



**HAL**  
open science

# Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de deux alliages de titane, le T40 et le TA6V ELI, sous polarisation cathodique en eau de mer par une approche locale de la rupture

Alexandre Poloni

## ► To cite this version:

Alexandre Poloni. Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de deux alliages de titane, le T40 et le TA6V ELI, sous polarisation cathodique en eau de mer par une approche locale de la rupture. Matériaux. Université de La Rochelle, 2020. Français. NNT : 2020LAROS003 . tel-02993206

**HAL Id: tel-02993206**

**<https://theses.hal.science/tel-02993206>**

Submitted on 6 Nov 2020

**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.



École doctorale EUCLIDE

**THÈSE**

Présentée par :

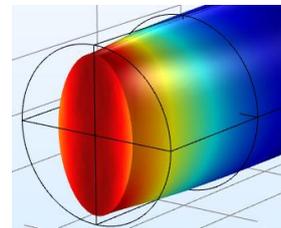
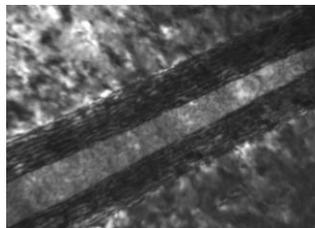
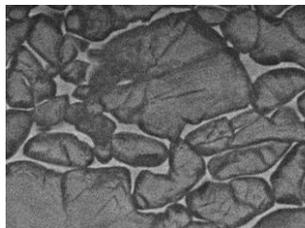
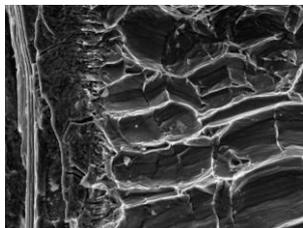
**Alexandre POLONI**

Soutenue le **9 juin 2020**

pour l'obtention du grade de Docteur de La Rochelle Université

Discipline : *Génie des Matériaux*

**Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de deux alliages de titane, le T40 et le TA6V ELI, sous polarisation cathodique en eau de mer par une approche locale de la rupture**



### Membres du Jury

Patrick VILLECHAISE	DR CNRS, Institut P', Université de Poitiers	Président du jury
Eric ANDRIEU	Pr, CIRIMAT-ENSIACET, INP Toulouse	Rapporteur
Benoît PANICAUD	Pr, LASMIS, UTT	Rapporteur
Frantz MARTIN	Dr, Ingénieur-chercheur, CEA Saclay	Examineur
Xavier FEAUGAS	Pr, LaSIE, La Rochelle Université	Directeur de thèse
Juan CREUS	Pr, LaSIE, La Rochelle Université	Co-directeur de thèse
Abdelali OUDRISS	MCF, LaSIE, La Rochelle Université	Co-encadrant de thèse
Simon FRAPPART	Dr, Ingénieur R&D, Naval Group Research	Encadrant industriel
Jean-Loup HEUZÉ	Dr, Responsable UI adjoint MCM, DGA	Invité
Yvon MILLET	Directeur R&D, TIMET Savoie	Invité



*À Pauline*

*À Adrien et Raphaël*

# REMERCIEMENTS

---

La thèse de doctorat n'est pas seulement le résultat du travail du thésard. Un nombre conséquent de personnes œuvrent pour cette réussite. Sans eux, un tel dossier serait sûrement réduit à sa seconde utilité, caler les meubles. C'est pourquoi je me dois de commencer par les remercier pour tout le temps qu'ils m'ont consacré. Merci, sans vous je ne serais jamais arrivé jusque-là.

À mes rapporteurs, Eric Andrieu et Benoit Panicaud, pour avoir pris le temps de décortiquer ma thèse et de la commenter. Elle a beaucoup d'images mais ça a quand même dû être un sacré travail comparé à la lecture d'une vraie bande dessinée.

À mon directeur de thèse Xavier Feaugas, à Abdelali Oudriss et Simon Frappart pour votre soutien, votre aide de chaque jour et votre implication sans faille dans tous les aspects de ma thèse. Merci de m'avoir poussé et aidé à donner le meilleur de moi-même.

À Juan Creus, Egle Conforto, Jamaa Bouhattate, Cyril Berziou, Stéphane Cohendoz, Guillaume Lotte, Bruno Peraudeau, Christelle Rebere et Rémy Millet pour m'avoir apporté votre aide dès que j'en ai eu besoin. Certains ont dû bosser de nombreuses heures pour des résultats... Et même pendant la nuit ! Désolé Bruno ;)

À Thierry Millot et Aude Mathis pour votre suivi et votre intérêt. Je me suis enfin mis à lire *Le Seigneur des Anneaux* ! Le début sur les descriptions de la Comté est maintenant loin d'être insurmontable comparé à la première fois, il y a des années. Aude, tu devrais tenter aussi, je me régale.

À Daniel Calonnec, mon voisin de paillasse, merci pour ces nombreux échanges et ton sourire perpétuel, même quand tes expériences ne fonctionnaient pas !

Un paragraphe spécial pour Germain Boissonnet, compagnon de bureau et meuble immuable de celui-ci. Merci pour tes petites chansons qui restent dans la tête. Fais quand même attention au café, deux gorgées et hop !

Aux doctorants du LaSIE et plus particulièrement à Livia, Malo, Dewis, Céline, Alice, Walid, Caroline, Romain et Mathieu (même si tu es maintenant docteur) pour toutes ces galères que nous avons partagées et votre soutien moral. Bon courage à vous pour le reste de votre thèse, et pour la suite aussi bien sûr.

À Julie et Djan pour votre bonne humeur qui m'a toujours aidé à avoir la patate.

À mes professeurs Guy Reumont, Jean-Pierre Tancrez et Grégory Stoclet ainsi que mes anciens maîtres de stage, Kimberly Colas et Hugo Sistach pour avoir soutenu ma candidature de thèse. Cette aide était loin d'être négligeable au vu de la concurrence qu'il y avait ! Sans vous, je n'aurais peut-être pas eu l'opportunité de prendre cette voie.

Cette partie est consacrée aux personnes qui ont été mes soutiens et mes moteurs. À toutes ces personnes grâce à qui je me suis construit pendant ces trois années et qui ont fait ce que je suis.

À mes professeurs de Kendo et Iaido, Christiane David, Jean-Claude Bousique et Daniel Vaissade ainsi qu'à toutes les personnes avec qui j'aime tant pratiquer : Amandine, Sylvain, Thierry, Arnaud, Clarisse, Julia, Sylvio, Sébastien, Maxence, Julien, David, Michel, Dominique, Tex, Guy et beaucoup d'autres. Si j'ai pu et peux encore avancer dans la Voie des arts-martiaux, c'est grâce à vous. Je n'en serais pas là sans la force mentale et la persévérance que j'ai acquises avec vous.

À mes amis de toujours : Raphaël, Damien, Violaine, Corentin, Aurore, Esteban et Robin que je n'ai pas pu voir autant que je l'aurais voulu pendant ces trois années. Merci pour ces soirées de rires, ces nombreuses heures de « Cul de cerf » (au grand dam d'Aurore) et ces litres d'hypocras sans lesquels la fin de thèse aurait été bien plus éprouvante. Merci à Marie et Julien de nous avoir nourris pendant toutes ces années et de nous avoir toujours ouvert votre porte et ce quelle que soit l'heure. Bienvenue à Milan et Louise ! Merci aussi à Anton, Clovis et Romane que j'ai encore moins vu... C'est n'importe quoi, il va falloir régler ça. D'ailleurs, encore félicitations Docteur Schneider.

À ma famille. Adrien, merci de m'avoir tiré vers le haut. Raphaël, bon voyage au bout du monde ! Papa, tu m'as un jour dit : « Tu peux faire ce que tu veux de ton avenir mais n'oublie pas que plus tu montes dans les études, plus tu as d'opportunités de construire ta vie comme tu l'entends (et de garder tes cheveux longs) ». Cette phrase m'a beaucoup motivé et se vérifie chaque jour. Maman, à moins que tu ne sois encore à l'autre bout du monde, on se verra bientôt. Domi, merci de t'être occupée de nous et d'avoir affûté ma combativité ! À Do, Didier, Isabelle, Jérôme, Roger, Nany, Maïa, Noa et Gabriel. Merci de m'avoir si bien accueilli dans votre famille, j'ai toujours beaucoup de plaisir à passer du temps avec vous et j'attends impatiemment la prochaine fois !

Comme on dit : « le meilleur pour la fin ». En l'occurrence, La meilleure ! Pauline, je te remercie d'être et d'avoir été à mes côtés et de m'avoir écouté parler de mes passions, d'avoir tenu quand j'ai fait des blagues scientifiques bien nulles et trouvé le courage de corriger ma thèse ! Ce n'étaient pas les années les plus faciles de nos études mais tu as toujours su me donner le soutien dont j'avais besoin. Tu as toujours su m'aider à avancer. Notre couple est mon point de stabilité. Durant ces années de thèse, tu es devenue officiellement ma conjointe et je pense que c'est, pour l'instant, la meilleure décision de ma vie. Et de toute façon, vu la demande, je n'aurais pas pu refuser !



## SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	<b>3</b>
<b>Contexte</b>	<b>4</b>
<b>Objectifs et stratégie</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I. ÉTAT DE L'ART</b>	<b>7</b>
<b>I.1 Métallurgie du titane et de ses alliages</b>	<b>9</b>
I.1.1 Nature des phases	9
I.1.2 Relations d'orientation	9
I.1.3 Solutés et classification des alliages	10
I.1.4 Microstructures	13
I.1.5 Mécanismes de déformation et textures	14
I.1.6 Synthèse de la métallurgie du titane et de ses alliages	18
<b>I.2 Absorption de l'hydrogène et formation des hydrures</b>	<b>19</b>
I.2.1 Solubilité	19
I.2.2 Diffusion	22
I.2.3 Hydrures	23
I.2.4 Synthèse de l'absorption d'hydrogène et la formation des hydrures	27
<b>I.3 Comportement à la corrosion et protection cathodique</b>	<b>28</b>
I.3.1 Corrosion	28
I.3.2 Protection cathodique et absorption d'hydrogène	29
I.3.3 Synthèse de la corrosion et la protection cathodique	33
<b>I.4 Endommagement</b>	<b>34</b>
I.4.1 Approche locale	34
I.4.2 Mécanismes d'endommagement spécifiques aux matériaux à structure hexagonale	37
I.4.3 Effet de l'hydrogène et des hydrures sur les propriétés mécaniques	39
I.4.4 Synthèse de l'endommagement	44
<b>I.5 Synthèse et originalité du travail</b>	<b>45</b>
<b>Chapitre II. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS</b>	<b>49</b>
<b>II.1 Caractérisations métallurgiques</b>	<b>51</b>
II.1.1 Alliage polycristallin T40 (Grade 2)	52
II.1.2 Alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)	56
<b>II.2 Synthèse des caractéristiques de référence</b>	<b>62</b>
<b>Chapitre III. ABSORPTION D'HYDROGÈNE ET FORMATION D'HYDRURES</b>	<b>65</b>
<b>III.1 Comportement des surfaces sous polarisation cathodique</b>	<b>68</b>
III.1.1 Courbes de polarisation en eau de mer artificielle	68
III.1.2 Caractérisation du film calco-magnésien des polarisations cathodiques en eau de mer	70
III.1.3 Influence du milieu sur la réactivité cathodique des alliages de titane	74
<b>III.2 Chargement en hydrogène et formation des hydrures</b>	<b>76</b>
III.2.1 Alliage polycristallin T40 (Grade 2)	76
III.2.2 Alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)	99
III.2.3 Couplages galvaniques en milieu naturel	113
<b>III.3 Synthèse de l'absorption d'hydrogène dans le T40 et le TA6V ELI</b>	<b>116</b>
<b>Chapitre IV. Approche locale de la rupture</b>	<b>117</b>
<b>IV.1 Étude expérimentale</b>	<b>121</b>
IV.1.1 Comportement de l'alliage polycristallin T40 (Grade 2)	121
IV.1.2 Comportement de l'alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)	138

IV.1.3	Couplages galvaniques en milieu naturel	151
<b>IV.2</b>	<b>Modélisation</b>	<b>152</b>
IV.2.1	Modélisation isotrope	152
IV.2.2	Modélisation anisotrope	155
IV.2.3	Le T40	162
IV.2.4	Le TA6V ELI	171
<b>IV.3</b>	<b>Synthèse des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques</b>	<b>179</b>
<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>		<b>181</b>
	Avancées scientifiques	182
	Résolution de la problématique industrielle	182
	Perspectives	183
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>		<b>185</b>
<b>ANNEXES</b>		<b>199</b>
Annexe 1.	Origine des matériaux étudiés	200
Annexe 2.	Protocole expérimental	202
Annexe 3.	Méthode de détermination des relations d'orientation	208
Annexe 4.	Plans des éprouvettes de traction	210
Annexe 5.	Approche locale de la rupture	214
Annexe 6.	Fractographies du T40	233
Annexe 7.	Fractographies du TA6V ELI	238
Annexe 8.	Critère de Hill	242

# **INTRODUCTION**

---

## Contexte

Les alliages de titane sont très utilisés en construction navale pour leur capacité à se protéger contre la corrosion en eau de mer en formant un film passif et stable d'oxyde de titane  $TiO_2$ . En service dans des systèmes complexes associés à d'autres matériaux protégés cathodiquement, l'impossibilité de les isoler électriquement les place aussi en polarisation cathodique. La réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) peut se produire et entraîner son absorption, puis une éventuelle fragilisation par la formation d'hydrures et/ou des interactions hydrogène/plasticité [Conforto2017]. Il est alors nécessaire de quantifier l'impact de l'absorption d'hydrogène sur les propriétés mécaniques en fonction des conditions de polarisation cathodique et de l'état métallurgique des alliages.

Des phénomènes de fissuration sur des tubes d'échangeurs thermiques en titane (comme présenté en [Figure 0-1](#)) ont été rapportés par EDF. Ceux-ci ont été attribués à la fragilisation par l'hydrogène (FPH), induite par une surprotection cathodique. D'autres structures seraient susceptibles d'être soumises à des potentiels suffisamment négatifs pour engendrer une hydruration fragilisante, comme les cuves Cathelco de Naval Group ([Figure 0-2](#)). De plus, le comité de normalisation européen prépare un texte visant à limiter le niveau de protection cathodique des circuits en eau de mer afin d'éviter la FPH. Un seuil de potentiel de protection limite de l'ordre de  $-750$  mV/Ag/AgCl pour le T40 et de  $-1000$  mV/Ag/AgCl pour tous les autres alliages de titane est envisagé. Ce seuil potentiel de protection s'avère particulièrement contraignant pour les applications Naval Group.

De plus, l'utilisation du titane étant de plus en plus répandue, il est important de déterminer l'impact de ces paramètres sur une éventuelle sensibilité des alliages de titane vis-à-vis de l'hydrogène et des interactions hydrogène/microstructure/propriétés mécaniques.



Figure 0-1 : Tubes d'échangeur thermique en titane.



Figure 0-2 : Cuve Cathelco sur banc d'essai.

## Objectifs et stratégie

Lors de ces travaux, nous cherchons à comprendre l'impact de plusieurs paramètres d'ordre métallurgiques ou physico-chimiques sur l'absorption de l'hydrogène et l'abattement potentiel des propriétés mécaniques du titane et de ses alliages.

Les paramètres questionnés sont :

- La composition chimique des matériaux
- La microstructure des matériaux
- Le milieu d'exposition
- Le potentiel cathodique imposé
- Le temps d'exposition

Des données sous forme d'abaques, contenant la contrainte hydrostatique ( $\sigma_m$ ) et la déformation plastique équivalente ( $\varepsilon_{peq}$ ) nécessaires à l'endommagement, sont identifiées. Elles montrent l'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la concentration en hydrogène et des conditions de chargement. Ces données permettent de faciliter le choix des matériaux et le dimensionnement des composants de structure par une meilleure connaissance du comportement du titane et de ses alliages face au phénomène de fragilisation par l'hydrogène.

Afin de caractériser l'influence de la composition chimique et de la microstructure sur la fragilisation par l'hydrogène (FPH), deux alliages de titane aux compositions et aux structures différentes ont été choisis. Le premier est le T40 fourni par TIMET (aussi appelé Titane grade 2). C'est un titane commercialement pur, de structure monophasée  $\alpha$  dont la composition est présentée dans le [Tableau 0-1](#). Le second est l'alliage biphasé  $\alpha/\beta$  TA6V ELI, ou grade 23 provenant d'Aubert & Duval dont la différence avec le TA6V habituel, ou grade 5, réside dans sa plus grande pureté (moins d'oxygène, carbone, fer et azote) ([Tableau 0-2](#)). Ces alliages sont analysés à l'état d'arrivage, sans traitements supplémentaires, afin d'établir des références.

D'une part, afin de pouvoir questionner le milieu et le potentiel cathodique de chargement, les matériaux sont chargés en hydrogène par voie électrochimique. Différents milieux de chargement, principalement l'eau de mer artificielle, ont été étudiés pour évaluer le taux d'absorption d'hydrogène et les mécanismes de formation des hydrures en fonction du temps.

D'autre part, une étude dans des conditions de polarisation s'approchant de l'utilisation réelle a été mise en œuvre. Des couplages avec des anodes galvaniques ont été effectués en eau de mer naturelle afin de comparer les résultats de laboratoires à ceux s'approchant de l'utilisation industrielle. Ceci a été réalisé dans le but de proposer un potentiel cathodique limite utilisable et de le confronter avec la proposition du comité européen évoquée précédemment.

Enfin, des essais mécaniques sont menés pour vérifier l'impact de ces chargements sur les propriétés mécaniques des deux alliages. Des modélisations par éléments finis (FEM) sont réalisées pour évaluer les contraintes hydrostatiques et les déformations plastiques équivalentes à rupture et statuer sur l'endommagement provoqué par l'absorption d'hydrogène. La [Figure 0-3](#) présente schématiquement la stratégie de la thèse.

Tableau 0-1 : Composition chimique du T40 (Grade 2).

Composition chimique du T40 (Grade 2)							
Éléments	C	Fe	N	O	H	Éléments résiduels individuels max.	Éléments résiduels total max.
% massique (dans les tôles)	≤ 0,10	≤ 0,30	≤ 0,03	≤ 0,25	≤ 0,015	≤ 0,1	≤ 0,4

Tableau 0-2 : Composition du TA6V ELI (Grade 23) et du TA6V (Grade 5).

Composition du TA6V ELI (Grade 23) et du TA6V (Grade 5)							
Éléments	Al	V	O	C	Fe	N	
% Massique dans le TA6V ELI	6,00	4,00	< 0,13	< 0,08	< 0,25	< 0,05	
% Massique dans le TA6V	6,00	4,00	< 0,23	< 0,08	< 0,30	< 0,07	

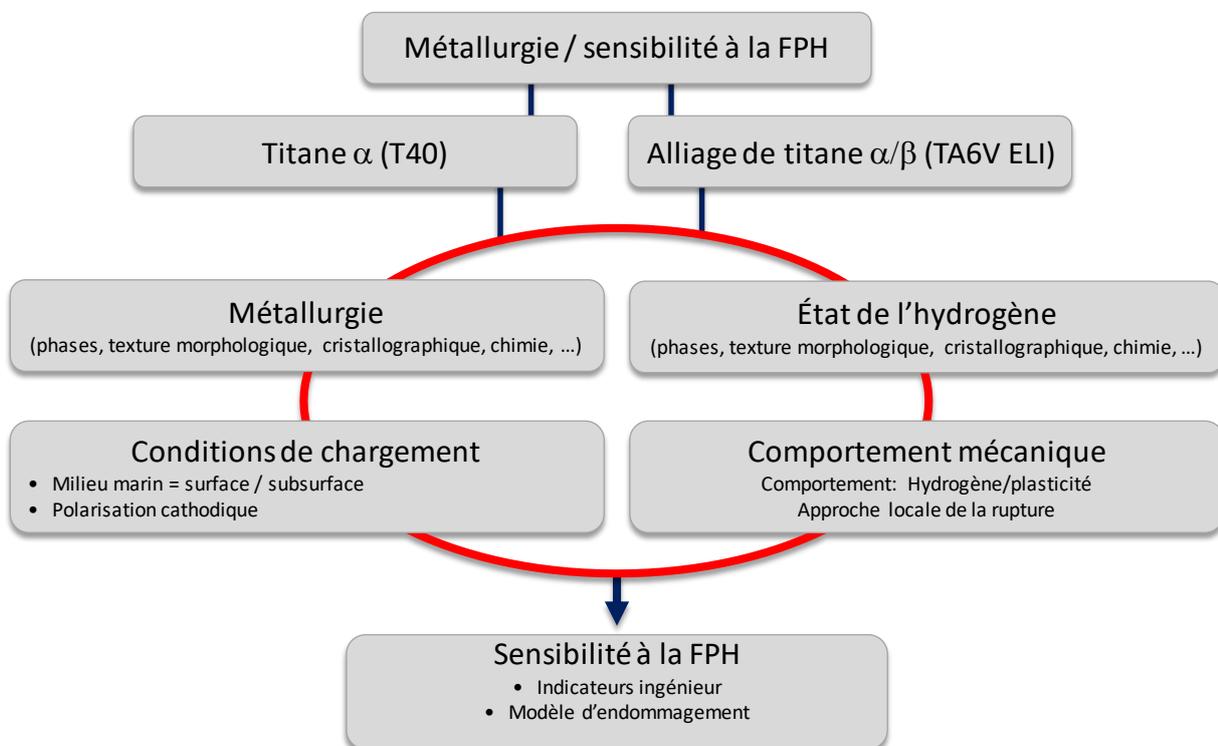


Figure 0-3 : Stratégie de la thèse.

---

# **CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART**

---

<b>Chapitre I. ÉTAT DE L’ART</b>	<b>7</b>
<b>I.1 Métallurgie du titane et de ses alliages</b>	<b>9</b>
I.1.1 Nature des phases	9
I.1.2 Relations d’orientation	9
I.1.3 Solutés et classification des alliages	10
I.1.4 Microstructures	13
I.1.5 Mécanismes de déformation et textures	14
I.1.6 Synthèse de la métallurgie du titane et de ses alliages	18
<b>I.2 Absorption de l’hydrogène et formation des hydrures</b>	<b>19</b>
I.2.1 Solubilité	19
I.2.2 Diffusion	22
I.2.3 Hydrures	23
I.2.4 Synthèse de l’absorption d’hydrogène et la formation des hydrures	27
<b>I.3 Comportement à la corrosion et protection cathodique</b>	<b>28</b>
I.3.1 Corrosion	28
I.3.2 Protection cathodique et absorption d’hydrogène	29
I.3.3 Synthèse de la corrosion et la protection cathodique	33
<b>I.4 Endommagement</b>	<b>34</b>
I.4.1 Approche locale	34
I.4.2 Mécanismes d’endommagement spécifiques aux matériaux à structure hexagonale	37
I.4.3 Effet de l’hydrogène et des hydrures sur les propriétés mécaniques	39
I.4.4 Synthèse de l’endommagement	44
<b>I.5 Synthèse et originalité du travail</b>	<b>45</b>

L’étude bibliographique a pour objectif de faire un état des lieux des connaissances sur la métallurgie des alliages de titane, leur comportement à la corrosion en eau de mer, puis de se focaliser sur la protection cathodique et ses conséquences sur l’adsorption et l’absorption d’hydrogène. De cette première partie découle les interrogations sur le comportement de l’hydrogène au sein du matériau (solubilité, diffusion et précipitation d’hydrures) et ses conséquences sur les propriétés mécaniques. De cette démarche résultent naturellement plusieurs interrogations qui devraient trouver des réponses grâce à la stratégie mise en place dans nos travaux.

## I.1 Métallurgie du titane et de ses alliages

### I.1.1 Nature des phases

Le titane pur est caractérisé par deux phases principales :  $\alpha$  et  $\beta$  (Figure I-1). À la pression atmosphérique et à une température inférieure à 882°C, la phase  $\alpha$  prédomine ( $\alpha$ -Ti). Celle-ci est de structure hexagonale pseudo-compacte avec des paramètres de maille  $a=0,295050$  nm et  $c=0,468260$  nm (Fiche JCPDS 44-1294). En dépassant la température de 882°C, le titane subit une transformation allotropique et devient cubique centré avec un paramètre de maille  $a=0,330650$  nm, correspondant à la phase  $\beta$  ( $\beta$ -Ti) (Fiche JCPDS 44-1288). D'autre part, Trinite *et al.* relatent que la phase  $\alpha$  transite vers la phase  $\omega$  sous des pressions plus importantes (2 à 17 GPa). La phase  $\omega$  présente une structure cristallographique peu répandue, constituée d'un réseau hexagonal avec trois atomes par maille. Ces atomes ne sont pas équivalents et correspondent à une structure de type  $AB_2$ . Les atomes de type A sont sur le plan de base et les atomes de type B sont sur le plan médian [Trinite2006]. Notons que la transition  $\alpha$  vers  $\omega$  a également été observée sous irradiation par des ions lourds dans les travaux de thèse de Dammak [Dammak1994]. De plus, Laheurte *et al.* expliquent que lors d'un refroidissement rapide depuis la phase  $\beta$ , il est possible d'observer une transformation de phase displacive (type martensitique) conduisant à une phase appelée  $\alpha''$  de structure orthorhombique (Figure I-1) [Laheurte2014].

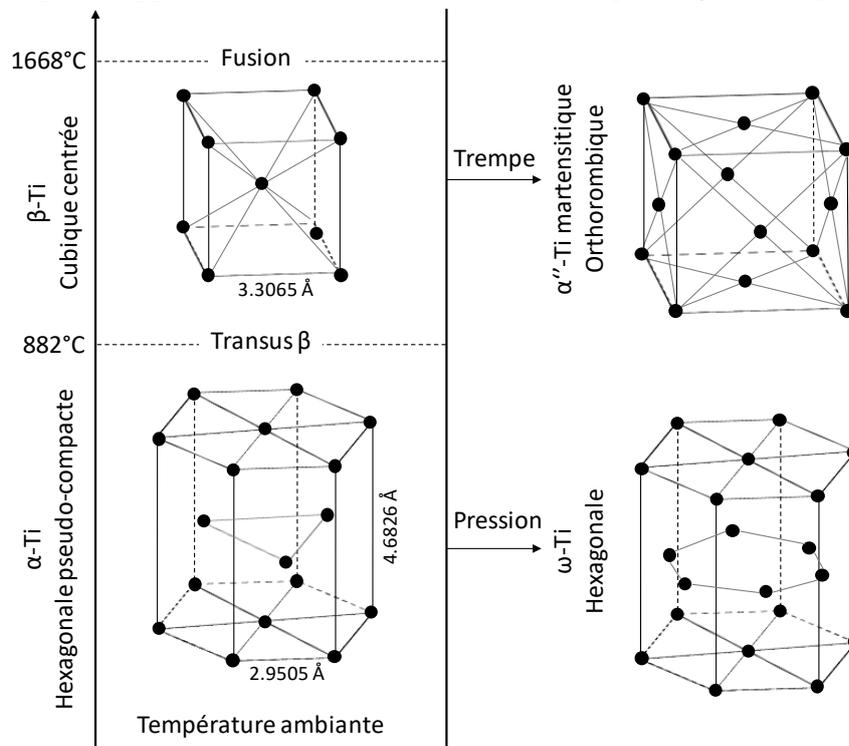


Figure I-1 : Cristallographie des phases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\omega$  et  $\alpha''$  du titane.

### I.1.2 Relations d'orientation

La phase  $\alpha$  dans un alliage de titane biphasé se forme à partir d'un grain  $\beta$  lors du traitement thermique (transformation b.c.c  $\rightarrow$  h.c.p). Lors de cette formation, des relations d'épitaxie peuvent s'établir entre le réseau cubique centré de l'ex-grain  $\beta$  et le grain  $\alpha$ . Cette épitaxie peut être vérifiée en déterminant les relations d'orientation entre un grain  $\alpha$  et un grain  $\beta$  faisant partie du même ex-grain  $\beta$ . Trois relations d'épitaxie sont proposées dans la littérature (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Relations d’épitéxie possibles entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du titane [Bürgers1934, Pitsch1958]

Source	Plans parallèles	Axes de zone
[Bürgers1934]	$(-2110) \alpha // (001) \beta$	
	$(0001) \alpha // (110) \beta$	$[1210] \alpha // [111] \beta$
	$(01-10) \alpha // (1-10) \beta$	
[Pitsch1958]	$(-12-10) \alpha // (-111) \beta$	
	$(0001) \alpha // (110) \beta$	$[1210] \alpha // [001] \beta$
	$(10-10) \alpha // (-11-2) \beta$	

### I.1.3 Solutés et classification des alliages

Les éléments d’alliage dans le titane peuvent être classés selon trois types (Tableau I-2) :

- Les éléments alphas que sont l’aluminium, le bore, le carbone, l’oxygène et l’azote et qui augmentent le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$ .
- Les éléments bêtagènes qui étendent le domaine de stabilité de la phase  $\beta$ . Ils peuvent être classés en deux catégories :
  - Les éléments bêtagènes isomorphes que sont le molybdène, le vanadium, le niobium et le tantale qui sont entièrement solubles dans la phase  $\beta$ .
  - Les éléments bêtagènes eutectoïdes que sont l’hydrogène, le fer, le chrome, le manganèse etc. qui forment des précipités avec le titane.
- Les éléments neutres que sont l’étain et le zirconium qui peuvent contribuer à un durcissement du matériau par l’ancrage des dislocations. Ces éléments affectent peu les domaines de stabilité des phases  $\alpha$  et  $\beta$ .

Tableau I-2 : Classification des éléments d’alliage dans le titane [Peters2003, DeGelas1976, Combres1995, Combres1997].

Éléments		Diagramme d’équilibre	Éléments en insertion	Éléments en substitution
Alphas			O, N B, C	Al
Bêtagènes	Isomorphes			Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïdes		H	Mn, Fe, Cr, W, Ni, Cu, Ag, Si, Co, Au
Neutres				Sn, Zr

Les notions d’aluminium et de molybdène équivalents qui sont détaillées par la suite permettent la classification des alliages de titane selon ces trois catégories principales représentées sur la Figure I-2:

- Les alliages  $\alpha$  avec  $[Mo_{eq}] < 1 + 0,125 [Al_{eq}]$
- Les alliages  $\alpha+\beta$  avec  $[Mo_{eq}] > 1 + 0,125 [Al_{eq}]$
- Les alliages  $\beta$  avec  $[Mo_{eq}] > 27 [Al_{eq}]$

Il est à noter qu’une quatrième catégorie s’ajoute pour désigner les alliages « faibles  $\alpha+\beta$  » ou « quasi- $\alpha$  ».

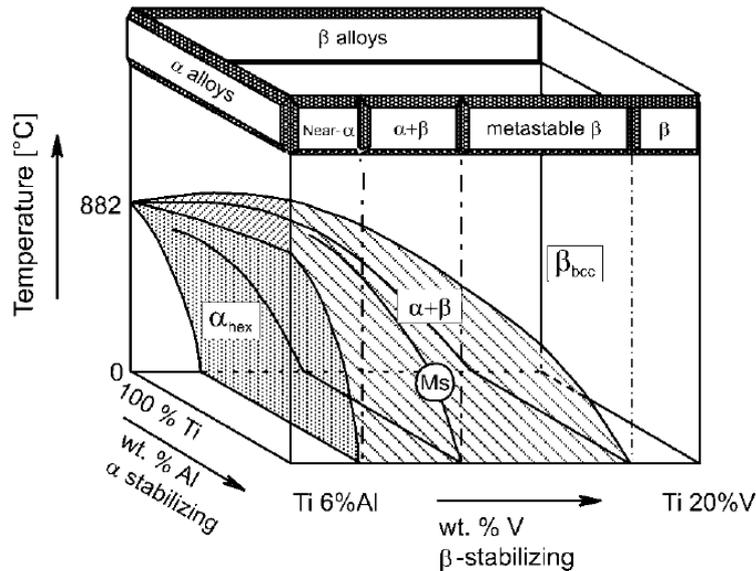


Figure I-2 : Diagramme de phase schématisé en trois dimensions sur la classification des alliages de titane [Peters2003].

Concentrons-nous maintenant sur les principaux éléments utilisés pour les alliages de titane. L’aluminium qui se place en substitution dans le réseau cristallin en augmentant le rapport  $c/a$  de la maille hexagonale, a un effet durcissant sur le titane. Lorsque l’on dépasse les 6% en masse, des précipités de type  $Ti_3Al$  peuvent se former. L’aluminium étant l’élément principal utilisé pour le durcissement des alliages de titane de par sa forte solubilité dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  (plus importante dans la phase  $\alpha$ ), la notion d’aluminium équivalent permet d’évaluer le durcissement dû aux différents éléments d’alliage :

$$Al_{\text{équivalent}}(\text{wt}\%) = Al + 10(O + N + C) + \frac{1}{3}Sn + \frac{1}{6}Zr \quad (I.1)$$

L’oxygène, l’azote et le carbone, tous trois alphaséque, se placent en insertion dans le réseau et ont des effets équivalents sur les propriétés mécaniques et physiques du titane. Plusieurs auteurs proposent une notion d’oxygène équivalent. Nous retenons celle de Jaffee car il exprime sa relation en pourcentage massique, unité que nous allons utiliser majoritairement dans nos travaux [Jaffee1973] :

$$O_{\text{équivalent}}(\text{wt}\%) = O + 2N + C \quad (I.2)$$

La solubilité maximale de l’oxygène dans la phase  $\alpha$  est d’environ 10% massique [Weissman1970] mais des structures ordonnées comme  $Ti_2O$ ,  $Ti_3O$  et  $Ti_6O$  se forment à partir de teneurs de 3 % massique [Naka1983]. Yamaguchi montre que l’oxygène n’occupe pas les sites octaédriques de façon aléatoire, si bien que des directions préférentielles riches en oxygène peuvent être observées

et que tous les sites ne seront pas occupés. Par exemple, un plan basal (0001) sur deux réseaux constitué par les sites octaédriques se remplit d’oxygène et forme une structure  $Ti_2O$  [Yamaguchi1969].

L’oxygène a un effet durcissant très important sur le titane et ses alliages car il augmente par exemple de 1,35 GPa le module d’Young du TA6V pour chaque 0,1% en  $O_{\text{équivalent}}$  ajouté [Peters2003, Lee1990]. Il a aussi un effet sur le choix du mode de glissement, augmentant la scission critique  $\tau_c$  des plans prismatiques. La contrainte critique thermiquement activée  $\tau_c^*$  sur les plans prismatiques évolue linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration en éléments d’insertion dans le domaine thermiquement activé :

$$\tau_c^* = A \sqrt{\%O_{eq}} \quad \text{avec } A \text{ une constante} \quad (I.3)$$

Le vanadium est ajouté principalement pour compenser la réduction de ductilité entraînée par l’ajout d’aluminium. Il contribue à diminuer le rapport  $c/a$  de la maille hexagonale de la phase  $\alpha$  et entraîne une modification dans la sélection du mode de glissement principal favorisant le glissement prismatique.

Le cas de l’hydrogène sera traité en détail par la suite.

Les éléments bêtagènes sont regroupés sous une notion de teneur équivalent en molybdène qui permet de regrouper leurs effets sur le transus  $\beta$  :

$$Mo_{\text{équivalent}}(wt\%) = Mo + 2,5 Fe + \frac{2}{3} V + 1,25 (Cr + Ni + Cu) + \frac{1}{3} Nb \quad (I.4)$$

## I.1.4 Microstructures

Il est possible d'obtenir plusieurs types de morphologies micrographiques en fonction du traitement thermique effectué à partir d'une phase voulue [Combres1995].

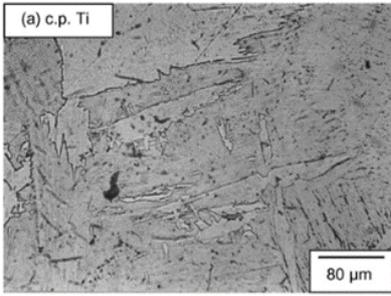
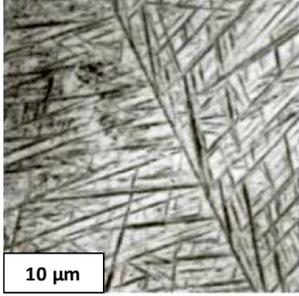
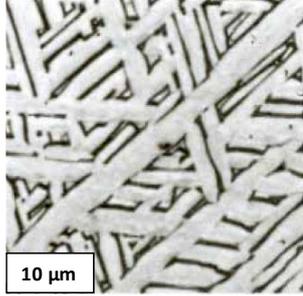
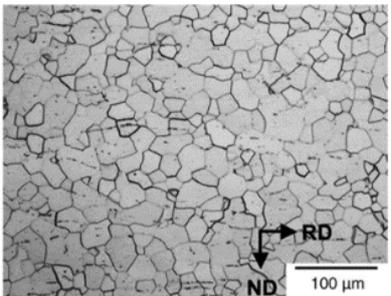
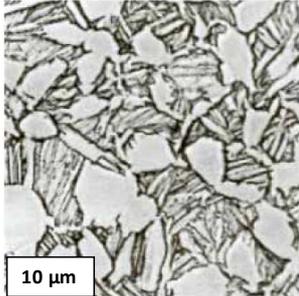
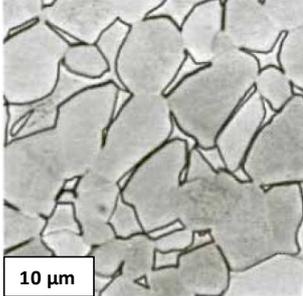
La transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  est martensitique (transformation displacive/sans diffusion). La structure et la finesse obtenues dépendent de la vitesse de refroidissement qui déterminera le taux de diffusion des éléments d'alliage ou des impuretés lors de la transformation.

Dans les alliages  $\alpha$  ou  $\alpha/\beta$ , plus le refroidissement depuis le domaine de stabilité  $\beta$  sera rapide, plus la structure sera aiguillée et fine. Plus le refroidissement sera lent et plus le diamètre des aiguilles sera important, jusqu'à évoluer en lamelles d'épaisseur de plus en plus importante. Si on refroidit le matériau depuis le domaine biphasé  $\alpha+\beta$ , la phase  $\alpha$  restera quasi inchangée et la phase  $\beta$  subira la transformation de phase.

Lors de ses travaux, Ho a mis en évidence une structure aciculaire suite à une trempe rapide depuis le domaine  $\beta$  pour la nuance de T40 [Ho 2008]. Chun *et al.* présentent, quant à eux, une structure de T40 de type équiaxe obtenue après un laminage à chaud, un recuit dans le domaine  $\alpha$  et un refroidissement lent [Chun2005].

Combres a répertorié les microstructures qui peuvent être obtenues après différents traitements thermiques de l'alliage TA6V [Combres1995]. Ces microstructures sont reportées dans le [Tableau I-3](#).

Tableau I-3 : Exemples de microstructures du T40, (a) [Ho 2008], (b) [Chun2005] et du TA6V (c, d, e, f) [Combres1995].

T40	TA6V	
		
<p><b>(a) Structure aciculaire</b> Trempe rapide depuis le domaine <math>\beta</math></p>	<p><b>(c) Structure <math>\alpha'</math></b> Trempe à l'eau depuis le domaine <math>\beta</math></p>	<p><b>(e) Structure lamellaire</b> Refroidissement lent depuis le domaine <math>\beta</math></p>
		
<p><b>(b) Structure équiaxe</b> Laminage à chaud, recuit depuis le domaine <math>\alpha</math>, refroidissement lent</p>	<p><b>(d) Structure bimodale</b> Trempe rapide depuis le domaine <math>\alpha+\beta</math></p>	<p><b>(f) Structure équiaxe</b> Refroidissement lent depuis le domaine <math>\alpha+\beta</math></p>

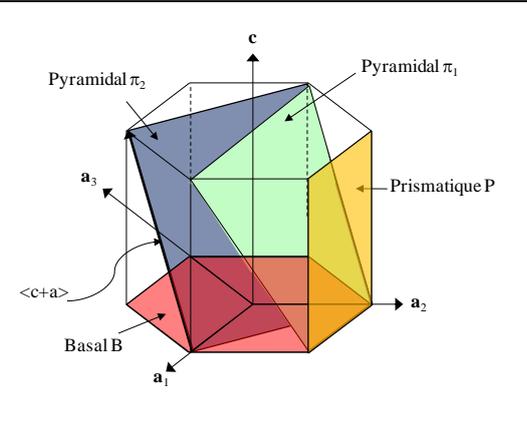
I.1.5 Mécanismes de déformation et textures

Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du titane étant de structure cristalline différente, leurs modes de déformation le sont aussi. La limite d’élasticité de la phase  $\beta$  est bien supérieure à celle de la phase  $\alpha$ , les distinguant toutes deux respectivement comme une phase « dure » et une phase « molle ».

La structure hexagonale présente deux principaux mécanismes de déformation, le glissement (cinq modes) et le maillage (quatre modes).

La direction la plus dense,  $\langle 11-20 \rangle$ , peut engendrer un glissement de type  $\langle a \rangle$  sur le plan basal ainsi que sur les plans prismatiques et le plan pyramidal de première espèce. Les deux autres directions de glissement de direction  $\langle 11-23 \rangle$  sont de type  $\langle c+a \rangle$  et peuvent se produire sur les plans pyramidaux de première et deuxième espèce (Tableau I-4).

Tableau I-4 : La structure hexagonale et ses plans caractéristiques.



Plan	Vecteur de Burger	Direction	Nombre de système de glissement	
			Total	Indépendants
Basal (0002)	$\langle a \rangle$	$\langle 11-20 \rangle$	3	2
Prismatique P {10-10}	$\langle a \rangle$	$\langle 11-20 \rangle$	3	2
Pyramidal $\pi_1$ {10-11}	$\langle a \rangle$	$\langle 11-20 \rangle$	6	4
Pyramidal $\pi_2$ {10-11}	$\langle c+a \rangle$	$\langle 11-23 \rangle$	6	5
Pyramidal $\pi_3$ {10-12}	$\langle c+a \rangle$	$\langle 11-23 \rangle$	6	5

Le glissement principal dans le cas du titane  $\alpha$  est le glissement prismatique [Naka1988]. Toutefois, l’activation d’un mode de glissement dépend également de la direction et du type de sollicitation mécanique. Un essai de traction dont l’axe est orienté perpendiculairement à l’axe  $\langle c \rangle$  va activer préférentiellement le glissement prismatique alors que la sollicitation perpendiculaire à l’axe  $\langle c \rangle$  peut favoriser l’activation du glissement basal ou des glissements pyramidaux.

Des « textures cristallographiques » peuvent alors créer des hétérogénéités et des anisotropies importantes dans les déformations des alliages de titane (Figure I-3).

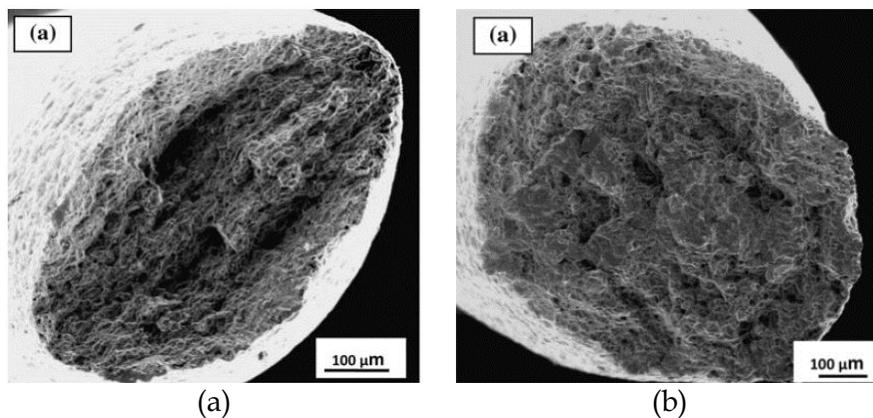


Figure I-3 : Fractographies MEB d’éprouvettes de T40 sollicitées (a) transversalement au sens de laminage de la plaque de prélèvement et (b) parallèlement à l’axe de laminage d’une tôle [Bathini2010].

La phase  $\beta$  de structure cubique centrée se déforme principalement selon le système  $\{110\} \langle 111 \rangle$  (12 systèmes de glissement) qui est son plan le plus dense. Toutefois, la déformation peut aussi se produire sur les systèmes  $\{112\} \langle 111 \rangle$  (12 systèmes de glissement) et  $\{123\} \langle 111 \rangle$  (24 systèmes de glissement) (Figure I-4). Dans le cas d'un alliage biphasé, les glissements  $(0-10) [111]$ ,  $\{132\} \langle 111 \rangle$  près de l'interface  $\alpha/\beta$  ou encore  $\{11-2\} \langle 111 \rangle$  au centre de la phase  $\beta$  peuvent être activés et dépendent fortement des incompatibilités de déformation entre les deux phases [Lee1986]. La phase  $\alpha$  se déforme la première et la déformation plastique y reste confinée tant que la contrainte interne ne dépasse pas un seuil permettant l'activation de la déformation dans la phase  $\beta$ .

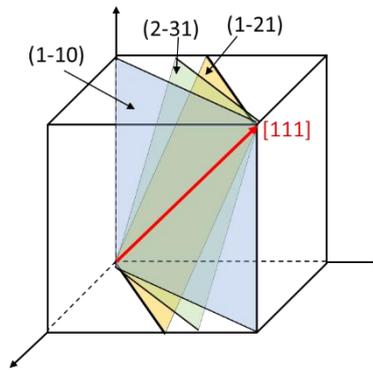


Figure I-4 : Structure cubique et ses plans caractéristiques.

