of pure Ti by sandblasting", *Materials Science and Engineering*, Vol. 429, p 30-35, 2006.
- [121] X.P. JIANG, C.S. MAN, M.J. SHEPARD, T. ZHAI, "Effect of shot-peening and re-shot-peening on four point bend fatigue behavior of Ti-6Al-4V", *Materials Science and Engineering*, Vol. 468-470, p 137-143, 2007.
- [122] R. NARAPARAJU, H.J. CHRIST, F.U. RENNER, "Effect of shot-peening on the oxidation behavior of boilers steels", *Oxidation of Metals*, Vol. 76, p 233-245, 2011.
- [123] Y. ZENGWU, F. MIN, W. XUEGANG, L. XINGENG, "Effect of shot peening on the oxidation resistance of TP304H and HR3C steels in water vapor", *Oxidation of Metals*, Vol. 77, p 17-26, 2012.
- [124] Y. HUA, Y. BAI, Y. YE, Q. XUE, H. LIU, R. CHEN, K. CHEN, "Hot corrosion behavior of TC-11 titanium alloy treated by laser-shock peening", *Applied Surface Science*, Vol. 283, p 775-780, 2013.
- [125] E.M. GUTMANN, "Mechanochemistry of solid surfaces", Edition World Scientifique, 1994.
- [126] R.K. NALLA, I. ALTENBERG, U. NOSTER, G.Y. LIU, B. SCHOLTES, R.O. RITCHIE, "On the influence of mechanical surface treatments: deep rolling and laser- shock peening on the fatigue behavior of Ti-6Al-4V at ambient and elevated temperature", *Materials Science and Engineering*, Vol. 355, p 216-230, 2003.
- [127] I. ALTENBERG, R.K. NALLA, Y. SANO, L. WAGNER, R.O. RITCHIE, "On the effect of deep-rolling and laser-peening on the stress-controlled low and high cycle fatigue behavior of Ti-6Al-4V at elevated temperature up to 550°C", *International Journal of Fatigue*, Vol. 44, p 292-302, 2012.
- [128] H. LEE, S. MALL, "Stress relaxation behavior of shot- peening Ti-6Al-4V under fretting fatigue at elevated temperature", *Materials Science and Engineering*, Vol. 366, p 412-420, 2004.
- [129] X. ZHANG, D. LIU, "Effect of shot-peening on fretting fatigue of Ti-811 alloy at elevated temperature", *International Journal of Fatigue*, Vol. 31, p 889-893, 2009.
- [130] M. THOMAS, T. LINDLEY, M. JACKSON, "The microstructural response of a peened near- α titanium alloy to thermal exposure", *Scripta Materialia*, Vol. 60, p 108-111, 2009.
- [131] M. THOMAS, T. LINDLEY, D. RUGG, M. JACKSON, "The effect of shot- peening on the microstructure and properties of a near-alpha titanium alloy following high exposure temperature", *Acta Materialia*, Vol. 60, p 5040-5048, 2012.
- [132] M. WEN, C. WEN, P. HODGSON, Y. LI, "Thermal oxidation behavior of bulk titanium with nanocrystalline surface layer", *Corrosion Science*, Vol. 59, p 352-359, 2012.
- [133] M. WEN, C. WEN, P. HODGSON, Y. LI, "Improvement of the biomedical properties of titanium using SMAT and thermal oxidation ", *Colloids and Surface B: Biointerfaces* , Vol. 114, p 658-665, 2014.
- [134] V. OPTASANU, A. KANJER, T. MONTESIN, "Influence of shot-peening on the high temperature oxidation of Zr and Ti plates", *Papier de conférence*, 2015.
- [135] "TIMETAL-21S", www.Timet.com, site internet, 2017.
- [136] J. STRINGER, G. METCALF, M.L. NICHOLSON, " The high-temperature oxidation of a commercial titanium-molybdenum alloy", *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 69, p 69-77, 1961.
- [137] K. CHAUDHURI, J.H. PEREPEZKO, "Microstructural study of the titanium alloy Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si (TIMETAL 21S)", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 25, p 1109-1118, 1994.
- [138] J. LU, "Traitements de surface mécaniques-principes", *Techniques de l'ingénieur*, Référence m1190, 10 décembre 2006.
- [139] S. BAGHERI FARD, M. GUAGLIANO, "Effects of surface nanocrystallization induced by shot-peening on material properties: a review", *Frattura ed Integrità Strutturale*, Vol. 7, p 3-16, 2009.
- [140] O. UNAL, A.C. KARAOGLANLI, R.VAROL, A. KABOYASHI, "Microstructure evolution and mechanical behavior of severe shot-peened commercially pure titanium", *Vacuum*, Vol. 110, p 202-206, 2014.
- [141] G. LI, J. CHEN, D. GUAN, "Friction and wear behavior of nanocrystalline surface layer of medium carbon steel", *Tribology International*, Vol. 43, p 2216-2221, 2010.
- [142] S. JELLITI, C. RICHARD, D. RETRAINT, T. ROLLAND, M. CHEMKHI, C. DEMANGEL, "Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy", *Surface and Coating Technology*, Vol. 224, p 82-87, 2013.
- [143] T. WANG, J. YU, B. DONG, "Surface nanocrystallisation induced by shot-peening and its effect on corrosion resistance of Cr18Ni9Ti stainless steel", *Surface and Coating Technology*, Vol. 200, p 4777-4781, 2006.

- [144] J. BARRALIS, L. CASTEX, G. MAEDER, "Précontraintes et traitements superficiels", Techniques de l'ingénieur, Référence m1180, 10 septembre 1999.
- [145] K.Y. ZHU, A. VASSEL, F. BRISSET, K. LU, J. LU, "Nanostructure formation mechanism of α -titanium using SMAT", Surface and Coating Technology, Vol. 200, p 4777-4781, 2006.
- [146] P. PEYRE, R. FABBRO, P. MERRIEN, H.P. LIEURADE, "Laser-shock processing of aluminium alloys. Application to high cycle fatigue behavior", Materials Science and Engineering, Vol. 210, p 102-113, 1996.
- [147] M. WERY, "Décapage mécanique des surfaces métalliques", Techniques de l'ingénieur, Référence M1457, 10 Juin 2002.
- [148] A.M. ALPER, "High temperature oxide, Part 3: Magnesia, alumina, beryllia, ceramics : Fabrication, characterization and properties", Academic Press, 1970.
- [149] G. BRASSART, J.L. MEYZONNETTE, J.P. POCHOLLE, "Sources Laser", Techniques de l'ingénieur, Référence e4020, 10 décembre 1996.
- [150] J.P. PRENEL, "Physique du laser-Historique et principes de base", Techniques de l'ingénieur, Référence AF3270, 10 janvier 1999.
- [151] optique-ingenieur.org/OPI_fr_M01_C01/co/Grain_OPI_fr_M01_C01.html.
- [152] A. HIRTH, "Lasers à solides", Techniques de l'ingénieur, Référence AF3272, 10 avril 2001.
- [153] R. JOECKLE, "Lasers à gaz", Techniques de l'ingénieur, Référence AF3271, 10 janvier 2000.
- [154] I. WATANABE, M. McBRIDE, P. NEWTON, K.S. KURTZ, "Laser surface treatment to improve mechanical properties of cast titanium", Dental Material, Vol. 25, p 629-633, 2009.
- [155] P. PEYRE, X. SCHERPEREEL, L. BERTHE, C. CARBONI, R. FABBRO, G. BERANGER, C. LEMAITRE, "Surface modification induced in 316L steel by laser peening and shot peening. Influence on pitting corrosion resistance", Materials Science and Engineering: A, Vol. 280, p 294-302, 2000.
- [156] P. LAURENS, "Application des lasers aux traitements de surface", Techniques de l'ingénieur, Référence m1643, 10 octobre 1996.
- [157] L. ZHOU, Y. LI, W. HE, G. HE, X. NIE, D. CHEN, Z. LAI, Z. AN, "Deforming TC6 titanium alloys at ultrahigh strain rates during multiple shock peening", Materials Science and Engineering, Vol. 578, p 181-186, 2013.
- [158] X. NIE, W. HE, S. ZANG, X. WANG, J. ZHAO, "Effect study and application to improve high cycle fatigue resistance of TC11 titanium alloy by laser shock peening with multiple impacts", Surface and Coatings Technology, Vol. 253, p 68-75, 2014.
- [159] J.P. ROMAIN, M. BOUSTIE, "Ondes de choc en milieu condensé", Cours E.N.S.M.A 3^{ème} année.
- [160] C. S. MONTROSS, T. WEI, L. YE, H.G. CLARK, Y.W. MAI, "Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloy: a review", International Journal of Fatigue, Vol. 24, p 1021-1036, 2002.
- [161] I. YAKIMETS, C. RICHARD, G. BERANGER, P. PEYRE, "Laser peening processing effect on mechanical and tribological properties of rolling steel 100Cr6", Wear, Vol. 256, p 311-320, 2004.
- [162] C. CELLARD, D. RETRAINT, M. FRANCOIS, E. ROUHAUD, D. LE SAUNIER, "Laser-shock peening of Ti-17 titanium alloy: influence of process parameters", Materials Science and Engineering, Vol. 532, p 362-372, 2012.
- [163] D. GREVEY, L. MAIFFREDY, A.B. VANNES, E. ROUHAUD, D. LE SAUNIER, "Laser-shock on a TRIP alloy: mechanical and metallurgical consequences", Journal of Materials Science, Vol. 27, p 2110-2116, 1992.
- [164] A. CUNHA, "Multiscale femtosecond laser surface texturing of titanium and titanium alloys for dental and orthopaedic implants", Thèse de l'Université de Bordeaux, 2015.
- [165] www.thalesgroup.com/sites/default/files/asset/document/gaia_hp_2014_1.pdf
- [166] J. L. DAUDON, "Thermogravimétrie", Techniques de l'ingénieur, Référence p1260, 10 mars 2001.
- [167] E. WIRTH, F. GUITTENY, C. MATHONAT, "Thermogravimétrie", Techniques de l'ingénieur, Référence p1260, 10 juin 2014.
- [168] "SETSIS Evolution", Document SETARAM, 2010.
- [169] X. LEDOUX, "Contribution à la mise au point de matériaux métalliques pour les unités de production d'hydrogène par vaporéformage du gaz naturel : 1/ Etude de l'oxydation de matériaux de structure à l'air entre 650°C et 1050°C. 2/ Elaboration de revêtements et étude de leur résistance à l'oxydation", Thèse de l'Université de Lorraine, 2012.