Larson *et al.* répertorient les textures qui peuvent être rencontrées dans le titane et certains de ses alliages [Larson1974]. Cette partie est aussi introduite dans les travaux de Peters *et al.* [Peters2003].

Des matériaux peuvent présenter des propriétés isotropes (identiques dans toutes les directions) ou anisotropes (dépendantes de la direction de sollicitation). Dans les métaux, ces caractéristiques dépendent de l'orientation des textures cristallines. Les métaux à structure hexagonale peuvent être particulièrement anisotropes. Afin de représenter ces textures, on réalise des « figures de pôles » sur lesquelles les pics d'intensité représentent un plan choisi. Dans le cas des structures hexagonales, c'est le plan basal qui est souvent représenté. La Figure I-5 donne un exemple simple pour la création des figures de pôle avec deux orientations, l'une présentant les plans prismatiques face au détecteur et l'autre les plans de base.

Les figures de pôle présentées en Figure I-6 et Figure I-7 ont été obtenues pour des alliages T40 et TA6V laminés comparables à ceux de notre étude. Notons la présence de textures cristallographiques marquées dépendant de la température de déformation et de son mode.

Des plages à orientations cristallographiques similaires sont appelées macro-zones. Elles peuvent avoir des dimensions allant jusqu'à plusieurs mm<sup>2</sup> de surface observée. Le Biavant *et al.* examinent des macro-zones sur un alliage TA6V forgé. Après étude des orientations des macro-zones les unes par rapport aux autres, ils arrivent à la conclusion que ces zones à orientation préférentielle seraient issues des ex-grains  $\beta$ . Les nodules issus d'un même grain  $\beta$  peuvent avoir gardé une orientation cristallographique relativement proche si leur formation a débuté avant qu'un niveau de déformation trop important ne leur ait été imposé par le forgeage [Biavant2000]. Les travaux de Obasi *et al.* sur du TA6V laminé confirment ces conclusions [Obasi2012-1, 2012-2]. Les macro-zones sont observables au microscope optique après une révélation chimique ou électrochimique comme le montrent les travaux de Ari-Gur [Ari-Gur1998] et Biavant [Biavant2001] ou par microscopie électronique à balayage (MEB) [Roy2017, Bantounas2009]. Cependant, il est possible de les différencier plus efficacement et d'évaluer leurs dimensions en obtenant directement des informations d'orientation par EBSD [Britton2010, Biavant2000,

Wielewski2012, Moreau2013], [Warwick2013, Prakash2013, Buirette2014] **Figure I-8**. Certaines mesures sont aussi faites par diffraction des rayons X ou par ultrasons [Moreau2013]. Britton *et al.* ont montré que les macro-zones contiennent deux fois plus de dislocations géométriquement nécessaires que les régions sans macro-zones [Britton2010]. Celles-ci ont un fort impact sur les propriétés mécaniques. Le faciès de rupture est impacté par la présence de macro-zones, que ce soit en fatigue [Bantounas2009], en essai Charpy [Buirette2014] ou en traction simple [Bathini2010]. Selon Buirette *et al.*, l’énergie de rupture générée lors d’un essai Charpy diffère selon l’orientation de l’entaille : perpendiculaire ou parallèle aux macro-zones. L’essai avec une entaille perpendiculaire demande bien plus d’énergie pour se rompre. Zhang montre que la propagation de fissure est facilitée par la présence de macro-zones car les plans de propagation préférentiels sont alignés [Zhang2017]. De plus, en fatigue, des fissures de même orientation se localisent préférentiellement dans certaines macro-zones où les glissements des plans de base ou prismatiques sont facilités, **Figure I-9** [Biavant2000].

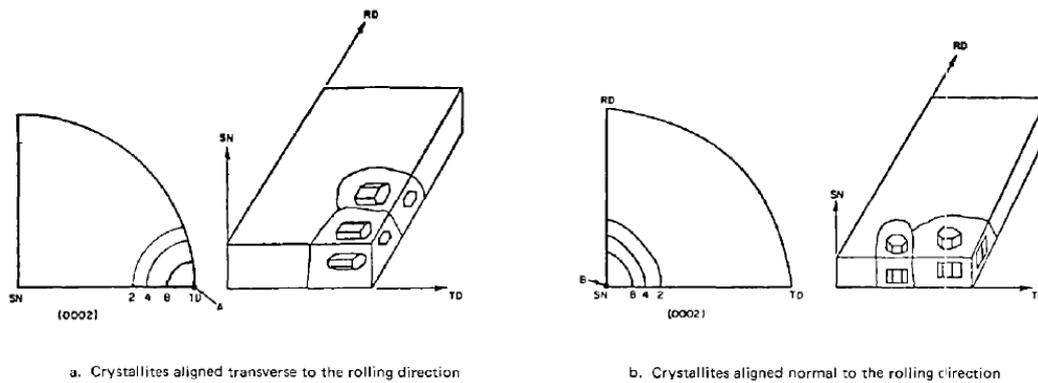


Figure I-5 : Figures de pôle du plan basal de matériaux texturés à structure hexagonale compacte [Larson1974].

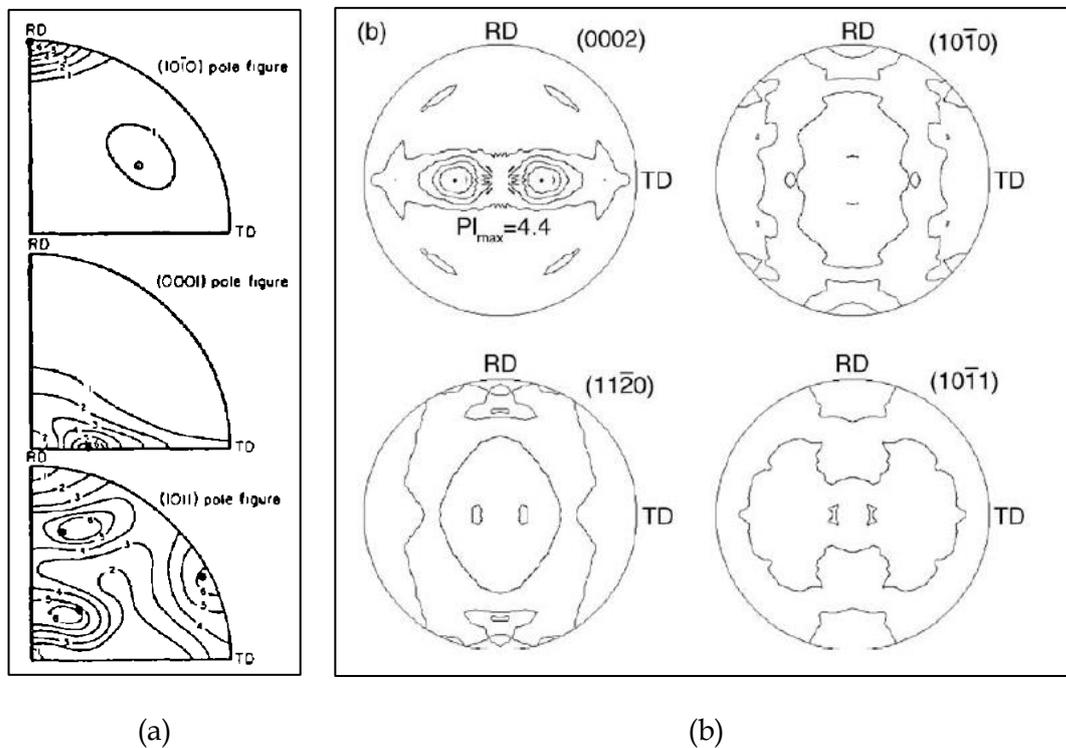


Figure I-6 : (a) Figures de pôle du titane laminé à froid, (0001) [10-10] pivoté de 30° sur l’axe TD, depuis un axe dans RD [Larson1974]. (b) Figures de pôle pour les mêmes conditions, obtenues par DRX [Chun2005].

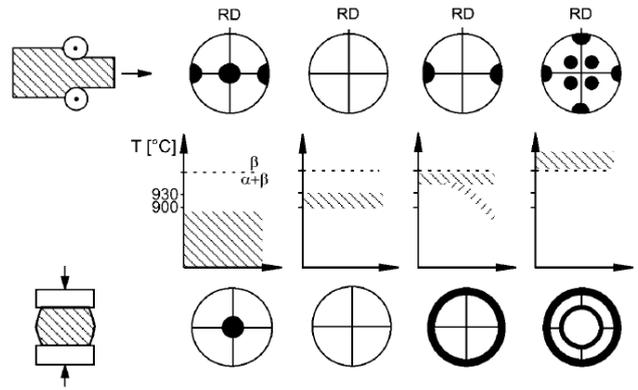


Figure I-7 : Influence de la température et du mode de déformation sur la texture du Ti-6Al-4V, figures de pôle (0002) [Peters2003].

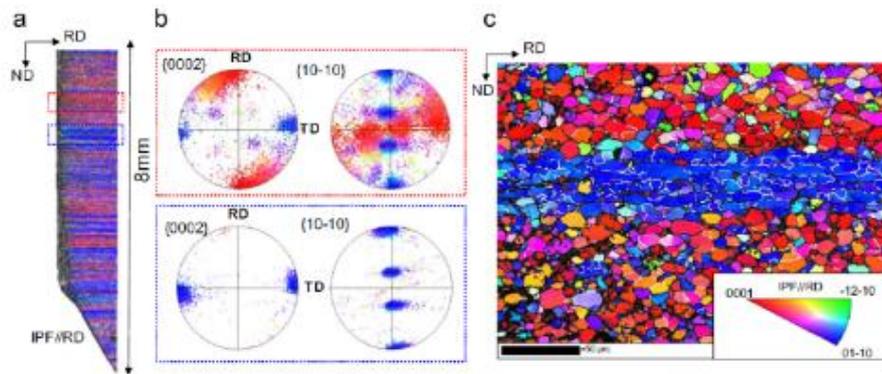


Figure I-8 : Scans EBSD et figures de pôle sur des macro-zones dans du Ti66Al-4V [Buirette2014].

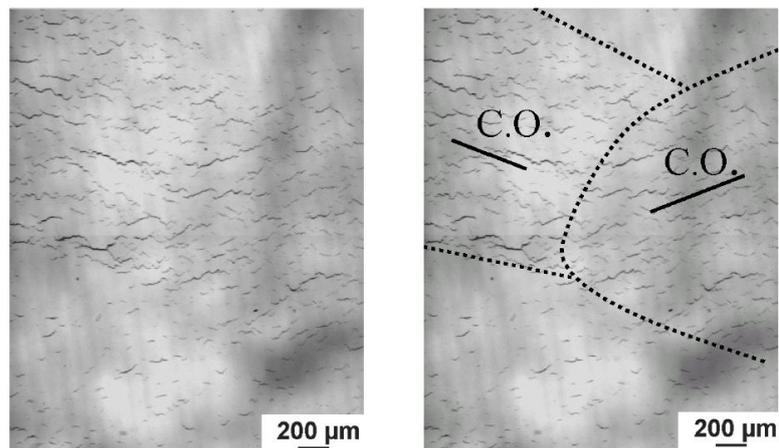


Figure I-9 : Orientation de fissures de fatigue dans différentes macro-zones (C.O = cracks orientation) [Biavant2000].

### I.1.6 Synthèse de la métallurgie du titane et de ses alliages

Le titane est caractérisé par deux phases principales, les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Celles-ci sont respectivement hexagonale pseudo-compacte et cubique centrée.

Différents solutés (alphagène ou bêtagène) ajoutés à la composition d'alliages de titane permettent de stabiliser l'une ou l'autre des phases et donc d'impacter leur microstructure mais aussi de modifier leurs propriétés mécaniques (durcissement avec la teneur en aluminium et en oxygène, adoucissement par le vanadium).

Différentes microstructures (polycristalline équiaxe, aiguillée, bimodale...) peuvent être obtenues en fonction de l'alliage considéré (monophasé ou biphasé) et du traitement thermique ou thermomécanique appliqué.

Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent garder des relations d'orientation après la formation de la phase  $\alpha$ , ce qui peut impacter le transfert des contraintes et des déformations. La phase  $\beta$  est plus « dure » que la phase  $\alpha$  et permet une augmentation du module d'Young et de la limite d'élasticité des alliages biphasés.

Aussi, la texture cristallographique peut avoir une grande importance sur les plans de glissement sollicités et donc sur la déformation (qui peut devenir anisotrope) et sur les faciès de rupture des alliages de titane.

## I.2 Absorption de l'hydrogène et formation des hydrures

### I.2.1 Solubilité

La structure hexagonale compacte de la phase  $\alpha$ , représentée en Figure I-10, possède 4 sites tétraédriques et 2 sites octaédriques [Feugas2009], qui sont des sites de diffusion interstitielle possibles pour l'hydrogène.

Les atomes d'hydrogène ont tendance à occuper les sites interstitiels tétraédriques dans les métaux de transition du groupe IV.

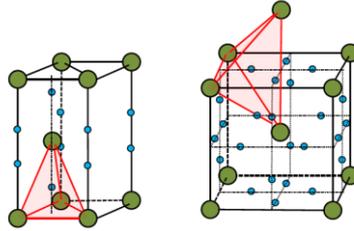


Figure I-10 : Structures cristallographiques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  avec leurs sites interstitiels pouvant piéger l'hydrogène.

La solubilité maximale de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$  avant la formation d'hydrures annoncée par [Eliezer2012] ne dépasse pas une concentration de 7 %at à 300°C. De plus, elle décroît rapidement avec la température devenant négligeable à température ambiante (de ~0.04 %at ou 20 wppm jusqu'à 100 wppm selon les sources) [Williams1958, Paton1974, Huez1996, Manchester2000, Eliezer2006, Conforto2017].

La limite de solubilité de l'hydrogène, dans des conditions d'équilibre, suit une loi d'Arrhénius [Feugas2009] :

$$LS = LS_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (I.5)$$

Pour le titane  $Q = 20,7 \text{ kJmol}^{-1}$  et  $LS_0 = 1,07 \times 10^5 \text{ wppm}$

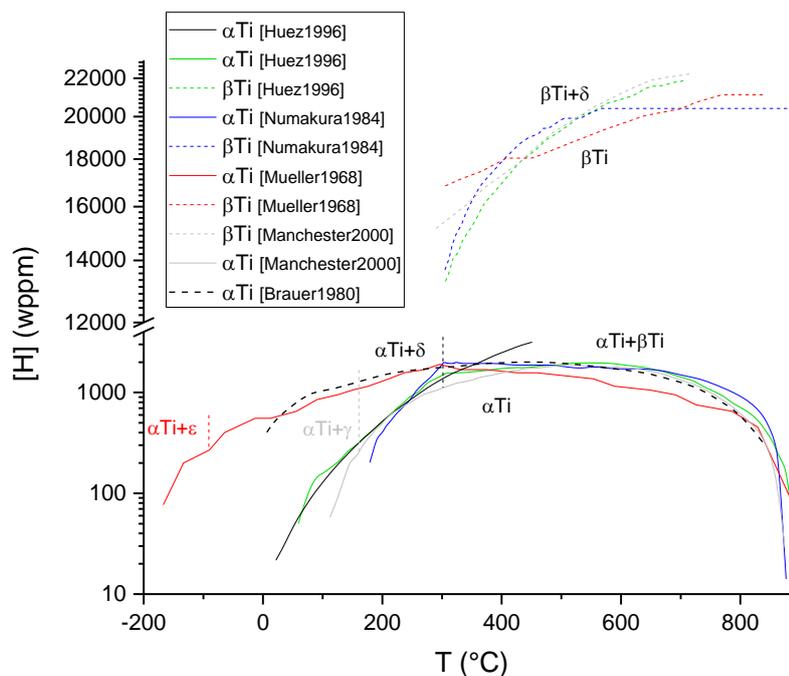


Figure I-11 : Solubilité de H dans  $\alpha\text{Ti}$  et  $\beta\text{Ti}$ .

Au-dessus de 300°C, les données de la littérature reportées en [Figure I-11](#) convergent sur le fait qu'aucune phase hydrure ne se forme et que la phase  $\beta$  serait susceptible d'apparaître du fait du caractère bêtagène de l'hydrogène.

Les différentes sources relatives à la solubilité de l'hydrogène ont tendance à diverger lorsque la température décroît en dessous de 300°C. Il est ainsi reporté que sous cette température, l'hydrure  $\delta$  peut se former. Manchester *et al.* annoncent que sous 160°C, une formation d'hydrure  $\gamma$  peut se produire [Manchester2000], ce qui n'apparaît pas sur les diagrammes de phase des autres sources. Mueller *et al.* sont descendus bien plus bas en température et annoncent l'hydrure  $\epsilon$  sous -90°C [Mueller1968].

L'absorption d'hydrogène n'est pas sans conséquence sur la structure de la phase  $\alpha$ . Plusieurs travaux mettent en évidence une augmentation anisotrope de ses paramètres de maille et donc de son volume. En effet, l'augmentation de la teneur en hydrogène accroît le rapport  $c/a$  des paramètres de maille de la phase  $\alpha$  [San Martin1987, Tal-Gutelmacher2004]. Tal-Gutelmacher *et al.* observent une augmentation de 0,9% du volume de la phase  $\alpha$  d'un alliage de TA6V lamellaire contenant 517 wppm d'hydrogène par rapport à ce même alliage non chargé contenant initialement 58 wppm d'hydrogène [Tal-Gutelmacher2004].

La phase  $\beta$  de structure cubique centrée possède 12 sites interstitiels tétraédriques et 6 sites octaédriques [Moro2009], ce qui est trois fois plus important que dans la phase  $\alpha$  ([Figure I-10](#)). La solubilité maximale de l'hydrogène dans la phase  $\beta$ , annoncée par [Eliezer2012], est de 50 %at à une température de 600°C, ce qui est conforme aux valeurs de solubilité présentées en ([Figure I-12](#)) pour différents alliages  $\beta$  [Christ2003]. Elle est de 39 %at au point eutectoïde de 300°C. La solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\beta$  pourrait atteindre 5000 à 10000 wppm à 25°C [Huez1996, Manchester2000, Numakura1984, Mueller1968, Christ2003]. Comme dans la phase  $\alpha$ , l'absorption d'hydrogène augmente le paramètre de maille de la phase  $\beta$  et donc son volume. Eliezer *et al.* observent une dilatation maximale de 0,6% du paramètre de maille de la phase  $\beta$  d'un alliage Beta-21S pour environ 600 wppm d'hydrogène [Eliezer2007]. Tal-Gutelmacher *et al.* ont observé l'évolution des paramètres de maille avec l'absorption d'hydrogène des phases  $\alpha$  et  $\beta$  de deux alliages de TA6V aux structures différentes. Ils ont pu constater une augmentation des paramètres de maille de la phase  $\beta$  de 0,5% avec 517 wppm de deutérium pour l'alliage complètement lamellaire et une évolution négligeable pour l'alliage duplex qui a absorbé 312 wppm. Notons que ces concentrations en hydrogène sont une moyenne de l'alliage et non simplement de la phase  $\beta$ . Elle en contient certainement bien plus, compte tenu de ses affinités avec l'hydrogène en terme de solubilité et de diffusion. Tal-Gutelmacher *et al.* n'indiquant pas la proportion de phase  $\beta$  de leurs alliages, il est impossible de faire une estimation de la quantité d'hydrogène dans la phase  $\beta$  [Tal-Gutelmacher2004]. Senkov *et al.* ont étudié ce phénomène sur un titane pur ([Figure I-12](#)) et ont déterminé une loi d'évolution du paramètre de maille de la phase  $\beta$  en fonction de la température et de la teneur en hydrogène à 900°C [Senkov2001] :

$$a_{H,T}(nm) = a_{900} + K_H C_H + K_T (T - 900) \quad (\text{étudié à } 900^\circ\text{C et de } 0 \text{ à } 30\% \text{ at}) \quad (I.6)$$

$C_H$  le pourcentage atomique en hydrogène

T la température (°C)

$a_{900}$  le paramètre de maille sans hydrogène à 900°C ( $a_{900} = 0,331 \text{ nm}$ )

$K_T = 4,5 \times 10^{-6} \text{ nm}/^\circ\text{C}$

$K_H = 2,1 \times 10^{-4} \text{ nm}/\% \text{ atH}$

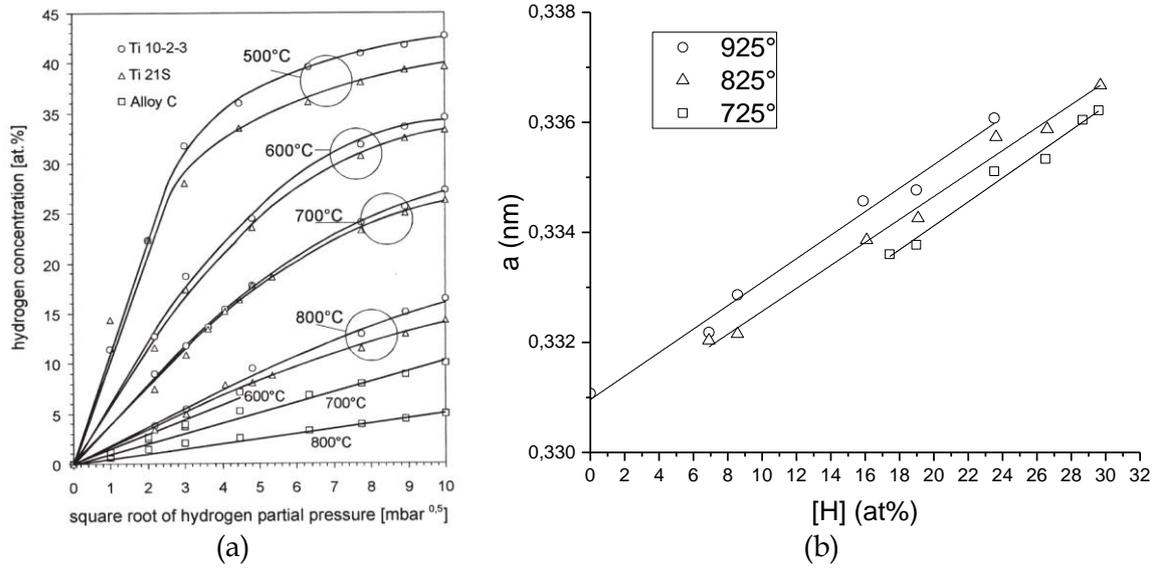


Figure I-12 : (a) Solubilité de l'hydrogène dans différents alliages de phase  $\beta$  [Christ2003] et (b) évolution du paramètre de maille de la phase  $\beta$  pure en fonction de la concentration en hydrogène à différentes températures [Senkov2001].

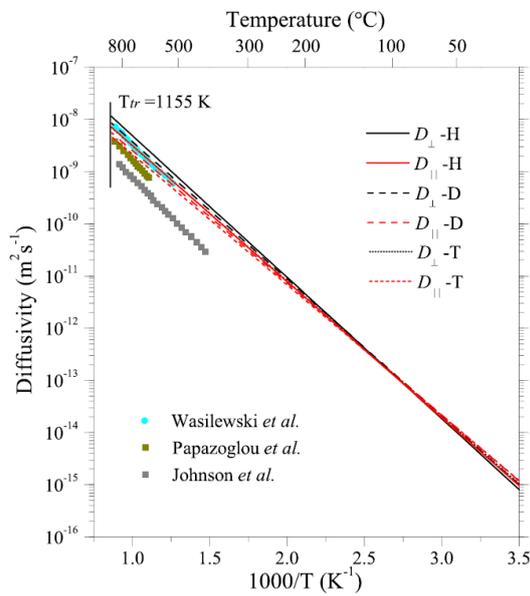
1.2.2 Diffusion

Feugas *et al.* expliquent qu’il existe une anisotropie des propriétés de diffusion dans le cristal hexagonal [Feugas2009], la diffusion de l’hydrogène étant plus facile dans la direction  $\vec{a}$  que dans la direction  $\vec{c}$  (Figure I-13.a). Ce résultat peut être interprété qualitativement par des différences de compacité entre les plans (0001) et  $\{10\bar{1}0\}$ .

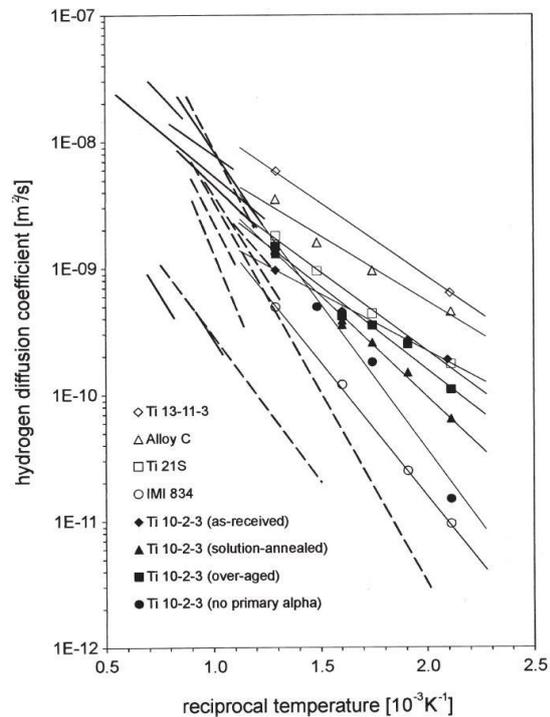
Il est alors être important de faire attention à l’orientation du chargement en hydrogène dans notre alliage T40 de phase  $\alpha$ .

Les joints de grains, régions où le réseau cristallin est particulièrement perturbé, jouent un rôle important dans les phénomènes de diffusion. Ces derniers doivent être pris en compte. Comme vu précédemment, l’hydrogène diffuse très lentement dans cette phase et le seuil de solubilité est très faible. Il ne serait pas étonnant de retrouver cet hydrogène en quantité élevée aux joints de grains plutôt que dans les grains eux-mêmes, et donc d’atteindre les seuils de solubilité à ces endroits en premier.

Pour stabiliser la phase  $\beta$  à température ambiante, il faut ajouter de fortes teneurs en éléments bêtagènes qui vont alors modifier le coefficient de diffusion. Nous remarquons donc une grande variabilité des coefficients de diffusion dans les alliages  $\beta$  (Figure I-13.b). Toutefois, en regardant les courbes du coefficient de diffusion de H, celui de la phase  $\alpha$  est quasiment toujours inférieur à celui de la phase  $\beta$  à part à très haute température. Il peut donc être affirmé que le coefficient de diffusion dans la phase  $\beta$  est supérieur à celui dans la phase  $\alpha$ . De ce fait, dans le cas d’alliages biphasés, la phase  $\beta$  peut servir de court-circuit de diffusion [Pittinato1972, Nelson1972].



(a)



(b)

Figure I-13 : (a) Coefficients de diffusion calculés et expérimentaux d’hydrogène atomique, deutérium et tritium dans  $\alpha$ Ti. La température 1155K est la transition entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$  du Ti [Lu2013]. (b) Comparaison de différents coefficients de diffusion d’alliages  $\beta$  (avec les points) avec du  $\beta$  pur (lignes sans point) et du  $\alpha$  pur (lignes en pointillés) [Christ2003].

### I.2.3 Hydrures

Les hydrures se forment après dépassement de la limite de solubilité en hydrogène dans le titane. Trois types d'hydrures ont aujourd'hui été identifiés :  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  dont certaines caractéristiques sont rassemblées dans le [Tableau I-5](#). Les diagrammes Ti-H sur la [Figure I-14](#) montrent dans quelles conditions il est possible de précipiter chacun des trois types d'hydrures. Comme il a été spécifié précédemment, ces sources divergent et il faudra porter une attention particulière aux types d'hydrures formés lors de notre étude. Il est bien sûr à noter que ce comportement est tout à fait différent lorsque l'on étudie des alliages de titane et non du titane pur.

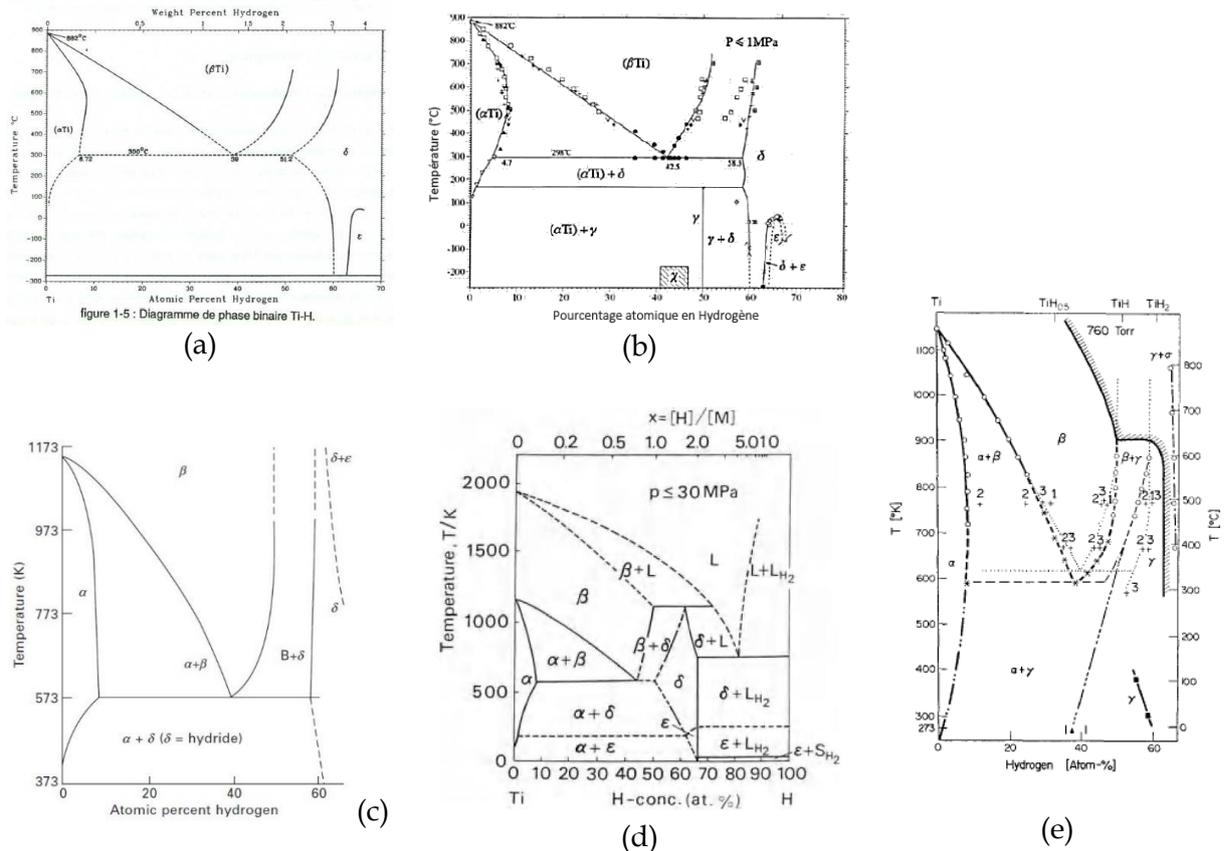


Figure I-14 : Diagrammes Ti-H ; (a) [Huez1996], (b) [Manchester2000], (c) [Numakura1984], (d) [Mueller1968], (e) [Brauer1980].

Tableau I-5 : Hydrures observés dans le titane [Feaugas2009, Conforto2017].

Hydru	Composition	Structure cristalline	Paramètres de maille (nm)	Morphologie	Relation d'orientation	Dilatation volumique
$\gamma$	TiH	FCT	a = 0,420 c = 0,470	Fines aiguilles	OR1 OR2	12,5 – 14%
$\delta$	TiH <sub>x</sub> 1,5 < x < 1,972	FCC	a = 0,440	Plaques	OR1 OR3 OR4	21 – 29%
$\epsilon$	TiH <sub>2</sub>	FCT	a = 0,447 c = 0,440	Grains répartis en bandes	OR1 OR3	3 – 14%

Les hydrures  $\gamma$  se forment à de faibles concentrations d’hydrogène (1-3 %at dans la phase  $\alpha$ ). Dès que cette quantité d’hydrogène est dépassée, l’hydrure  $\delta$  est formé. Les hydrures  $\varepsilon$  nécessitent une forte teneur locale en hydrogène pour se former ( $> 60$  %at).

Les hydrures peuvent se former en différentes zones qui dépendent du type de matériau (monocristallin, polycristallin, monophasé, biphasé) et de la pression partielle de surface qui dépend de la méthode de chargement en hydrogène (gazeux ou aqueux). Les matériaux présentent divers défauts qui peuvent servir de courts-circuits de diffusion ou de pièges à l’hydrogène. Ainsi, une couche d’hydrures en surface pourra être observée lors du chargement électrochimique d’un titane monophasé  $\alpha$  (Figure I-15) [Briant1996, Duquesnes2016, Videm2008] ainsi que sur certains alliages biphasés  $\alpha/\beta$  [Lunde1993, 2003, Seiersten2002]. Comme représenté dans le Tableau I-5, la formation des hydrures provoque une dilatation volumique. Lorsque celle-ci a lieu en surface, elle provoque une augmentation de la rugosité comme le montrent les analyses AFM sur des échantillons hydrurés sur la Figure I-16 [Videm2008]. Cette évolution a été étudiée pour améliorer la stabilité d’implants et de prothèses dans le domaine biomédical [Conforto2004, Müller2007, Conforto2008].

Dans le cœur d’un matériau polycristallin monophasé, les hydrures sont retrouvés préférentiellement sur les joints de grains comme le montrent Chang *et al.* mais aussi dans certains grains [Chang2018]. Dans un alliage biphasé, les hydrures sont trouvés préférentiellement sur les interfaces entre les phases [Huez1996, Huez1998, Bignon2016, Kim2019, Kim2020] car les joints de grains des alliages biphasés pourraient se comporter comme des pièges à hydrogène [Young1993, Tal-Gutelmacher2005].

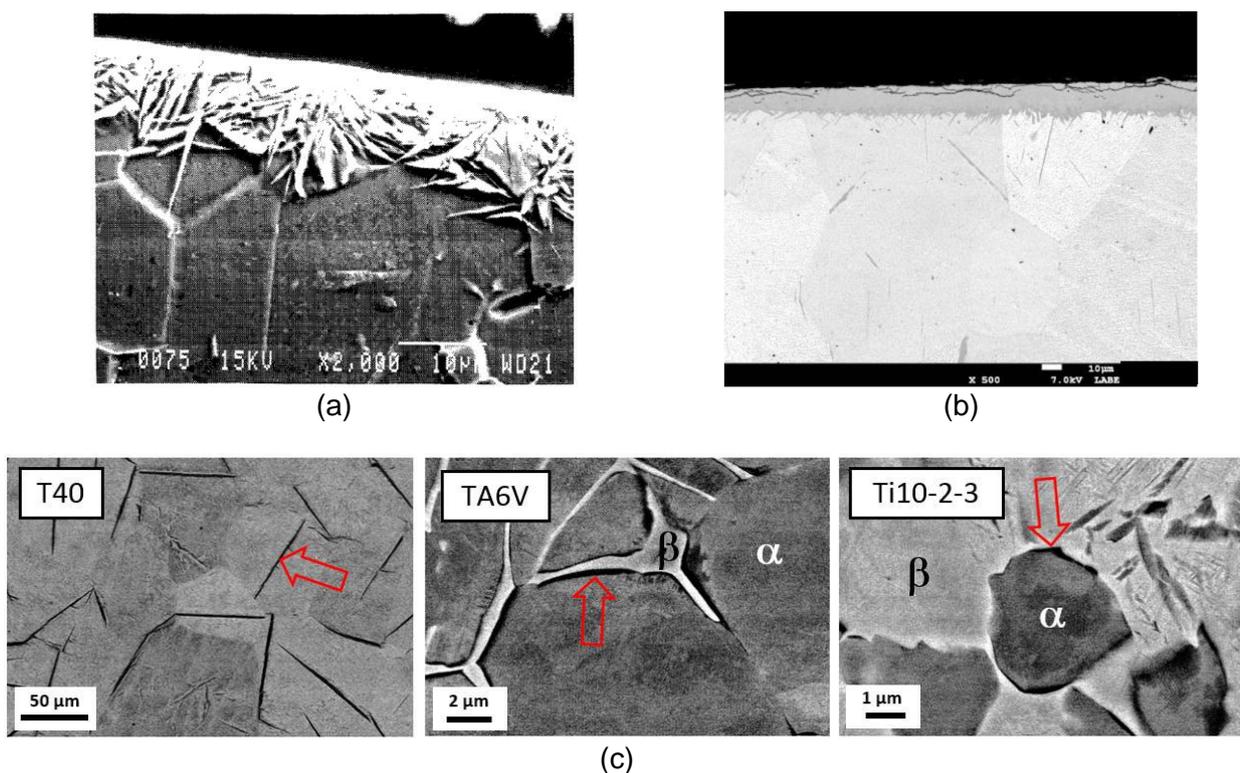


Figure I-15 : Observations MEB de (a) hydrures sur la surface d’un échantillon de T40 chargé en hydrogène dans une solution de 6%NaCl avec une densité de courant de 0,5A/cm<sup>2</sup> durant 12h [Briant1996] (b) un échantillon de T40 chargé 48h en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05 mol. L<sup>-1</sup>) [Duquesnes2016], (c) T40, TA6V et Ti10-2-3 après chargement cathodique en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,05 mol. L<sup>-1</sup>), 5 mA.cm<sup>-2</sup> durant respectivement 12 h 30, 4 h 10 et 2 h, les concentrations finales en hydrogène correspondantes sont de 1245 wppm, 1627 wppm et 1574 wppm [Bignon2016].

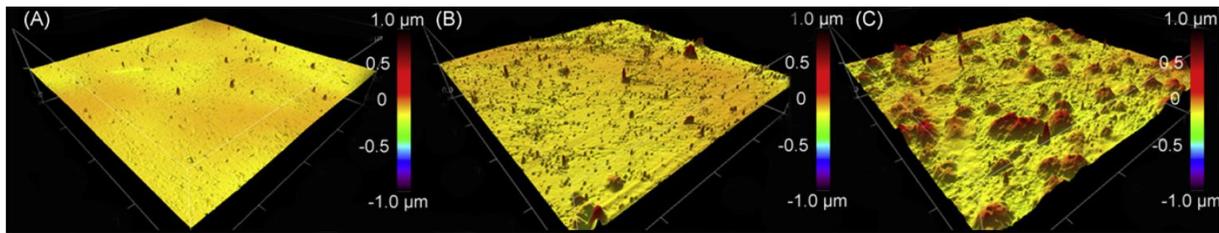


Figure I-16 : Images AFM de surfaces de titane hydruré dans une solution tampon d'acide tartrique à 1 mA/cm<sup>2</sup> (B) et 6 mA/cm<sup>2</sup> (C). La surface (A) n'a pas subi de traitement. Les rugosités de surface (RMS) sont de 18nm (A), 32nm (B) et 54nm (C). La surface scannée mesure 50 x 50 μm [Videm2008].

Les travaux de Conforto et Feaugas sur les formations d'hydrures de titane au microscope électronique à transmission ont permis de mettre en évidence 4 relations d'orientation (OR) entre les hydrures et la phase hexagonale  $\alpha$  du titane (Tableau I-6). Les OR sont aussi appelées des « types » d'hydrures (OR1=type I, etc.) [Feaugas2009] et [Conforto2007, 2011, 2015, 2016, 2017].

Tableau I-6 : Relations d'orientation entre le titane et ses hydrures [Feaugas2009], [Conforto2015, 2016, 2017].

	Plans parallèles	Axes de zone	Plan d'interface
OR1	(0001)//(001)	[1-210]//[110]	(10-10)//(2-20)
OR2	(0001)//(1-11) angle of 4°	[1-210]//[110]	(10-13)//(2-20)
OR3	(10-10)//(-111)	[1-210]//[110]	(0001)//(2-24)
OR4	(-1011)//(001)	[1-210]//[110]	(10-11)//(-111)

Les hydrures sont généralement considérés comme fragiles. Cette affirmation est souvent partagée tant que l'on reste sous une température de 150°C mais est contestable pour des températures plus élevées. Tout ceci doit cependant être nuancé. Selon l'étude de Puls *et al.* sur le comportement des hydrures de zirconium  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$  (comparables au comportement des hydrures de titane) à 25°C, un comportement ductile dépendant de la nature de l'hydrure a été mis en évidence [Puls2005]. Guillot *et al.* ont montré que le champ de déformation créé par la dilatation volumique lors de la formation des hydrures pouvait être accommodé pour finalement éliminer les incompatibilités de déformation. Les hydrures ne peuvent pas toujours être considérés comme une phase dure dans une matrice molle [Guillot2001]. Conforto et Feaugas ont mis en évidence que l'accommodation des hydrures aux déformations plastiques dépend des relations d'orientation avec la matrice. L'hydrure pourrait mieux accommoder des déformations s'il est en OR avec la matrice.

Il a aussi été mis en évidence par Setoyama *et al.* que le module d'Young et la dureté Vickers de l'hydrure massif  $\delta$ -TiH<sub>2-x</sub> diminuent en fonction de la concentration en hydrogène de l'alliage de titane et suivent les lois suivantes [Setoyama2004] :

$$E(\text{GPa}) = 1519 - 23,35 \times C_H \quad \text{étudié pour } 60 \text{ \%at} < C_H < 66 \text{ \%at} \quad (I.7)$$

$$H_v(\text{GPa}) = 5,287 - 6,717 \times 10^{-2} \times C_H \quad \text{étudié pour } 60 \text{ \%at} < C_H < 66 \text{ \%at} \quad (I.8)$$

Xu *et al.* montrent que des couches d'hydrures de titane en surface ont des valeurs de module d'Young, dureté et limite d'élasticité plus importantes que celles du métal pur mais ces valeurs diminuent avec la quantité d'hydrogène.

Les valeurs de limite d’élasticité élevées des hydrures en font une phase « dure » en insertion dans la matrice  $\alpha$  « molle ». Le comportement du titane hydruré est donc à rapprocher du cadre général des alliages renforcés par une seconde phase.

L’hydrure, massif ou en inclusion, possède aussi une capacité à se déformer plastiquement [Chen2003,2004-1,2004-2]. À l’échelle d’observation associée à la microscopie électronique à balayage, un allongement des hydrures dans le sens du chargement mécanique ainsi que des lignes de glissement qui les traversent sont mis en évidence (Figure I-17, Figure I-18).

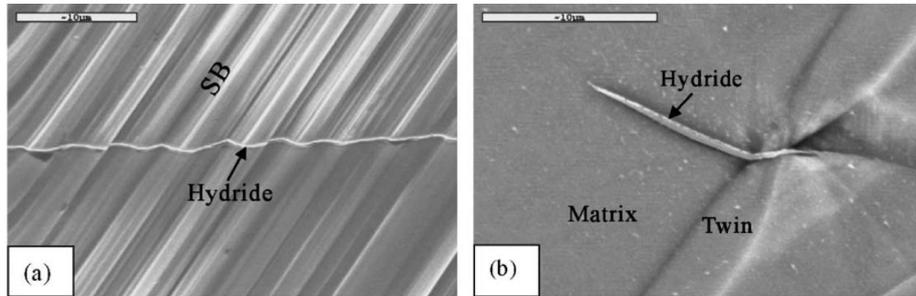


Figure I-17 : Morphologie de la surface d’un échantillon de titane commercialement pur déformé lors d’un essai de fatigue à 0,15% après 12000 cycles, révélant que les hydrures  $\gamma$  partagent la déformation avec (a) les bandes de glissement prismatiques et (b) une macle {10-12} [Chen2004-1].

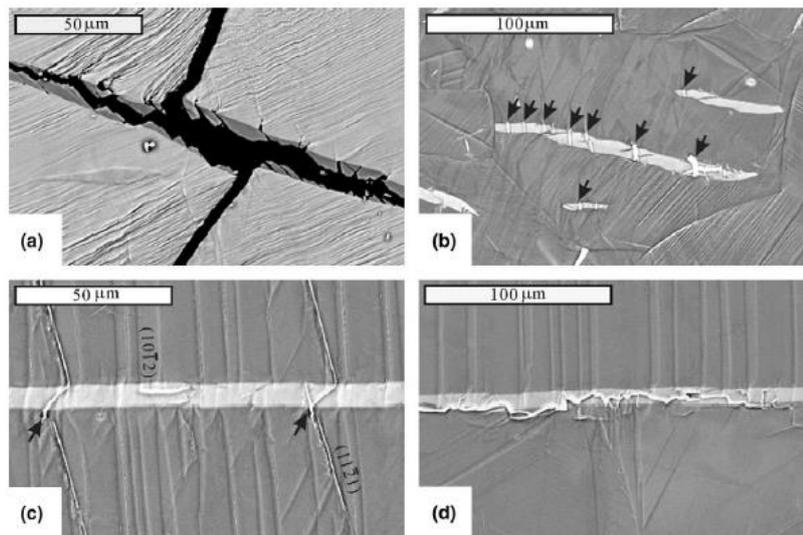


Figure I-18 : Initiation de fissures dans les hydrures  $\delta$  d’échantillons de titane commercialement pur contenant 930 wppm d’hydrogène. (a) propagation de fissure le long d’un hydrure  $\delta$  massif (image BSE), taille de grain d’1 mm,  $\epsilon_{pl} = 1,5 \times 10^{-3}$ , 1300 cycles ; (b) Nucléation de fissures depuis un hydrure  $\delta$ , taille de grain 140  $\mu\text{m}$ ,  $\epsilon_{pl} = 1,0 \times 10^{-3}$ , 35000 cycles ; (c) et (d) la nucléation de fissure sous l’effet de macles {11-21} et {10-12} respectivement,  $\epsilon_{pl} = 2,5 \times 10^{-3}$ , 250 cycles [Chen2004-2].