- [170] J. RUSTE, "Microscopie électronique à balayage-Principes et équipement", Techniques de l'ingénieur, Référence p865, 10 mars 2013.
- [171] N. BROLL, "Caractérisation de solides cristallisés par diffraction des rayons X", Techniques de l'ingénieur, Référence p1080, 10 avril 1996.
- [172] J. BARBILLAT, D. BOUGEARD, G. BUNTIX, M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT, F. FILLAUX, "Spectroscopie Raman", Techniques de l'ingénieur, Référence p1080, 10 septembre 1999.
- [173] F. TORRENT, "Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrides de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD", Thèse de l'Université de Bourgogne, 2013.
- [174] G. TURELL, J. CORSET, "Raman Microscopy : Developments and Application", Elsevier Academy Press, 1996.
- [175] C. PIGHINI, "Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.", Thèse de l'Université de Bourgogne, 2007.
- [176] G. HOLLINGER, "Spectroscopies de photoélectrons : XPS ou ESCA et UPS", Techniques de l'ingénieur, Référence P2625, 10 avril 1986.
- [177] T.M. DUC, "Analyses de surface par ESCA-Principe et instrumentation", Techniques de l'ingénieur, Référence p2625, 10 juin 1998.
- [178] www.lasurface.com/xps/niveau2.php?lang=fr
- [179] C.N. BERGLUND, W.E. SPICER, "Photoemission Studies of Copper and Silver: Theory", Physical Review, 1964.
- [180] O. HEINTZ, "Analyse XPS et Auger", Document interne ICB, 2015.
- [181] J.F. MOULDER, W.F. STICKLE, P.E. SOBOL, K.D. BOMBEN, "Handbook of X-ray photoelectron diffraction", Physical electronics, 1995.
- [182] P. BERGER, G. REVEL, "Microsonde nucléaire-Applications", Techniques de l'ingénieur, Référence p2564, 10 septembre 2005.
- [183] P. BERGER, G. REVEL, "Microsonde nucléaire-principes et appareillage", Techniques de l'ingénieur, Référence p2563, 10 septembre 2006.
- [184] P. TROCELLIER, P. BERGER, "Nuclear reaction spectroscopy", Encyclopedia of Analytical Chemistry, Vol.10, 2009.
- [185] H. KHODJA, E. BERTHOUMIEUX, L. DAUDAIN, J.P. GALLIEN, "The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multidisciplinary analysis tool", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 181, p 83-86, 2001.
- [186] L. DAUDAIN, H. KHODJA, J.P. GALLIEN, "Development of "position-charge-time" tagged spectrometry for ion beam microanalysis", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 210, p 153-158, 2003.
- [187] A. GURBICH, S. MOLODTSOV, "Measurement of (d-p) and (d- α) differential cross-sections for ¹⁴N", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 266, p 1206-1208, 2008.
- [188] F.J. AGER, S. ELMRABET, A. PAUL, A. CEA-NAHARRO, M.D. YNSA, M.A. RESPALDIZA, J.A. ODRIOZOLA, "Determination of nitrogen in metallic phases using ¹⁴N(d,p)¹⁵N nuclear reaction", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 188, p 96-101, 2002.
- [189] A. GURBICH, S. MOLODTSOV, "Application of IBA techniques to silicon profiling in protective oxide film on a steel surface", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol. 226, p 637-643, 2004.
- [190] "Principales raies gamma observées en mode PIGE et DIGE", Document CEA.
- [191] M. KOKKORIS, P. MISAELIDES, S. KOSSIONIDES, Ch. ZARKADAS, A. LANGOYANNIS, R. VLASTOU, C.T. PAPADOPOULOS, A. KONTOS, "A detailed study of the ¹²C(d,p)¹³C reaction at detector angles between 135° and 170°, for energy range Ed, lab 900-2000keV", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, Vol. 249, p 77-80, 2006.
- [192] P. BOUCHARINE, "Métrologie des surfaces", Techniques de l'ingénieur, Référence R1390, 10 septembre 1999.

- [193] J.P. MARIOGE, "Surfaces optiques : modélisation des défauts et contrôle", Techniques de l'ingénieur, Référence E4050, 10 mai 2005.
- [194] E. FELDER, "Dureté des corps et analyse quantitative", Techniques de l'ingénieur, Référence m4154, 10 juin 2005.
- [195] D. FRANCOIS, "Essais mécaniques des métaux-essais de dureté", Techniques de l'ingénieur, Référence m4160, 10 juin 2005.
- [196] M.E. FITZPATRICK, A.T. FRY, P. HOLDWAY, F.A. KANDIL, J. SHACKLETON, L. SUOMINEN, "Determination of residual stresses by X-ray diffraction", Measurement Good Practice Guide, Vol. 52, 2005.
- [197] P. PARNIERE, "Texture et anisotropie des métaux et alliages déformés plastiquement", Techniques de l'ingénieur, Référence m605, 10 avril 1981.
- [198] J.D. PUERTO VELASQUEZ, "Etude des copeaux et de l'intégrité de surface en usinage grande vitesse de l'alliage de titane TA6V", Thèse de l'Université de Metz, 2007.
- [199] U.F. KOCKS, C.N. TOME, H.R. WENK, "Texture and anisotropy", Cambridge University Press, 2010.
- [200] M.E. NIXON, O. CAZANU, R.A. LEBENSOHN, "Anisotropic response of high-purity α -titanium: Experimental characterization and constitutive modeling", International Journal of Plasticity, Vol. 26, p 516-532, 2010.
- [201] G.E.E. SEWARD, S. CELOTTO, D.J. PRIOR, "In situ SEM-EBSD observations of the hcp to bcc phase transformation in commercially pure titanium", Acta Materialia, Vol. 52, p 821-832, 2004.
- [202] A.P. REYNOLDS, E. HOOD, W. TANG, "Texture in friction stir welds of Timetal 21S", Scripta Materialia, Vol. 52, p 491-494, 2005.
- [203] T. BAUDIN, "Analyse EBSD-Principes et cartographies d'orientations", Techniques de l'ingénieur, Référence m4138, 10 décembre 2010.
- [204] T. BAUDIN, "Analyse EBSD-Déformation et recristallisation des matériaux métalliques", Techniques de l'ingénieur, Référence m4139, 10 mars 2011.
- [205] L. ZHU, Y. GUAN, Y. WANG, Z. XIE, J. LIN, J. ZHAI, "Influence of process parameters of ultrasonic shot peening on surface roughness and hydrophilicity of pure titanium", Surface and coating technology, Vol. 317, p 38-53, 2016.
- [206] D. KUMAR, S. NADEEM, S.N. AKHTAR, A.K. PATEL, J. RAMKUMAR, K. BALANI, "Tribological performance of laser peened Ti-6Al-4V", Wear, Vol. 322-323, p 203-217, 2015.
- [207] K.K. LIU, M.R. HILL, "The effects of laser peening and shot peening on fretting fatigue in Ti-6Al-4V", Tribology International, Vol. 42, p 1250-1263, 2009.
- [208] L. LAVISSE, P. BERGER, P.M. CIRISAN, J.M. JOUVARD, S. BOURGEOIS, M.C. MARCO DE LUCAS, "Influence of laser target interaction on composition and properties of surface layers grown by laser treatment of Ti-Plates", Journal of Physics D : Applied Physics, Vol. 42, p 245-253, 2009.
- [209] J. NAZON, M. HERBST, M.C. MARCO DE LUCAS, S. BOURGEOIS, B. DOMENICHINI, "WC-based thin film obtained by reactive radio-frequency magnetron sputtering using W target and methane gas", Thin solid films, Vol. 591, p 119-125, 2015.
- [210] J.M. CHAPPE, M.C. MARCO DE LUCAS, L. CUNHA, C. MOURA, J.F. PIERSON, L. IMHOFF, O. HEINTZ, V. POTIN, S. BOURGEOIS, F. VAZ, "Structure and chemical bonds in reactively sputtered black Ti-C-N-O thin films", Thin Solid Films, Vol. 520, p 144-151, 2011.
- [211] M.V. KUZNETSOV, J.F. ZHURAVLEV, V.A. GUBANOV, "XPS analysis of adsorption of oxygen molecules on the surface of Ti and TiN_x films in vacuum", Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol. 58, p 169-176, 1992.
- [212] P.Y. JOUAN, M.C. PEIGNON, Ch. CARDINAUD, G. LAMPERIERE, "Characterisation of TiN coatings and the TiN/Si interface by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy", Applied Surface Science, Vol. 68, p 595-603, 1993.
- [213] G.E. Mc GUIRE, G.K. SWEITZER, T.A. CARLSON, "Core electron binding energies in some group IIIA, VB, and VIB compounds", Inorganic Chemistry, Vol. 12, p 2450-2453, 1973.
- [214] Y.B. CHUN, S.H. YU, S.L. SEMIATIN, S.K. HWANG, "Effect of deformation twinning on microstructure and texture evolution during cold rolling of CP-titanium", Materials Science and Engineering: A, Vol. 398, p 209-219, 2005