Selon les résultats de Kapesser *et al.* ainsi que Wipf *et al.* présentés sur la Figure I-19, le coefficient de diffusion de l’hydrogène dans les hydrures est de l’ordre de  $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$  vers  $30^\circ\text{C}$ , ce qui est 100 fois plus faible que dans la phase  $\alpha$  du titane pour la même température (et donc plus faible que dans la phase  $\beta$ ) [Kappesser1996, Wipf2000].

Ito *et al.* montrent que la conductivité électrique des hydrures est légèrement plus faible que celle du titane non hydruré et que sa valeur ne montre pas de variation avec la quantité d'hydrogène [Ito2006]. Cette donnée pourrait s'avérer importante si elle est assez significative pour faire varier l'intensité du courant lors des polarisations cathodiques imposées dans notre étude.

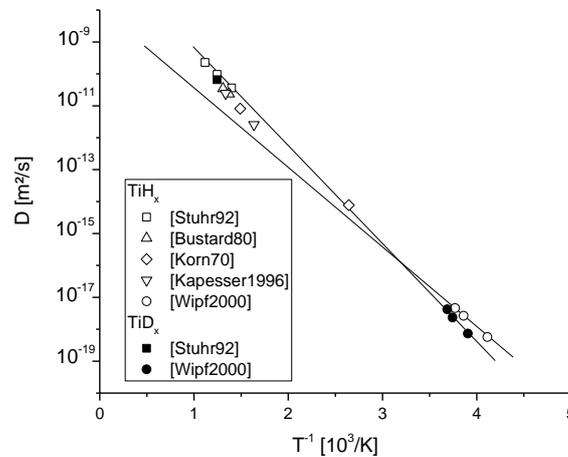


Figure I-19 : Coefficient de diffusion de l'hydrogène et du deutérium dans l'hydrure  $\delta$  du titane [Kappesser1996, Wipf2000].

#### I.2.4 Synthèse de l'absorption d'hydrogène et la formation des hydrures

Les interactions entre hydrogène et titane sont différentes selon que l'on considère la phase  $\alpha$  ou la phase  $\beta$ . En effet des limites de solubilité en hydrogène très différentes entre les deux phases ont été reportées dans la littérature, 20 à 100 wppm dans la phase  $\alpha$  et 5000 à 10000 wppm dans la phase  $\beta$  à 25°C. L'augmentation de la teneur en hydrogène induit un accroissement des paramètres de maille et du volume des deux phases. Cette augmentation est anisotrope pour la phase  $\alpha$  et augmente son rapport  $c/a$ . En terme de diffusion, celle-ci est plus rapide dans la phase  $\beta$  que dans la phase  $\alpha$ . De plus, il existe une anisotropie de vitesse de diffusion dans la maille hexagonale de la phase  $\alpha$  qui s'exprime par un coefficient de diffusion plus rapide dans le sens de l'axe  $\langle c \rangle$ .

Lorsque l'on dépasse la limite de solubilité en hydrogène dans la phase  $\alpha$ , des hydrures se forment. Trois types d'hydrures peuvent se former dans le titane :  $\gamma$  (TiH FCT) puis  $\delta$  (TiH<sub>x</sub> FCC) et enfin  $\epsilon$  (TiH<sub>2</sub> FCT). Ces hydrures provoquent une expansion volumique lors de leur formation et donc un champ de contrainte à leur proximité. Ils sont réputés pour leur fragilité sous 150°C et leur impact sur les propriétés mécaniques mais nous avons constaté que cette affirmation doit être nuancée car les relations d'orientation entre les hydrures et la matrice peuvent permettre une accommodation de la déformation plastique.

Les couches d'hydrures peuvent se former en sub-surface des alliages de titane monophasés  $\alpha$  mais aussi sur certains alliages quasi- $\alpha$ . Dans des alliages monophasés  $\alpha$ , ils vont ensuite se former dans le corps du matériau si les conditions permettent la diffusion de l'hydrogène en profondeur. Dans les alliages biphasés  $\alpha/\beta$ , les hydrures se forment sur les interfaces ( $\alpha/\beta$  et  $\alpha/\alpha$ ) mais particulièrement sur les interfaces  $\alpha/\beta$ .

Il est à noter que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les hydrures est 100 fois plus faible que dans la phase  $\alpha$ , ce qui peut limiter la diffusion de l'hydrogène dans les alliages de titane à long terme, d'autant plus en cas de présence d'une couche d'hydrures en sub-surface.

### I.3 Comportement à la corrosion et protection cathodique

#### I.3.1 Corrosion

Le titane est souvent utilisé pour sa tenue à la corrosion. Ce matériau est très réactif et forme spontanément une couche passive à base d'oxyde sur sa surface dès qu'il est en contact avec une source d'oxygène telle que l'air ou l'eau. Cet oxyde de quelques nanomètres va croître lentement, pour atteindre par exemple 25 nm en 4 ans dans l'air [TIMET1997]. Cette couche, composée en surface de  $TiO_2$  puis de  $Ti_2O_3$  et de  $TiO$  à l'interface du métal, très résistante et adhérente, protège le titane en milieu corrosif. Elle est considérée comme un semi-conducteur de type n et va ralentir l'échange d'électrons dans le cas d'un courant anodique entre le métal et l'électrolyte. En effet, le titane possède un potentiel de corrosion de -0,1 V/ECS dans l'eau de mer, ce qui le classe dans les matériaux nobles [Combres2010]. Le pH permettant une bonne résistance de l'oxyde est en général situé entre 4 et 12, ce qui conduit à une vitesse de corrosion du titane dans l'eau de mer quasi-nulle ( $< 0,01$  mm/an jusqu'à plus de  $200^\circ C$ ) [Millet2012]. Le diagramme de Pourbaix en Figure I-20 décrit le comportement de surface du titane en fonction du potentiel appliqué et du pH. Il met en évidence la formation d'hydrures à des potentiels très négatifs (à partir de -0,9V). Celui-ci réduit sa description à des hydrures de type  $\epsilon$  mais nous avons vu que d'autres types peuvent se former. De plus, nous verrons plus tard qu'à des pH neutres, la couche d'oxyde ne semble pas être totalement remplacée par les hydrures. Elle est simplement modifiée par la polarisation cathodique.

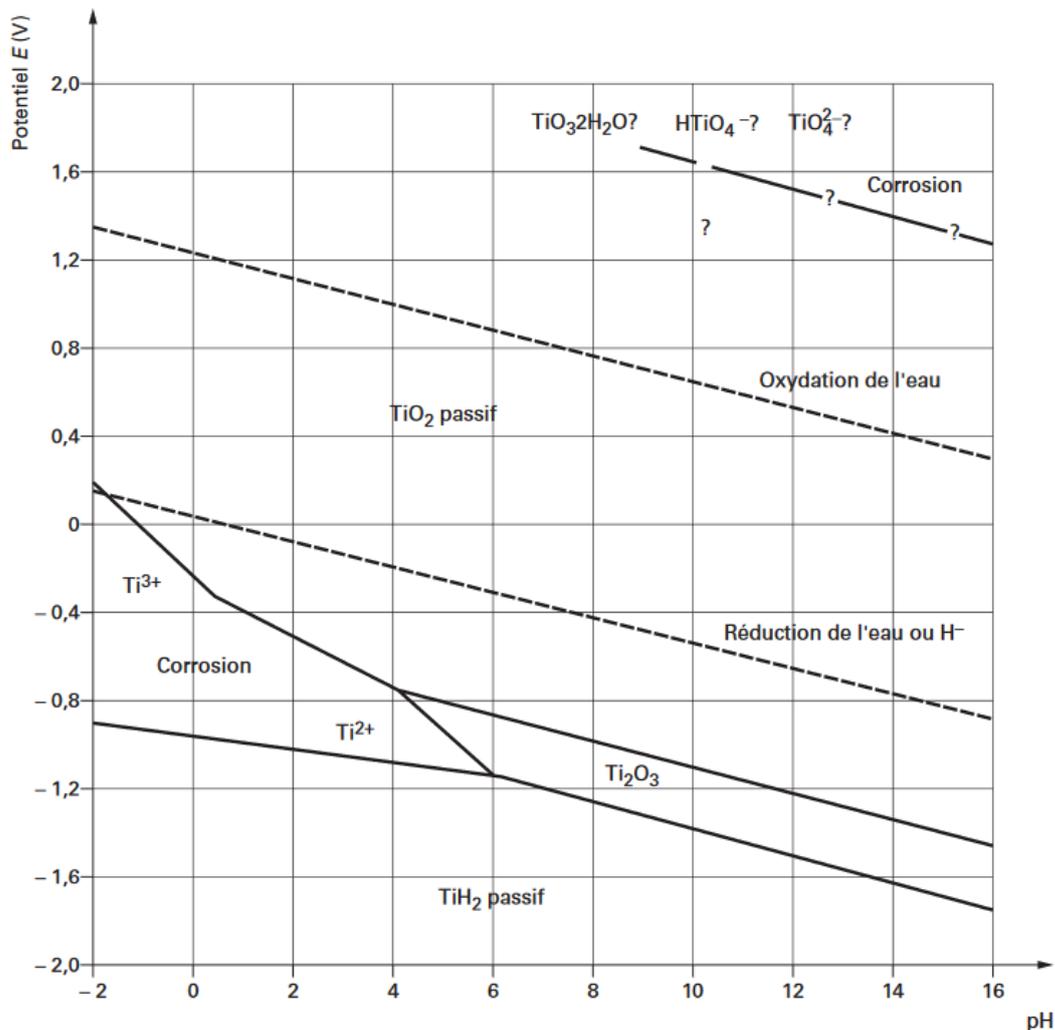


Figure I-20 : Diagramme potentiel-pH (Pourbaix) du système  $TiO_2$ ,  $H_2O$  à  $25^\circ C$  [Millet2012].

Des conditions extrêmes (très réductrices, très oxydantes) ou la présence d'ions fluor, qui réduisent le caractère protecteur de la couche d'oxyde, peuvent tout de même amener à la corrosion du titane qui sera quasiment toujours liée à un défaut du film d'oxyde [Combres2010]. Shkol *et al.* montrent qu'en milieu faiblement acide ou faiblement basique (pH 3 et 10), le dioxyde de titane  $TiO_2$  se modifie lentement en  $Ti(OH)_4$ . De plus, ils démontrent qu'en milieu fortement acide (pH=0), la vitesse de modification de l'oxyde est 4 à 5 fois plus rapide que dans l'eau et amène à une structure  $Ti(OH)_2^{2+}$  alors qu'elle est 2 à 3 fois plus rapide en milieu fortement alcalin et amène à une structure  $Ti(OH)_5^-$  [Shkol2016].

Des formes classiques de corrosion localisées rencontrées sur les matériaux passivables, comme la corrosion par piqûre ou la corrosion par effet de crevasse, pourront ainsi être observées. L'oxydation anodique a longtemps été considérée pour améliorer la tenue à la corrosion ou à l'absorption d'hydrogène du titane mais l'oxyde formé s'avère moins épais et donc moins résistant que l'oxyde thermique [Millet2012].

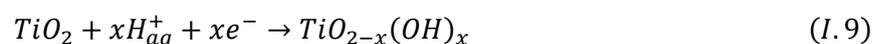
Il est possible d'améliorer la tenue en corrosion du titane par l'ajout d'éléments d'addition qui permettront de réduire l'activité anodique. Le platine, le palladium et le rhodium renforcent le caractère de cathode en déplaçant le potentiel de corrosion alors que le nickel, le molybdène et le tungstène accroissent la stabilité thermodynamique, ce qui réduit sa propension à se corroder. Enfin le zirconium, le tantale, le molybdène et le chrome augmentent la tendance à la passivation [Combres2010]. La résistance à la corrosion dépend donc aussi de la composition de l'alliage de titane considéré.

### I.3.2 Protection cathodique et absorption d'hydrogène

La protection cathodique consiste à polariser cathodiquement un matériau par l'application d'un courant continu ou par couplage galvanique avec une anode dite « sacrificielle » afin d'empêcher sa corrosion. Elle permet d'éviter la dissolution du métal en limitant la réaction anodique. Les alliages de titane sont peu sensibles à la corrosion en eau de mer grâce à leur capacité à se protéger en formant un film passif et stable d'oxyde de titane  $TiO_2$ . Nous l'avons vu précédemment, s'il ne s'agissait que de ceux-ci, il n'y aurait pas besoin de protection cathodique mais en service dans des systèmes complexes associés à d'autres matériaux qui doivent être protégés, l'impossibilité d'isoler électriquement les éléments en titane les place aussi en polarisation cathodique. La réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) peut alors se produire en surface du matériau. De plus, le titane possède un potentiel de corrosion plus élevé que beaucoup de métaux utilisés en industrie et se placera donc naturellement en position de cathode lors de la plupart des couplages galvaniques.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le dioxyde de titane créé par traitement thermique sur du titane pur est reporté à :  $D = 2,82 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour  $TiO_2$  (à 50°C) [Yen1999]. Cette valeur de l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la phase hydrure est donc 100 fois plus faible que dans le titane lui-même. Cette caractéristique montre un effet barrière de l'oxyde de titane. Yen précise tout de même que la porosité et l'uniformité de l'oxyde sont à prendre en compte. Cette forme d'oxyde est la plus pertinente pour notre étude mais d'autres valeurs avec des ordres de grandeur de  $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$  (dépôt PVD) [Pyun1995] à  $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$  (monocristal de rutile) [Poun1991] sont évoquées dans la littérature et dépendent du mode de formation de l'oxyde ou de leur structure. Ces valeurs sont toujours équivalentes ou plus faibles que dans le titane pur.

D'après les travaux de Ohtsuka *et al.* [Ohtsuka1987] et de Vezvaie *et al.* [Vezvaie2013], la réduction cathodique en solution neutre entraîne un changement de composition du film d'oxyde qui absorbe alors de l'hydrogène selon la réaction :



Ces données montrent que le film de  $TiO_2$  se change en  $Ti-OOH$  et que les capacités barrières du film sont compromises dans ces conditions. Sous polarisation cathodique en milieu alcalin, Frites *et al.* montrent une modification comparable et mettent en évidence une modification du caractère semi-conducteur de type n du  $TiO_2$  par l’augmentation de sa conductivité électronique. Cependant, sa structure majoritairement rutile avec peu d’anatase n’est pas modifiée [Frites2014]. Lemon *et al.* ont démontré que lors de cette modification, l’hydrogène vient se placer en interstitiel dans le réseau cristallin de l’oxyde de titane [Lemon1996]. Dans leur étude, Frites *et al.* ont remarqué qu’une partie de l’hydrogène a traversé l’oxyde modifié et a pu être adsorbé par l’électrode de titane :



En milieu acide, Ohtsuka *et al.* [Ohtsuka1987], montrent que la couche d’oxyde est dissoute durant la réduction cathodique selon la réaction :

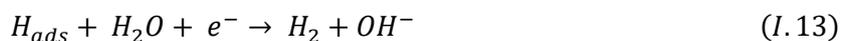


L’absorption électrochimique de l’hydrogène à température ambiante dans les métaux est habituellement traitée comme une réaction se produisant parallèlement à la réaction d’évolution de l’hydrogène (HER). Cette réaction d’évolution de l’hydrogène dans l’eau à pH neutre comprend deux étapes :

- L’étape de Volmer, c’est-à-dire la décharge d’un proton hydraté par un électron du métal et la formation d’un atome d’hydrogène qui reste adsorbé sur la surface du métal :



- Durant la seconde étape, les adatoms d’hydrogène peuvent se recombiner selon un processus électrochimique (Heyrovsky) ou chimique (Tafel) :



Certaines études se sont concentrées sur la quantification de l’hydrogène absorbé par le titane en condition de protection cathodique en milieu eau de mer et montrent des différences importantes en fonction de l’intensité du courant appliqué ou de l’alliage considéré. Un T40 absorbera ainsi 290 wppm d’hydrogène en deux ans avec un potentiel de -1,05 V/Ag/AgCl à 80°C alors qu’un Ti-0,8Ni-0,3Mo (quasi- $\alpha$ ) pourra absorber 2600 wppm dans les mêmes conditions [Lunde1993]. De la même façon, un TA6V ELI ne contiendra que 94 wppm d’hydrogène [Seiersten2002] (Figure I-21). D’autres regardent la formation d’hydrures dans ces alliages en eau de mer naturelle, comme Gehrting qui observe la formation d’une couche d’hydrures de 14  $\mu m$  en surface d’un T40 chargé à -1,5 V/ECS durant 1 an ou simplement quelques hydrures de surface quand il est chargé à -1,04 V/ECS (Figure I-22 et Figure I-23) [Gehring1988]. Schutz *et al.*, pour leur part étudient ce processus en solution NaCl. Pour des durées allant de 30 à 90 jours, ils observent la formation d’une couche de 60  $\mu m$  et une pénétration des hydrures sur 170  $\mu m$  de profondeur pour un potentiel de -1,85 V/ECS et 50  $\mu m$  avec une profondeur de pénétration de 150  $\mu m$  pour un potentiel de -1,6 V/ECS (Figure I-23) [Schutz1989]. Schutz *et al.* montrent que pour des potentiels moins électronégatifs que -1,4 V/ECS en solution NaCl, l’absorption d’hydrogène ne semble pas être effective. Aucun hydrure n’est observé après 100 jours de chargement. Gehrting *et al.* montrent tout de même une formation d’hydrures en eau de mer naturelle après un chargement de 180 jours pour un potentiel de -1,04 V/ECS (Figure I-22). Ces derniers considèrent les hydrures comme fragiles et limitants pour les applications industrielles sans en

étudier les impacts sur les propriétés mécaniques. Ces résultats sont regroupés dans le [Tableau I-7](#) de la synthèse du chapitre « État de l'art ».

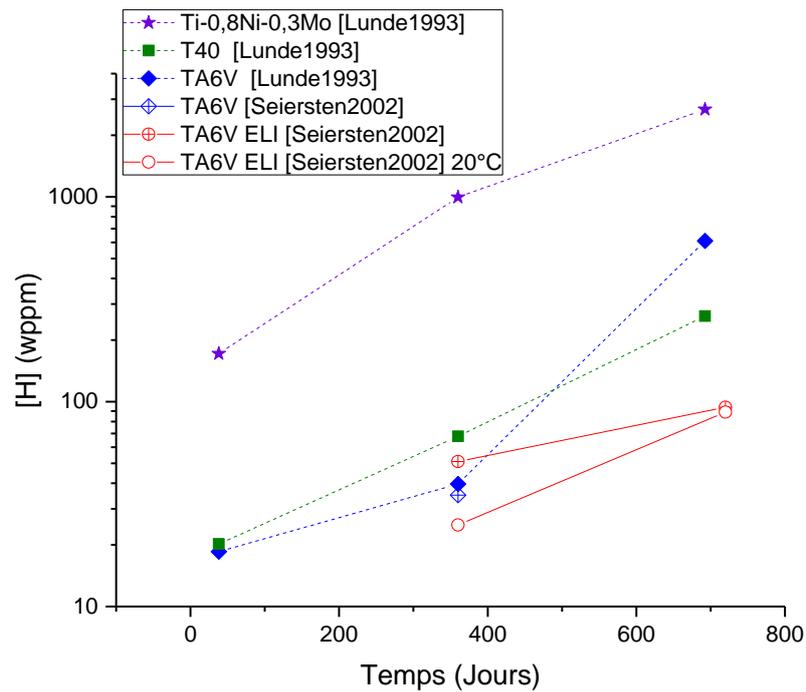


Figure I-21 : Concentration en hydrogène dans différents alliages de titane après des chargements en eau de mer artificielle [Lunde1993] et en eau de mer naturelle [Seiersten2002] avec un potentiel de  $-1,05 \text{ V/Ag/AgCl}$  et à  $80^\circ\text{C}$  (sauf spécifié).

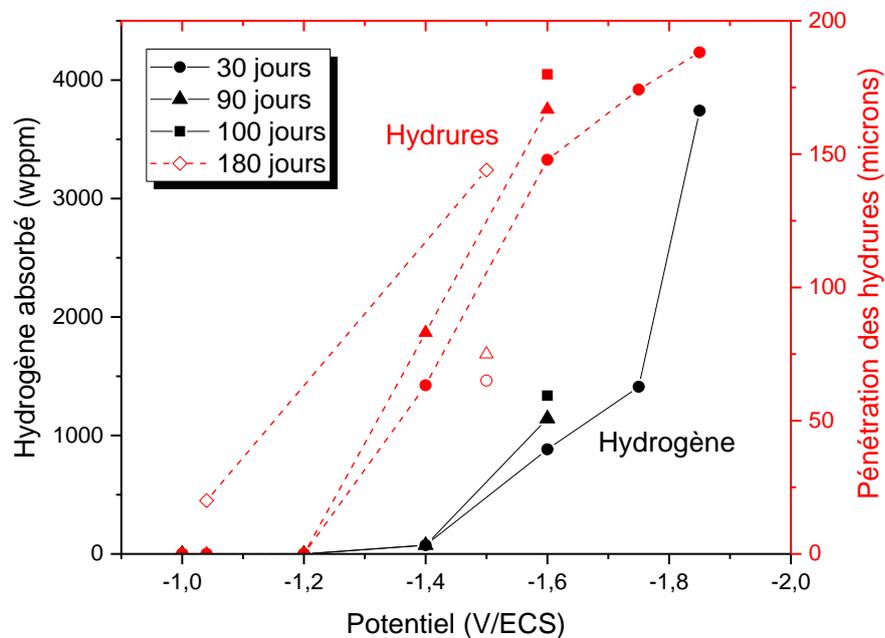


Figure I-22 : Hydrogène absorbé et profondeur de pénétration des hydrures dans un T40 en fonction du potentiel imposé en milieu NaCl (35g/l) à  $45^\circ\text{C}$  (points pleins [Schutz1989], points vides [Gehring1988]).

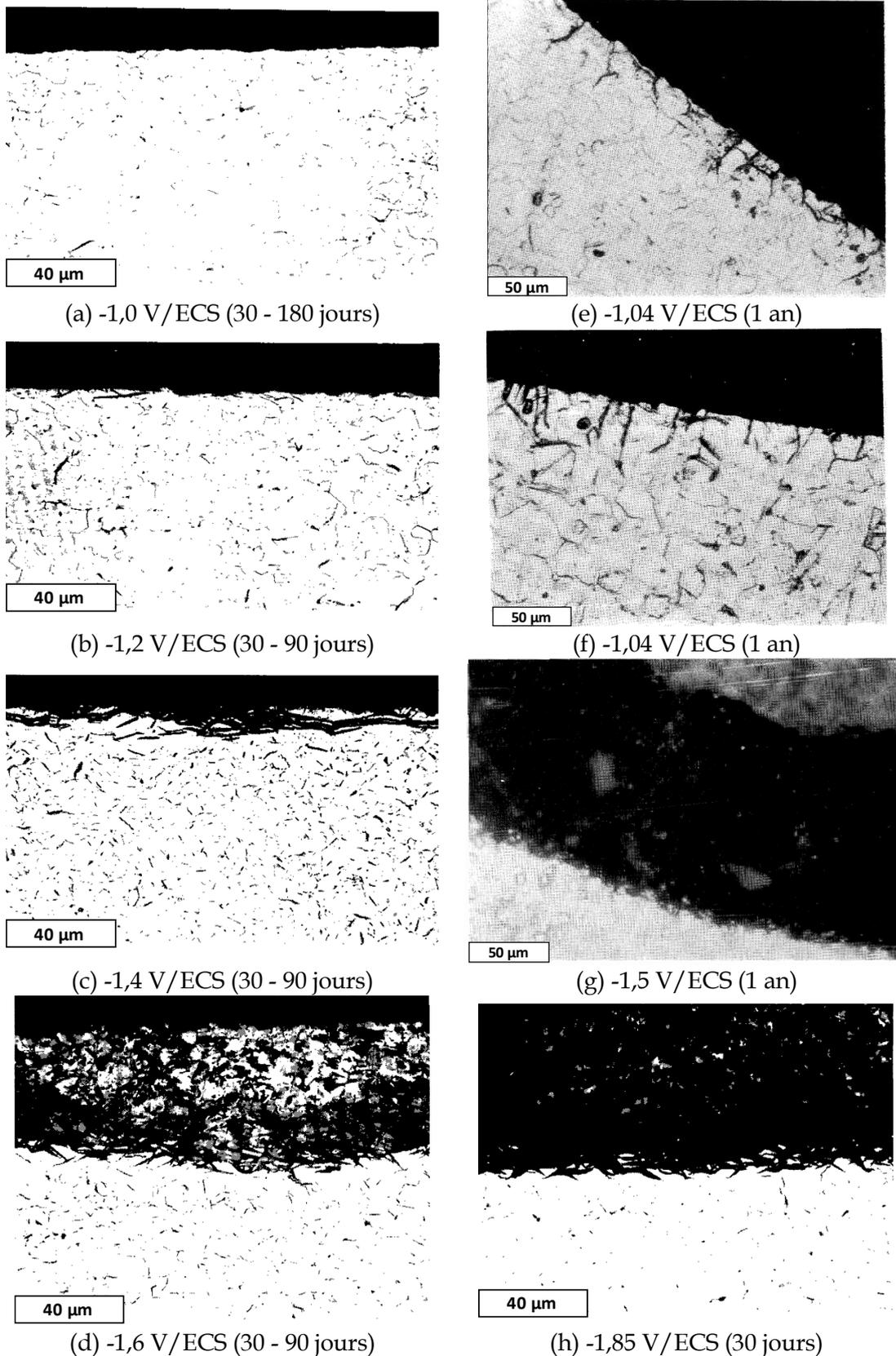


Figure I-23 : Coupes transverses mettant en évidence la formation d'hydrures dans des échantillons de T40 chargés avec différents potentiels en milieu (a, b, c, d, h) NaCl (35g/l et 45°C) [Schutz1989] et (e, f, g) eau de mer naturelle (5 à 27°C) [Gehring1988].

Lors de la polarisation cathodique en milieu marin, un dépôt calcaire se forme sur la surface du matériau. Seiersten *et al.* montrent que les échantillons sont recouverts d'une couche de dépôt calco-magnésien allant de 200 à 600  $\mu\text{m}$  d'épaisseur après leurs chargements en eau de mer naturelle à  $-1,05\text{ V/Ag/AgCl}$ . Le dépôt est constitué en grande majorité de  $\text{CaCO}_3$  et présente des traces de magnésium sur la surface extérieure avec le ratio  $(\text{Ca}_{0,7}\text{Mg}_{0,3})\text{CO}_3$  (Figure I-24) [Seiersten2002]. Peu d'informations sont disponibles dans la littérature et nous n'avons pas pu définir si ce dépôt peut avoir un effet sur l'absorption de l'hydrogène.

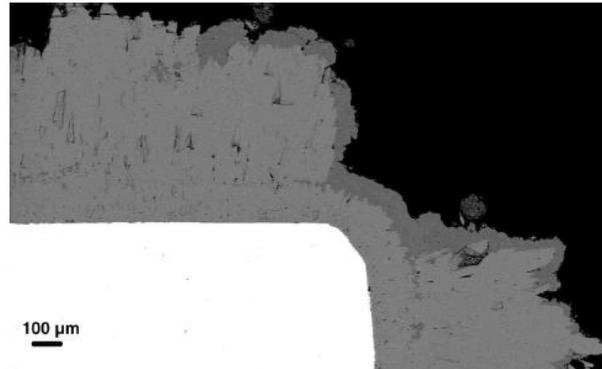


Figure I-24 : Section transversale observée au MEB d'un dépôt « calcaire » formé à la surface d'un échantillon de titane après 3 ans en eau de mer naturelle à  $80^\circ\text{C}$  et  $-1050\text{mV}$ .

### I.3.3 Synthèse de la corrosion et la protection cathodique

Le titane se protège de la corrosion en formant un film passif à sa surface en présence d'oxygène. Ce film passif, dans l'eau, va ralentir la réaction anodique en limitant l'échange d'électrons entre le métal et le milieu. Il en résulte une vitesse de corrosion quasi-nulle. Cet oxyde est stable pour des pH allant de 4 à 12 mais peut être modifié dans le cas de l'imposition d'un potentiel cathodique. En cas de couplage galvanique, le titane de par son caractère « noble » se placera en position de cathode et subira un courant cathodique. Ces conditions vont amener à la modification du film passif et compromettent ses capacités de blocage vis-à-vis de l'hydrogène. Ainsi, plusieurs études ont été concentrées sur l'absorption de l'hydrogène dans le titane sous protection cathodique et sur la formation des hydrures. Retenons que l'importance de ces phénomènes sont dépendants du milieu, de l'intensité du courant cathodique et de l'alliage de titane considéré. Certains résultats montrent que l'absorption d'hydrogène et la formation d'hydrures pourraient être notables uniquement avec des potentiels de  $-1,4\text{ V/ECS}$  et plus électro-négatifs. De plus, il est à noter qu'en milieu marin un dépôt calco-magnésien se forme sur les surfaces sous polarisation cathodique et pourrait affecter l'absorption de l'hydrogène et/ou l'intensité du courant de chargement bien qu'aucune donnée n'ait été trouvée pour argumenter ces hypothèses.

## I.4 Endommagement

### I.4.1 Approche locale

L’approche locale permet de déterminer des paramètres d’endommagement qui dépendent seulement du matériau et non de la géométrie. Ces paramètres sont donc plus facilement transférables depuis des éprouvettes de laboratoire à des structures complexes. Cette méthodologie combine essais expérimentaux et simulation numérique pour déterminer des paramètres « micromécaniques » qui permettent d’évaluer l’évolution locale de la contrainte hydrostatique et de la déformation plastique équivalente pour ensuite déterminer un critère de rupture [Pineau2004-1]. La Figure I-25 présente la méthodologie générale de l’approche locale.

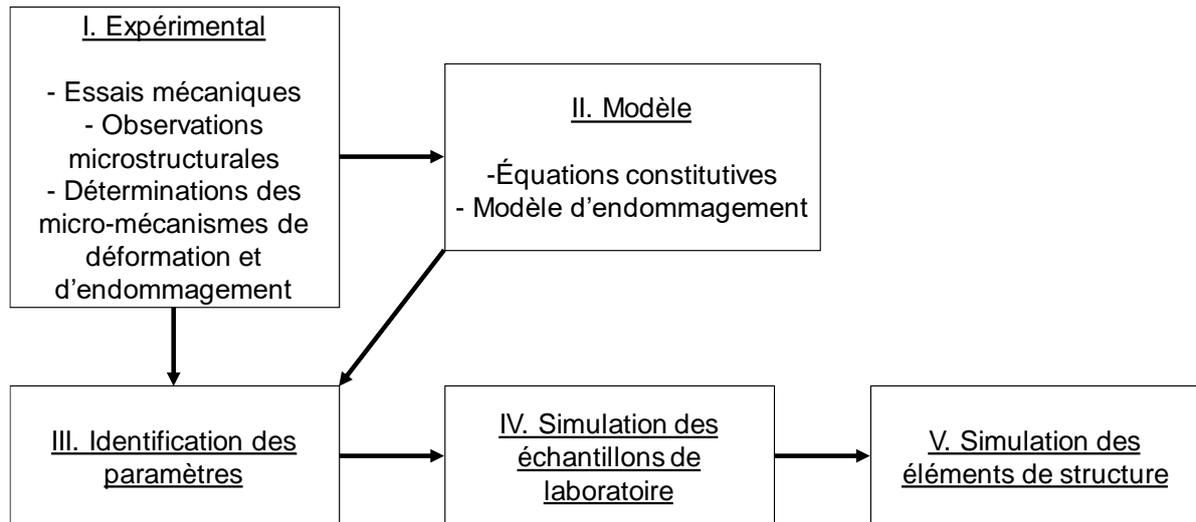


Figure I-25 : Méthodologie de l'approche locale.

Les mécanismes élémentaires d’endommagement sont différents selon que l’on considère une rupture ductile ou une rupture fragile.

La rupture ductile intervient après les étapes de nucléation, croissance et coalescence de cavités. La germination dans les métaux est souvent initiée sur des particules de phase secondaire ou des inclusions mais il a été mis en évidence que dans le cas de métaux très purs, les cavités peuvent se former de façon homogène [Thompson1977]. D’autres études montrent que ces nucléations ont tout de même lieu sur des hétérogénéités de microstructure comme des joints de grains ou des macles [Huez1996]. La formation de cavités s’effectue quand l’énergie élastique entre l’interface de l’hétérogénéité considérée et la matrice est au moins égale à l’énergie de surface. Une contrainte critique  $\sigma_d$  est alors à considérer. La relation suivante est proposée [Argon1975, French1974, Pineau2004-2] :

$$\sigma_d = \sigma_{eq} + \sigma_m \quad (I.15)$$

$\sigma_{eq}$  la contrainte équivalente

$\sigma_m$  la pression hydrostatique

La loi de croissance de cavités la plus utilisée est celle de Rice et Tracey [Rice1969]. Ce modèle décrit le développement d’une cavité isolée sous l’effet combiné de la déformation plastique équivalente  $\varepsilon_{peq}$  et de la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$ . Cependant les hypothèses avancées supposent qu’aucune interaction n’a lieu entre deux cavités voisines et que les aspects cristallographiques peuvent être négligés. Ceci n’est pas nécessairement le cas de matériaux tels que le titane ou le zirconium présentant de grandes différences de contrainte de cisaillement critique entre différents plans de glissement. Cette loi est valable pour des cavités sphériques

dans un matériau parfaitement plastique [Pineau2004-2]. Elle est exprimée par la relation suivante [Rice1969]:

$$\frac{dR}{R} = 0,283 \exp\left(\frac{3\sigma_m}{2\sigma_{eq}}\right) d\epsilon_{eq} \quad (I.16)$$

R le rayon de la cavité

$d\epsilon_{eq}$  l'incrément de déformation plastique

La valeur 0,283 peut être corrigée à la hausse en fonction de la porosité initiale.

Les différences entre théorie et résultats expérimentaux peuvent venir des interactions entre cavités voisines et/ou formation d'une seconde population de microcavités qui coalescent avec les cavités principales [Marini1985].

En abordant la question de la coalescence, deux catégories de comportement doivent être distinguées. Dans le cas de matériaux avec une microstructure unique, la croissance de la cavité se produit de manière continue jusqu'à ce que celles-ci se rejoignent. Dans le deuxième cas qui correspond à de nombreux matériaux de microstructures complexes, le processus de croissance de cavité initié à partir de particules de phase secondaire est contourné par la formation de bandes de cisaillement entre les cavités en croissance. Dans ces bandes, des cavités plus petites sont créées à partir des précipités servant au renforcement de l'alliage.

Le modèle de Thomason exprime la dépendance d'une fraction volumique critique de cavités par rapport au taux de triaxialité et à la fraction volumique de cavités initiales [Thomason1981, 1982, 1985].

$$\Phi_{coalescence} \equiv \frac{\sigma_{eq}}{\sigma_e} + \frac{3\sigma_m}{2\sigma_e} - F(W, \chi) = 0 \quad (I.17)$$

$\Phi$  le seuil de coalescence

$\sigma_{eq}$  la contrainte équivalente selon Von Mises

$\sigma_e$  limite d'élasticité

$\Sigma_m$  la contrainte hydrostatique

$\Sigma_z$  la contrainte de traction

W le facteur de forme

$\chi$  l'espacement relatif des cavités

La condition d'instabilité est atteinte pour une triaxialité locale donnée lorsque la croissance des cavités est suffisante. La contrainte macroscopique imposée, mesurée par le potentiel de Gurson-Tvergaard-Needleman (GTN), ne peut alors plus être supportée [Tvergaard1984, Tvergaard1989]:

$$\Phi = \left(\frac{\sigma_{eq}}{\sigma_e}\right)^2 + 2q_1 f^* \cosh\left(\frac{q_2}{2} \frac{\sigma_m}{\sigma_e}\right) - [1 + (q_1 f^*)^2] = 0 \quad (I.18)$$

$\Phi$  le seuil d'endommagement

$q_1$  et  $q_2$  deux paramètres matériaux qui décrivent la croissance des cavités

$f^*$  la porosité effective du matériau :

$$f^* = \begin{cases} f, & \text{si } f \leq f_c \\ f_c + \frac{f_u^* - f_c}{f_F - f_c} (f - f_c), & \text{si } f > f_c \end{cases} \quad (I.19)$$

$f_c$  la porosité critique avant la coalescence

$f_u^* = 1/q_1$  quand la contrainte macroscopique n'est plus supportée

$f_F$  la fraction volumique de porosités à la rupture

La condition d’instabilité est atteinte pour un couple taux de triaxialité et fraction volumique de porosités donné. Pour des taux de triaxialité faibles, la fraction de cavités critique est élevée et inversement. Des éprouvettes lisses nécessitent tout de même une zone de striction pour faire augmenter la triaxialité, mener à la coalescence puis à la rupture.

La rupture fragile par clivage transgranulaire se produit préférentiellement sur des plans cristallographiques bien définis comme le {001} dans les métaux à structure cubique centrée, le {0001} dans les métaux à structure hexagonale pseudo-compacte [Pineau2004-2] ou encore entre deux plans de glissement ou deux macles [Cottrell1958].

La rupture fragile intergranulaire peut prendre la place de la rupture transgranulaire à basse température ou avec une haute intensité de contraintes comme par la concentration de contraintes entraînée par une éprouvette entaillée en V. Ce mode peut également se produire lors de la ségrégation d’impuretés le long des joints de grains qui diminuent la cohésion intergranulaire [Pineau2004-2].

Des auteurs comme [Helbert1996] ou [Huez1996] ont étudié l’évolution de l’endommagement dans des éprouvettes de traction de TA6V et de T40 (sans et avec hydrogène pour ce dernier). Pour cela, ils ont réalisé des coupes longitudinales selon l’axe de symétrie des éprouvettes puis polis et attaqué chimiquement ces échantillons afin de pouvoir relier directement l’endommagement à la microstructure. Ensuite, les cavités sont observées par MEB et la surface est quadrillée pour associer un nombre de cavités à chaque élément de volume représentatif (Figure I-26). Les états de contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  et de déformation plastique équivalente  $\varepsilon_{peq}$  correspondant à ces zones sont déterminés à l’aide de la modélisation numérique. Il est ainsi possible de déterminer des critères limites d’amorçage de la germination en terme de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  sur le dernier élément de volume endommagé (le plus éloigné de la rupture). La cinétique de germination peut être étudiée par observation de l’évolution du nombre de cavités en se rapprochant de la rupture. De plus, ces critères peuvent être corrélés à la microstructure (joints de grains, macles, inclusions...). Enfin, le critère à rupture peut être déterminé de la même façon en étudiant la zone rompue. L’étude d’éprouvettes à différents rayons d’entaille permet l’exploration d’un large domaine de taux de triaxialité qui permettra de déterminer des paramètres « matériau ».

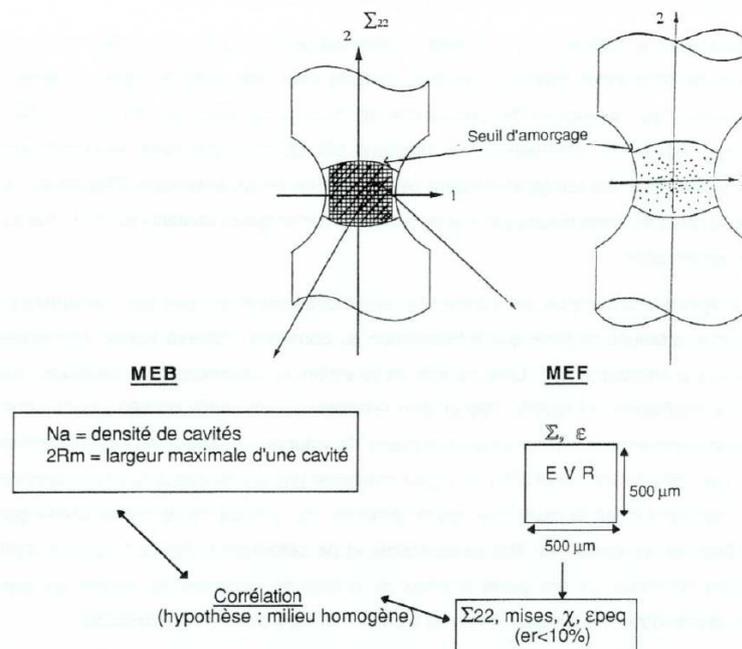


Figure I-26 : Schéma du découpage d’une éprouvette en éléments de volume représentatifs (EVR), utilisé pour la quantification du dommage. Principe de détermination du seuil d’amorçage [Helbert1996, Huez1996].

#### I.4.2 Mécanismes d'endommagement spécifiques aux matériaux à structure hexagonale

La phase  $\alpha$  du titane commence à s'endommager avec la germination de cavités de forme hexagonale comme l'observe [Huez1996] (Figure I-27.a). Lors d'une propagation ductile, les systèmes de glissements prismatiques sont activés deux à deux par permutation circulaire [Crépin1995]. Les lignes de glissement sont observées sur la surface intérieure de certaines cavités (Figure I-27.b) en cohérence avec l'orientation cristallographique de la latte  $\alpha$  dans laquelle elle est observée. Lors d'une rupture, il est ainsi possible d'observer des fractions de prismes hexagonaux le long de l'axe  $\langle c \rangle$  de la matrice (Figure I-27.c). Ceux-ci sont appelés des « flûtes » et forment un faciès de rupture typique des matériaux hexagonaux comme le titane et le zirconium [Pilchak2009, Bathini2010]. Des sections d'échantillons déformés ont montré que ces flûtes se forment aux intersections de bandes de glissement ou de macles avec des grains ou joints de grains [Huez1996, Van Stone1978].

Helbert *et al.* ont aussi mis en évidence la formation de ces flûtes dans la phase  $\alpha$  d'alliages biphasés  $\alpha/\beta$  de TA6V. La croissance de ces flûtes est limitée par la phase  $\beta$  qui les entoure. Les faciès de rupture contiennent ainsi des flûtes et une rupture ductile plus habituelle de la phase  $\beta$  (Figure I-27.d) [Helbert1998].

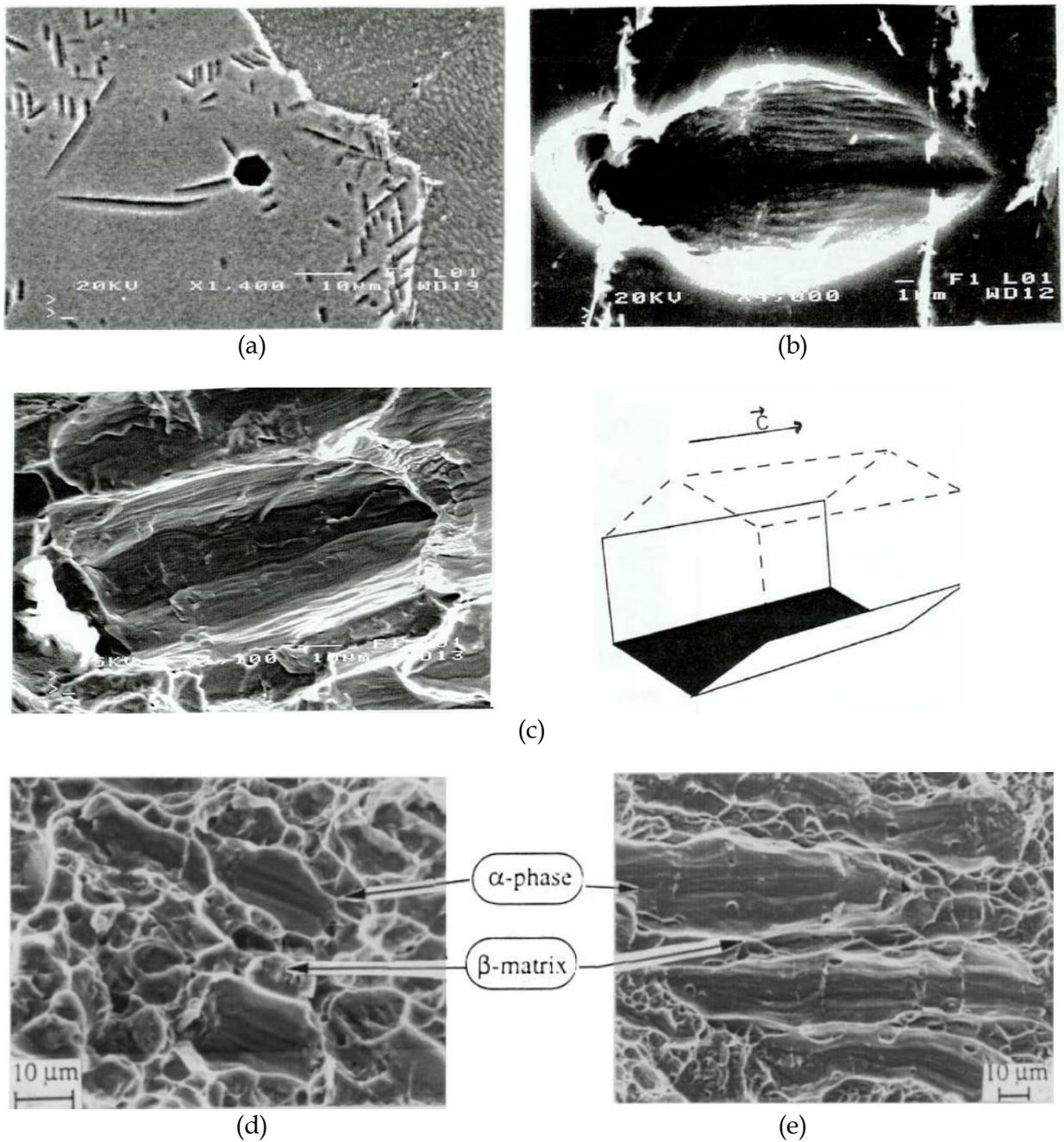


Figure I-27 : (a) Germination d’une cavité hexagonale dans un T40, (b) croissance avec les lignes de glissement visibles, (c) flûte couplée à la représentation de son hexagone [Huez1996]. (d) fractographie d’un alliage de TA6V à structure bimodale et (e) fractographie d’un TA6V à structure lamellaire [Helbert1998].