- [215] J.Z. LU, L.J. WU, J.F. FUN, K.Y. LUO, Y.K. YANG, J. CAI, C.Y. CUI, X.M. LUO, "Microstructural response and grain refinement mechanism of commercially pure titanium subjected to multiple laser shock peening impacts", *Acta Materialia*, Vol. 127, p 252-266, 2016.
- [216] A.V. PANIN, M.S. KAZACHENOK, A.L. KOZELSKAYA, R.R. BALOKHONOV, V.A. ROMANOVA, O.B. PEREVALOVA, Y.I. POCHIVALOV, "The effect of ultrasonic impact treatment on the deformation behavior of commercially pure titanium under uniaxial tension", *Materials and Design*, Vol. 117, p 371-381, 2017.
- [217] Y.J. CHEN, Y.J. LI, X.J. XU, J. HJELLEN, H.J. ROVEN, "Novel deformation structures of pure titanium induced by room temperature equal channel angular pressing", *Materials Letters*, Vol. 117, p 195-198, 2014.
- [218] J.D. CLAYTON, "Mechanical twinning in crystal plasticity", Chapter Nonlinear Mechanics of Crystals, Vol. 177 of the series Solid Mechanics and Its Applications, p 379-421, 2010.
- [219] F. ADAR, "Raman spectra of metal oxides", *Spectroscopy*, Vol. 29, p 1-4, 2010.
- [220] M. BOULOVA, G. LUCAZEAU, "Crystallite nanosize effect on the structural transitions of WO_3 studied by Raman spectroscopy", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 167, p 425-434, 2002.
- [221] J.L. MURRAY, "The Fe-Ti (Iron-Titanium) System", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, 320-334, 1981.
- [222] F. BORGIOLO, E. GALVANETTO, F. LOZZELLI, G. PRADELLI, "Improvement of wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by means of thermal oxidation", *Materials Letters*, Vol. 59, p 2159-2162, 2005.
- [223] C. DUPRESSOIRE, A. ROUAIX-VANDE PUT, P. EMILE, C. ARCHAMBEAU-MIRGUET, R. PERALDI, D. MONCEAU, "Effect of nitrogen on the kinetics of oxide scale growth and oxygen dissolution in the Ti-6242 titanium-base alloy", *Oxydation of Metals*, Vol. 87, p 343-353, 2017.
- [224] T. SAKAI, A. BELYAKOV, R. KAIBISHEV, H. MIURA, J.J. JONAS, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions", *Progress in Materials Science*, Vol. 60, p 130-207, 2014.
- [225] J. FAVERGEON, T. MONTESIN, G. BERTRAND, "Mechano-chemical aspects of high temperature oxidation: a mesoscopic model applied to zirconium alloys", *Oxidation of metals*, Vol. 64, p 255-279, 2005.
- [226] C. KERISIT, "Analysis of static recrystallization mechanisms of cold-worked tantalum for mean-field modeling", Thèse de l'Ecole Nationale des Mines de Paris, 2012.
- [227] I. SHUPYK, L. LAVISSE, J.M. JOUVARD, M.C. MARCO DE LUCAS, S. BOURGEOIS, F. HERBST, J.Y. PIQUEMAL, F. BOZON-VERDURAZ, M. PILLOZ, "Study of surface layers and ejected powder formed by oxidation of titanium substrates with a pulsed Nd:YAG laser beam", *Applied Surface Science*, Vol. 255, p 5574-5578, 2008.
- [228] J. NAZON, P. SIMON, B. DOMENICHINI, S. BOURGEOIS, "Thermal stability under air of tungsten-titanium diffusion barrier layer between silica and platinum", *Corrosion Science*, Vol. 78, p 208-214, 2014.
- [229] M. GILLET, R. DELAMARE, E. GILLET, "Growth of epitaxial tungsten oxide nanorods", *Journal of Crystal Growth*, Vol. 279, p 93-99, 2005.
- [230] Y. LIN, J. LU, L. WANG, T. XU, Q. XUE, "Surface nanocrystallization by surface mechanical attrition treatment and its effect on structure and properties of plasma nitrided AISI 321 stainless steel", *Acta Materialia*, Vol. 54, p 5599-5605, 2006.
- [231] W.P. TONG, C.Z. LIU, W. WANG, N.R. TAO, Z.B. WANG, L. ZUO, J.C. HE, "Gaseous nitriding of iron with a nanostructured surface layer", *Scripta Materialia*, Vol. 57, p 533-536, 2007.
- [232] C. VALLOT, "Techniques de diffraction RX et dynamique spatio-temporelle de l'oxydation des métaux des groupes 4 et 5: application au zirconium", Thèse de l'Université de Dijon, 1995.
- [233] 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", Thèse de l'Université de Paris, 1966.
- [234] J. BADREDDINE, E. ROUHAUD, M. MICOULAUT, D. RETRAINT, S. REMY, M. FRANCOIS, P. VIOT, G. DOUBRE-BABOEUF, D. Le SAUNIER, V. DESFONTAINE "Simulation and experimental approach for shot velocity evaluation in ultrasonic shot peening", *Mécanique et Industrie*, Vol. 12, p 223-229, 2011.
- [235] I. TAMURA, "Deformation-induced martensitic transformation and transformation-induced plasticity in steels", *Metal Science*, Vol. 16, p 245-253, 1982.
- [236] T. GROSDIDIER, M.J. PHILIPPE, "Deformation induced martensite and superelasticity in a β -metastable titanium alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 291, p 218-223, 2000.
- [237] L. MOHAN, J. ANANDAN, "Effect of gas composition on corrosion behaviour and growth of apatite on plasma nitrided titanium alloy Beta-21S", *Applied Surface Science*, Vol. 268, p 288-296, 2013.