### I.4.3 Effet de l'hydrogène et des hydrures sur les propriétés mécaniques

Avant d'évoquer les hydrures, plusieurs auteurs étudient les effets de l'hydrogène en solution sur l'évolution des propriétés mécaniques des phases  $\alpha$  et  $\beta$  du titane.

Ainsi, un phénomène d'adoucissement de la phase  $\alpha$  est mis en évidence par la diminution de ses modules de cisaillement et d'Young et l'augmentation de son coefficient de poisson avec l'absorption d'hydrogène [Senkov1996, Lunarska2010]. Fisher *et al.* évoquent une « diminution de la résistance du réseau cristallin » avec l'augmentation de la teneur en hydrogène et Senkov *et al.* parlent d'un « affaiblissement des liens interatomiques du titane dans la phase  $\alpha$  » [Fisher1968, Senkov1996]. La phase  $\beta$  subit pour sa part un phénomène de durcissement par une augmentation de ses modules de cisaillement et d'Young et une diminution de son coefficient de poisson avec l'absorption d'hydrogène [Senkov1996] qui peuvent s'expliquer par la dilatation volumique imposée par l'absorption de l'hydrogène comme vu précédemment.

Shih *et al.* déterminent que l'hydrogène en solution assiste la rupture d'alliages monophasés  $\alpha$ . Il réduit la contrainte nécessaire à la déformation plastique lorsque l'on considère des conditions de fortes concentrations de contrainte, comme les ouvertures de fissure [Shih1988].

Chang *et al.* montrent que les concentrations locales d'hydrogène peuvent être bien supérieures à la concentration globale et font l'hypothèse que les alliages biphasés auraient tendance à être fragilisés par l'hydrogène contenu en grande concentration dans la phase  $\beta$ . Celle-ci pourrait promouvoir une décohésion locale ou bien permettre une meilleure plasticité qui accélérerait la nucléation et donc la fissuration [Chang2018]. Kim *et al.* mettent en évidence l'apparition d'un champ de contrainte aux joints de grains  $\alpha/\beta$  lors de la dilatation volumique de la phase  $\beta$  d'un TA6V à structure bimodale [Kim2020].

Regardons maintenant les projets qui se sont intéressés aux effets du chargement en hydrogène et des hydrures sur les propriétés mécaniques. Différentes approches sont considérées :

- Le pré-chargeement des éprouvettes mécaniques en milieu acide  $H_2SO_4$  à température ambiante suivi d'une homogénéisation thermique de redistribution de l'hydrogène à  $400^\circ C$  suivi d'essais à température ambiante [Huez1998]
- Le pré-chargeement des éprouvettes mécaniques en milieu acide  $H_2SO_4$  à  $80^\circ C$  puis leur homogénéisation à  $300^\circ C$  avant un essai à température ambiante ou à  $300^\circ C$  [Bignon2016]
- Le pré-chargeement sous atmosphère gazeuse à haute température ( $475 - 600^\circ C$ ) avant un essai à température ambiante [Hardie1999, Briant2002]
- Des essais de traction in-situ pendant le chargement en hydrogène en milieu NaCl (à  $70^\circ C$ ) [Briant1997], en eau de mer ( $90$  et  $170^\circ C$ ) [Madina2009] ou sous pression d'hydrogène ( $25^\circ C$ ) [Nelson1972].
- Des chargements in-situ au MEB par solution électrolytique de  $5\text{vol}\% H_2SO_4 + 5\text{g/L } NH_4SCN$  suivis d'essais de traction in-situ sur du TA6V à température ambiante [Kim2019, Kim2020].

Les résultats de ces études sont rassemblés dans le [Tableau I-7](#) et le [Tableau I-8](#). Nous remarquons que celles qui montrent des réductions des propriétés mécaniques sont peu nombreuses et présentent des conditions bien spécifiques.

Aucune étude ne montre de fragilisation du T40 en milieu aqueux. Pourtant dans les mêmes conditions lors d'essais à  $70^\circ C$  et  $-1,4$  V/ECS sur un T50, une réduction des propriétés est remarquée [Briant1997]. L'auteur explique cet abattement de résistance mécanique par le peu de place laissé à l'hydrogène interstitiel dans cet alliage et donc une limite de solubilité moins importante qui permet une précipitation plus rapide des hydrures. Des fragilisations du T40 sont

prises en évidence dans des conditions spécifiques de chargement à chaud et d’essai à température ambiante qui permettent une distribution homogène des hydrures lors de leur formation à l’abaissement de la température. De cette façon, un chargement en milieu acide à 80°C puis homogénéisé à 300°C avant un essai à température ambiante montre une réduction des propriétés mécaniques (Figure I-29) [Bignon2016]. Des chargements gazeux au-dessus de 450°C avant essais à température ambiante montrent soit une réduction de ductilité [Hardie1999, Briant2002] soit une fragilisation très importante (Figure I-30) [Briant2002] en fonction de la quantité d’hydrogène introduite (jusqu’à 3490 wppm). Lorsque des chargements effectués à chaud sont suivis d’essais mécaniques à chaud, aucune fragilisation n’est remarquée par Bignon *et al.* [Bignon2016], ce qui montre que les hydrures ne sont pas formés.

Il a aussi été montré que la présence d’hydrures dans le T40 modifie les cinétiques et germination des cavités durant l’endommagement en traction, ainsi que leur localisation. En effet, alors que les cavités vont se former sur des macles sur leur T40 non chargé, Huez *et al.* observent que celles-ci seront localisées sur les hydrures orientés dans le sens de la sollicitation dans du T40 chargé en hydrogène comme illustré par le Figure I-28. De plus, celles-ci se forment plus tôt lors de l’essai et cette cinétique de germination va diriger la rupture contrairement au T40 non chargé pour lequel la croissance va la définir [Huez1998].

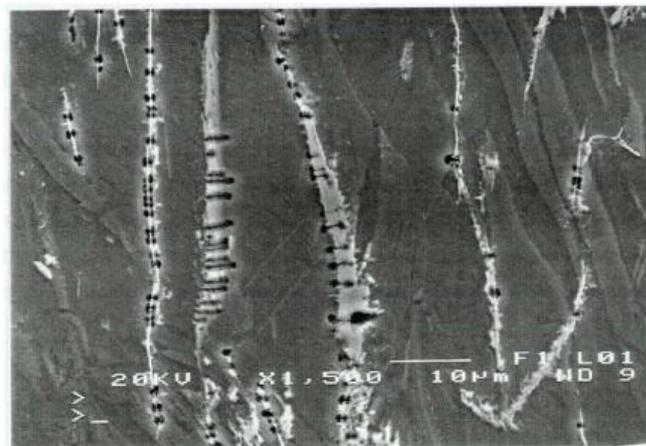


Figure I-28 : Hydrures fractionnés par de nombreuses cavités parallèles à la direction de sollicitation dans un T40 [Huez1996].

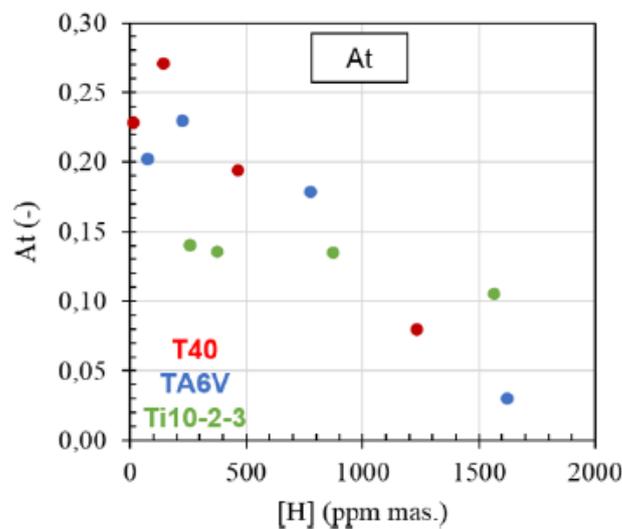


Figure I-29 : Allongement total (At) déterminé par essais de traction ( $v = 10^{-4}.s^{-1}$ ) d’éprouvettes en haltère de  $6 \times 28 \times 1,2$  mm avec une zone utile de 8 mm de T40, de TA6V et de Ti10-2-3 chargées en hydrogène en milieu acide  $H_2SO_4$  à 80°C puis recuites durant 5h à 300°C pour homogénéisation avant un essai à température ambiante [Bignon2016].

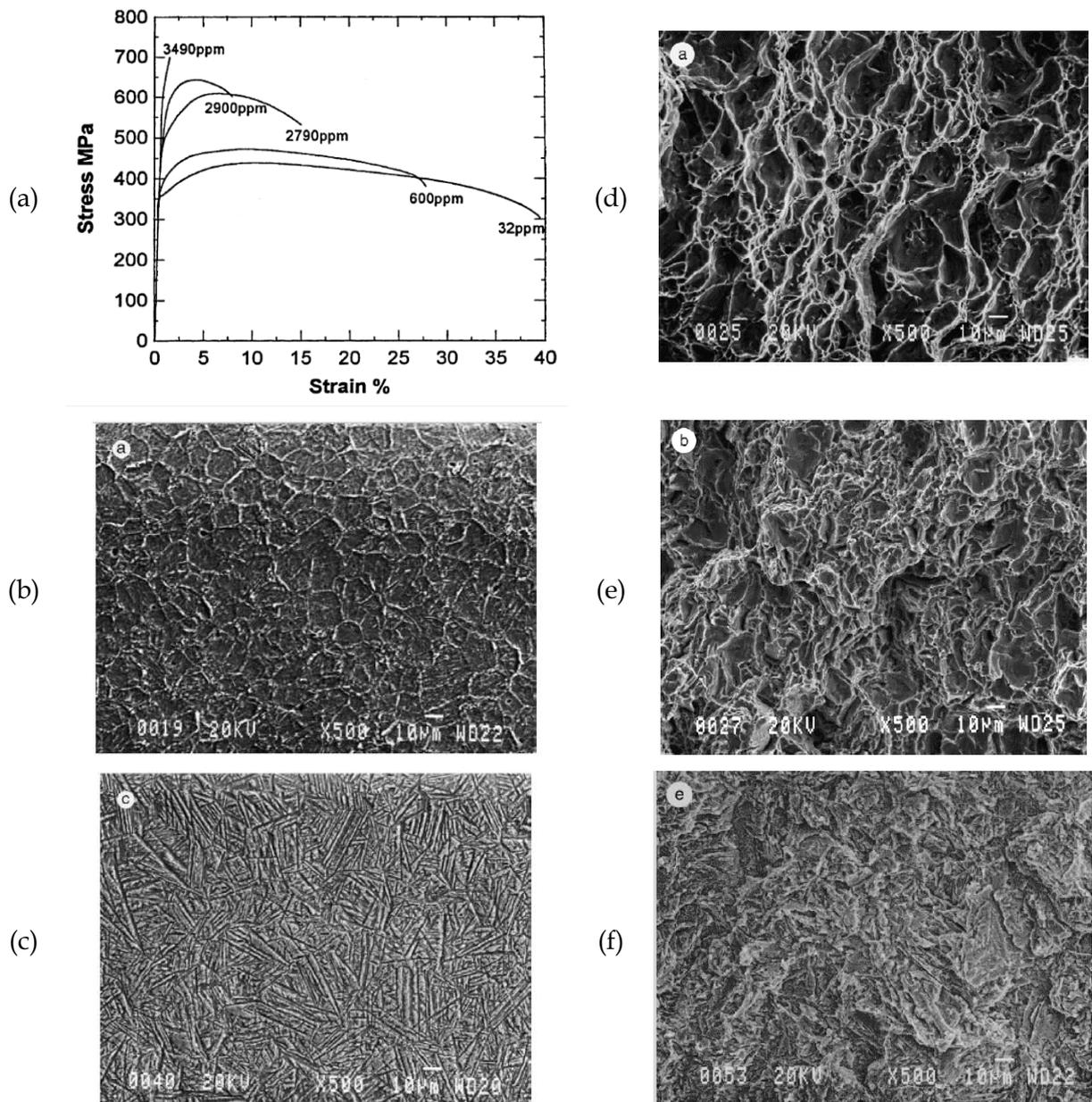


Figure I-30 : (a) Courbes de traction conventionnelles à  $2,7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$  à température ambiante de T40 non chargé et chargé en hydrogène à  $475^\circ\text{C}$  par voie gazeuse. Microstructure observée au MEB de trois échantillons de T40 avec (b) 600 wppm d'hydrogène et (c) 3490 wppm. Faciès de rupture d'échantillons de T40 (d) non chargé, (e) avec 600 wppm d'hydrogène et (f) 3490 wppm pré-chargés par voie gazeuse à  $475^\circ\text{C}$  [Briant2002].

Considérons maintenant des alliages biphasés  $\alpha/\beta$ . Le Ti-08Ni-Mo qui n'a que très peu de phase  $\beta$  présente une fragilisation lors d'essais en eau de mer à  $90^\circ\text{C}$  mais pas à  $170^\circ\text{C}$  [Madina2009]. Nous pouvons supposer que la température permettant une plus grande limite de solubilité en hydrogène dans l'alliage, les hydrures n'ont pas précipité. Bignon *et al.* ont pu mettre en évidence la fragilisation d'un TA6V après un chargement à  $80^\circ\text{C}$  puis un essai de traction à température ambiante (Figure I-29). De la même façon que pour le T40, leur étude montre que si les essais sont conduits à chaud, aucune réduction des propriétés mécaniques n'est observée [Bignon2016]. Nelson *et al.* montrent que le mode de rupture fragile, intergranulaire ou transgranulaire, dépend de la structure initiale de l'alliage. Un alliage bimodale favoriserait la rupture intergranulaire et

une structure en lattes la rupture transgranulaire (Figure I-31) [Nelson1972]. Dans une étude très récente, Kim *et al.* observent les étapes de rupture d’un TA6V bimodale hydruré à température ambiante et apportent une interprétation (Figure I-32). L’hydrogène absorbé par la phase  $\beta$  provoque sa dilatation volumique qui entraîne à sa suite la formation de champs de contrainte aux interfaces  $\alpha/\beta$ . Lorsque la limite de solubilité de la phase  $\beta$  est atteinte, ces champs de contrainte permettent l’activation des interfaces comme chemin de diffusion de l’hydrogène qui s’y retrouve confiné et finit par y former des hydrures. La formation des hydrures provoque une nouvelle dilatation volumique qui augmente encore le champ de contraintes sur les interfaces. Lors d’une sollicitation mécanique, la rupture se déroule selon différentes étapes : l’initiation de la rupture sous forme de nano-fracture par clivage sur les hydrures d’interface, la coalescence de ces nano-fractures puis la propagation le long des joints de grains hydrurés et même à travers certains grains  $\beta$  ou  $\alpha$  (Figure I-33). Cette fracture est fragile intergranulaire et certaines fois transgranulaire.

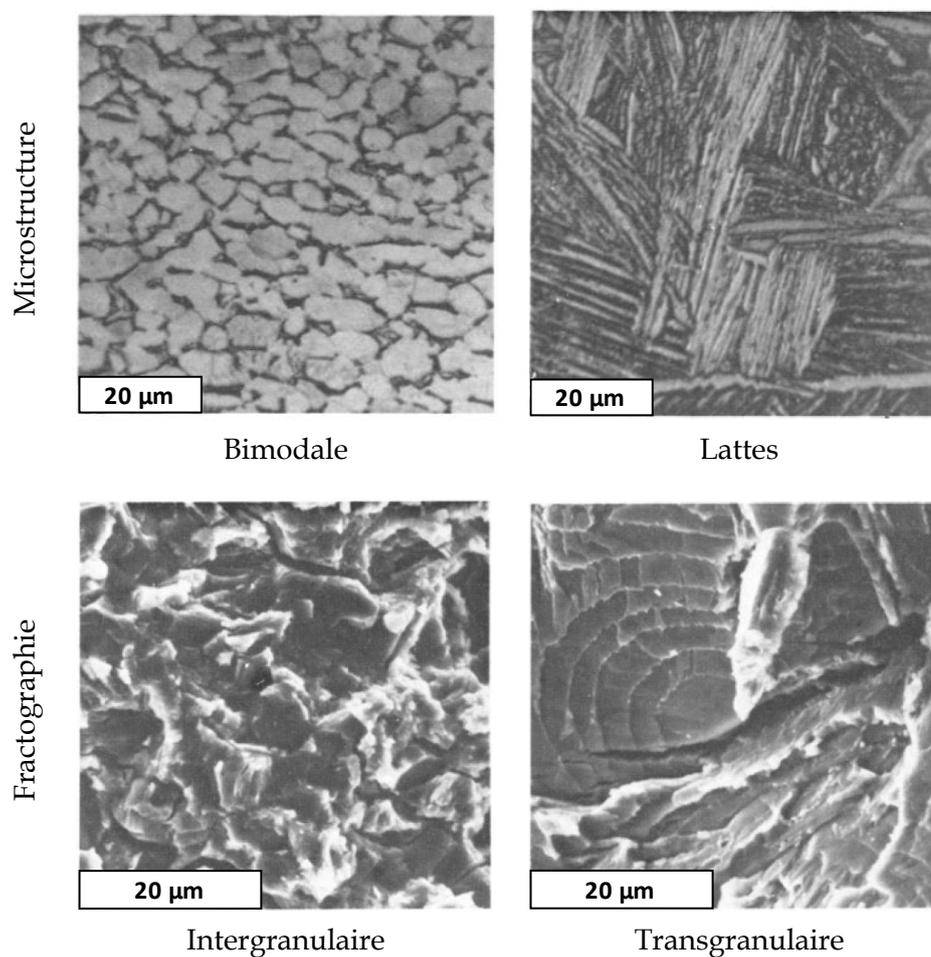


Figure I-31 : Microstructure et fractographie de deux TA6V chargés en hydrogène par voie gazeuse [Nelson1972].

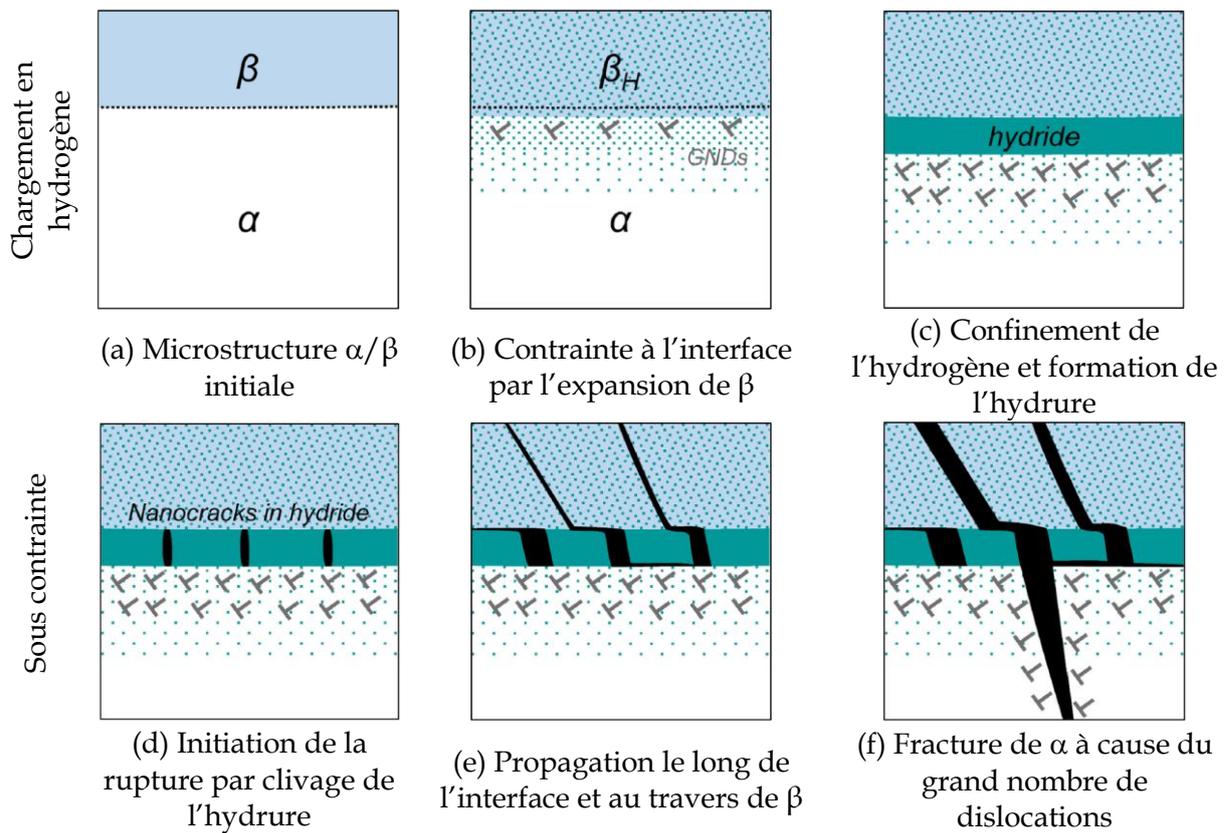


Figure I-32 : Représentation du processus de formation des hydrures dans le TA6V (a-c) suivi du processus d'endommagement dans l'alliage hydrogéné (d-f) [Kim2020].

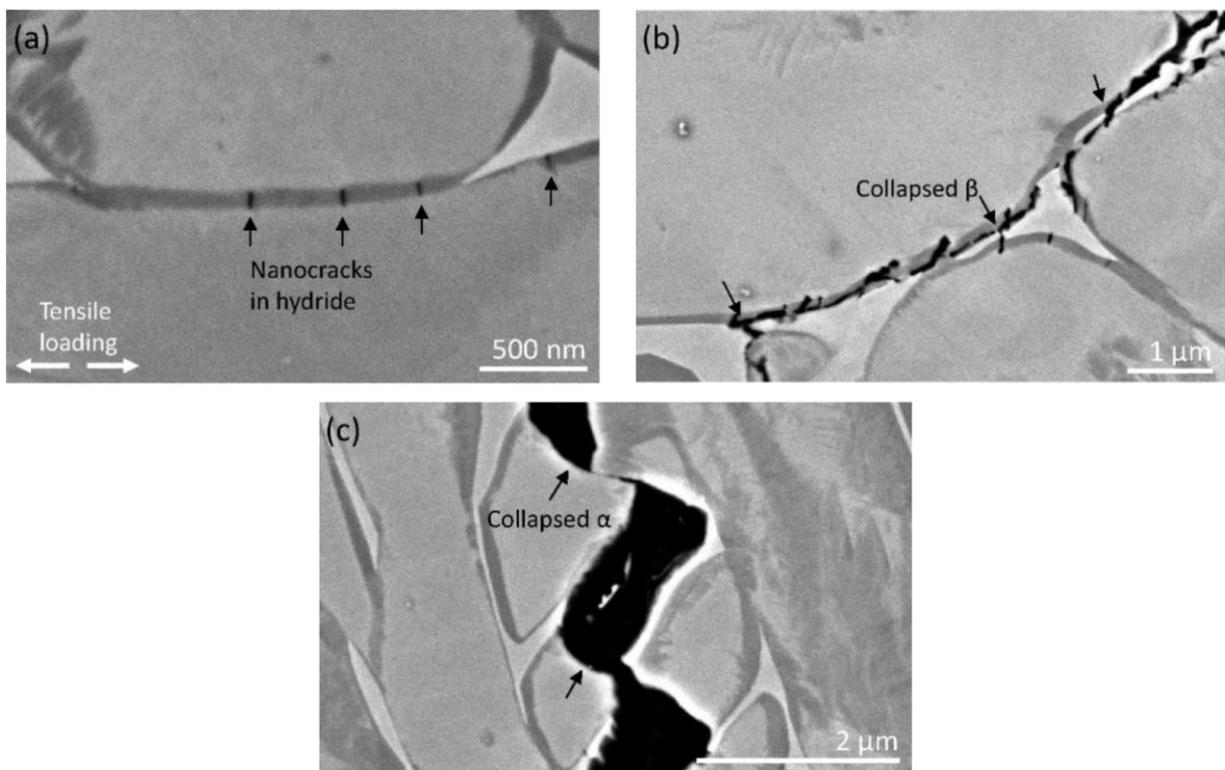


Figure I-33 : Observations MEB de coupes transversales après rupture d'un TA6V chargé en hydrogène montrant les étapes d'initiation et de propagation de la rupture. (a) Nucléation des nano-fractures initiales dans l'hydruire, (b) coalescence et propagation le long de l'interface  $\beta$ -hydruire et au travers de la phase  $\beta$  fragilisée puis (c) propagation au travers de la phase  $\alpha$  [Kim2020].

#### I.4.4 Synthèse de l’endommagement

L’approche locale va nous permettre de déterminer une limite de formation de l’endommagement interne et de rupture du matériau en termes de contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  et de déformation plastique équivalente  $\varepsilon_{peq}$  en couplant essais expérimentaux et modélisation. L’augmentation de la teneur en hydrogène en solution (avant la formation d’hydrures) provoque un adoucissement de la phase  $\alpha$  et un durcissement de la phase  $\beta$ .

Dans le cas du T40, nous avons pu voir que la distribution de l’hydrogène et des hydrures dépend fortement de la technique de chargement utilisée et surtout de la température. Un chargement à relativement faible température (30°C) ne permettra pas de former des hydrures de façon homogène au cœur du matériau. Au contraire un chargement à haute température ou homogénéisé par traitement thermique (chargement à 475 - 600°C en milieu gazeux ou homogénéisation à 300 - 400°C) permet la diffusion profonde de l’hydrogène et la répartition homogène des hydrures. Ces processus ont mis en évidence des fragilisations importantes du T40 mais seulement dans le cas où l’essai mécanique est réalisé à température ambiante, donc dans le cas où les hydrures ont pu précipiter.

Le cas du TA6V est différent. La phase  $\beta$  permet une diffusion en profondeur, même à température ambiante, jusqu’à ce qu’elle soit saturée et que des hydrures se forment sur les interfaces  $\alpha/\beta$  et sur les joints de grains. Ces hydrures sont critiques et amènent à une fragilisation du matériau.

Il est à noter que lorsque les températures restent hautes pendant les essais mécaniques, aucune fragilisation n’est observée, que ce soit pour le T40 ou le TA6V ELI.

Retenons que dans des conditions se rapprochant des objectifs de notre étude (30°C en eau de mer artificielle ou eau de mer naturelle), très peu de données sont disponibles dans la littérature. Notre étude s’inscrit dans ce cadre afin de déterminer les conditions de fragilisation potentielle.

## I.5 Synthèse et originalité du travail

Dans ce chapitre, un « État de l'art » concernant les caractéristiques microstructurales et mécaniques en relation avec le comportement de l'hydrogène dans les alliages de titane a été réalisé.

Nous avons pu voir que l'hydrogène se comporte différemment dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans la phase  $\alpha$ , il est très peu soluble (20 à 100 wppm) et diffuse à des vitesses différentes selon l'axe  $\langle c \rangle$  ou l'axe  $\langle a \rangle$  de sa structure hexagonale. Dans la phase  $\beta$ , il est très soluble (5000 à 10 000 wppm) et diffuse plus vite. Quand les phases absorbent de l'hydrogène, elles se dilatent et provoquent des augmentations de contraintes, tout particulièrement pour la phase  $\beta$  dans un alliage biphasé.

Lorsque l'on dépasse la limite de solubilité en hydrogène dans la phase  $\alpha$ , des hydrures se forment. Trois types d'hydrures peuvent se former dans le titane :  $\gamma$  (TiH FCT),  $\delta$  (TiH<sub>x</sub> FCC) et  $\epsilon$  (TiH<sub>2</sub> FCT). Ces hydrures provoquent une expansion volumique lors de leur formation et créent un champ de contrainte à leur proximité. Ils sont réputés pour leur fragilité et leur impact sur les propriétés mécaniques mais nous avons pu voir que cette affirmation doit être nuancée car les relations d'orientation entre les hydrures et la matrice peuvent permettre une accommodation de la déformation plastique. Ils peuvent se former en couche de sub-surface sur des alliages de titane monophasés  $\alpha$  mais aussi sur certains alliages contenant de très faibles taux de phase  $\beta$ . Dans les alliages monophasés  $\alpha$ , ils vont ensuite se former dans le corps du matériau en commençant par les joints de grains, si les conditions permettent la diffusion de l'hydrogène en profondeur. Dans les alliages biphasés  $\alpha/\beta$ , les hydrures se forment sur les interfaces  $\alpha/\beta$  après le dépassement de la limite de solubilité de la phase  $\beta$ .

Il est à noter que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les hydrures est 100 fois plus faible que dans la phase  $\alpha$ , ce qui peut limiter la diffusion de l'hydrogène dans les alliages de titane à long terme.

La polarisation cathodique compromet le caractère protecteur du film passif du titane et permet la réaction d'évolution de l'hydrogène. Ainsi, plusieurs études se sont concentrées sur l'absorption de l'hydrogène dans le titane sous protection cathodique et sur la formation des hydrures (Tableau I-7 et Tableau I-8). Retenons que l'importance de ces phénomènes est dépendante du milieu, de l'intensité du courant cathodique et de l'alliage de titane considéré.

Dans des conditions se rapprochant de nos objectifs, soit 30°C en eau de mer artificielle ou eau de mer naturelle, très peu de données sont disponibles dans la littérature. Notre étude s'inscrit dans ce cadre afin de déterminer les conditions de fragilisation possibles. Nous caractérisons l'évolution du chargement en hydrogène et la formation des hydrures dans le T40 et le TA6V ELI en fonction du potentiel imposé. Afin de mieux appréhender les effets de surface et les interactions microstructures/diffusion de l'hydrogène et formation des hydrures, nous comparons les chargements en milieu eau de mer artificielle avec des milieux modèles. Ensuite, nous déterminons les effets de l'hydrogène et des hydrures sur les propriétés mécaniques en traction uniaxiale en termes de caractéristiques locales (contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente). Enfin, des essais de chargement longs (100 à 400 jours) par couplages galvaniques en eau de mer naturelle se rapprochant de conditions d'exploitation industrielles sont mis en place. Ceux-ci nous permettent de conclure sur la limite de potentiel cathodique utilisable en toute sécurité par la comparaison des résultats en laboratoire et en milieu naturel.

Tableau I-7 : Synthèse de l'état de l'art sur les chargements cathodiques en eau de mer et en milieu salin.

Chargement	Cathodique														
Milieu	Eau de mer naturelle, artificielle ou solution NaCl														
Chargements destinés au dosage et à l'observation															
Potentiel (V/ECS ou V/Ag/AgCl)	-1,85		-1,6		-1,5		-1,4		-1,2		-1,05		-1,04		-1
Alliage	T40 ( $\alpha$ )														
Milieu	NaCl (35g/L) aéré		NaCl (35g/L) aéré		Eau de mer naturelle		NaCl (35g/L) aéré		NaCl (35g/L) aéré		Eau de mer artificielle pH=4 avec CO <sub>2</sub>		Eau de mer naturelle		NaCl (35g/L) aéré
Température	45°C		45°C		Variations naturelles		45°C		45°C		80°C		Variations naturelles		45°C
Résultats	Couche d'hydrures de 80 $\mu$ m stabilisée et pénétration jusqu'à 170 $\mu$ m [Schutz1989]		Couche d'hydrures de 50 $\mu$ m stabilisée et pénétration jusqu'à 150 $\mu$ m [Schutz1989]		Couche d'hydrures de 150 $\mu$ m stabilisée après 6 mois [Gehring1988]		Hydrures de surface et pénétration jusqu'à 80 $\mu$ m [Schutz1989]		Hydrures de surface [Schutz1989]		70 wppm en 1 an 290 wppm en 2 ans (3 mm d'épaisseur) [Lunde1993]		Hydrures de surface stabilisés après 6 mois [Gehring1988]		Pas d'hydrures [Schutz1989]
Chargements destinés aux essais mécaniques											Chargements destinés au dosage et à l'observation				
Potentiel (V/ECS ou V/Ag/AgCl)	-1,5						-1,4			-1,05					
Alliage	T40 ( $\alpha$ )		Ti-0,8Ni-0,3Mo (quasi $\alpha$ )		TA6V ( $\alpha/\beta$ )		T40 ( $\alpha$ )		T50 ( $\alpha$ )		Ti-0,8Ni-0,3Mo (quasi $\alpha$ )			TA6V ELI ( $\alpha/\beta$ )	
Milieu	Eau de mer						NaCl (35g/L)				Eau de mer artificielle pH=4 avec CO <sub>2</sub>		Eau de mer naturelle		
Température de chargement et d'essai	90°C	170°C	90°C	170°C	90°C	170°C	70°C	70°C	70°C	70°C	80°C			Variations naturelles	
Résultats	Pas de fragilisation [Madina2009]		Fragilisation [Madina2009]		Pas de fragilisation [Madina2009]		Pas de fragilisation [Briant1997]		Fragilisation [Briant1997]		1500 wppm en 1 an 3000 wppm en 2 ans (3 mm d'épaisseur) Couche d'hydrures de 90 $\mu$ m en 20 jours [Lunde1993]			94 wppm en 2 ans (1 mm d'épaisseur) [Seiersten2002]	

Tableau I-8 : Synthèse de l'état de l'art sur les essais mécaniques après chargements en milieu acide ou sous pression d'hydrogène gazeux.

Chargement	Cathodique					
Milieu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>					H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NH <sub>4</sub> SCN
Alliage	T40 (α)			TA6V (α/β)		
Température de chargement	Ambiante (puis homogénéisation à 400°C)	80°C (puis homogénéisation à 300°C)		80°C (puis homogénéisation à 300°C)		Ambiante
Température d'essai	Ambiante	Ambiante	300°C	Ambiante	300°C	Ambiante
Résultats	Nucléation des cavités plus rapide et localisée sur les hydrures orientés dans la direction de traction. Elle est la cause de la fracture à la place de la croissance en T40 non chargé [Huez1998]	Baisse des propriétés mécaniques puis fragile à partir de 1240 wppm [Bignon2018]	Pas de fragilisation jusqu'à 1380 wppm [Bignon2018]	Baisse des propriétés mécaniques puis fragile à partir de 1630 wppm [Bignon2018]	Pas de fragilisation jusqu'à 1270 wppm [Bignon2018]	Fragilisation, ruptures intergranulaires et transgranulaires (2500 wppm) [Kim2020]
Chargement	Gazeux					
Milieu	Pression d'hydrogène					
Alliage	T40 (α)			TA6V (α/β)		
Température de chargement	475°C			?		600°C
Température d'essai	Ambiante			?		Ambiante
Résultats	Fragilisation progressive d'une baisse de A% à 600 wppm à une réelle fragilisation de 2790 à 3490 wppm [Briant2002]			Fragilisation et mise en évidence de différents faciès de rupture en fonction de la microstructure initiale [Nelson19752]		Diminution de la ductilité à partir de 1800 wppm [Hardie1999]



---

## **CHAPITRE II. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS**

---

<b>Chapitre II. MATÉRIAUX ÉTUDIÉS</b>	<b>49</b>
<b>II.1 Caractérisations métallurgiques</b>	<b>51</b>
II.1.1 Alliage polycristallin T40 (Grade 2)	52
II.1.2 Alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)	56
<b>II.2 Synthèse des caractéristiques de référence</b>	<b>62</b>

Suite au chapitre « État de l'art », il convient de réaliser une analyse de la métallurgie de nos alliages en tenant compte des spécificités de chacun (monophasé, multi-phasé). L'objectif est de mettre en évidence les caractéristiques qui pourraient avoir un impact sur l'absorption et la diffusion de l'hydrogène et donc sur l'évolution des propriétés mécaniques.

Pour l'alliage monophasé T40 il convient de se préoccuper de la texture, de la taille de grain, de la nature des joints de grains, de l'état inclusionnaire et de la densité de dislocations. Dans la nuance biphasée TA6V ELI, la fraction de phases, le degré de percolation, la taille des grains, les interfaces, la texture et la densité de dislocations sont des éléments que nous étudions.

## II.1 Caractérisations métallurgiques

L'alliage monophasé polycristallin T40 provient d'une tôle laminée d'épaisseur 30 mm fournie par TIMET et l'alliage biphasé TA6V ELI provient d'une plaque forgée fournie par Aubert & Duval d'épaisseur 60 mm. L'Annexe 1. décrit les prélèvements de matière effectués lors de nos travaux.

Les échantillons ont été prélevés sur toute l'épaisseur des tôles afin de caractériser la microstructure des alliages ainsi qu'une possible variabilité de celle-ci. Afin de conduire cette analyse, celles-ci ont été découpées en 5 zones selon la direction DN décrites en Figure II-1.

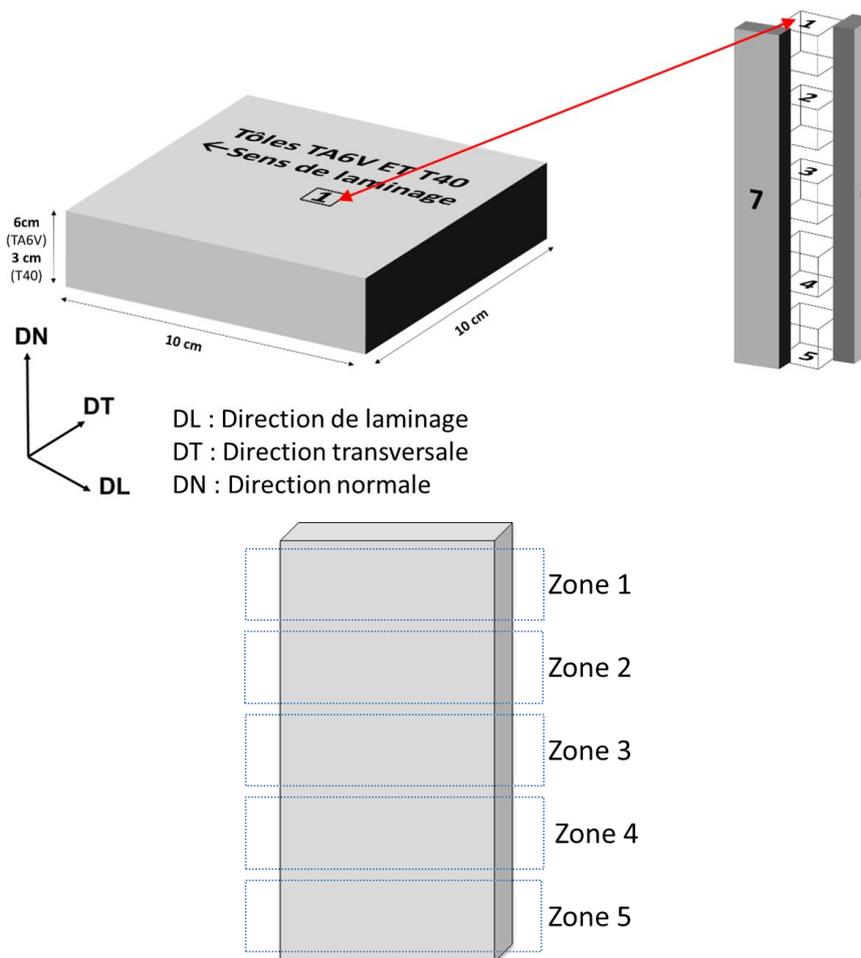


Figure II-1 : Zones de prélèvement dans l'épaisseur des tôles fournies.

Dans un premier temps, une étude par microscopie optique a permis de caractériser les tailles de grains des deux alliages de titane ainsi que la présence de macro-zones dans le TA6V ELI. Ensuite, la nature des phases est identifiée par diffraction des rayons X. Les textures cristallographiques, les fractions de phases en présence, l'état inclusionnaire et la nature des joints de grains ont été questionnés et étudiés par microscopie électronique à balayage couplée à la technique EBSD (electronic backscatter diffraction). Enfin, des observations conduites en microscopie électronique à transmission nous ont permis d'évaluer la densité de dislocations à l'état initial et de caractériser la cristallographie des phases.

L'ensemble des techniques expérimentales et des protocoles utilisés sont rassemblés en Annexe 2. .

### II.1.1 Alliage polycristallin T40 (Grade 2)

Les observations par microscopie optique mettent en évidence la structure polycristalline du T40 (Figure II-2) qui est relativement homogène au sein de la tôle en terme de taille de grains. Notons une certaine variabilité aux abords de la surface supérieure qui s'écarte de la valeur moyenne de 50  $\mu\text{m}$  sur une distance de 5 mm (Zone 1, Figure II-3.a). Dans un souci de reproductibilité, il a donc été décidé que les 5 mm des bords de la tôle (supérieur, inférieur et côtés) ne seraient pas utilisés durant la suite de l'étude. La taille de grains a aussi été déterminée par EBSD car la différenciation des orientations permet de mettre en évidence les grains de petite taille qui peuvent être omis durant les observations au microscope optique. Les tailles de grains ainsi obtenues sont d'un diamètre moyen de  $46 \pm 10 \mu\text{m}$  (Figure II-3.b). Notons en particulier la présence d'une fraction de 3% de grains de petite taille comprise entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ .

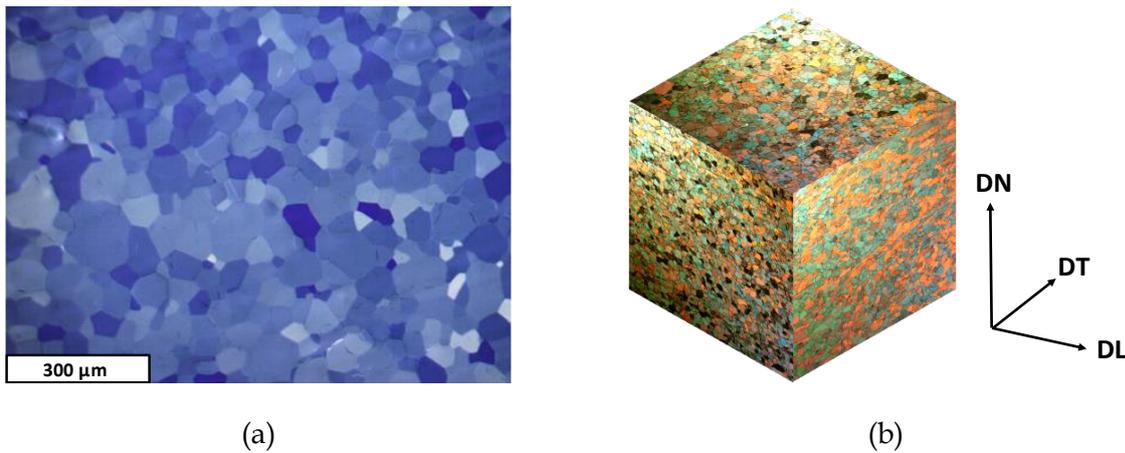


Figure II-2 : Microstructure du T40 observée au microscope optique (a) échantillon électro-poli et observé en lumière polarisée et (b) échantillons polis et attaqués avec une solution d'acide fluorhydrique.

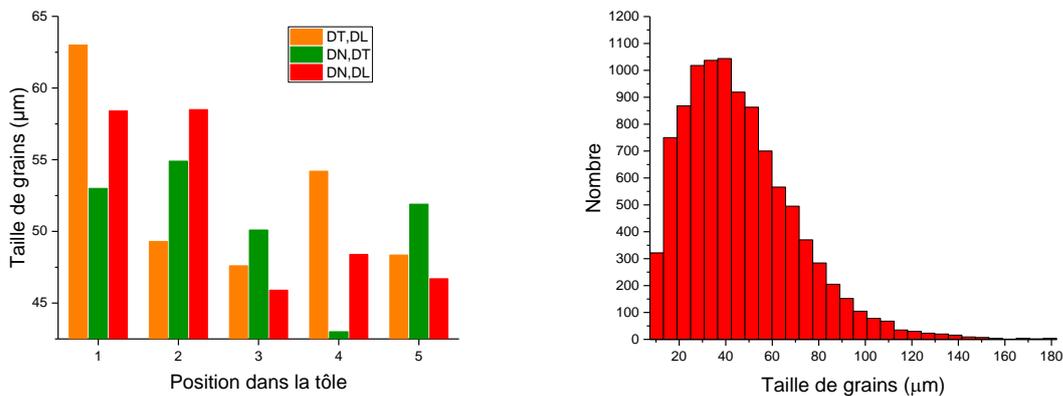


Figure II-3 : (a) Taille de grains en fonction de la position dans l'épaisseur de la tôle au microscope optique et (b) la taille de grains moyenne de  $46 \pm 10 \mu\text{m}$  calculée sur 9 cartographies EBSD équivalentes à une surface totale de 22 mm<sup>2</sup> contenant 10 000 grains au centre de la tôle (zone 3).

La nature des joints de grains a été caractérisée en terme de désorientation par la technique EBSD. La Figure II-4 présente des cartographies de répartition spatiale des joints de grains classés en fonction de la désorientation des grains adjacents selon deux classes : faibles désorientations et fortes désorientations. La séparation entre ces deux catégories se situe à 15° et a été déterminée

pour les matériaux cubiques [Priester2006]. Nous avons ici une structure hexagonale mais aucun critère spécifique n'a été trouvé dans la littérature. Nous baserons donc notre réflexion sur ce critère tout en sachant que les spécificités de la phase hexagonale pourraient apporter d'autres interprétations. Nous notons une proportion très importante des angles de fortes désorientations (en bleu, Figure II-4). À cette étape de l'analyse, retenons la présence d'une majorité de joints de grains ayant une structure moins ordonnée, ce qui peut suggérer la présence de courts-circuits de diffusion et pourrait s'avérer important en terme de pénétration de l'hydrogène dans le matériau [Oudriss2012].

Les analyses EBSD ont été conduites sur des surfaces d'environ 7 mm<sup>2</sup>, ce qui représente environ 3300 grains, afin de déterminer la texture cristallographique du T40. Les résultats sont regroupés dans la Figure II-5. La texture cristallographique est analysée en terme de figures de pôle selon les orientations (0002), (10-10) et (11-20), ainsi que sous forme de représentations de type « Rocking curve » (distribution d'axe <c> le long d'une ligne traversant la figure de pôle). Une texture de fibre <c> selon les directions normales au sens de laminage est clairement observée, quelle que soit la face étudiée. La « rocking-curve » de la face perpendiculaire à DT selon la direction DN montre des pics à 35-40° de l'axe DT. Notons que la littérature relate des pics à 30-35°, proche de nos résultats expérimentaux [Larson1974]. Compte tenu du fait que l'hydrogène diffuse plus rapidement selon l'axe <c> de la structure hexagonale que selon son axe <a> [Lu2013], cette texture cristallographique très marquée pourrait impacter la diffusion de l'hydrogène et provoquer des variations selon que l'on considère les faces (DL, DT) et (DN, DL) ou bien la face (DN, DT). La vitesse de diffusion apparente suivrait alors cet ordre :  $D_{ap}(DT) > D_{ap}(DN) > D_{ap}(DL)$ .

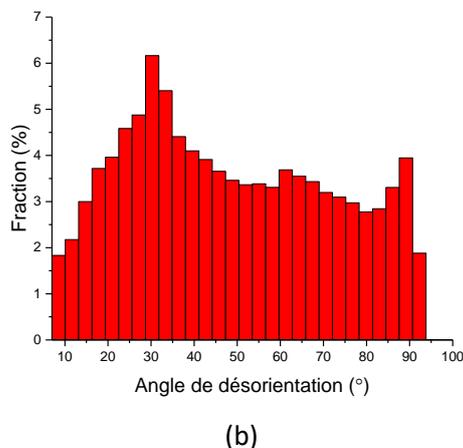
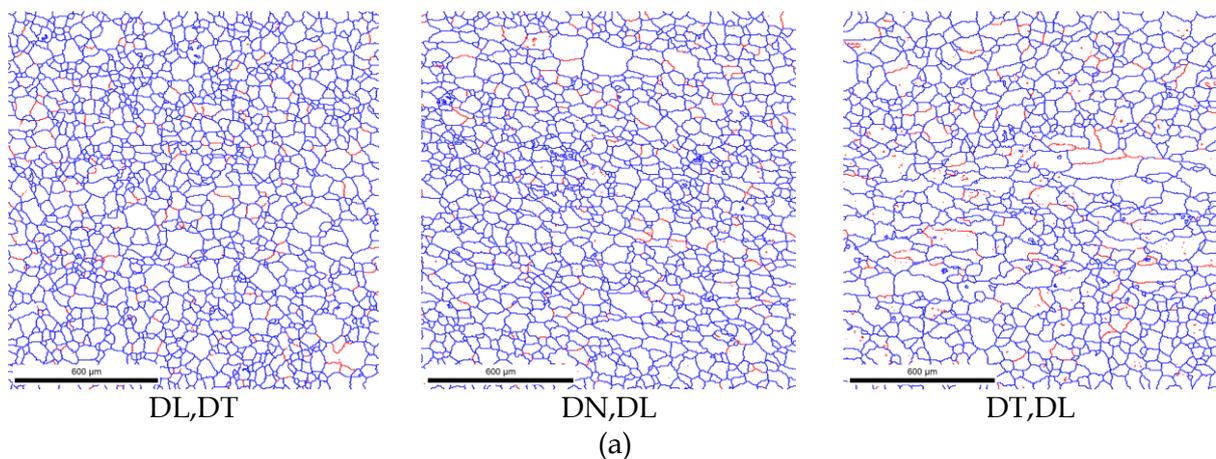


Figure II-4 : (a) Cartographies représentant les joints de grains désorientés de 5° à 15° (rouge) et de 15° à 180° (bleu). (b) Histogramme représentant la fraction de joints de grains en fonction de leur désorientation calculée sur 9 analyses EBSD équivalentes à une surface totale de 22 mm<sup>2</sup>, soit 10 000 grains.

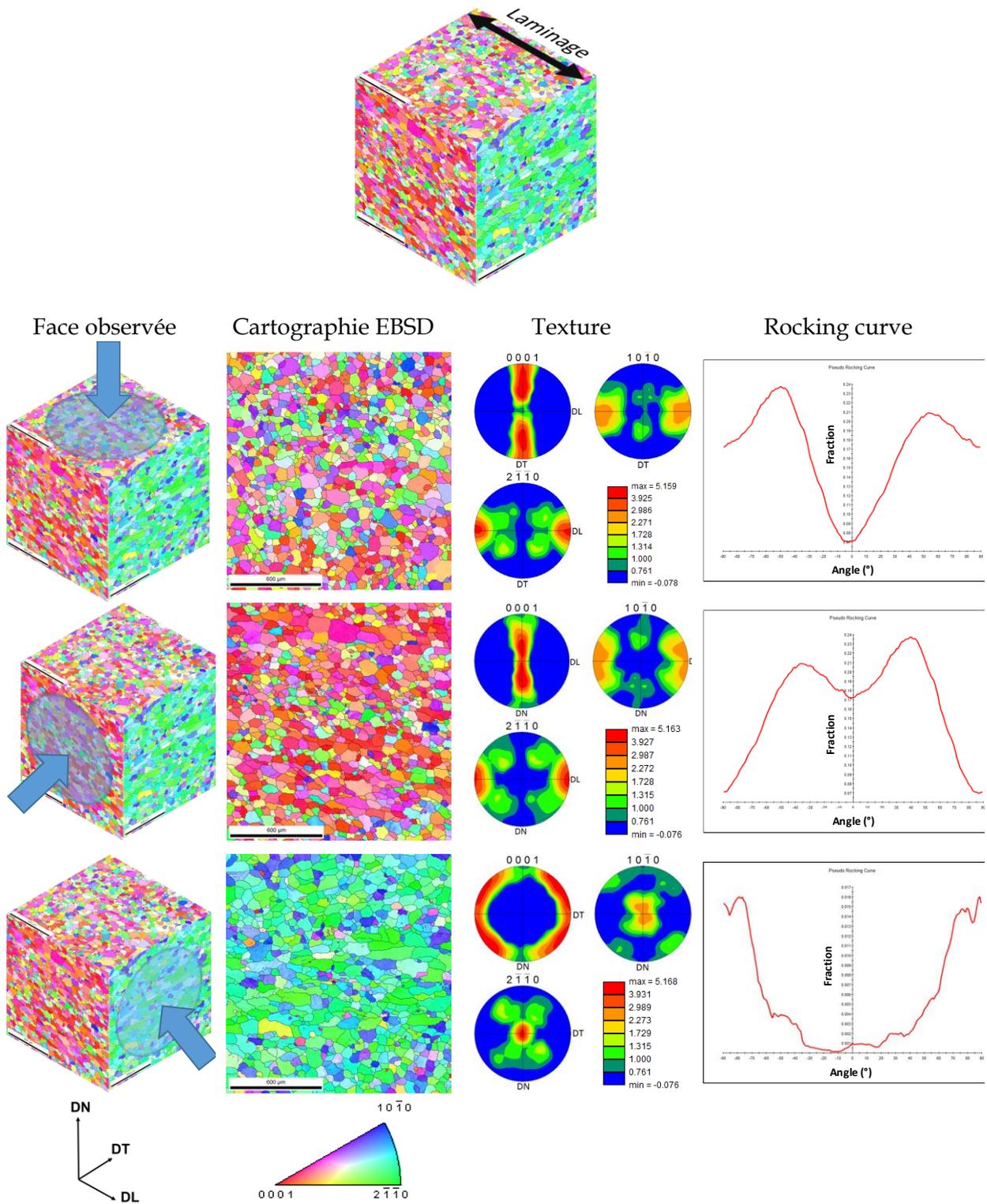


Figure II-5 : Texture du T40 sur 7 mm<sup>2</sup> pour chaque orientation, équivalent à environ 3300 grains (cartographie EBSD, figures de pôle et « rocking-curves » représentant la fraction de grains en fonction de leur angle par rapport à la normale à la surface).

Ensuite, des analyses MEB ont permis de mettre en évidence la présence de précipités TiFe localisées en majorité sur les joints de grains du T40 mais aussi à l'intérieur de certains grains comme l'illustre la [Figure II-6](#). Le T40 contient une teneur en fer < à 0,3% massique et le fer est très peu soluble dans la phase  $\alpha$  du titane. Il a donc tendance à former des précipités [Combres1997, 2010]. Notons que l'élément carbone indexé sur ce spectre est issu des impuretés présentes sur la surface de l'échantillon mais pas de sa composition chimique.

Des analyses en diffraction des rayons X ont montré une correspondance exacte à la fiche JCPDS 00-044-1294 donnant des paramètres de maille de :  $a = 0,295050$  nm et  $c = 0,468260$  nm pour cette structure HCP.

Enfin, le T40 à l'état initial ne présente que très peu de dislocations comme l'illustrent nos observations conduites en microscopie électronique à transmission présentées en [Figure II-7](#). Notons que cette situation ne permet pas de déterminer raisonnablement une densité de dislocations.

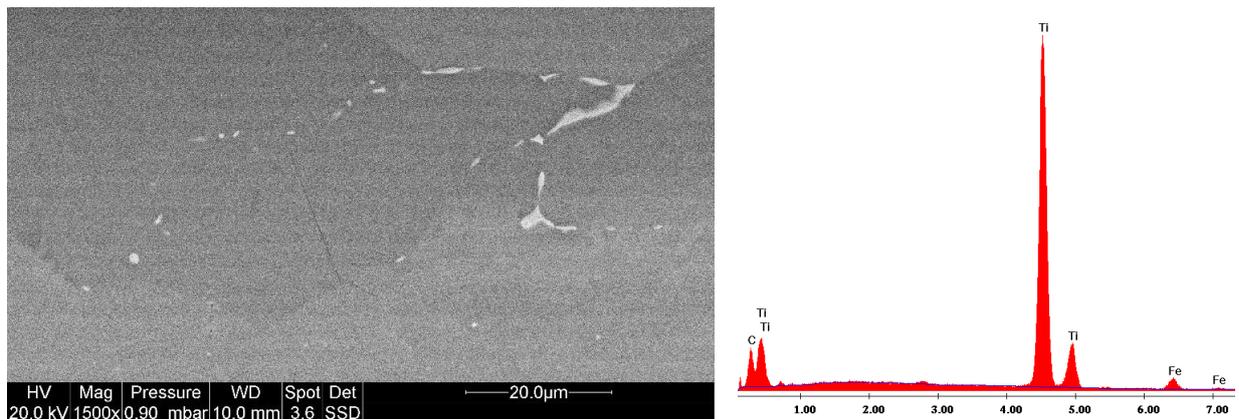


Figure II-6 : Observation MEB et analyse chimique de précipités TiFe de fer dans le T40.

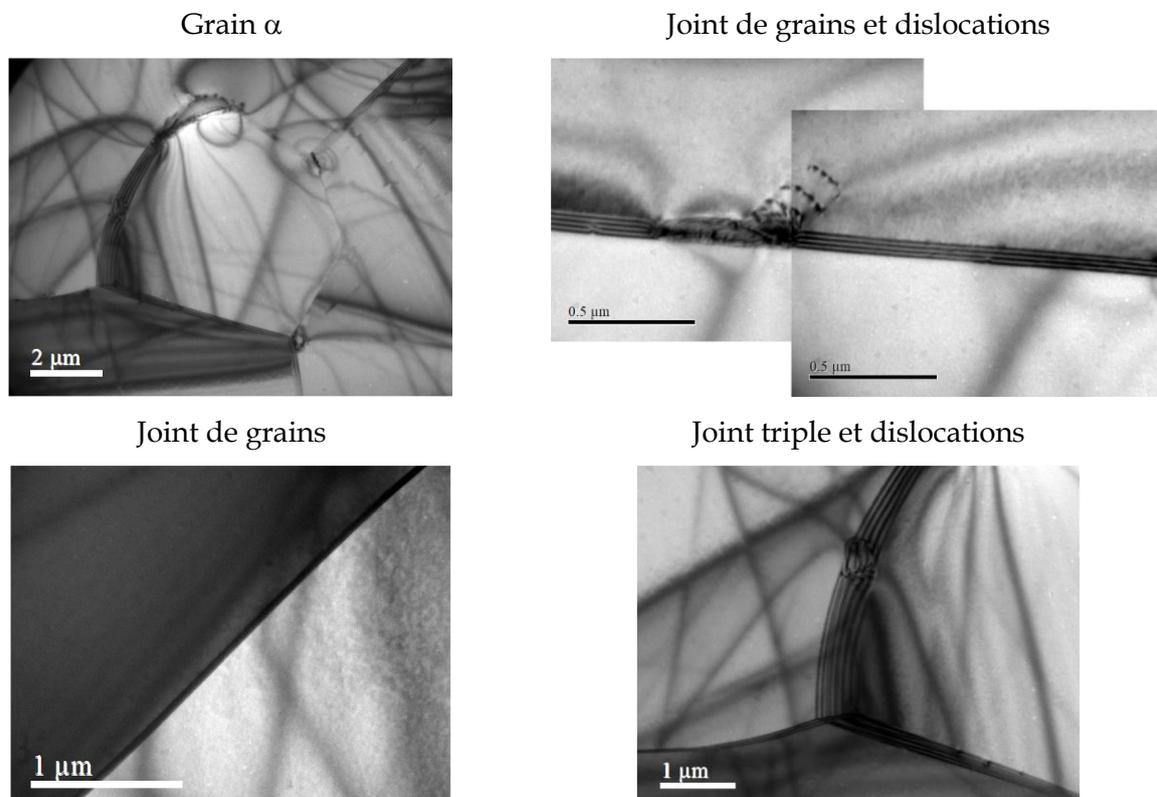


Figure II-7 : Observations MET du T40 à l'état initial.

### II.1.2 Alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)

Les observations par microscopie optique ont été réalisées sur les trois faces. Une structure bimodale relativement homogène dans l'épaisseur est mise en évidence sur la [Figure II-8](#), à l'exception des proches surfaces (zones 1 et 5). L'ensemble de la structure présente des macro-zones d'environ 100 à 150  $\mu\text{m}$  d'épaisseur empilées selon l'axe DN. Les zones de proche surface 1 et 5 sont des macro-zones d'environ 5 mm d'épaisseur avec une structure hétérogène. Ces zones ne seront pas considérées lors de l'étude dans un souci de reproductibilité.

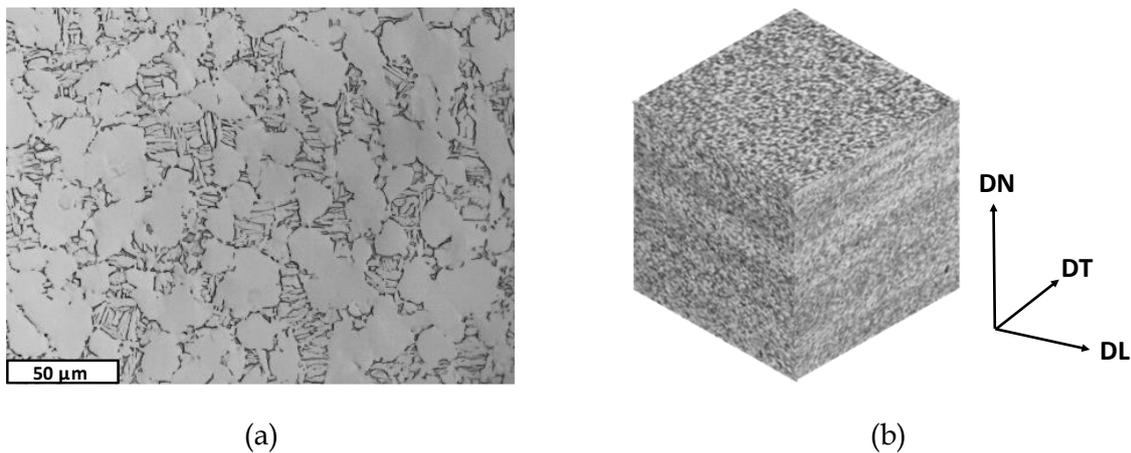


Figure II-8 : Microstructure du TA6V ELI observée en microscopie optique (a) Échantillon électro-poli et (b) échantillons polis et attaqués avec une solution d'acide fluorhydrique révélant des macro-zones empilées selon DN.

Les analyses EBSD des surfaces (DN, DT) et (DT,DL), présentées sur la [Figure II-9](#), mettent en évidence une succession de zones à orientation cristalline différente appelées « macro-zones ». La texture générale est difficile à définir sur ces faces car il faudrait intégrer une statistique suffisamment importante de macro-zones, ce qui n'a pas été réalisé dans notre étude. La présence de ces macro-zones est un point important à considérer car, comme pour l'effet de texture du T40, celles-ci pourraient influencer sur la diffusion de l'hydrogène. Comme cela a été vu dans le Chapitre I, les macro-zones peuvent aussi impacter les propriétés mécaniques [Biavant2000, Bantounas2009, Bathini2010, Buirette2014, Zhang2017].

Notons que ces observations par EBSD n'ont pas permis de mettre en évidence une différence de proportion de phases en fonction des macro-zones. Les analyses EBSD de la face (DL, DT) sur la [Figure II-10](#) mettent en évidence 6% de phase  $\beta$ . Les analyses d'images conduites sur les observations optiques et présentées en [Figure II-11](#) ont permis de déterminer un taux de phase  $\beta$  proche de 10%. Ces résultats sont certainement une surestimation du taux réel car l'attaque métallographique révèle aussi les joints et sous-joints de grains de la phase  $\alpha$ . Les analyses d'images menées sur les observations MET en [Figure II-11](#) confirment une proportion de phase  $\beta$  avoisinant les 6 %.

La phase  $\beta$  n'est pas totalement percolée sur les images en deux dimensions mais nous ne pouvons pas conclure, à partir de ces analyses, que cette caractéristique est valable pour la structure en trois dimensions. Notons tout de même qu'il est fortement possible que celle-ci soit percolée car sur nous observons sur ces analyses que les grains  $\beta$  sont très rapprochés. Cette caractéristique est importante compte tenu de la solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\beta$  et de sa facilité de diffusion dans celle-ci qui peut en faire un court-circuit de diffusion très important.

Les analyses EBSD présentées en [Figure II-10](#) permettent également d'évaluer la taille des grains des deux phases. La taille des grains  $\alpha$  primaires est de  $22 \pm 5 \mu\text{m}$ , les  $\alpha$  secondaires font  $9 \pm 5 \mu\text{m}$  et les grains  $\beta$  mesurent environ  $1 \mu\text{m}$ . Il est observé que la phase  $\alpha$  présente une texture d'axe  $\langle c \rangle$  dirigée selon la direction transverse DT. La figure de pôle représentant la phase  $\alpha$  est comparable à celle trouvée en bibliographie pour cet alliage. Nous pouvons cependant certifier que cette texture changerait si nous réalisions l'analyse dans une macro-zone.

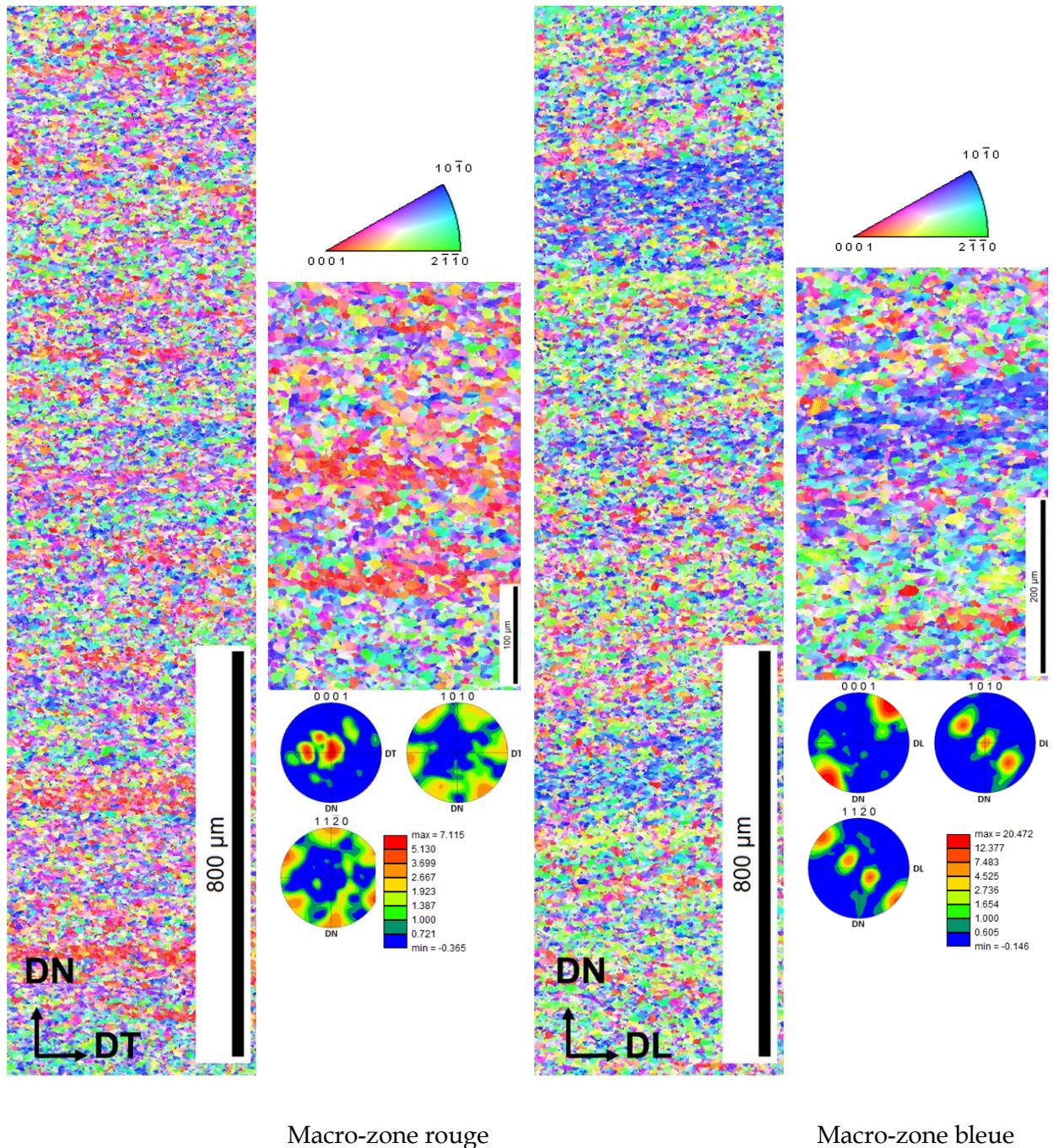


Figure II-9 : Analyses EBSD des faces (DN,DT) et (DN,DL) avec les figures de pôle des macro-zones rouges pour (DN,DT) et bleues pour (DN,DL).

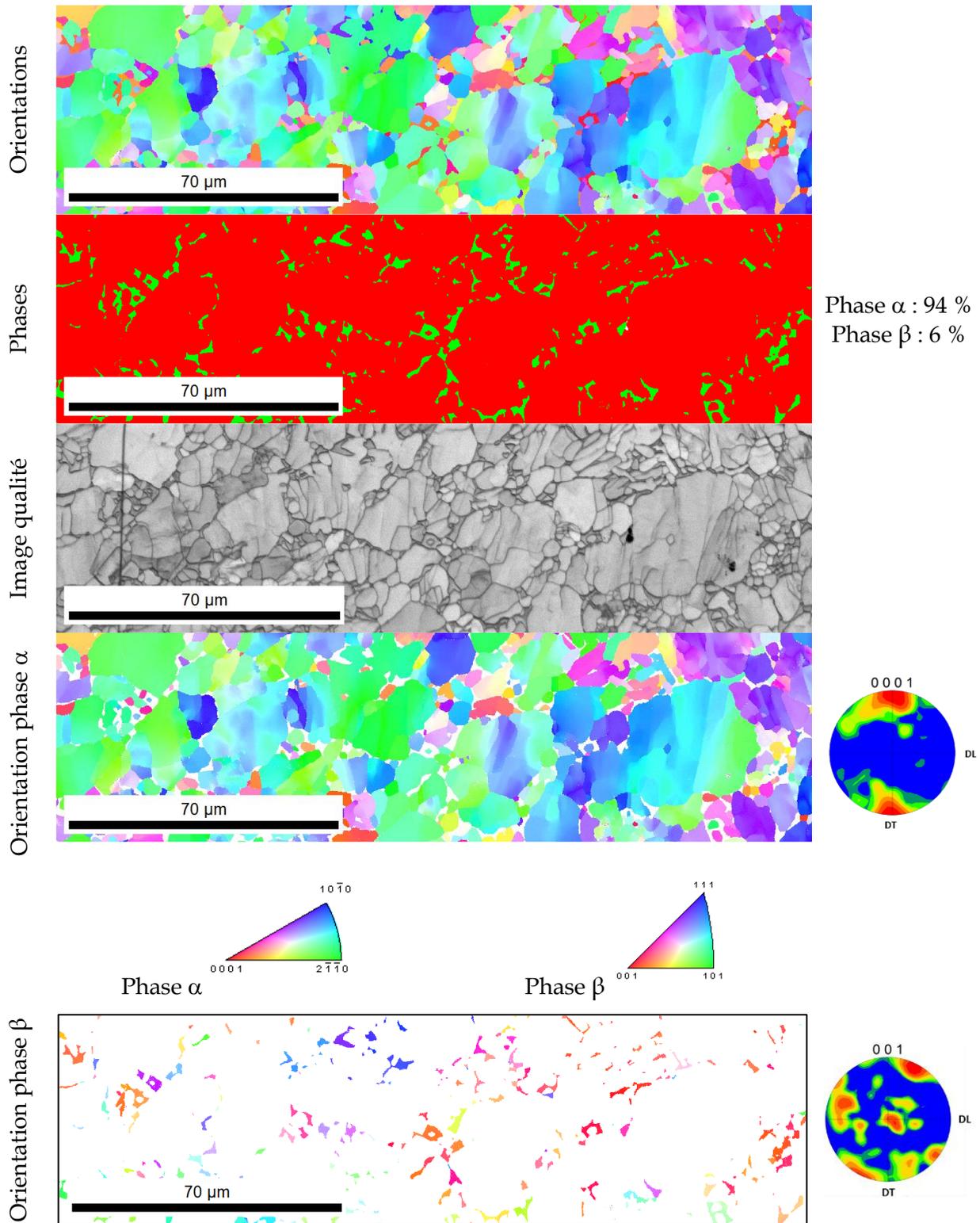


Figure II-10 : Analyses EBSD de la face (DL,DT).

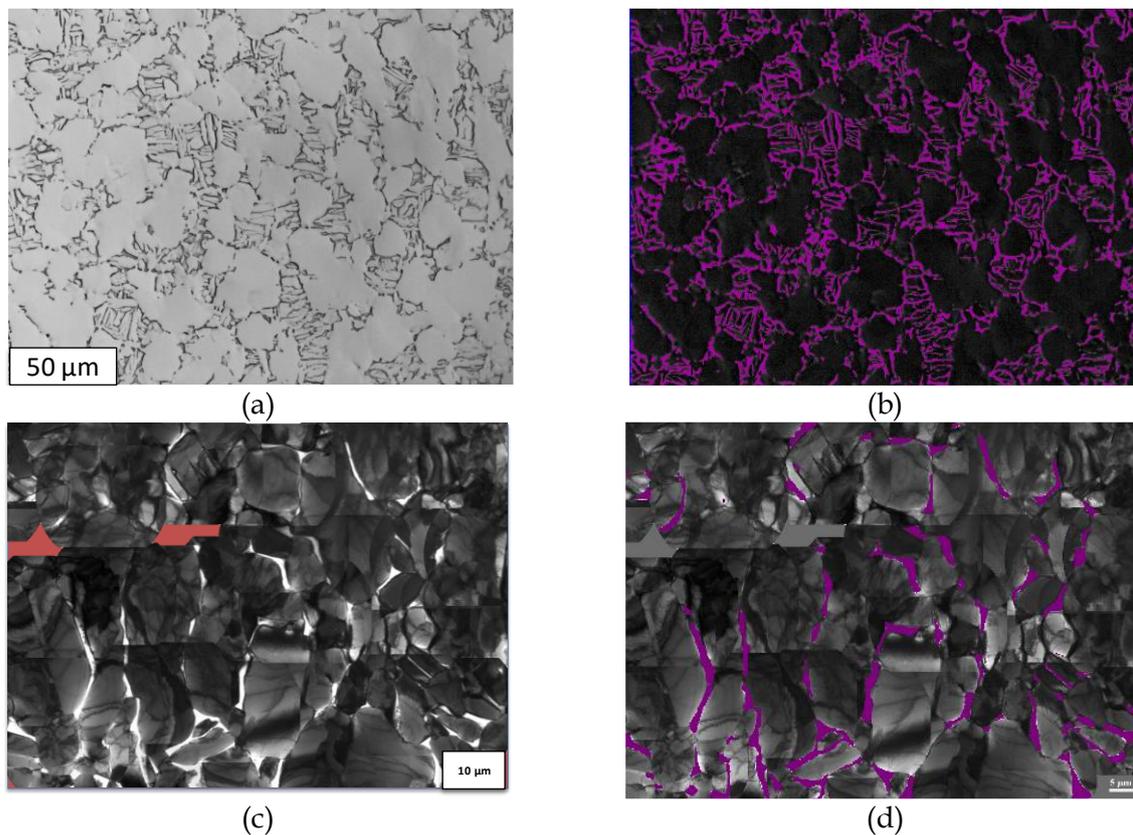


Figure II-11 : (a) TA6V ELI observé au microscope optique, (b) détermination de 10% de phase  $\beta$  par analyse d'image, (c) cartographie MET du TA6V ELI et (d) détermination de 6% de phase  $\beta$  par analyse d'image.

Des diffractogrammes ont été réalisés aux rayons X afin de déterminer les paramètres de maille, [Figure II-12](#). Les paramètres du TA6V ELI calculés sont de :  $a = 0,292268$  nm et  $c = 0,465987$  nm pour la phase  $\alpha$  de structure HCP et  $a = 0,320996$  nm pour la phase  $\beta$  de structure CC. Selon les différents plans d'observation, des variations dans l'intensité des pics sont observés et sont caractéristiques de la texture cristallographique analysée par EBSD.

Les paramètres de maille de la phase  $\alpha$ , calculés à partir des clichés de diffraction MET sont de :  $a = 0,286485$  nm et  $c = 0,483756$  nm. Le paramètre de la phase  $\beta$  est de :  $a = 0,336411$  nm (moyenne sur 7 clichés MET). Ce dernier est plus important que pour la phase  $\beta$  pure ( $a = 0,33065$  nm, Fiche JCPDS 44-1288). Une différence de paramètres de maille d'environ 2 à 4% est obtenue entre les mesures déduites des spectres DRX et les analyses des clichés de diffraction par MET. Les mesures obtenues par DRX sont des mesures globales alors que les valeurs calculées avec les clichés de diffraction MET sont des mesures locales, ce qui pourrait expliquer les différences dans les paramètres de maille.

Une projection stéréographique est réalisée pour connaître les relations d'épitaxie possibles entre les deux phases. Nous observons sur la [Figure II-13](#) que les plans (0001) de la phase  $\alpha$  et (110) de la phase  $\beta$  sont parallèles. Les projections stéréographiques mettent en évidence que ces grains  $\alpha$  et  $\beta$  sont en épitaxie selon les relations de Burgers  $\alpha$  (0001) //  $\beta$ (110) et  $\alpha$ [1120] //  $\beta$ [111] [Burgers1934].

Les observations MET présentées sur la [Figure II-14](#) mettent en évidence de nombreuses dislocations présentes dans les grains  $\alpha$  du TA6V ELI avec un taux de  $9,4 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$  (moyenne sur 10 grains), ainsi que dans les grains  $\beta$  pour lesquels le taux de dislocations n'a pas été calculé. Des sous-joints dans les grains  $\alpha$  sont observés. Soit le revenu après le laminage est moins efficace que celui du T40 soit l'accommodation des deux phases du TA6V ELI est difficile et crée des contraintes internes qui engendrent ces dislocations.

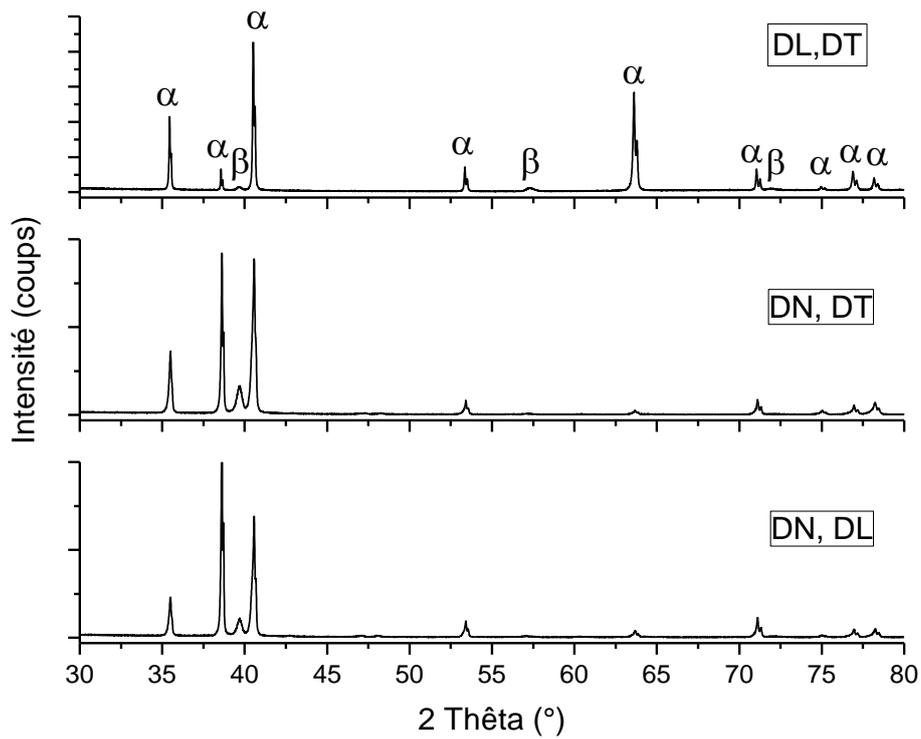


Figure II-12 : Spectres DRX du TA6V ELI à l'état initial.

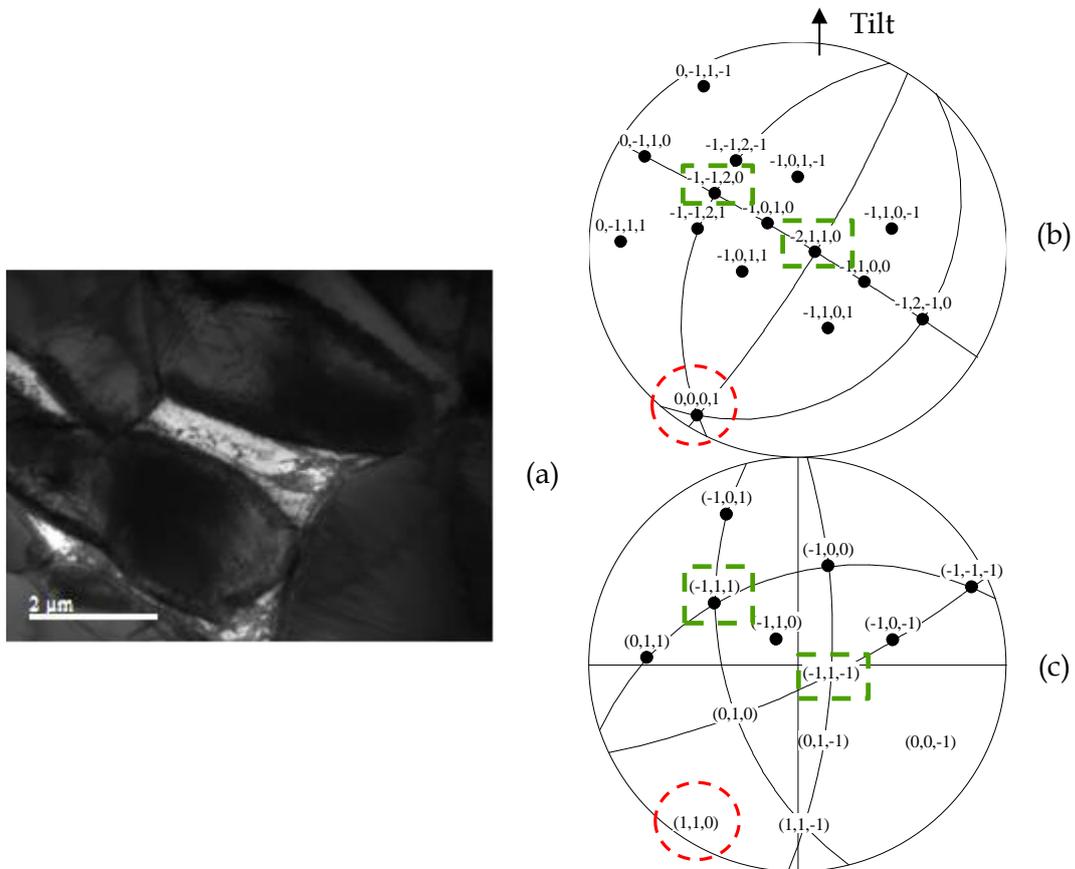


Figure II-13 : (a) Image de MET de TA6V ELI mettant en évidence des grains  $\alpha$  (sombres) et des grains  $\beta$  (clairs). Projection stéréographique (b) de la phase  $\alpha$  et (c) de la phase  $\beta$  en relation d'épitaxie selon [Burgers1934].

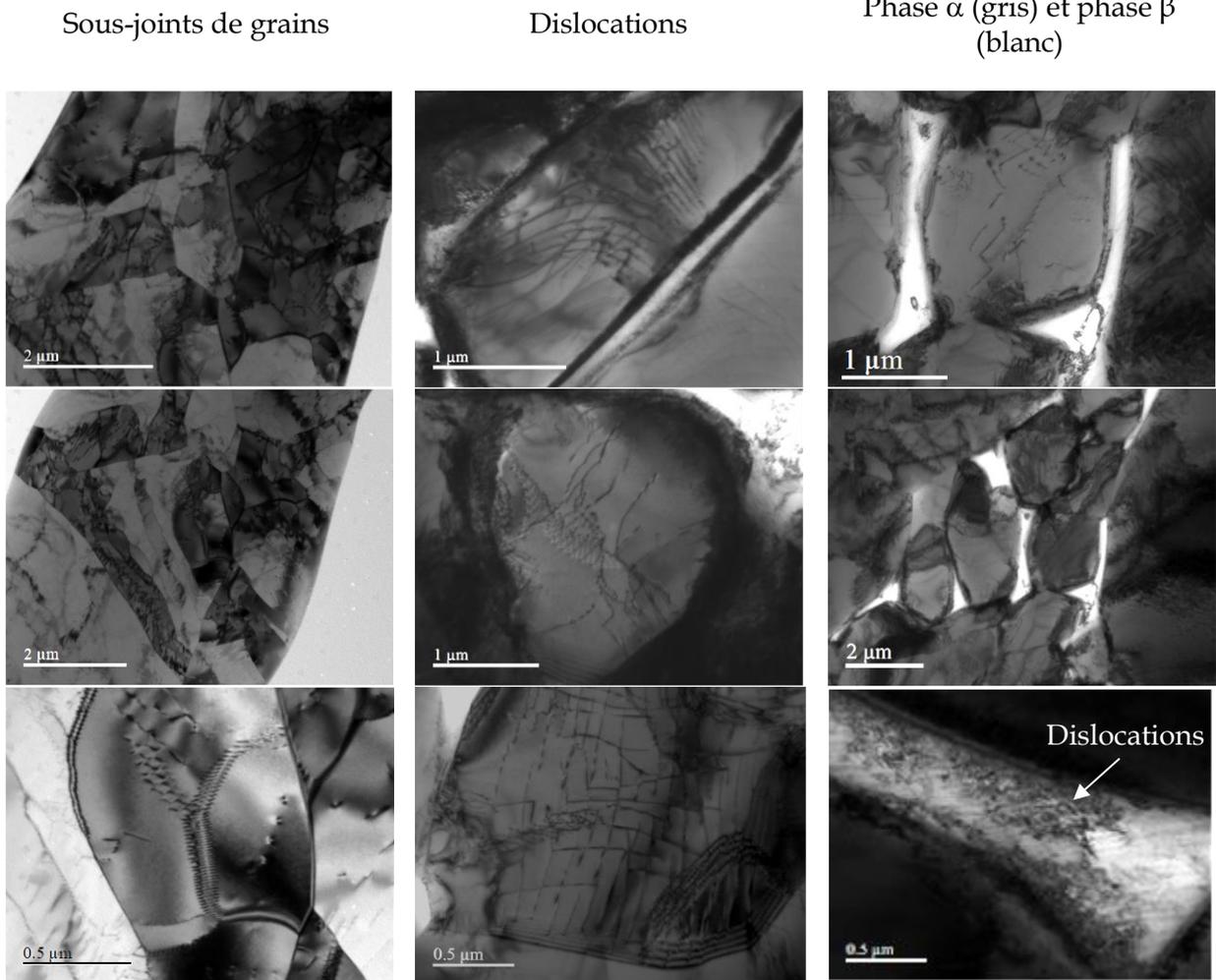


Figure II-14 : Analyses MET du TA6V ELI à l'état initial.

## II.2 Synthèse des caractéristiques de référence

Le T40 est un alliage monphasé  $\alpha$  avec une structure équiaxe présentant quelques précipités TiFe. Le laminage de la tôle a créé une texture de fibre  $\langle c \rangle$  selon les directions normales au sens de laminage. L'analyse du caractère des joints de grains a montré que ceux-ci présentent une majorité de forte désorientation.

Dans le cas du TA6V ELL, cet alliage est biphasé  $\alpha/\beta$  de structure bimodale avec 6% de phase  $\beta$ . Il présente des macro-zones empilées selon l'axe DN.

Un résumé des caractéristiques métallurgiques est présenté au travers du [Tableau II-1](#).

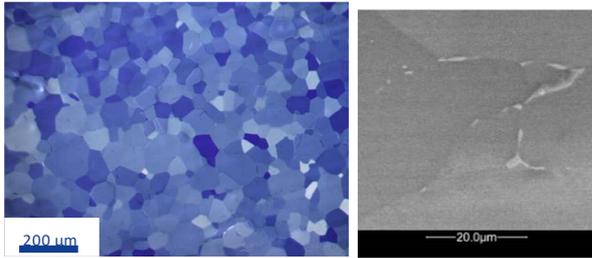
Maintenant que la caractérisation métallurgique a été effectuée, plusieurs questions se posent :

- La texture des matériaux aura-t-elle un impact significatif sur la diffusion de l'hydrogène ?
- La forte désorientation entre les grains du T40 aura-t-elle un effet sur la diffusion ?
- Les précipités TiFe dans le T40 auront-ils un impact ?
- Quels seront les effets de la phase  $\beta$  sur la diffusion et la solubilité de l'hydrogène ?
- La répartition des phases sera-t-elle un paramètre important quant à la sensibilité à l'hydrogène des alliages de titane ?
- Quel est l'impact des phases présentes sur les propriétés mécaniques ?
- Quelles seront les évolutions des propriétés mécaniques causées par l'apport d'hydrogène, lui-même influencé par tous ces paramètres ?

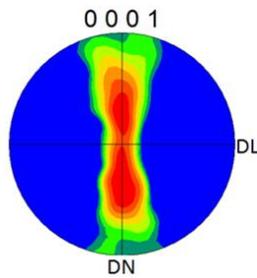
Ces questions nous amènent à séparer la suite de notre étude en deux parties. L'une concernant l'absorption de l'hydrogène et la formation des hydrures et l'autre concernant les impacts spécifiques à chaque configuration d'alliage sur les propriétés mécaniques.

Tableau II-1 : Bilan des états métallurgiques de référence.