- [238] H. HU, I.E. WACHS, S.R. BARE, "Surface structures of supported molybdenum oxide catalysts: characterization by Raman and Mo L3-edge XANES", Journal of Physical Chemistry, Vol. 99, p 10897-10910, 1995.
- [239] A.L. AGUDO, F.J. GIL, J.M. CALLEJA, V. FERNANDEZ, "Raman spectroscopic study of MoO₃/γ-Al₂O₃ and CoO (or NiO)-MoO₃/γ-Al₂O₃ oxide catalysts prepared by different methods", Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 11, p 454-458, 1981.
- [240] A.M. BECCARIA, G. POGGI, G. GASTELLO "Influence of passive film on sea water pressure on resistance to localised corrosion of some stainless steels on sea water", British Corrosion Journal, Vol. 167, p 283-287, 2013.
- [241] P.M.A. SHERWOOD, "Introduction to studies of aluminium and its compounds by XPS", Surface Science Spectra, Vol. 5, 1998.
- [242] A. BEHERA, S. NAG, K. MAHDAK, H. MOHSENI, J. TILEY, R. BANERJEE, "Influence of oxygen ingress on fine scale precipitation of α-Ti during oxidation of Beta21S β-Ti alloy", Journal of Materials Science, Vol. 48, p 6700-6706, 2013.
- [243] E.A. GULBRANSEN, K.F. ANDREW, F.A. BRASSART, "Oxidation of molybdenum 550°C to 1700°C", Journal of Electrochemical Society, Vol. 110, p 952-959, 1963.
- [244] Y. HUA, Z. RONG, Y. YE, K. CHEN, R. CHEN, Q. XUE, H. LIU, "Laser shock processing effects on isothermal oxidation resistance of GH586 superalloy", Applied Surface Science, Vol. 330, p 439-444, 2015.
- [245] A. SETTEFRATI, "Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de [alpha] dans les alliages de titane [bêta]-métastable, Thèse de l'Université de Lorraine, 2012.
- [246] N. GEY, M. HUMBERT, "Characterization of the variant selection occurring during α → β → α phase transformation of a cold rolled titanium sheet", Acta Materialia, Vol. 50, p 277-287, 2002.
- [247] S.S. CHAN, I.E. WACHS, L.L. MURELL, N.C. DISPENZIER, "Laser raman characterization of tungsten oxide supported on alumina: influence of calcination temperature", Journal of Catalysis, Vol. 92, p 1-10, 1985.
- [248] J.L. WARING, "Phase equilibria in the system aluminum oxide-tungsten-oxide", Journal of American Ceramic Society, Vol. 48, 1965.
- [249] P.G. LI, M. LEI, W.H. TANG, "Raman and photoluminescence properties of α-Al₂O₃ microcones with hierarchical and repetitive superstructure", Material Letters, Vol. 64, p 161-163, 2010.
- [250] J. C. SANCHEZ-LOPEZ, D. MARTINEZ-MARTINEZ, M. D. ABAD, A. FERNANDEZ, "Metal carbide/amorphous C-based nanocomposite coatings for tribological applications", Surface and Coatings Technology, Vol. 204, p 947-954, 2009.
- [251] F. ZHANG, M. GECEVICIUS, Q. CHEN, H. ZHANG, Y. DAI, J. QIU, "Evolution of polarization dependant microstructures induced by high repetition rate femtosecond laser irradiation in glass", Optic Express, Vol. 24, p 21353-21363, 2016.
- [252] K.L. JOHNSON, "Contact mechanics", Edition University Press, 1985.
- [253] C. SURYANARAYANA, M.G. NORTON, "X-ray diffraction-A practical approach", Springer US, 1998.
- [254] L. CASTEX, J.L. LEBRUN, G. MAEDER, J.M. SPRAUEL, "Détermination des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X", Publications scientifiques et techniques, ENSAM, 1981