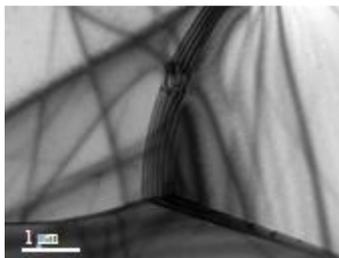
**Alliage polycristallin T40**



Équiaxe monophasé  $\alpha$   
 Taille de grains :  $\alpha = 46 \pm 10 \mu\text{m}$   
 Précipités TiFe



Texture de fibre  $\langle c \rangle$  sur les directions normales au sens de laminage - pic d'intensité entre  $35$  et  $40^\circ$  de l'axe DT

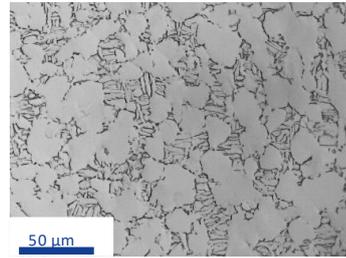


Très peu de dislocations

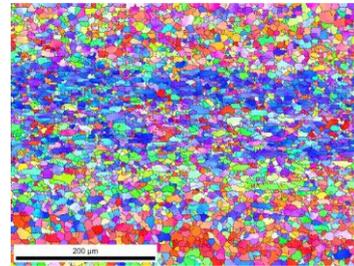
Paramètre de maille → Fiche JCPDS 00-044-1294

Structure hexagonale  $\alpha$   
 $a = 0,295050 \text{ nm}$   
 $c = 0,468260 \text{ nm}$

**Alliage biphasé TA6V ELI**



Bimodale biphasé  $\alpha/\beta$   
 6% de phase  $\beta$   
 $\alpha_{\text{primaire}} = 22 \pm 5 \mu\text{m}$   
 $\alpha_{\text{secondaire}} = 9 \pm 5 \mu\text{m}$   
 $\beta = 1,3 \pm 1 \mu\text{m}$



Macro-zones d'environ  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur empilées selon DN



$9,4 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$  dislocations dans la phase  $\alpha$

Structure hexagonale  $\alpha$

$a = 0,292268 \text{ nm}$  (DRX)  $0,286486 \text{ nm}$  (MET)  
 $c = 0,465987 \text{ nm}$  (DRX)  $0,483757 \text{ nm}$  (MET)

Structure cubique centrée  $\beta$

$a = 0,320996 \text{ nm}$  (DRX)  $0,336411 \text{ nm}$  (MET)  
 ( $\beta$  JCPDS 00-044-1288 :  $a = 0,330650 \text{ nm}$ )



---

**CHAPITRE III. ABSORPTION  
D'HYDROGÈNE ET FORMATION  
D'HYDRURES**

---

<b>Chapitre III. ABSORPTION D'HYDROGÈNE ET FORMATION D'HYDRURES</b>	<b>65</b>
<b>III.1 Comportement des surfaces sous polarisation cathodique</b>	<b>68</b>
III.1.1 Courbes de polarisation en eau de mer artificielle	68
III.1.2 Caractérisation du film calco-magnésien des polarisations cathodiques en eau de mer	70
III.1.3 Influence du milieu sur la réactivité cathodique des alliages de titane	74
<b>III.2 Chargement en hydrogène et formation des hydrures</b>	<b>76</b>
III.2.1 Alliage polycristallin T40 (Grade 2)	76
III.2.1.1 Courbes de solubilité	76
III.2.1.2 Évolutions structurales de l'alliage	79
III.2.1.3 Synthèse du processus de formation des hydrures dans le T40	98
III.2.2 Alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)	99
III.2.2.1 Courbes de solubilité	99
III.2.2.2 Évolution structurale de l'alliage	103
III.2.2.3 Synthèse du processus de formation des hydrures dans le TA6V ELI	112
III.2.3 Couplages galvaniques en milieu naturel	113
III.2.3.1 Suivi des chargements	113
III.2.3.2 Absorption d'hydrogène et formation d'hydrures	114
<b>III.3 Synthèse de l'absorption d'hydrogène dans le T40 et le TA6V ELI</b>	<b>116</b>

Avec l'objectif de déterminer l'impact de l'absorption de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des alliages de titane, nous commençons par étudier les évolutions structurales causées par l'hydrogène. Les changements structuraux pourront ensuite être discutés comme des origines des évolutions des propriétés mécaniques. Une synthèse des différents processus intervenants est proposée sur la [Figure III-1](#).

La littérature a montré que lors du dépassement du seuil limite de solubilité en hydrogène dans le titane, il y a formation de phases hydrures. Après avoir étudié les différences de structure entre le T40, monophasé et polycristallin, et le TA6V ELL, biphasé en structure bimodale, nous voulons dans un premier temps apprendre où et à partir de quelle quantité d'hydrogène vont se former ces hydrures. Pour cela nous suivons plusieurs étapes :

- L'étude des cinétiques des réactions de réduction à la surface de nos matériaux lors d'une polarisation cathodique en eau de mer. La formation des dépôts calco-magnésiens recouvrant progressivement la surface du titane sous polarisation cathodique en eau de mer affecte ces réactions.
- Le chargement en hydrogène par des mesures globales et la comparaison entre le milieu eau de mer artificielle et des milieux modèles (NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> glycérimé) qui permettent de déterminer les cinétiques limitantes et de simuler des chargements plus longs.
- La compréhension des mécanismes de formation des hydrures en lien avec la teneur en hydrogène absorbée et sa distribution influencée par la structure des matériaux.

Le protocole expérimental de chacune des techniques utilisées est présenté en [Annexe 2](#).

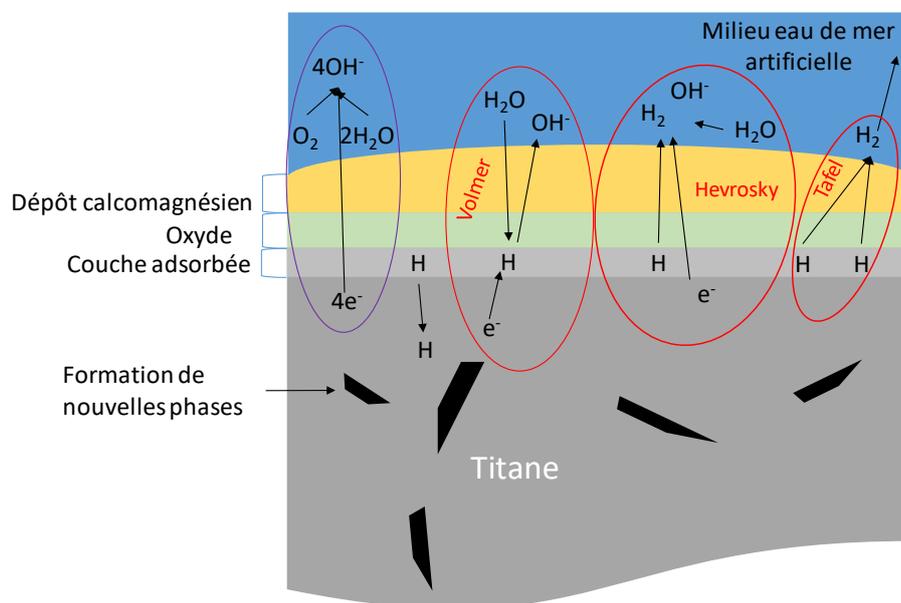


Figure III-1 : Schéma des réactions ayant lieu lors de la polarisation cathodique en eau de mer artificielle et pouvant amener à l'absorption d'hydrogène.

### III.1 Comportement des surfaces sous polarisation cathodique

Nous avons commencé par caractériser le comportement de surface de nos alliages lors d'une polarisation cathodique en eau de mer artificielle. Les résultats ont ensuite été comparés à ceux obtenus dans d'autres milieux :

- Un milieu simplifié NaCl à 3,5 % qui permet d'évaluer le rôle de la composition chimique du milieu dans l'absorption de l'hydrogène.
- Un milieu de référence H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> molaire qui, d'après des études précédentes [Huez1996, Bignon2018], permet d'obtenir de fortes teneurs en hydrogène dans le T40.

L'objectif de notre étude est d'identifier le rôle de la polarisation cathodique et des évolutions de l'état de surface sur les mécanismes d'absorption de l'hydrogène. La comparaison de comportement pour les trois milieux nous permet d'identifier les différents processus qui conditionnent l'entrée de l'hydrogène au sein du matériau durant les différents régimes de chargement en hydrogène observés.

#### III.1.1 Courbes de polarisation en eau de mer artificielle

Les essais de polarisation cathodique permettent d'identifier les domaines d'activité de surface en fonction du potentiel cathodique imposé.

Les courbes de polarisation cathodique en milieu eau de mer artificielle pour le T40 et le TA6V ELI sont similaires. Elles sont présentées en Figure III-2. Trois domaines sont discernables. Chacun d'eux correspond à une réaction majoritaire et ils sont respectivement nommés A, B et C.

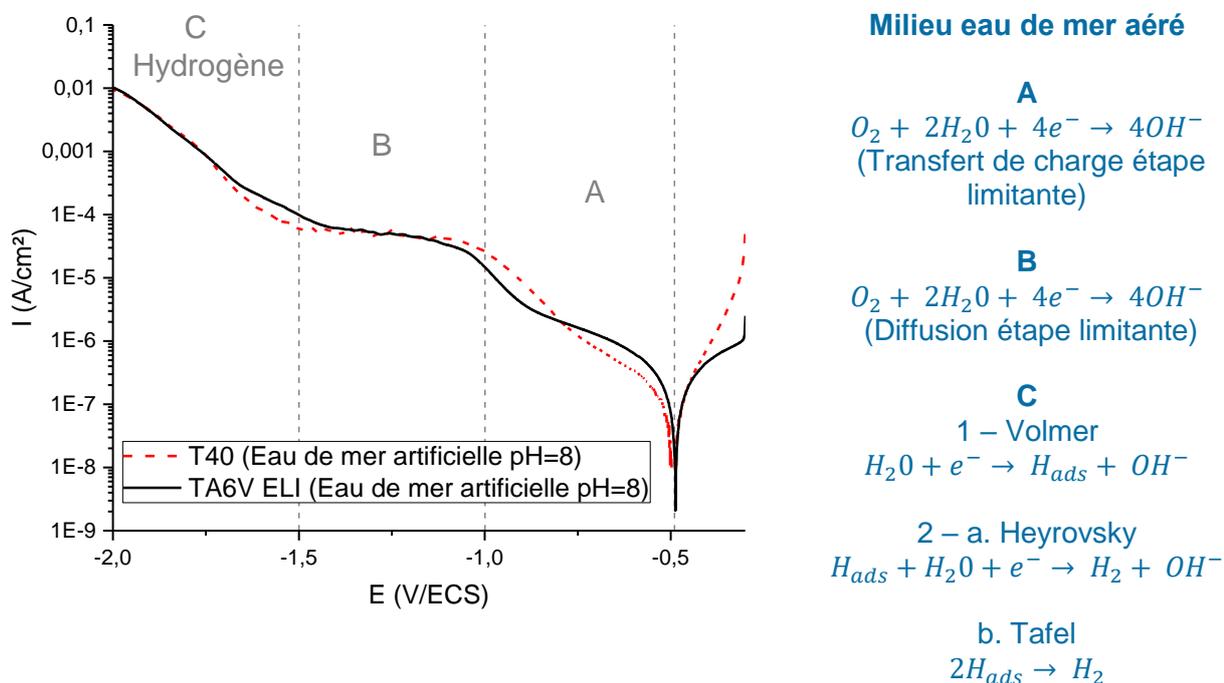


Figure III-2 : Courbes de polarisation cathodique du T40 et du TA6V ELI en eau de mer artificielle réalisées à 0,5 mV/s sans OCP et réactions électrochimiques associées aux trois domaines identifiés.

Dans le domaine A, la réduction du dioxygène dissous se produit sur le film passif de TiO<sub>2</sub>. Dans ce domaine de potentiel, le film d'oxyde ralentit considérablement les cinétiques de transfert de charge, limitant alors la valeur de la densité de courant cathodique [Creus1997]. Pour des valeurs

de potentiel plus négatives que  $-0,8$  V/ECS, la densité de courant cathodique augmente (domaine B) traduisant une évolution de la conductivité du film passif, comme cela a été reporté dans les travaux de Creus *et al.* [Creus1997]. Des travaux [Lemon1996, Frites2014] ont montré une évolution de la nature du film passif sous polarisation cathodique qui se traduirait par une modification de son comportement semi-conducteur, ce qui faciliterait le transfert de charge. La densité de courant cathodique augmente jusqu'à une valeur limite correspondant à la densité de courant limite de réduction du dioxygène dissous sous contrôle diffusionnel. À partir de  $-1,4$  V/ECS, la densité de courant cathodique augmente avec la surtension cathodique, correspondant au domaine C associé à la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH).

Lors des essais de polarisation cathodique des électrodes de titane en eau de mer artificielle, il est remarqué qu'une couche de dépôt calco-magnésien se forme sur la surface de l'échantillon. La surface active diminue donc au fur et à mesure de l'essai.

Des tests ont alors été réalisés à des vitesses de balayage plus importantes afin de limiter la formation du dépôt. À partir de  $20$  mV/s le dépôt ne se forme plus, cependant dès  $10$  mV/s, même si une légère formation de dépôt est observée, le comportement est équivalent au  $20$  mV/s et n'est plus affecté par le dépôt. Les courbes de polarisation obtenues à ces vitesses de balayage présentent des courants plus intenses que les courbes réalisées à  $0,5$  mV/s pour les mêmes potentiels. L'ensemble de la courbe est affecté, ce qui suggère que le dépôt se forme très vite.

L'influence du pH sur la réactivité de surface du titane en eau de mer a été évaluée. En effet, des espaces confinés peuvent subir une acidification du milieu suite aux réactions d'oxydation de la contre-électrode. Une valeur de pH 4 a été choisie car des évolutions jusqu'à cette valeur ont été mesurées lors d'essais de polarisation cathodique en eau de mer artificielle dans des cellules de chargement sous-dimensionnées.

On note de légère différence dans l'allure des courbes de polarisation sur les deux nuances de titane lors de la variation de pH 8 à pH 4 (Figure III-3), le potentiel de corrosion devient légèrement moins négatif en passant de  $-0,5$  à  $-0,48$  V/ECS. Pour de faibles surtensions cathodiques, l'évolution de la densité de courant en milieu moyennement acide diffère légèrement et suggère une modification de la nature du film d'oxyde. D'après la littérature, ce dernier aurait tendance à se dissoudre en milieu acide alors qu'il est transformé de  $TiO_2$  en  $Ti-OOH$  en milieu neutre ou alcalin [Ohtsuka1987].

Les trois domaines de potentiel A, B et C se délimitent aisément et permettent le choix des potentiels de polarisation cathodique qui seront appliqués par la suite pour réaliser les chargements en hydrogène. En eau de mer artificielle, le domaine « A » débute au potentiel de corrosion vers  $-0,5$  V/ECS et se termine à  $-1$  V/ECS. Le domaine « B » se prolonge jusqu'à  $-1,5$  V et précède le domaine « C ». Les valeurs de potentiels de  $-0,8$  V/ECS (domaine A),  $-1,25$  V/ECS (domaine B) et  $-1,8$  V/ECS (domaine C) sont retenues pour l'étude du chargement en hydrogène en eau de mer artificielle. Les potentiels de  $-1,5$  V/ECS et  $-1,6$  V/ECS ont aussi été utilisés pour caractériser la transition entre les domaines B et C.

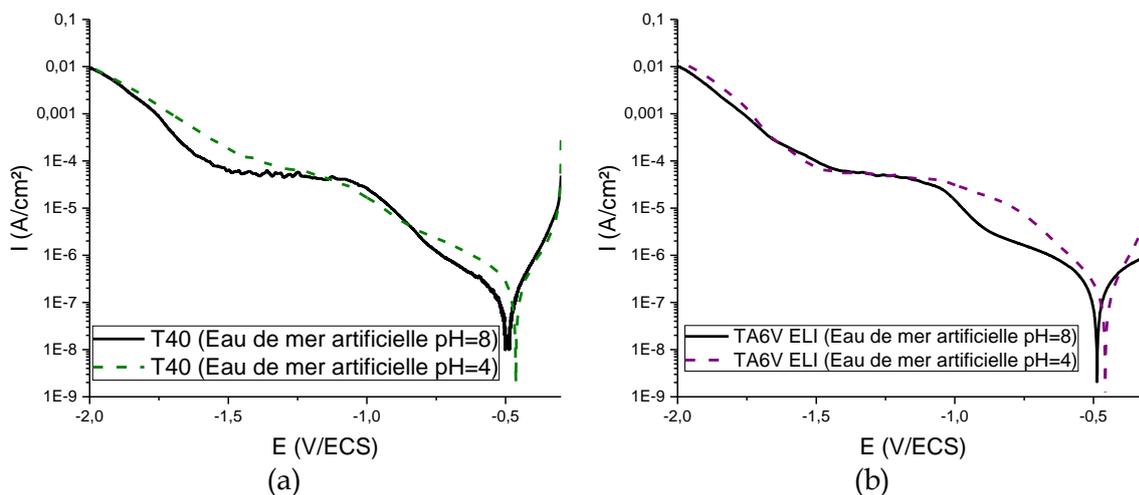


Figure III-3 : Courbes de polarisation (a) du T40 et (b) du TA6V ELI en eau de mer artificielle à pH = 8 et à pH = 4 réalisées à 0,5 mV/s dès l'immersion.

### III.1.2 Caractérisation du film calco-magnésien des polarisations cathodiques en eau de mer

Lors de l'application d'un potentiel cathodique en milieu marin, un dépôt calco-magnésien se forme à la surface des alliages de titane. Nous cherchons à identifier la composition de ce dernier film afin d'évaluer son éventuelle influence sur les conditions de chargement en hydrogène.

La Figure III-4 présente l'évolution de la densité de courant cathodique en fonction du temps lors de la polarisation du T40 à un potentiel de -0,8 V/ECS et du TA6V ELI à un potentiel de -1,25 V/ECS. Le comportement est similaire pour les deux alliages. Nous pouvons observer une période de transition durant laquelle l'intensité du courant diminue. Celle-ci se termine par une stabilisation qui suggère que la réaction cathodique se produit sur les zones d'imperfections du film calco-magnésien. Ces zones actives diminuent en fonction du temps lors de la structuration du film. Au fur et à mesure de la polarisation, le taux de recouvrement augmente jusqu'à masquer la quasi-totalité de la surface active. Le temps de stabilisation d'une dizaine d'heure reste observé.

Lors des essais de polarisation à -0,8 V/ECS, -1,25 V/ECS et -1,5 V/ECS (domaines A et B), un dépôt d'aragonite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  a été identifié par micro-spectroscopie Raman (Figure III-5) par comparaison avec l'aragonite analysé dans les travaux de Gillet *et al.* [Gillet1993]. Les analyses sont réalisées sur les dépôts formés suite à un maintien à ces potentiels durant 72h (-1,25 V/ECS), 96h (-0,8 V/ECS) et 144h (-1,5 V/ECS). Les dépôts sont minces et denses. Notons que ces dépôts sont présents sur des potentiels (domaines A et B) où les densités de courant de réduction sur la surface active et le chargement en hydrogène sont très faibles.

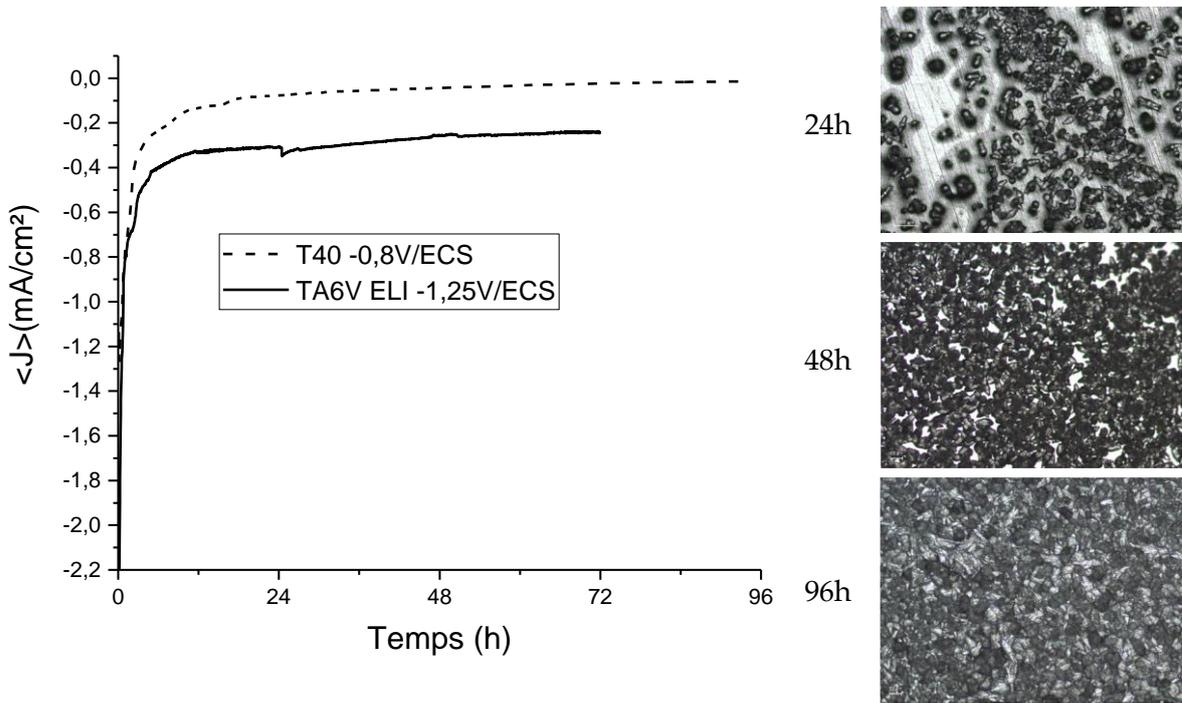


Figure III-4 : Évolution de l'intensité du courant cathodique en fonction du temps de chargement à -0,8 V/ECS et -1,25 V/ECS en eau de mer artificielle et évolution du recouvrement de surface par le dépôt calco-magnésien.

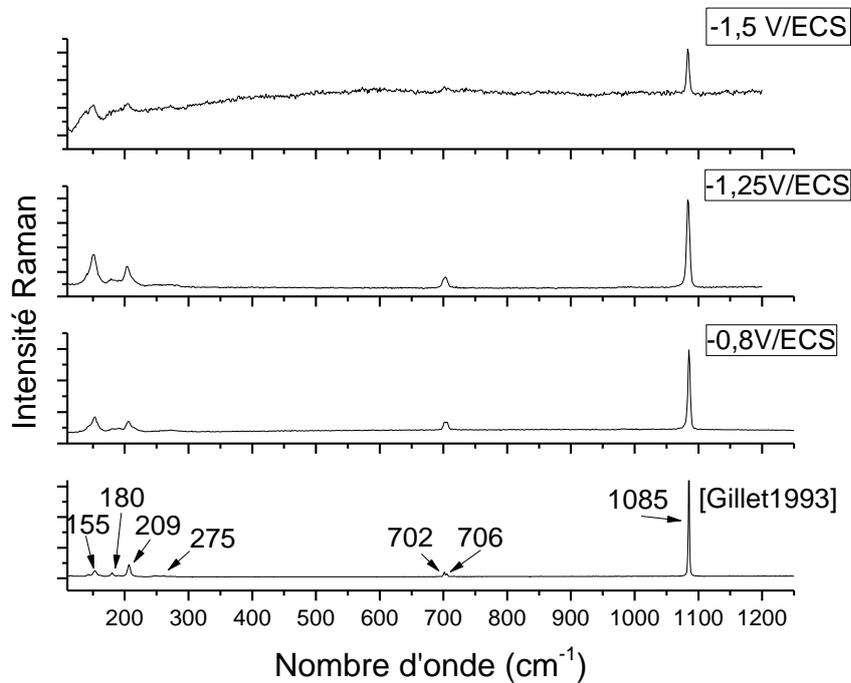


Figure III-5 : Spectres Raman sur les dépôts formés après polarisation cathodique à des potentiels allant de -0,8 V/ECS à -1,5 V/ECS en eau de mer artificielle comparés à un spectre de l'aragonite de la littérature [Gillet1993].

Lors des chargements à  $-1,8$  V/ECS, le dépôt calco-magnésien est très irrégulier et de forme gélatineuse, suggérant une évolution de sa composition (Figure III-6). Pour des durées de polarisation importantes, il recouvre entièrement la surface avant de se détacher régulièrement à cause du bullage de l'hydrogène et se reforme ensuite. La courbe de chargement cathodique en est ainsi très affectée. La formation de dépôt entraîne une évolution irrégulière de la densité de courant de chargement car chacun de ses détachements augmente la surface libre (Figure III-6). Notons que cette intensité a tendance à devenir plus négative que l'intensité initiale, ce qui montre que la surface a été affectée par le chargement en hydrogène et que l'oxyde n'oppose plus la même « résistance » (voir l'évolution des propriétés semi-conductrices de l'oxyde expliquée précédemment). Le dépôt a été identifié par Raman comme un mélange de Brucite  $Mg(OH)_2$  et de Calcite  $Ca(CO_3)$  (Figure III-6). Compte tenu de l'épaisseur des dépôts et de leurs hétérogénéités, l'analyse a été réalisée sur la surface initialement en contact avec le métal et sur celle en contact avec l'eau de mer afin d'identifier une éventuelle évolution de la composition de ce film. La composition du film est identique sur ces deux faces. À la différence du dépôt d'aragonite formé lors des polarisations cathodiques moins négatives que  $-1,5$  V/ECS, celui-ci est très épais et son hétérogénéité semble pouvoir laisser passer l'eau de mer.

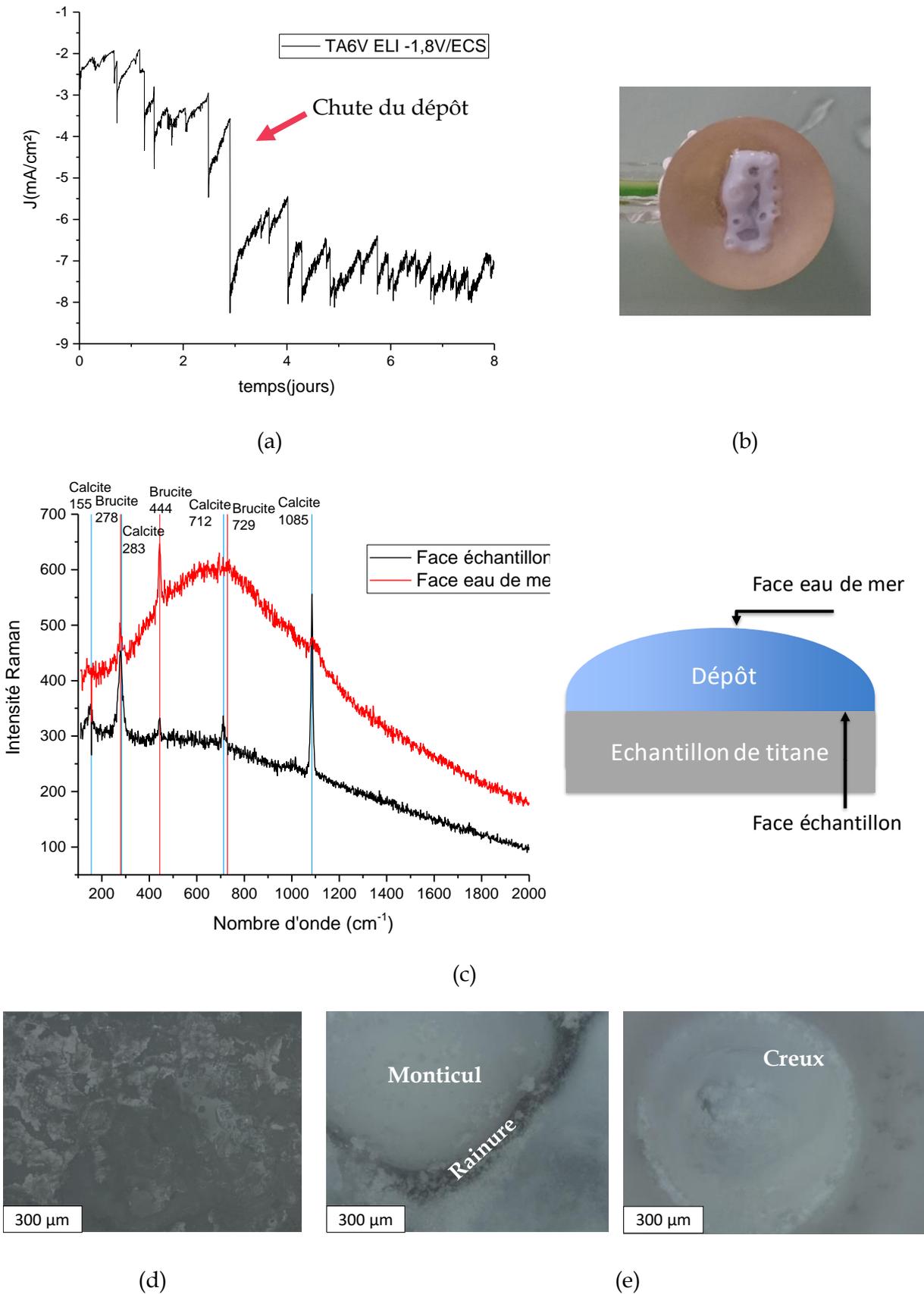


Figure III-6 : (a) Exemple d'évolution de l'intensité du courant cathodique en fonction du temps de chargement à -1,8 V/ECS, (b) photo d'un dépôt spongieux sur le métal, (c) analyse Raman sur un dépôt après 72h de polarisation, (d) face relativement plane en contact avec l'échantillon et (e) surface irrégulière en contact avec l'eau de mer.

### III.1.3 Influence du milieu sur la réactivité cathodique des alliages de titane

Des courbes de polarisation cathodique ont été effectuées en milieu NaCl 35g/L et pH 7 avec le TA6V ELI afin d'estimer l'impact du dépôt calco-magnésien par comparaison avec la courbe de polarisation en milieu eau de mer artificielle. Les comportements des deux alliages (T40 et TA6V ELI) sont similaires, ce qui explique pourquoi ces essais n'ont pas été réalisés sur le T40. En revanche, des essais en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été réalisés sur le T40 qui d'après des études précédentes [Huez1996, Bignon2018], permet d'obtenir de fortes teneurs en hydrogène.

La [Figure III-7](#) présente une comparaison des courbes de polarisation cathodique du TA6V ELI entre le milieu eau de mer artificielle et le milieu NaCl.

Le comportement dans les domaines A et B est peu différent et nous notons un potentiel de corrosion quasi similaire pour cet alliage dans les deux milieux. La transition entre les régimes A et B se produit vers les mêmes valeurs de potentiel (de l'ordre de -1,2 V/ECS). Ce résultat supporte l'idée que le dépôt d'aragonite Ca(CO<sub>3</sub>), bien que fin et dense n'a que peu d'influence sur l'activité électrochimique dans les domaines A et B.

En revanche, le domaine C commence plus tôt en milieu NaCl qu'en milieu eau de mer artificielle, (une transition entre les domaines B et C vers -1,4 V/ECS). Des intensités de courant plus importantes pour les mêmes valeurs de potentiels sont obtenues pour le milieu NaCl comparativement au milieu eau de mer artificielle. Ce résultat suggère que le dépôt calco-magnésien très épais et irrégulier de brucite et de calcite formé durant le domaine C diminue la surface active et réduit les cinétiques des processus d'adsorption et de recombinaison de l'hydrogène.

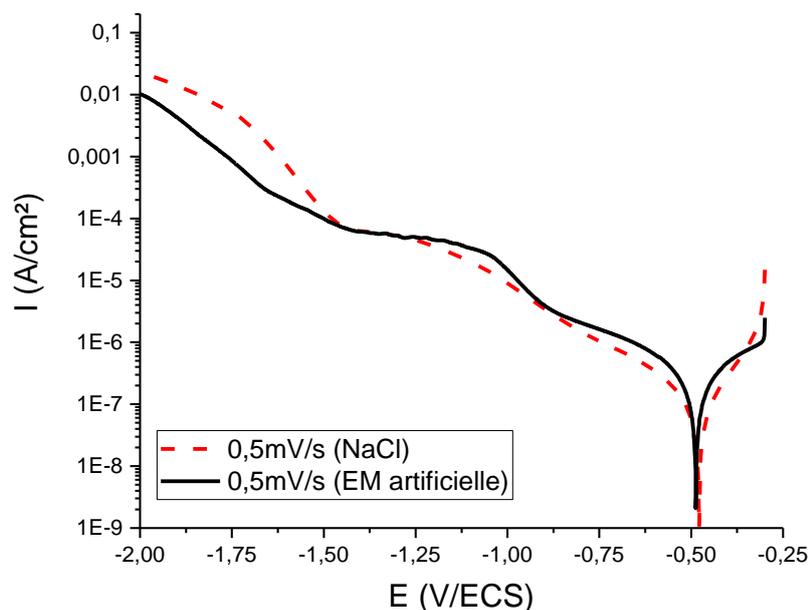


Figure III-7 : Courbes de polarisation du TA6V ELI en milieu NaCl pH=7 et en eau de mer artificielle pH=8 à 0,5 mV/s sans OCP.

Afin de disposer d'un milieu de chargement en hydrogène de référence, nous avons réalisé une courbe de polarisation du T40 en milieu 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> désaéré et à 20°C.

La [Figure III-8](#) présente la courbe de polarisation cathodique du T40 en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dès l'immersion. La courbe est simplifiée dans ce milieu puisque seul deux domaines sont visibles. Les domaines A et B sont regroupés et correspondent à la réaction de réduction de l'oxygène dissous sur le film passif dont la nature évolue en milieu acide [Ohtsuka1987]. Vers -1,1 V/ESS,

la réaction d'évolution d'hydrogène devient significative. La Figure III-8.b présente l'évolution de la dérivée par rapport au temps de la densité de courant en fonction du potentiel imposé. Nous pouvons voir les domaines d'évolution de l'hydrogène Volmer (adsorption) de -1,1 à -1,3 V/ESS et Heyrovsky (recombinaison) à partir de -1,5 V/ESS séparés par un régime mixte. L'intensité de chargement en hydrogène choisie pour le T40 en milieu  $H_2SO_4$  est de  $-15 \text{ mA/cm}^2$ . Cette densité correspond à la condition maximale possible afin de ne pas rentrer en compétition avec un processus de recombinaison. Notons que la zone perturbée au voisinage de -1 V/ESS est interprétée comme étant associée à la réduction de l'oxyde de surface.

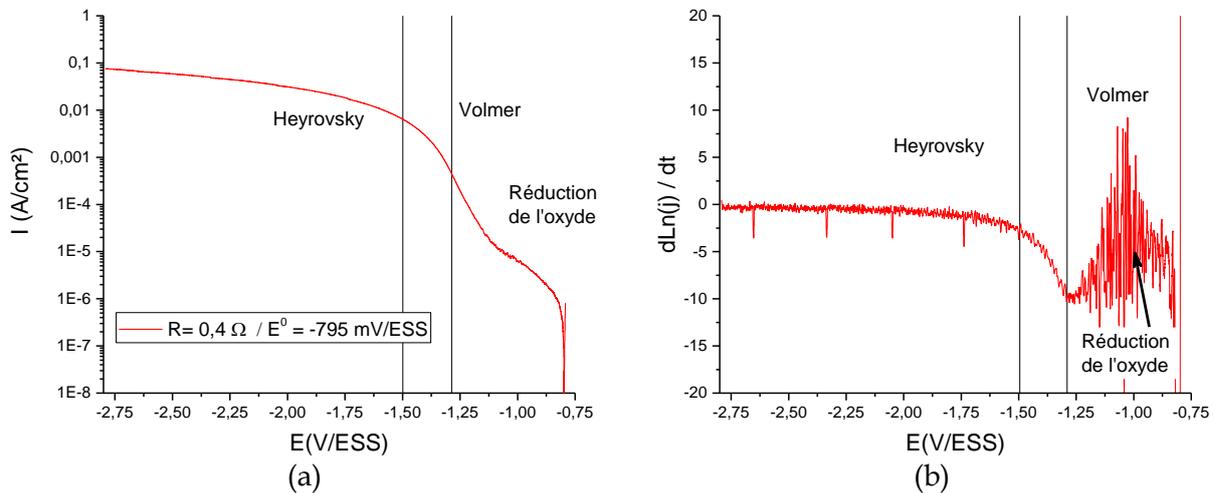


Figure III-8 : (a) Courbe de polarisation cathodique de T40 en milieu  $H_2SO_4$  à 0,1 M ( $T=20^\circ C$ ) désaéré et (b) dérivée  $d \ln(j) / dt$  de la courbe de polarisation cathodique pour identifier les domaines Volmer et Heyrovsky.

## Synthèse

À ce stade, la préformation d'un oxyde à l'OCP, l'adsorption d'oxygène et la formation d'un dépôt calco-magnésiens entrent en concurrence avec le processus d'entrée de l'hydrogène. Trois régimes ont pu être identifiés pour lesquels les processus actifs diffèrent :

- Domaine A ( $E < -1 \text{ V/ECS}$ ) : l'activité électrochimique est associée à la réduction de l'oxyde et à la réaction de réduction du dioxygène dissout.

Ce domaine semble légèrement influencé par la formation d'un dépôt d'aragonite fin et homogène. L'activité de l'hydrogène dans ce domaine reste limitée et en concurrence avec l'adsorption de l'oxygène.

- Domaine B ( $-1 < E < -1,5 \text{ V/ECS}$ ) : ce pseudo palier correspond à la réaction de réduction du dioxygène dissous sur le film passif dont la nature a été modifiée suite à la polarisation cathodique et à une possible élévation locale de pH à l'interface. Comme pour le régime précédent, le dépôt d'aragonite semble légèrement affecter l'adsorption de l'oxygène.

- Domaine C ( $E > 1,5 \text{ V/ECS}$ ) : cette dernière étape marque la prédominance de la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH). Un dépôt épais et irrégulier composé de calcite et de brucite se forme sur la surface du matériau.

## III.2 Chargement en hydrogène et formation des hydrures

Suite à l'étude du comportement électrochimique en milieu marin nous avons défini trois conditions de chargement pour lesquelles nous allons déterminer la concentration en hydrogène introduite en fonction du temps.

Les résultats sont présentés séparément pour les deux alliages mais suivent un protocole commun qui consiste à déterminer :

- Les courbes de solubilité en hydrogène en fonction du temps de polarisation cathodique pour des échantillons parallélépipédiques avec différents milieux et différents potentiels de polarisation cathodique.
- Les modifications microstructurales induites par la présence d'hydrogène. Lors de cette phase, nous avons étudié l'évolution de la surface par microscopie optique et AFM, la nature des phases formées par DRX, la localisation et la répartition de ces dernières par microscopie électronique à balayage et EBSD. Enfin la nature et les relations d'épitaxies des différents hydrures ont été déterminées par microscopie électronique en transmission.

### III.2.1 Alliage polycristallin T40 (Grade 2)

#### III.2.1.1 Courbes de solubilité

La [Figure III-9](#) présente l'évolution de la concentration en hydrogène dans le T40 en fonction de la durée de polarisation cathodique pour plusieurs potentiels de chargement sur la surface perpendiculaire à DN en eau de mer artificielle ASTM-D1141 à pH 8 et à 30°C. La surface DN correspond aux plans de base perpendiculaires à l'axe  $\langle c \rangle$  de la structure hexagonale. Les potentiels utilisés correspondent aux domaines des courbes de polarisation nommés A, B et C. Pour les potentiels de -0,8 V/ECS (domaine A) et -1,25 V/ECS (domaine B), l'absorption en hydrogène est très faible et ne dépasse pas 8 wppm et 15 wppm respectivement après 96h de chargement. Cependant, Lunde *et al.* ont mesuré des teneurs en hydrogène de 120 wppm après 2 ans de polarisation du T40 à -1,05 V/Ag/AgCl en eau de mer naturelle [Lunde1993, Seiersten2002]. Des essais de chargement sur de plus longues périodes ont donc été programmés et sont décrits dans le Chapitre IV.

Pour la polarisation à -1,8 V/ECS correspondant au régime C, un comportement particulier est observé. La quantité d'hydrogène augmente linéairement avec le temps jusqu'à environ 30h (régime I), un ralentissement est ensuite noté avec l'apparition d'un pseudo palier pour une teneur de l'ordre de 260 wppm. Ceci suggère une modification de la surface de l'échantillon (régime II). Après 60h de polarisation pour le T40, la quantité d'hydrogène augmente rapidement (régime III) pour atteindre des valeurs de l'ordre de 1000 wppm après 96h (régime IV). Dans ce dernier régime, il peut être noté que le dépôt calco-magnésien couvre quasi-entièrement la surface des échantillons et qu'il est devenu relativement compact, ce qui réduit considérablement le courant cathodique. À partir du régime III, la dispersion des résultats est importante. Celle-ci peut être affectée par plusieurs paramètres qui influent sur l'absorption de l'hydrogène comme la présence du dépôt calco-magnésien et ses chutes irrégulières ou des modifications de surface de l'échantillon par la formation d'hydrures.

En comparant les chargements selon l'axe  $\langle c \rangle$  (face DN) et l'axe  $\langle a \rangle$  (face DL), une différence de cinétique est remarquée ([Figure III-10](#)). Le palier du régime II a lieu plus tôt lors du chargement selon l'axe  $\langle a \rangle$ . En revanche, le régime III est marqué par une cinétique d'absorption de l'hydrogène plus lente selon l'axe  $\langle a \rangle$ , ce qui est conforme à la littérature qui annonce un coefficient de diffusion plus rapide selon l'axe  $\langle c \rangle$  à 30°C. Nous pouvons en déduire que la vitesse d'absorption en hydrogène dans le régime II est directement liée à l'évolution des cinétiques de surface (modification de la couche d'oxyde et formation de la couche d'hydrures).

Alors que le régime III est lié à la diffusion de l'hydrogène au cœur du T40. Enfin, le régime IV qui caractérise la saturation est équivalent pour les deux orientations.

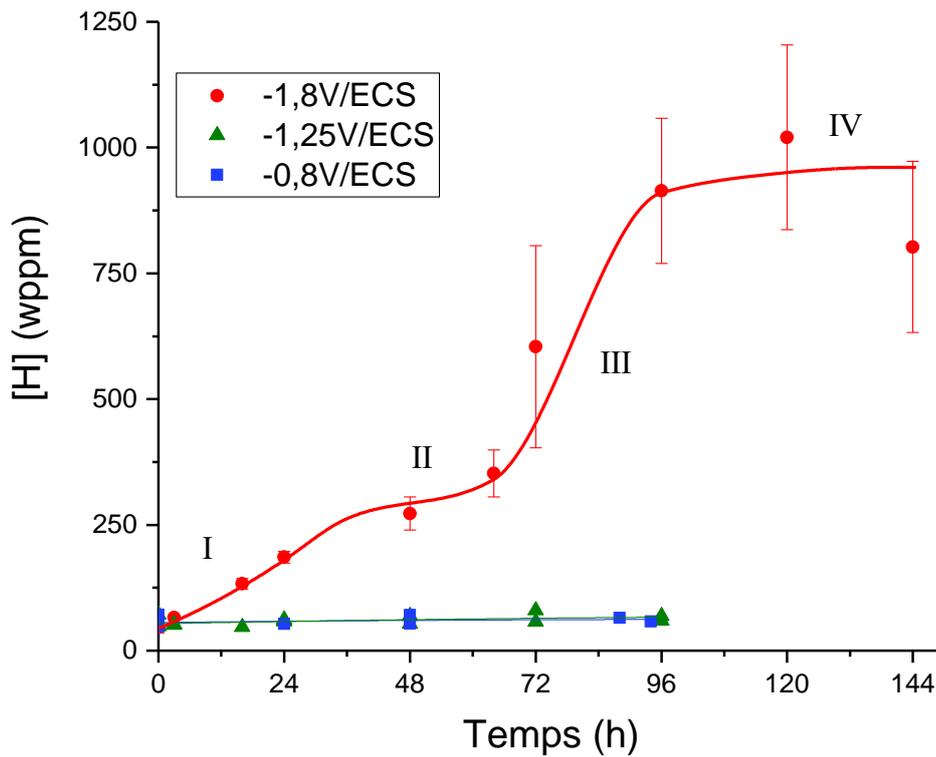


Figure III-9 : Évolution de la concentration en hydrogène dans le T40 sous polarisation cathodique en eau de mer artificielle par chargement sur les plans basaux (face DN) à 30°C.

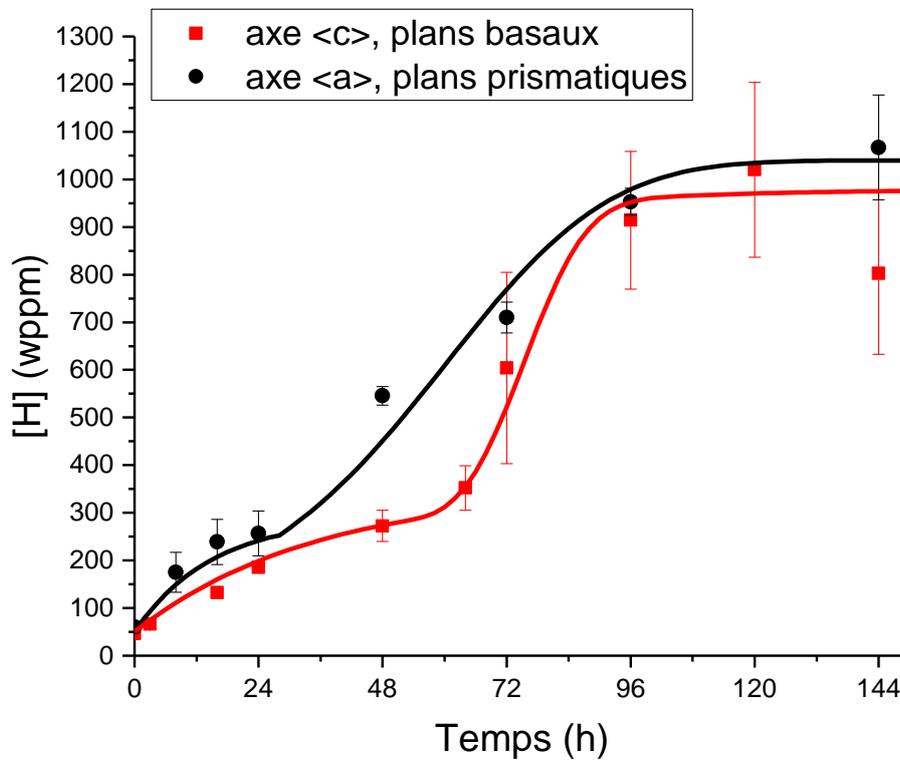


Figure III-10 : Évolutions de la concentration en hydrogène dans le T40 sous polarisation cathodique à -1,8 V/ECS et 30°C en eau de mer artificielle, comparaison entre les axes <a> (face DN) et <c> (face DL).

Des essais de polarisation en milieu 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont aussi été réalisés avec le T40 selon l'axe <c> pour tenter d'atteindre des concentrations en hydrogène plus importantes. La courbe de solubilité est présentée sur la [Figure III-11](#). Les concentrations en hydrogène atteintes pour un même temps de polarisation sont comparables aux conditions de -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle. En particulier, le seuil de 260 wppm obtenu en régime II semble correspondre à une limite de solubilité de l'hydrogène dans le T40. En effet, cette concentration marque le seuil de formation de l'hydrure massif en sub-surface comme le confirmerons nos observations. Le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ne semble pas être idéal pour charger le T40 de façon plus importante qu'avec le milieu eau de mer artificiel dans la gamme de temps et pour la température considérée. Afin de trouver un milieu plus approprié pour charger des quantités d'hydrogène plus importantes, des essais en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> glyciné ont été réalisés ([Figure III-11](#)) et permettent de charger jusqu'à 1500 wppm d'hydrogène en seulement trois jours. Cette concentration semble correspondre à une la limite d'absorption de l'hydrogène dans le T40 à 30°C (cinétique limitée par la formation de la couche d'hydrures) et montre que le régime IV atteint en eau de mer artificielle s'en approche beaucoup. Le T40 sous polarisation cathodique en eau de mer artificielle à 30°C n'a donc potentiellement plus la possibilité d'absorber beaucoup plus d'hydrogène en arrivant au régime IV.

Notons que des chargements en milieu NaCl ont été menés sur le TA6V ELI ([Figure III-37](#) présentée par la suite) afin de questionner l'implication des dépôts calco-magnésien sur les différents régimes de chargement observés en milieu eau de mer artificielle. Ceux-ci n'ont pas été menés sur le T40 car la courbe de solubilité en hydrogène dans le milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a déjà montré que la quantité d'hydrogène suit la même évolution qu'en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS. De plus, les trois premiers régimes (I, II et III) sont similaires dans les deux milieux, ce qui suggère que le dépôt calco-magnésien n'impacte pas de façon significative l'absorption d'hydrogène sur ces régimes. Le dépôt calco-magnésien pourrait avoir une influence sur les temps de chargement longs (régime IV) par la réduction du courant de chargement.

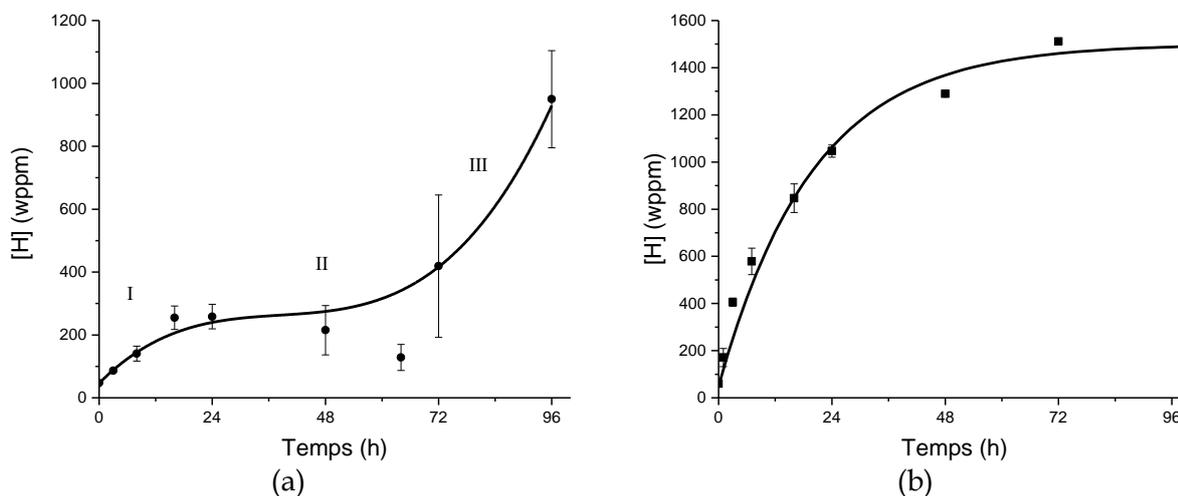


Figure III-11 : Évolutions de la concentration en hydrogène en fonction du temps de polarisation dans le T40 (DN) sous chargement (a) en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> désaéré à -15 mA/cm<sup>2</sup> à 25 °C et (b) en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> glyciné à 50mA/cm<sup>2</sup> à température ambiante.

### III.2.1.2 Évolutions structurales de l'alliage

Dans un premier temps nous avons déterminé la nature des hydrures formés à partir de la surface par DRX pour les trois premiers régimes (I, II et III) lors du chargement à  $-1,8$  V/ECS du T40 en eau de mer artificielle (Figure III-12).

Le spectre de DRX réalisé sur du T40 non chargé (état initial) montre des pics de diffraction de la phase  $\alpha$ . Malgré une teneur initiale de 50 wppm en hydrogène, aucun hydrure n'est détecté sur les états de référence. Rappelons que la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$  est estimée entre 20 et 100 wppm selon les sources [Huez1996, Manchester2000, Eliezer2012, Conforto2017]. Il pourrait y avoir une quantité trop faible d'hydrures pour être détectée par cette technique.

Dès les 10 premières heures de chargement, la présence d'hydrures  $\gamma$ -TiH (FCT) et  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> ( $1.5 < x < 1.972$ ) (FCC) est détectée en plus de la phase  $\alpha$ . Ce premier résultat concorde avec ceux relatés dans les travaux de Conforto *et al.* [Conforto2004-1 et 2, Conforto2007]. Lors des premières heures de polarisation, la quantité d'hydrogène est d'environ 100 wppm, ce qui est du même ordre de grandeur que la limite de solubilité maximale de l'hydrogène dans la phase  $\alpha$  à température ambiante. Le « pseudo plateau » de concentration en hydrogène observé en régime II sur la Figure III-9 n'est donc pas associé à un seuil de solubilité mais plutôt à la formation en sub-surface d'une couche d'hydrures continue. Le spectre DRX obtenu après 30h de polarisation montre la présence des phases  $\gamma$ -TiH (FCT) et  $\delta$ -TiH<sub>x</sub> ( $1.5 < x < 1.972$ ) (FCC) et une diminution importante de l'intensité des pics de diffraction associés à la phase  $\alpha$ , ce qui est concordant avec la formation de cette couche continue d'hydrures en surface. Dans le régime III, seuls des hydrures  $\delta$  sont détectés ce qui suggère une concentration en hydrogène suffisante pour que tous les hydrures  $\gamma$  se soient transformés. Rappelons que les hydrures  $\gamma$  sont considérés comme métastables car ils sont une étape avant la formation des hydrures  $\delta$ .

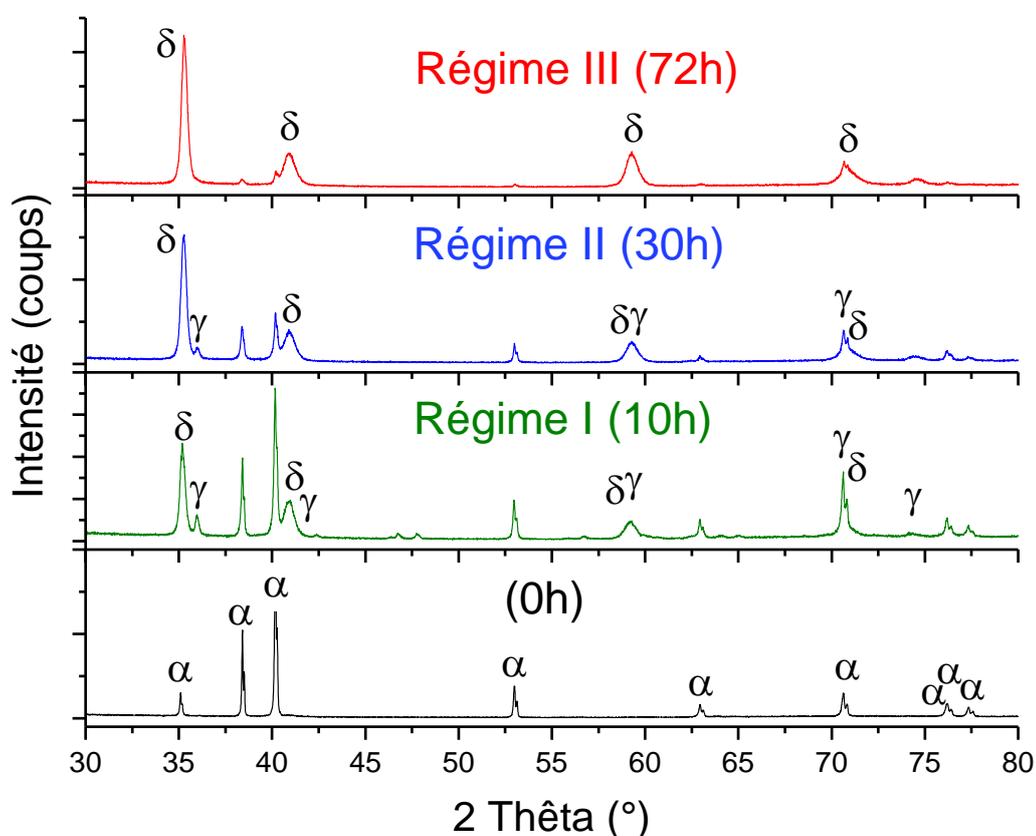


Figure III-12 : Diffractogrammes du T40 (DN) après différentes durées de chargement en eau de mer artificielle à  $-1,8$  V/ECS.

Dans un deuxième temps nous avons caractérisé l'évolution de l'état de surface pour différentes durées de chargement en eau de mer artificielle à  $-1,8$  V/ECS. Les observations MEB de la surface des échantillons pour les régimes I, II et III sont présentées en [Figure III-13](#) et les scans AFM sur la [Figure III-14](#). Une évolution de la rugosité durant la polarisation cathodique est observée comme le démontrent les observations MEB de surface. Les analyses de profil par AFM sur les « bosses » montrent une hauteur de quelques dizaines de nanomètres en début de chargement, valeurs qui avoisinent le micron pour les temps de chargements « longs ». Nous n'avons pas pu déterminer de valeurs de rugosité par AFM en raison des dimensions des « bosses ». En effet, les scans AFM sont de l'ordre de  $50 \mu\text{m}^2$ , ce qui est incompatible avec une mesure statistique des hétérogénéités de ces dimensions.

L'origine de la rugosité de surface peut être associée à l'expansion volumique entraînée par la formation des hydrures (12,5-14% pour les hydrures  $\gamma$ , 21-29% et pour les hydrures  $\delta$ ) [Feaugas2009, Conforto2017]. La distribution de cette rugosité est très hétérogène, ce qui suggère un effet de l'orientation des grains sur l'absorption d'hydrogène comme nous avons pu le voir sur les courbes de chargement. La présence d'une phase hydrure irrégulière de surface est un élément stabilisant pour le dépôt calco-magnésien sur de longues périodes de chargement. Ce phénomène a été étudié dans le domaine médical pour améliorer la stabilité des implants et prothèses [Conforto2004-1 et 2, Müller2007, Conforto2008]. Dans notre cas, la stabilisation du dépôt calco-magnésien entraîne une baisse importante de l'intensité du courant de chargement et donc une diminution du chargement en hydrogène.

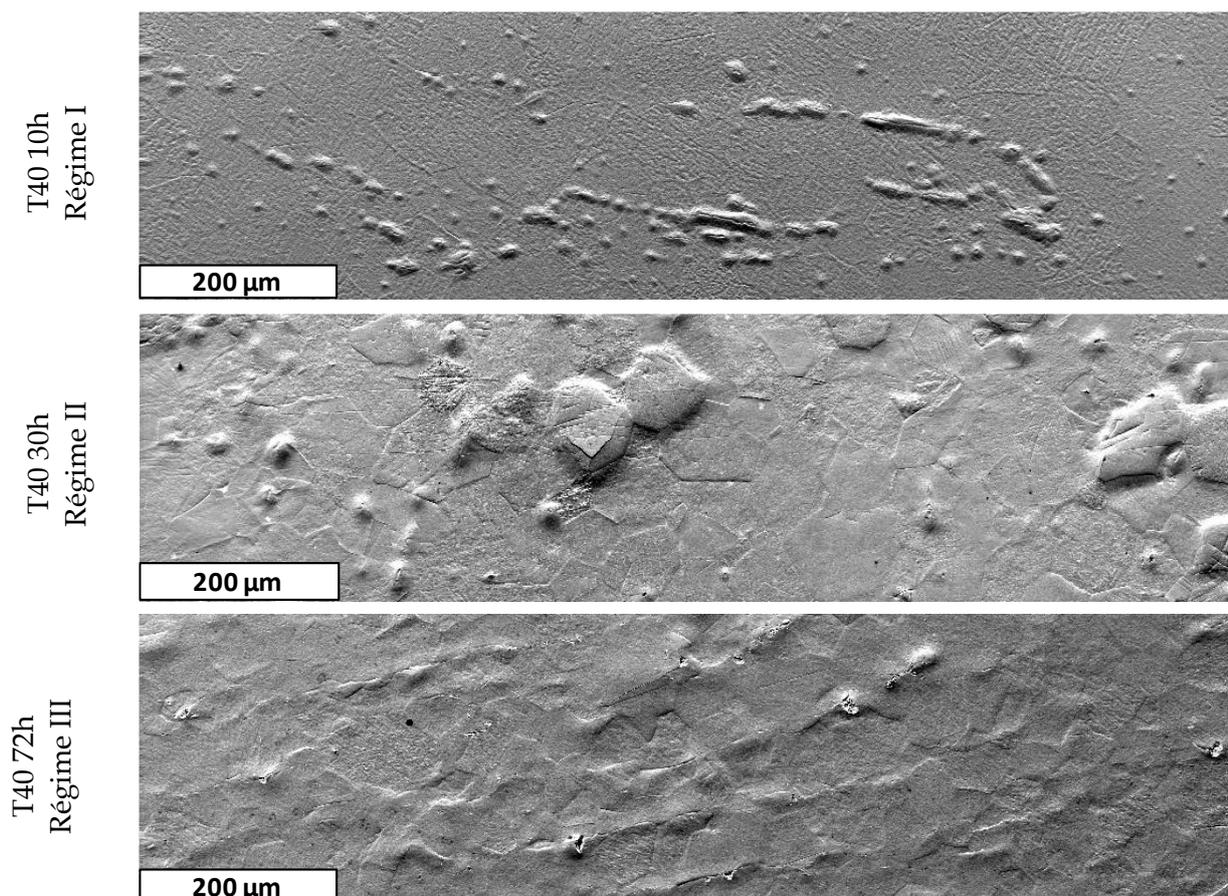


Figure III-13 : Observations MEB avec un tilt de  $54^\circ$  compensé numériquement de  $54^\circ$  de surfaces du T40 (DN) chargé 10 h, 30 h et 72 h en eau de mer artificielle à  $-1,8$  V/ECS.

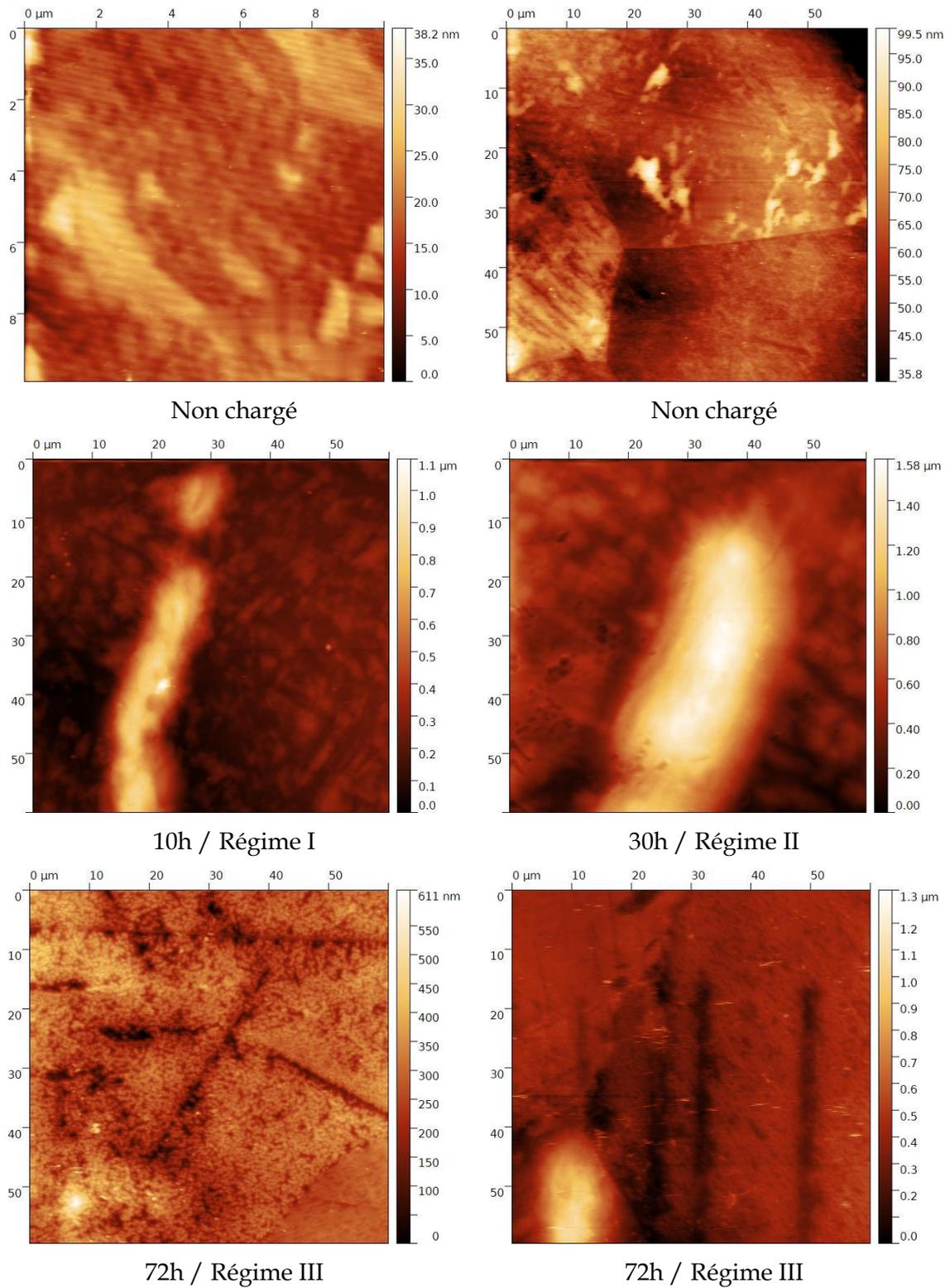


Figure III-14 : Exemples d'analyses AFM de surfaces du T40 (DN) non chargé poli-miroir, chargé 10 h, 30 h et 72 h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS.

L'analyse de surface du T40 chargé 30h illustrée par la [Figure III-15](#) met en évidence des phénomènes différents en fonction de l'orientation des grains. L'analyse EBSD montre des orientations de l'hydrure  $\delta$  qui diffèrent selon le grain sur lequel il s'est formé. Si on considère que l'hydrure de surface ne se forme pas aléatoirement mais selon des relations d'orientation avec la matrice  $\alpha$  comme le suggère la littérature [Feugas2009, Conforto2015, 2016, 2017] et d'après l'observation de grains bien délimités sur ces analyses, nous pouvons alors déduire l'orientation de la matrice sous les hydrures.

Ainsi, nous pouvons émettre les hypothèses que :

- Les phénomènes de gonflement de grains entiers pourraient avoir lieu après la formation d'hydrures en OR2 sur le plan de base (0001) ou en OR3 sur le plan prismatique (10-10) de la phase  $\alpha$ .
- Le phénomène de cloquage pourrait être observé après la formation d'hydrures en OR1 sur le plan de base (0001) ou en OR4 ou sur le plan prismatique (-1011).

Une première étape pour vérifier cette hypothèse est de regarder si les orientations des hydrures en profondeur varient en fonction des grains. Pour cela, nous avons réalisé des coupes au FIB localisées sur des joints de grains pour mettre en évidence plusieurs grains en même temps. La [Figure III-16](#) présente ces analyses et montre en particulier que la couche d'hydrures sous un grain gonflé est homogène alors qu'elle est entièrement aiguillée sous un autre, ce qui suggère des OR différents.

Une lame FIB a ensuite été prélevée perpendiculairement à une cloque pour être analysée au MET. Une cartographie MET de cette lame est présentée en [Figure III-17](#). Celle-ci montre que la droite normale à la famille de plans  $\{1-102\}$ , est perpendiculaire à la surface de la cloque. L'analyse des hydrures sous la couche en [Figure III-18](#) montre des hydrures  $\gamma$  et  $\delta$  en OR4 :  $(10\bar{1}1)//(001)$ ,  $[1\bar{2}10]//[110]$ . Cette orientation correspond à la seconde hypothèse formulée précédemment quant aux conditions de formation des cloques.

Ces hypothèses pourraient se vérifier par une analyse statistique que nous n'avons pas eu le temps de réaliser durant cette étude.

Les analyses de la lame FIB de T40 chargé durant 30h (régime II) ont aussi mis en évidence une structure nanométrique de la couche « massive » d'hydrures  $\delta$  de sub-surface ([Figure III-19](#)).

Afin d'analyser l'évolution de la formation de la couche d'hydrures à cette échelle, des lames minces ont été prélevées dans le même plan que la surface de chargement. Il est mis en évidence que l'hydrure de sub-surface évolue d'une structure nanométrique composée d'hydrures  $\gamma$  et  $\delta$  (en régime I), [Figure III-20](#), puis à une structure nanométrique composée uniquement d'hydrure  $\delta$  (en régime II), [Figure III-21](#). Cette évolution traduit bien le passage de l'hydrure  $\gamma$  à l'hydrure  $\delta$  avec l'augmentation de la concentration en hydrogène. D'autant plus que nous avons pu voir des hydrures  $\gamma$  et  $\delta$  sous la couche ([Figure III-18](#)), ce qui suggère un profil de concentration en hydrogène qui diminue avec la profondeur. Enfin une structure massive d'hydrure  $\delta$  est observée en surface lors du régime III ([Figure III-22](#)). En régimes I et II, le diamètre des grains d'hydrure est de l'ordre de 100 nm, ce dernier augmente avec le temps de chargement pour conduire en régime III à une structure micrométrique. Cette dernière présente de nombreuses variations de contraste ainsi qu'une densité de dislocations importante ([Figure III-22](#)) qui suggère, comme les analyses des hydrures précédents, la présence de contraintes internes importantes causées par l'expansion volumique de la phase hydrure.

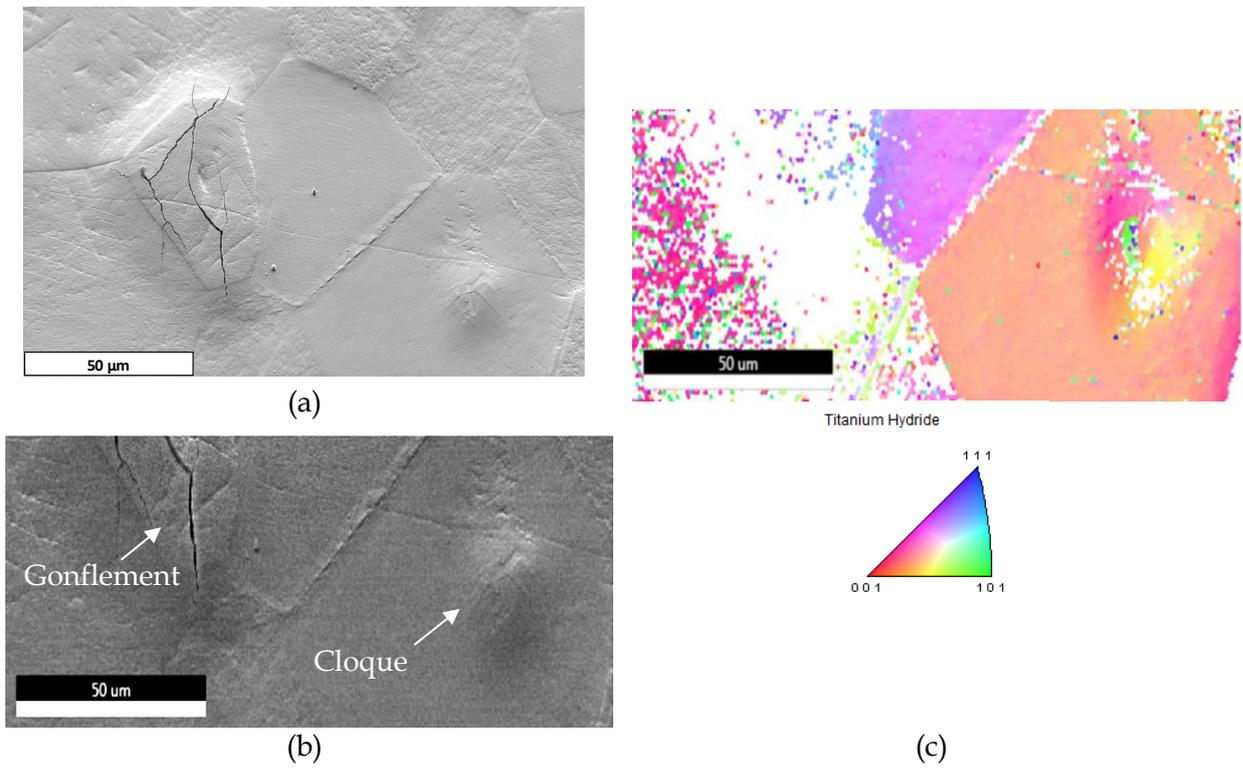


Figure III-15 : Analyses MEB d'une zone de surface du T40 (DN) chargé 30h (régime II) en eau de mer artificielle à  $-1,8$  V/ECS. (a) et (b) Image MEB-SE inclinée à  $54^\circ$  corrigée numériquement de  $54^\circ$ , (c) analyse EBSD de l'hydrure  $\delta$  sur cette même zone.

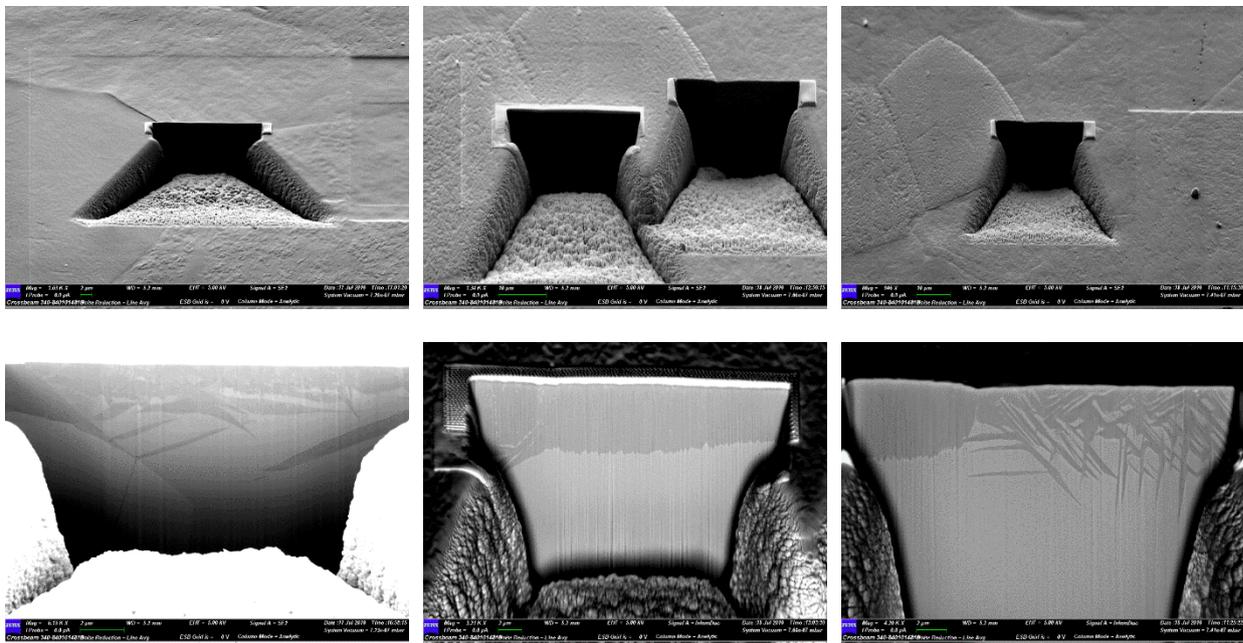


Figure III-16 : Pénétration FIB de la surface du T40 chargé 30h (régime II) et analyse MEB des surfaces révélées.

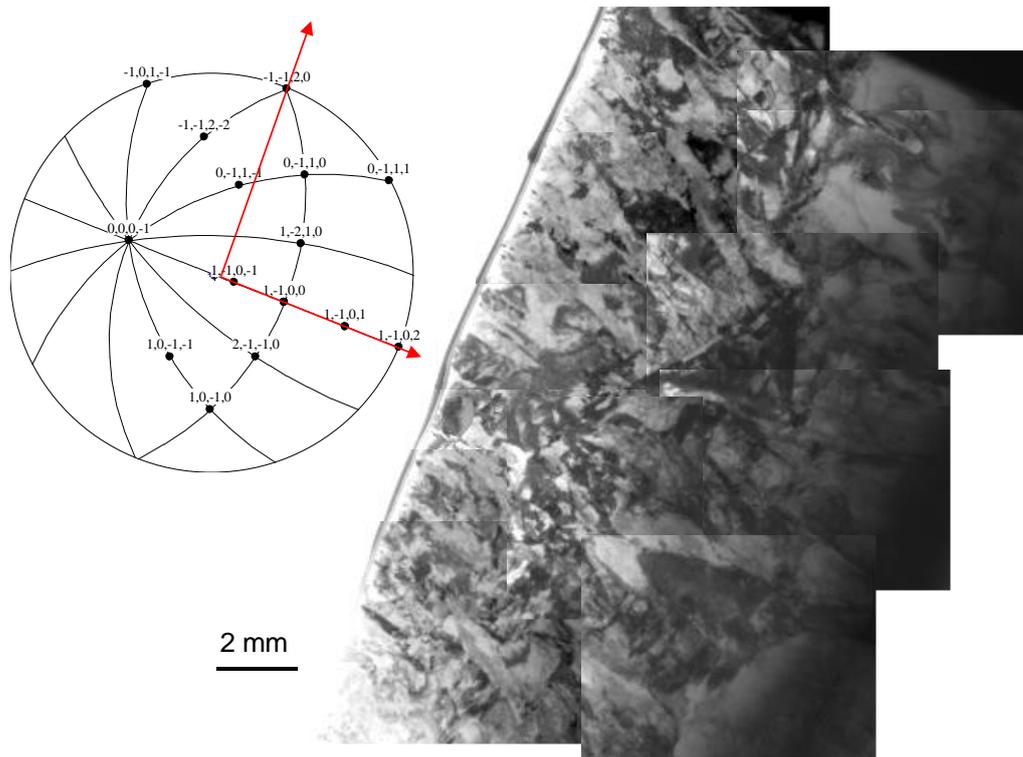


Figure III-17 : Analyse d'une lame mince de T40 prélevée par FIB sur une cloque suite à un chargement en hydrogène durant 30h (régime II).

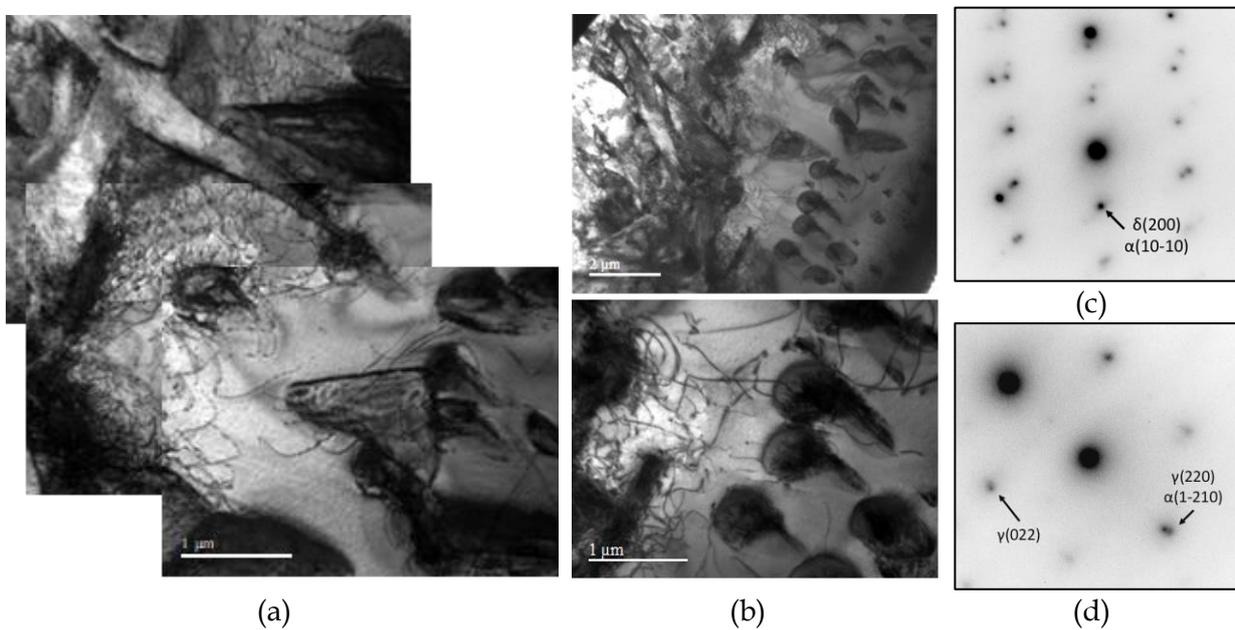


Figure III-18 : Formation des hydrures en aval du front de croissance de l'hydrure « massif ». (a) Et (c) hydrure  $\delta$  « lamellaire » et hydrure  $\gamma$  « sphérique » tous deux en OR4. (b) Et (d) hydrures « sphériques » dont le caractère circulaire est associé aux dislocations géométriquement nécessaires. De nombreuses dislocations sont courbées, ce qui traduit un état de contraintes internes important.

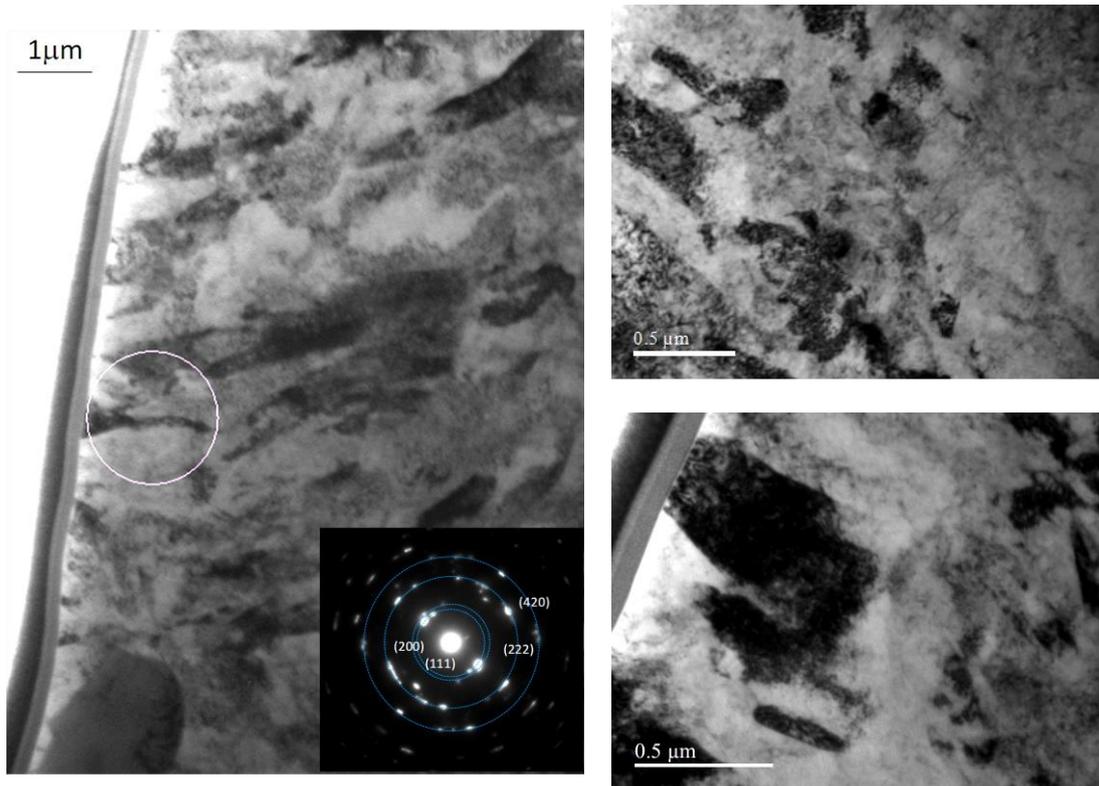


Figure III-19 : Formation d'une couche d'hydrures  $\delta$  de structure nanométrique texturée à partir de la surface. Mise en évidence d'un grain très déformé traduisant la présence de contraintes internes importantes.

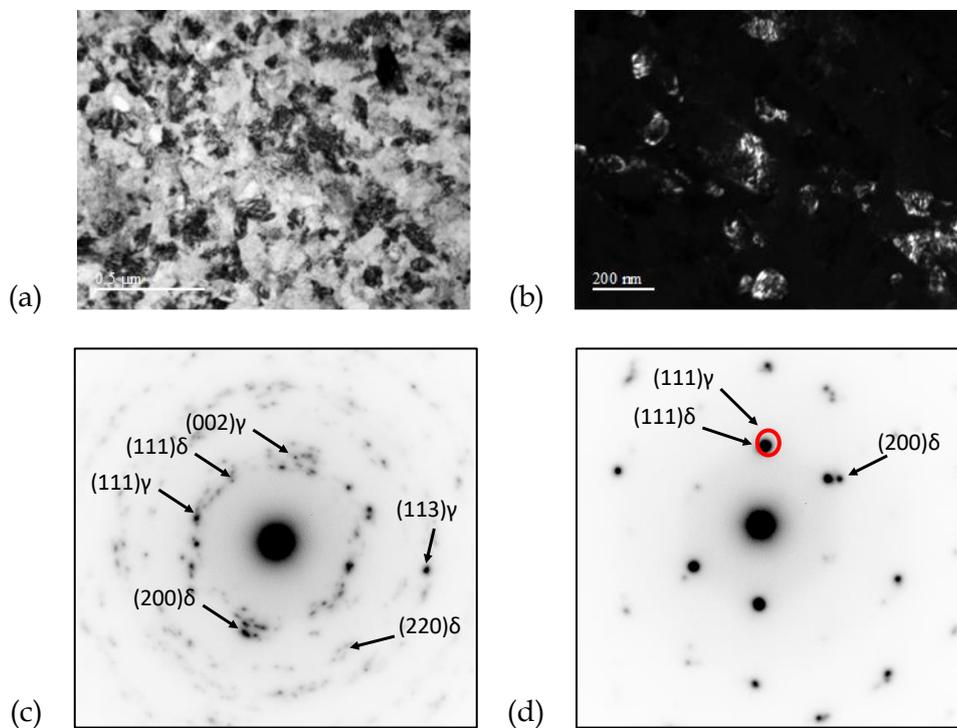


Figure III-20 : Hydrures  $\gamma$  et  $\delta$  nanostructurés en surface d'un échantillon de T40 chargé 10h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS (a) image en champ clair mettant en évidence les nano-grains des phases  $\gamma$  et  $\delta$  et (c) cliché de diffraction réalisé sur une zone de  $1 \mu\text{m}^2$ , (b) champ sombre réalisé sur le g(111), (d) diffraction d'un hydrure sélectionné montrant les deux types d'hydrures.

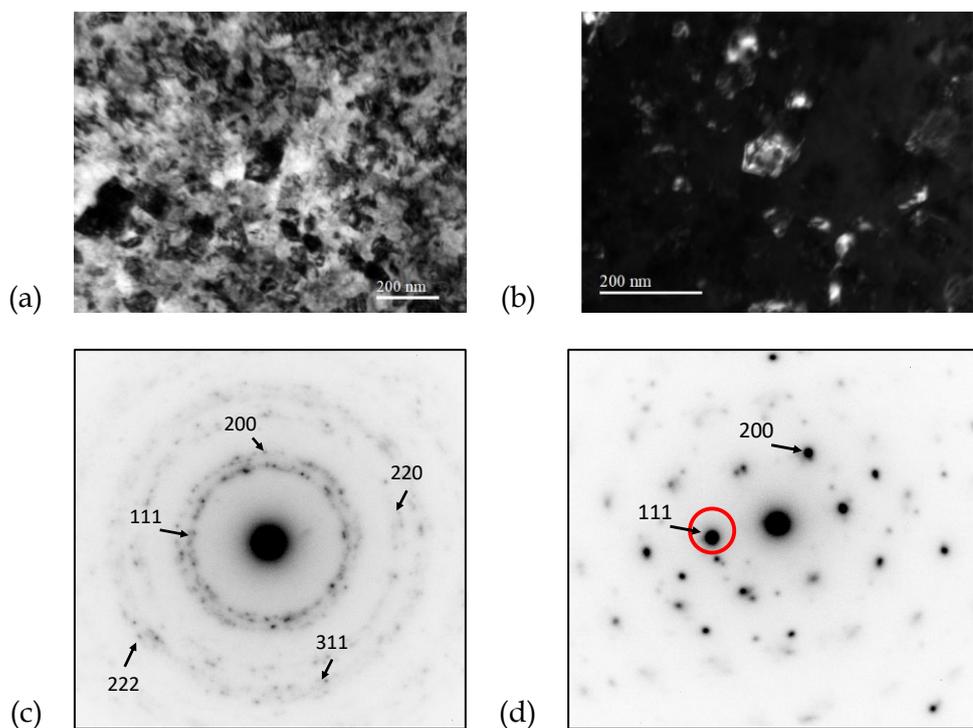


Figure III-21 : Hydrures  $\delta$  nano-structurés en surface d'un échantillon de T40 chargé 30h en eau de mer artificielle à  $-1,8$  V/ECS (a) image en champ clair mettant en évidence les nano-grains de la phase  $\delta$  et (c) cliché de diffraction réalisé sur une zone de  $1 \mu\text{m}^2$  avec un angle de rotation de tilt de  $1,4^\circ$ , (b) champ sombre réalisé sur le  $g(111)$ , (d) diffraction d'un hydrure sélectionné.