RÉSUMÉ

Cette thèse vise à déterminer l'influence de deux traitements mécaniques, le grenailage SMAT effectué avec plusieurs types de billes (en WC, en alumine et en verre) et le choc laser, sur la résistance à l'oxydation haute température de deux alliages de titane : un alliage alpha commercialement « pur » (Grade 1) et un alliage aéronautique bêta métastable (TIMETAL-21S).

Une fois traitées, les pièces sont oxydées avec différentes conditions : de durée (entre 5 heures pour étudier les premiers instants de l'oxydation et 3000h pour se rapprocher d'un essai type en aéronautique), de température (600°C à 700°C) et d'atmosphère (air sec et oxygène).

Les pièces sont analysées avant et après oxydation à l'aide de plusieurs techniques d'analyses : mécaniques (dureté, mesures de contraintes), chimiques (DRX, microsonde nucléaire, ...) ou structurales (EBSD, texture).

Les résultats obtenus montrent que les traitements perturbent fortement les pièces avant leur exposition à haute température d'un point de vue morphologique, structural, mécanique et chimique.

Ces traitements mécaniques amènent une réduction de l'oxydation des pièces étudiées. Il semble qu'ils modifient la vitesse de diffusion des espèces (azote, oxygène, aluminium, molybdène) mais aussi la microstructure (recristallisation, morphologie de grain ou texturation) au cours de la mise en température. L'azote joue un rôle essentiel dans les phénomènes observés.

Néanmoins, la détermination des conséquences de ces traitements sur la résistance à l'oxydation reste encore complexe de par les observations de ce travail, qui révèlent une contribution simultanée de plusieurs facteurs : chimiques, mécaniques et structuraux.

Mots clés : Titane, Haute température, Grenailage SMAT, Choc laser, Oxydation, Nitruration, Microstructure.

ABSTRACT

The aim of this thesis is to determine the influence of two mechanical surface treatments, the shot-peening performed with several type of balls (WC, alumina and glass) and the laser shock peening, on the high temperature oxidation resistance of two titanium alloys : alpha alloy with commercial purity (Grade 1) and aeronautical beta metastable alloy (TIMETAL-21S).

After different treatments, the pieces are oxidized with different conditions: of time (between 5 hours to study the firsts times of oxidation and 3000 hours to compare with a classical aeronautical test), of temperature (600°C to 700°C) and atmosphere (dry air or oxygen).

The pieces are analyzed before and after oxidation exposure with several mechanical (micro-hardness, strain measurements), chemicals (XRD, nuclear microprobe) and structural (EBSD, texture) techniques.

The results show a large surface perturbation before the high temperature exposure in term of morphological, mechanical, structural and chemical point of view.

This mechanical treatments lead up to an oxidation rate reduction for all the different titanium alloys. This treatments modified the diffusion rate of several elements (nitrogen, oxygen, molybdenum or aluminum) but also the microstructure (recrystallization, grain morphology or texturing) during high temperature exposure. Nitrogen element plays an important role in the observed phenomena.

However, the determination of consequences after mechanical treatment on the titanium oxidation resistance is again difficult with the observations noted in this work. Actually, there is a simultaneous contributions of several factors: chemical, mechanical and structural.

Keywords: Titanium, High temperature, Shot-peening (SMAT), Laser shock peening, Oxidation, Nitriding, Microstructure