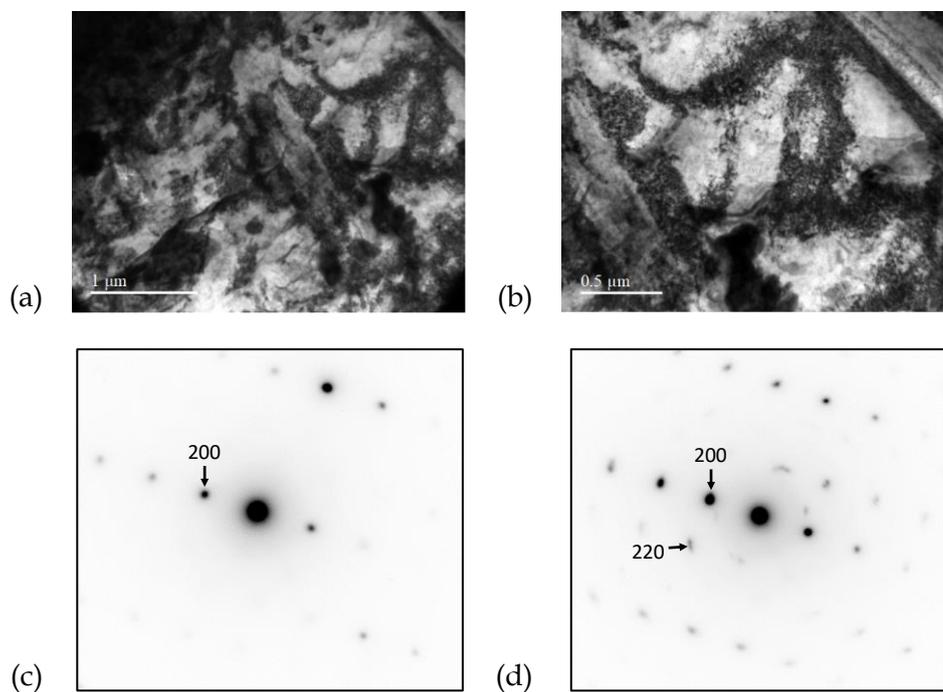


Figure III-22 : (a) Image en champ clair d'une couche d'hydrure  $\delta$  sur le T40 chargé 72h, (b) grossissement de (a), (c) et (d) deux clichés de diffraction selon un tilt de  $13^\circ$  et  $g = (200)$  d'une zone claire et une zone sombre de (a) respectivement. L'écart aux conditions de diffraction entre les deux clichés (c) et (d) illustre une désorientation locale.

La troisième étape de notre analyse consiste en la localisation des hydrures formés en fonction du temps de chargement.

La [Figure III-23](#) illustre l'évolution de la couche d'hydrure de sub-surface en fonction de chaque régime de chargement à -1,8 V/ECS et la [Figure III-24](#) est une courbe représentant l'évolution de sa profondeur de pénétration.

Après 10h de chargement (régime I), des hydrures de sub-surface répartis de façon ponctuelle pénétrants jusqu'à environ 3  $\mu\text{m}$  sont observés. Nous constatons que ces hydrures sont localisés préférentiellement au niveau de grains particuliers, ce qui concorde avec les évolutions de rugosité caractérisées précédemment.

Des analyses plus poussées ont permis de mettre en évidence dès le régime I la présence d'hydrures autour de précipités TiFe présents dans la structure ([Figure III-25](#)). La localisation de ces hydrures autour des précipités suggère une diffusion de l'hydrogène en profondeur dans l'échantillon. Nous pouvons supposer que les joints de grains, présentant majoritairement de fortes désorientations, constituent des courts-circuit de diffusion favorisant la pénétration de l'hydrogène [Priester2006, Oudriss2012]). Les précipités TiFe se comporteraient comme des pièges pour l'hydrogène, hypothèse confirmée par des pénétrations d'hydrures sur des profondeurs plus importantes en présence des précipités TiFe ([Figure III-25.c](#)).

Après 30 heures de chargement (régime II), la formation d'une couche d'hydrure encore légèrement hétérogène et d'une profondeur moyenne de 4  $\mu\text{m}$  est observée. Des zones aux pénétrations plus importantes sont encore localisées sur certains grains mais aussi sur des joints de grains. Ce résultat concorde toujours avec les observations des rugosités. Cette phase hydrure de sub-surface est identifiée par EBSD comme étant principalement associée à la phase  $\delta$  ([Figure III-26](#)). Les analyses EBSD montrent également la présence locale de l'hydrure  $\delta$  sur des profondeurs allant jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  par rapport à la surface. Ce qui confirme la diffusion préférentielle de l'hydrogène le long de certains joints de grains amorcée dès le régime I. La formation des hydrures intergranulaires et intragranulaires se formant dans le corps de l'échantillon confirme la présence de courts-circuits de diffusion. Malheureusement, le nombre de ces hydrures est insuffisant pour établir une évolution de leur densité en fonction de la profondeur. En effet les imperfections dues à la préparation sont trop nombreuses, proportionnellement à la surface occupée par les hydrures, pour effectuer des estimations convenables. Toutefois, la profondeur de pénétration de l'hydrogène sera estimée par la suite.

Après 96 heures de chargement (régime III), une couche d'hydrure homogène d'environ 15  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est observée. Des aiguilles sont observées à l'interface entre la couche d'hydrure et le métal. La profondeur de la couche d'hydrure semble se stabiliser vers 18  $\mu\text{m}$  de moyenne après 120h (régime IV) en relation avec le ralentissement de l'absorption de l'hydrogène durant ce régime.

Ces observations permettent d'associer le quasi-plateau du régime II de la [Figure III-9](#) (qui décrit l'évolution de la teneur en fonction de la durée de polarisation à -1,8 V/ECS) à la formation de la couche d'hydrure « massive ». Le coefficient de diffusion de l'hydrogène est plus faible dans les hydrures de titane ( $\approx 10^{-16}\text{m}^2/\text{s}$  à 30°C) que dans la phase  $\alpha$  ( $\approx 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$  à 30°C) [Kappesser1996, Wipf2000, Feaugas2009]. Ainsi la formation d'une couche d'hydrure quasi homogène réduit la vitesse de pénétration d'hydrogène et en limite la quantité incorporée dans le matériau. L'existence du régime III est à corrélérer à la croissance de la couche d'hydrure homogène, qui par son expansion volumique crée de fortes contraintes permettant durant un temps d'assister la diffusion de l'hydrogène à travers cette même couche. La vitesse d'absorption est alors reliée à la vitesse de diffusion dans la phase  $\alpha$  qui est la cinétique limitante durant le régime III, ce que suggérait déjà les courbes de chargement selon différentes orientations. Enfin, le régime IV

survient lorsque les limites de ce processus sont atteintes et que trop d'hydrures sont formés. L'absorption de l'hydrogène est considérablement ralentie par la diffusion dans l'hydrure et par la diminution de l'intensité de chargement provoquée par la stabilisation du dépôt calco-magnésien.

Pour résumer, quatre cinétiques sont en compétition lors d'un chargement en hydrogène :

- La diffusion de l'hydrogène au sein de la phase  $\alpha$ .
- La diffusion de l'hydrogène le long du court-circuit de diffusion formé par les joints de grains (permettant la formation d'hydrures à cœur).
- Un processus de croissance de la phase hydrure depuis la surface.
- La diffusion de l'hydrogène au sein de la phase hydrure, tout d'abord assistée par les contraintes internes mais qui, à terme, limite l'absorption d'hydrogène qui y diffuse 100 fois plus lentement que dans la phase  $\alpha$ .

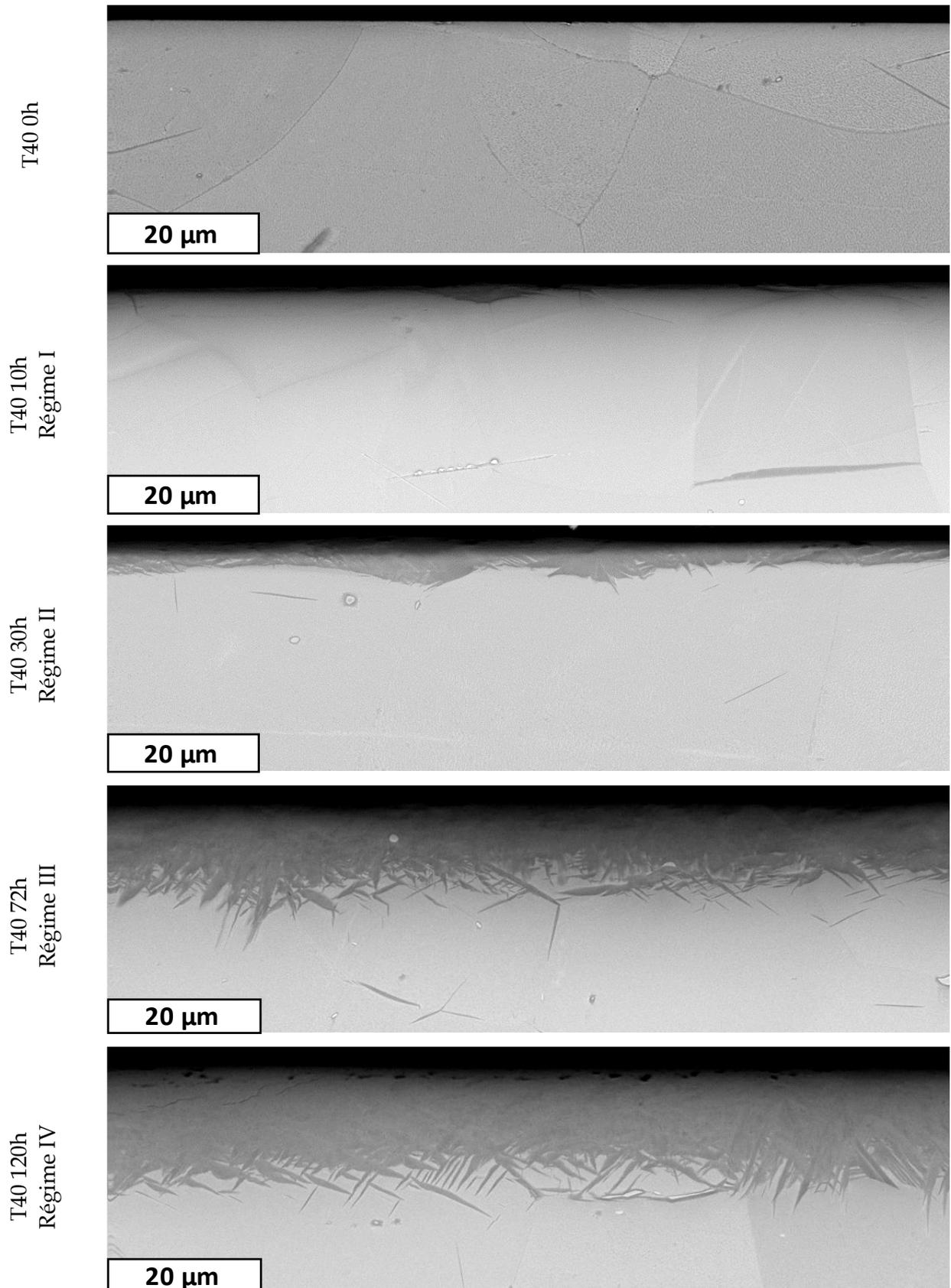


Figure III-23 : Observations MEB-BSE des coupes transverses d'échantillons de T40 (DN) non chargé et chargé en hydrogène après différentes durées de polarisation à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle.

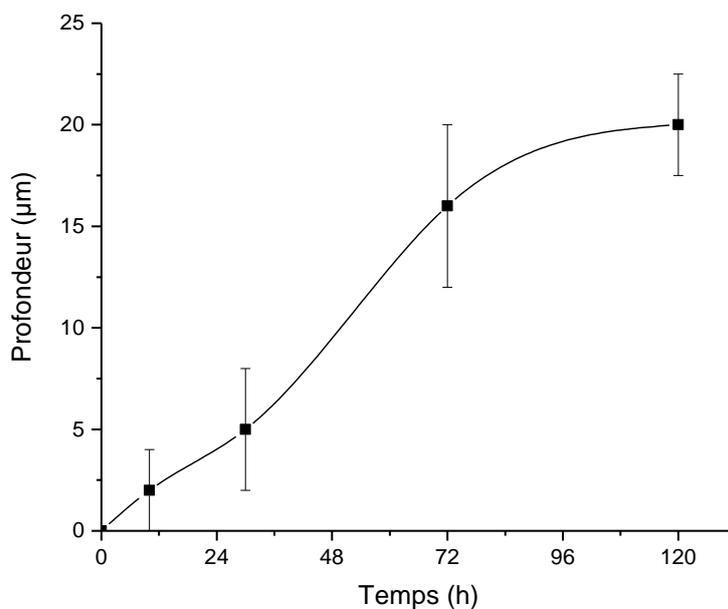


Figure III-24 : Évolution de la profondeur de la couche d'hydrures dans le T40 (DN) en fonction du temps de chargement à  $-1,8$  V/ECS en eau de mer artificielle.

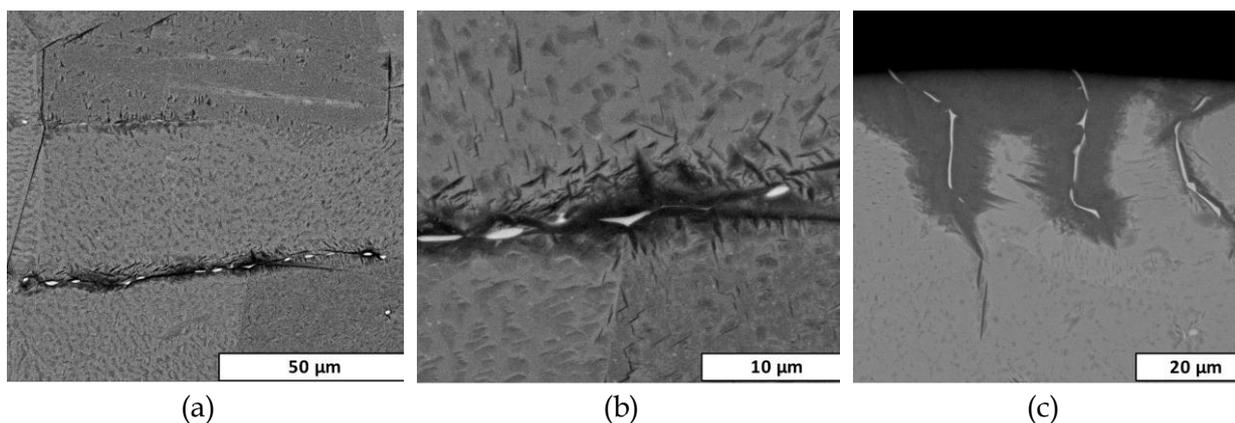


Figure III-25 : (a) (b) Précipités TiFe intergranulaires entourées d'hydrures durant le régime I (10h de chargement) et (c) précipités TiFe débouchant en surface entourées d'hydrures en régime II (30h de chargement).

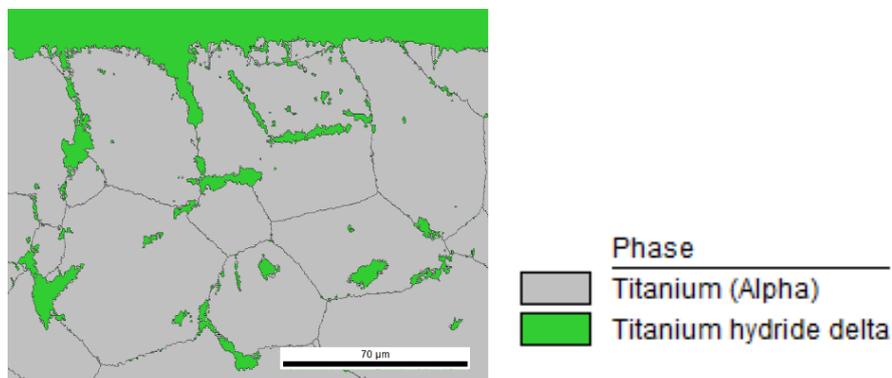


Figure III-26 : Scan EBSD en surface sur une coupe transversale d'un échantillon de T40 (DN) chargé 30h (régime II) en eau de mer artificielle à  $-1,8$  V/ECS.

Afin d'estimer le profil de pénétration de l'hydrogène dans le matériau, nous avons utilisé deux techniques expérimentales.

La première technique consiste à charger plusieurs parallélépipèdes de T40 de différentes épaisseurs sous les mêmes conditions. Un profil est établi en retranchant à la quantité d'hydrogène de chaque échantillon, la quantité absorbée par l'échantillon qui lui est un peu plus fin, afin d'obtenir la teneur dans la zone de différence d'épaisseur. Le protocole est détaillé en [Annexe 2](#). La [Figure III-27](#) reporte le profil de pénétration d'hydrogène obtenu pour l'échantillon de T40 polarisé à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle durant 24h. Ces analyses montrent une pénétration d'hydrogène importante, sur des profondeurs allant jusqu'à 800  $\mu\text{m}$  à 1 mm par rapport à la surface en considérant une concentration en hydrogène initiale comprise entre 50 et 60 wppm. Ces résultats confirment la formation d'hydrures en surface lors de la polarisation cathodique. En régimes I et II, l'évolution du profil de concentration en hydrogène en fonction de la profondeur confirme le rôle de court-circuit de diffusion des joints de grains permettant une pénétration de l'hydrogène sur des profondeurs importantes.

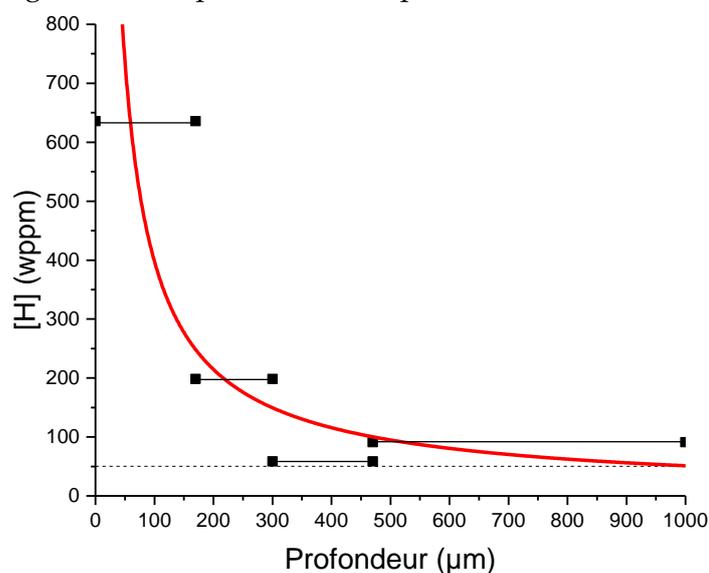


Figure III-27 : Profil de pénétration d'hydrogène établi pour le T40 (DN) chargé durant 24h à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle.

Cette dernière technique ne permet pas d'établir de profils jusqu'à la sub-surface. Nous avons donc utilisé la SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente). Cette technique permet de réaliser des profils qualitatifs depuis la surface vers le cœur des échantillons. Les profils présentés en [Figure III-28.a](#) montrent une intensité d'hydrogène en surface très importante correspondant à la couche d'hydrures observée précédemment. Nous pouvons aisément comparer la pénétration de l'hydrogène en fonction de l'orientation de chargement du T40. Nous voyons que la couche est toujours plus profonde selon les axes <c> (face DN), ce qui correspond à la littérature qui prédit une vitesse de diffusion de l'hydrogène plus rapide selon cet axe. Notons la forme particulière du profil du T40 DN 120h qui pourrait être expliquée par la pénétration des aiguilles d'hydrures juste sous la couche. L'orientation des grains permet aux hydrures de se former dans ce sens, contrairement à l'orientation DL pour laquelle la couche doit être plus homogène.

Nous avons tenté d'analyser la pénétration de l'hydrogène en effectuant un second profil SDL sur l'échantillon T40 DN 120h ([Figure III-28.b](#)) après l'avoir poli jusqu'au fond du premier cratère d'analyse. Notons que pour les échantillons ne présentant pas de couche d'hydrure, une intensité importante d'hydrogène est tout de même remarquée en très proche surface. Cet effet de bord est dû à la présence d'hydroxydes formés sur la surface des échantillons en contact avec l'atmosphère avant l'analyse. En comparant cet échantillon à l'échantillon non chargé, nous pouvons voir que la courbe de la seconde analyse est plus basse que la courbe de l'échantillon non chargé. Il faut noter ici que le temps entre le chargement en hydrogène initial et les analyses a été de trois

semaines pour le premier échantillon et d'une semaine de plus pour le second. La première procédure permettait un dosage dans les 5 minutes après la fin du chargement, ce qui limite fortement la désorption de l'hydrogène. De plus, la première analyse SDL a pu activer la diffusion de l'hydrogène mobile par échauffement, et de ce fait augmenter la désorption. La multi-analyse par SDL en profondeur de l'hydrogène mobile n'est donc pas concluante.

Des observations d'hydrures rompus au milieu d'éprouvettes de traction de plus de 5 mm de diamètre dans le Chapitre IV nous confortent dans ces conclusions.

Il est donc mis en évidence par la première procédure que l'hydrogène parvient à pénétrer profondément dans le T40 durant le chargement, et cela même si nous ne sommes qu'à une température de 30°C.

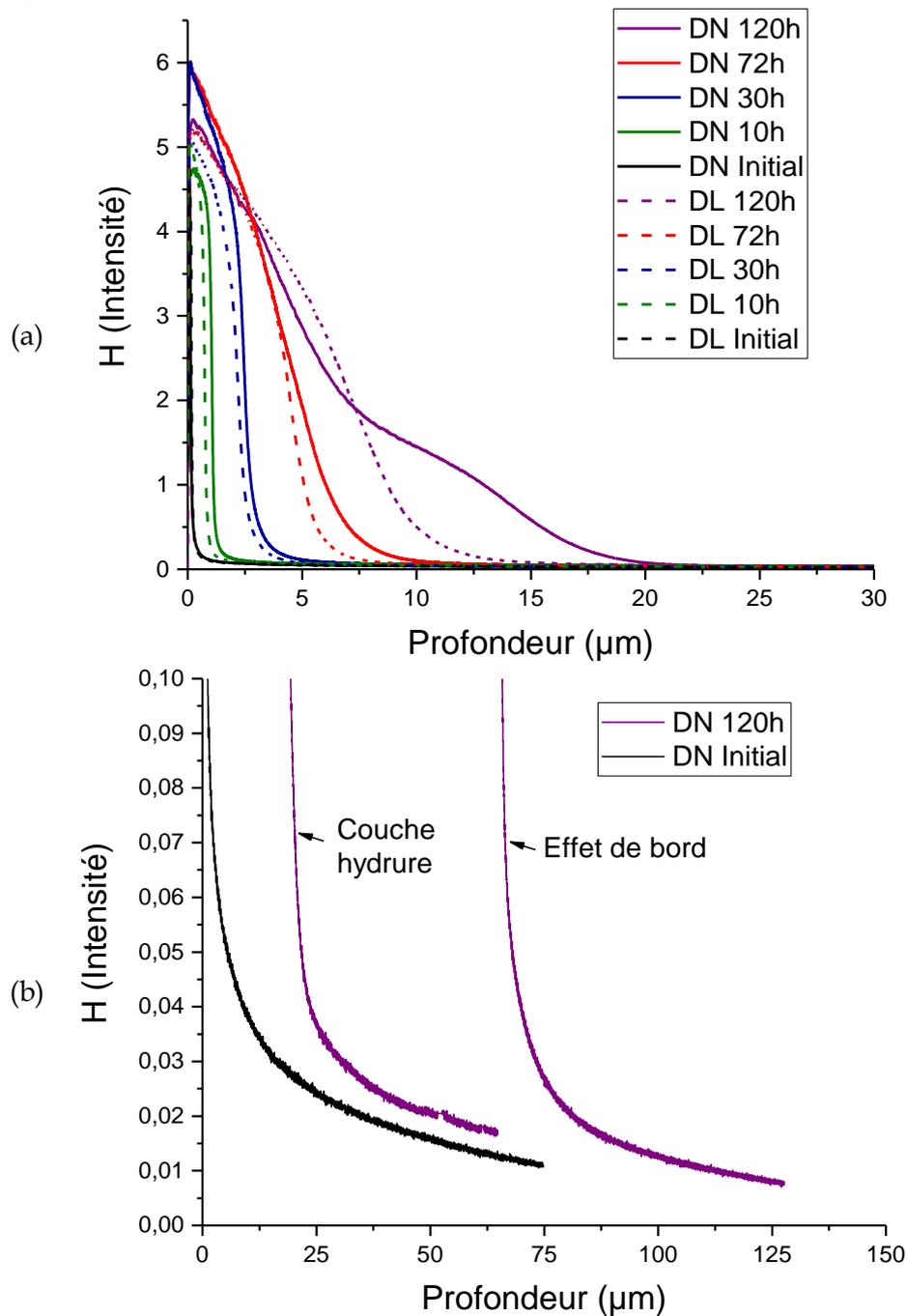


Figure III-28 : Profils de pénétration de l'hydrogène dans le T40 en fonction du temps de chargement en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS établis par SDL. (a) Mise en évidence des couches d'hydrures et (b) deux analyses successives sur un échantillon chargé 120h comparé à l'échantillon non chargé.

Nous voulons maintenant conforter les observations précédentes et identifier localement la nature des phases hydrures et leur relation d'épitaxie avec la matrice  $\alpha$ . Pour cela, nous avons réalisé des observations en microscopie électronique en transmission (MET) sur des lames prélevées en profondeur (de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ ) dans les échantillons chargés à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle.

Les observations MET d'échantillons prélevés au cœur du T40 chargé 10h (régime I) révèlent la présence d'hydrures  $\gamma$  distribués de façon homogène dans toute la structure avec des dimensions de l'ordre de 20 nm d'épaisseur (Figure III-29). Notons que les lames sont prélevées à 50  $\mu\text{m}$  de profondeur. Les hydrures  $\delta$  détectés par DRX au régime I sont donc certainement concentrés sur la sub-surface de l'échantillon. L'hydrogène n'a pas encore pénétré en assez grande quantité pour former des hydrures  $\delta$  à cœur.

Ces hydrures apparaissent en bâtonnets mais sont potentiellement des aiguilles [Feugas2009, Conforto2017] dont la direction de croissance est sécante à la surface de chargement et donc à la coupe effectuée. Le léger contraste qui entoure ces hydrures correspond à la distorsion de nature élastique du réseau cristallin de la phase  $\alpha$  imposé par la croissance de la phase hydrure (ici de l'ordre de 10%). Enfin l'ensemble de ces hydrures présente une relation d'épitaxie correspondant à l'OR2 (0001) // (1 $\bar{1}$ 1) (angle de 4°), [1 $\bar{2}$ 10] // [110] comme l'illustrent les projections stéréographiques des deux phases (Figure III-29). La méthode de création des projections stéréographiques est présentée en Annexe 3. .

Nous présentons des observations MET réalisées après un chargement de 30h (régime II). Celles-ci illustrent la présence des hydrures  $\gamma$  (Figure III-30) et  $\delta$  (Figure III-31 et Figure III-32). L'hydrure  $\gamma$  observé présente une OR1 (0001) // (001), [1 $\bar{2}$ 10] // [1-10]. En revanche pour les hydrures  $\delta$  nous obtenons une OR2 du type (0001) // (1 $\bar{1}$ 1) (angle de 4°), [1 $\bar{2}$ 10] // [110] similaire à celle observée en régime I pour l'hydrure  $\gamma$  et une OR4 du type (10-11) // (100), [1 $\bar{2}$ 10] // [1-10].

Enfin les observations MET (Figure III-33) des temps de chargements longs (72h, régime III) révèlent la présence d'hydrures  $\delta$  intragranulaires dont la relation d'épitaxie est une OR2 : (10 $\bar{1}$ 1) // (001), [1 $\bar{2}$ 10] // [110], ainsi que des hydrures intergranulaires (Figure III-34) au voisinage d'un joint triple. Notons que la taille de ces hydrures est très importante (plusieurs dizaines de microns) et que pour l'hydrure intragranulaire, l'observation de dislocations à l'interface matrice  $\alpha$  / hydrure témoigne d'une accommodation partielle de la dilatation induite par la croissance de l'hydrure. Les hydrures observés sont tous en OR bien définies, ce qui suppose qu'ils seraient en capacité d'accueillir des déformations lors d'une sollicitation mécanique.

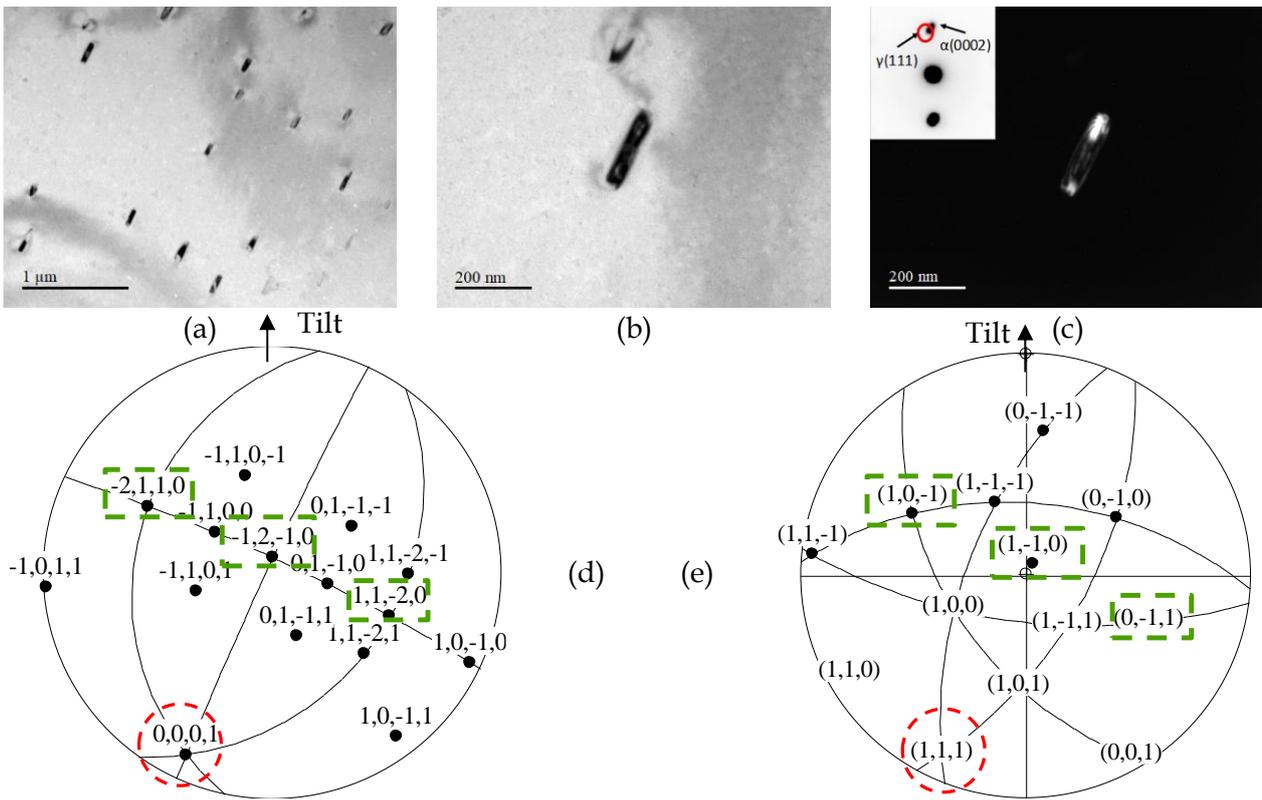


Figure III-29 : Hydrure  $\gamma$  OR2 à environ 50 $\mu$ m de profondeur dans un échantillon de T40 chargé 10h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS (a) et (b) images en champ clair, (c) image en champ sombre sur le g(111) pour un angle de rotation de tilt de -17,4° correspondant au champ clair, (d) projection stéréographique de la matrice  $\alpha$  et (e) projection stéréographique de l'hydrure.

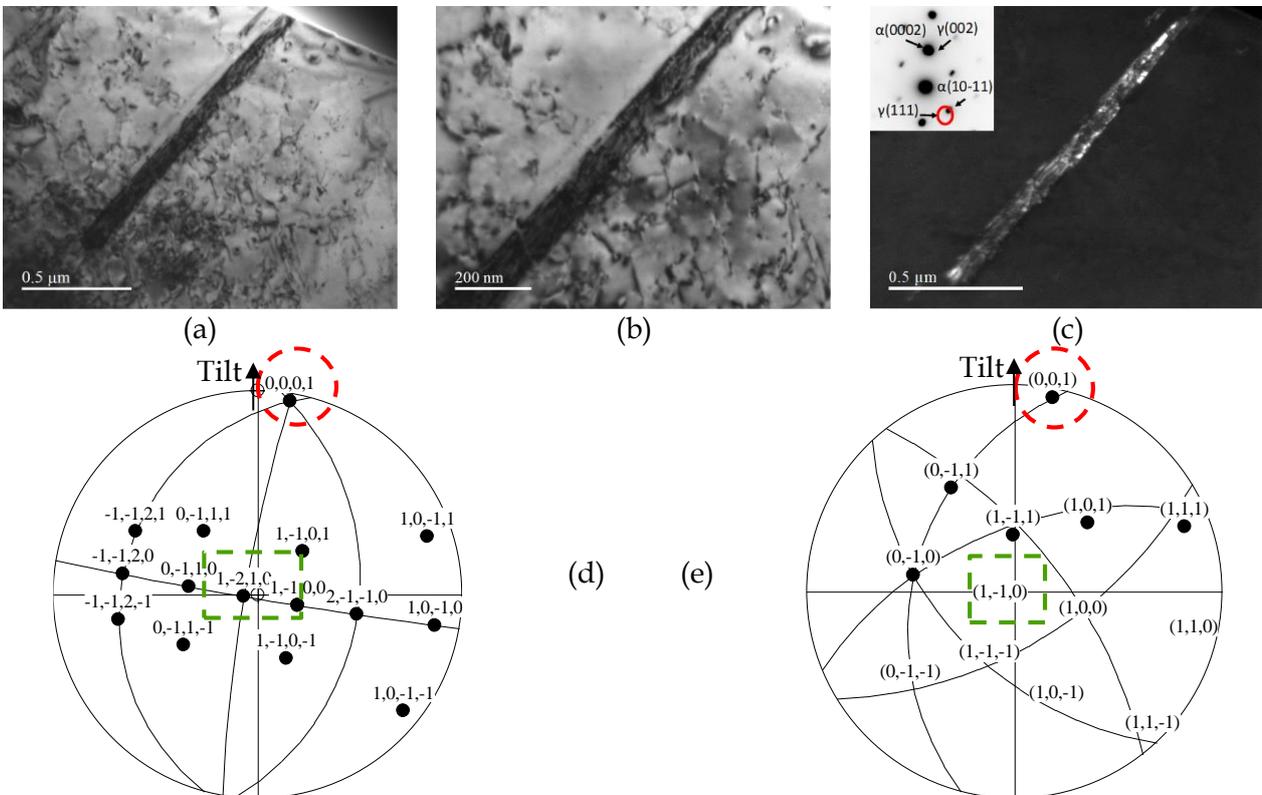


Figure III-30 : Hydrure  $\gamma$  OR1 à environ 50 $\mu$ m de profondeur dans un échantillon de T40 chargé 30h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS (a) et (b) images en champ clair, (c) image en champ sombre sur le g(111) pour un angle de rotation de tilt de 7,8° correspondant au champ clair, (d) projection stéréographique de la matrice  $\alpha$  et (e) projection stéréographique de l'hydrure.

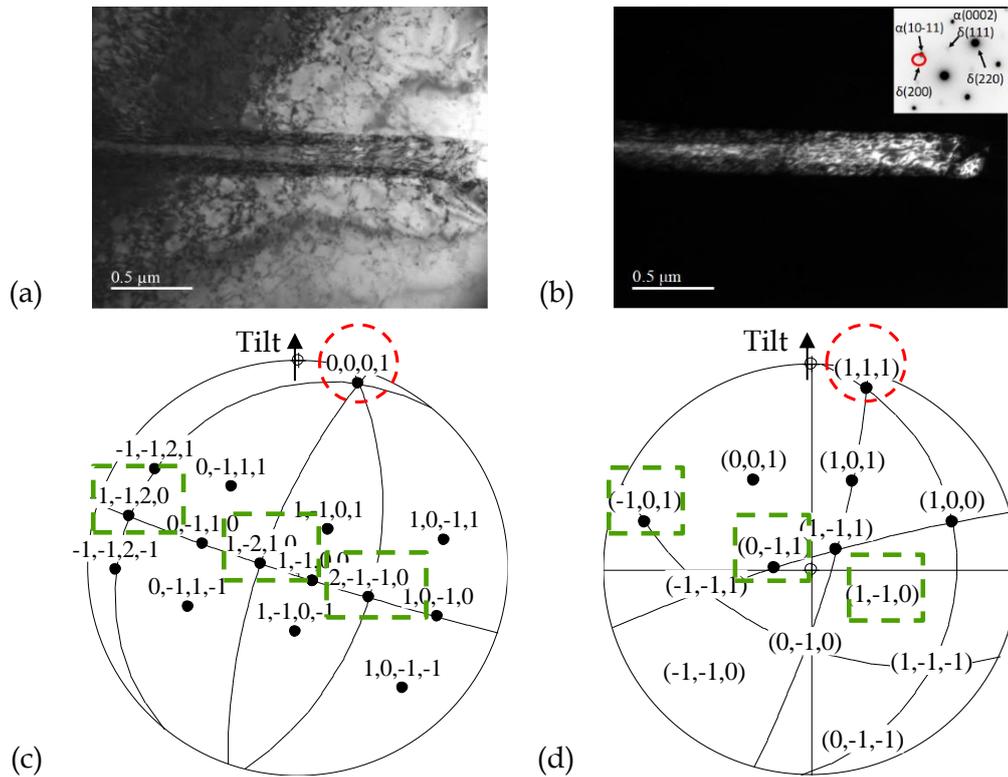


Figure III-31 : Hydrure  $\delta$  présentant une OR2 à environ  $50\mu\text{m}$  de profondeur dans un échantillon de T40 chargé 30h en eau de mer artificielle à  $-1,8 \text{ V/ECS}$  (a) image en champ clair, (b) image en champ sombre sur le  $g(200)$  pour un angle de rotation de tilt de  $16^\circ$  correspondant au champ clair, (c) projection stéréographique de la matrice  $\alpha$  et (d) projection stéréographique de l'hydrure.

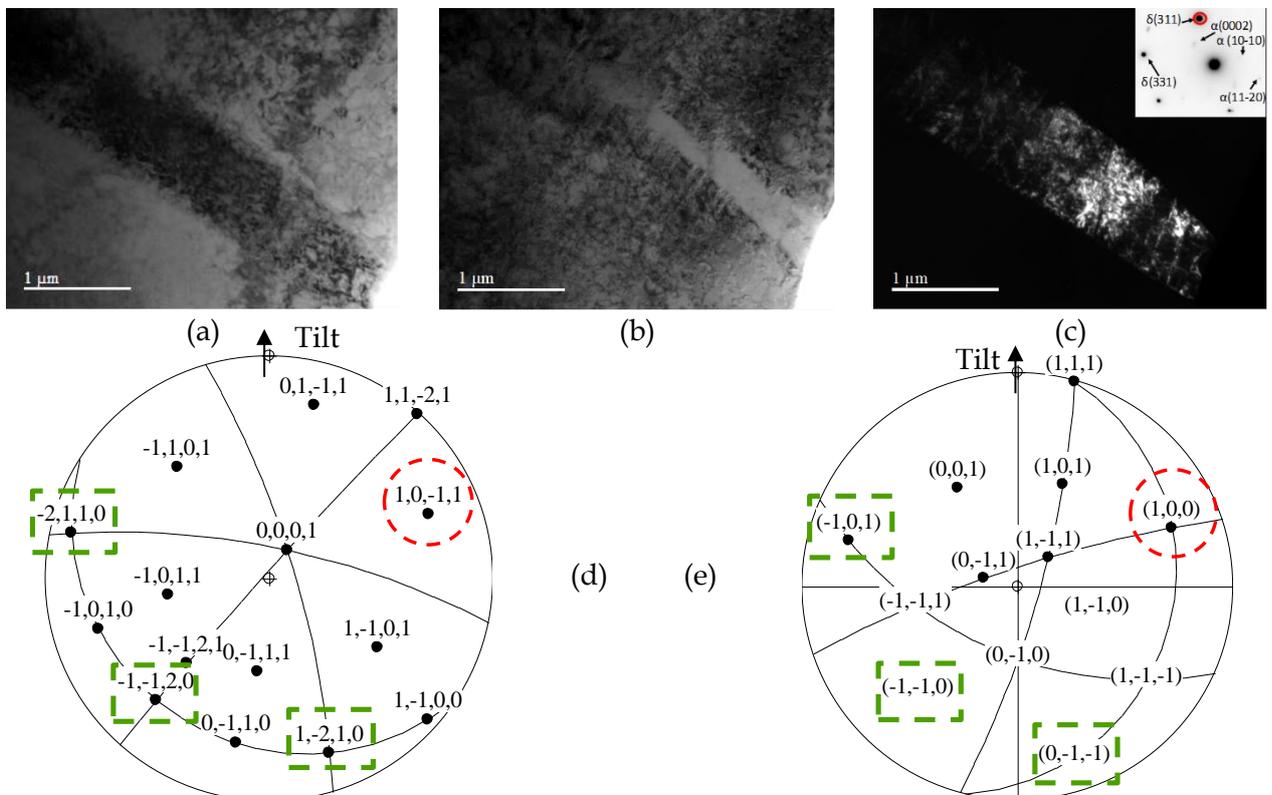


Figure III-32 : Hydrure  $\delta$  présentant une OR4 à environ  $50\mu\text{m}$  de profondeur dans un échantillon de T40 chargé 30h en eau de mer artificielle à  $-1,8 \text{ V/ECS}$  (a) et (b) images en champ clair pour deux angles de rotation de tilt,  $12^\circ$  et  $16^\circ$  respectivement, (c) image en champ sombre sur le  $g(311)$  pour un angle de rotation de tilt de  $12^\circ$ , (d) projection stéréographique de la matrice  $\alpha$  et (e) projection stéréographique de l'hydrure.

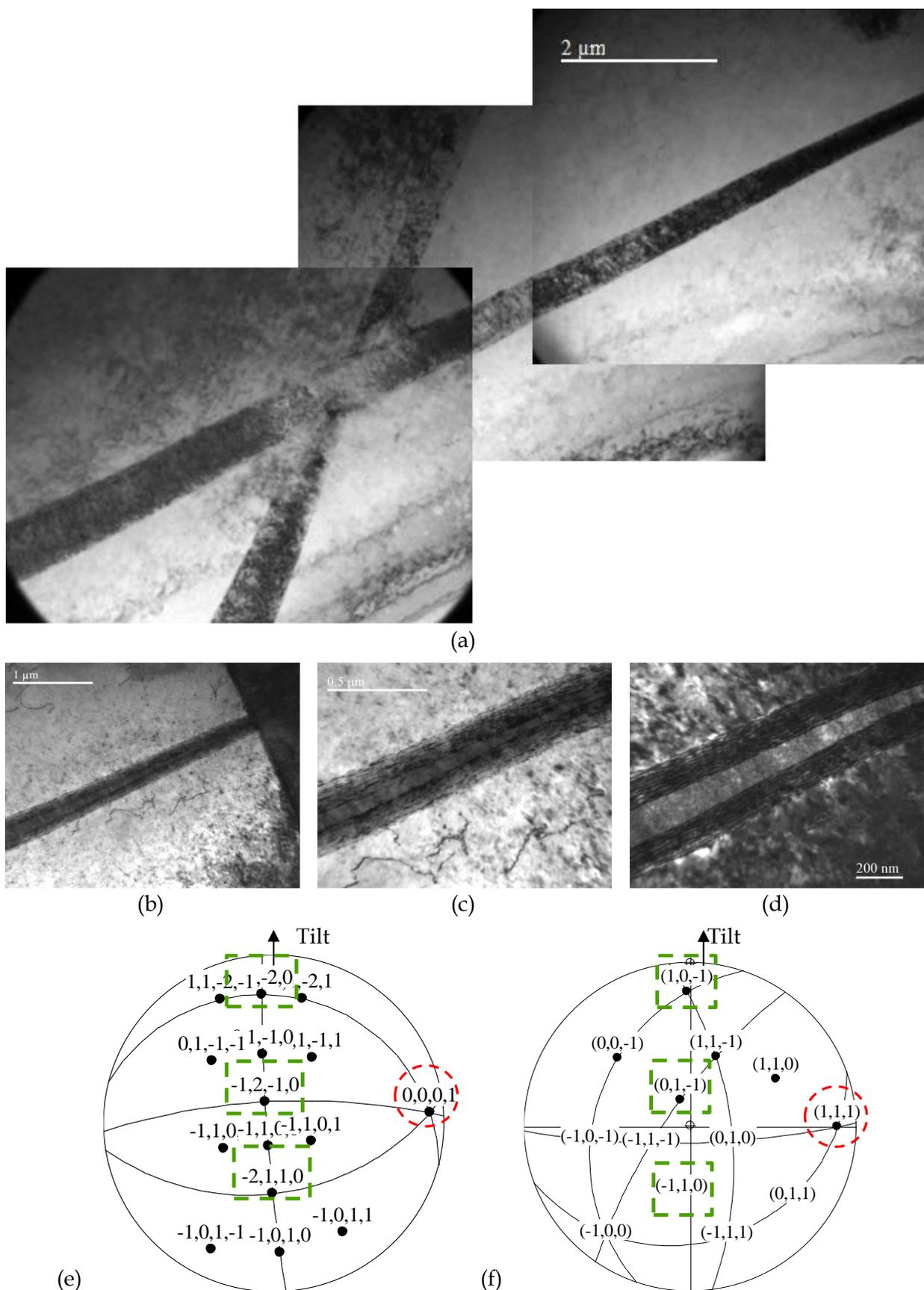


Figure III-33 : Hydrure  $\delta$  présentant une relation d'épitaxie OR2 à environ 50 $\mu$ m de profondeur dans un échantillon de T40 chargé 72h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS (a), (b), (c) et (d) images en champ clair pour des angles de rotation de tilt de 7°, 4,5°, 4,5° et 6° respectivement, (e) projection stéréographique de la matrice  $\alpha$  et (f) projection stéréographique de l'hydrure.

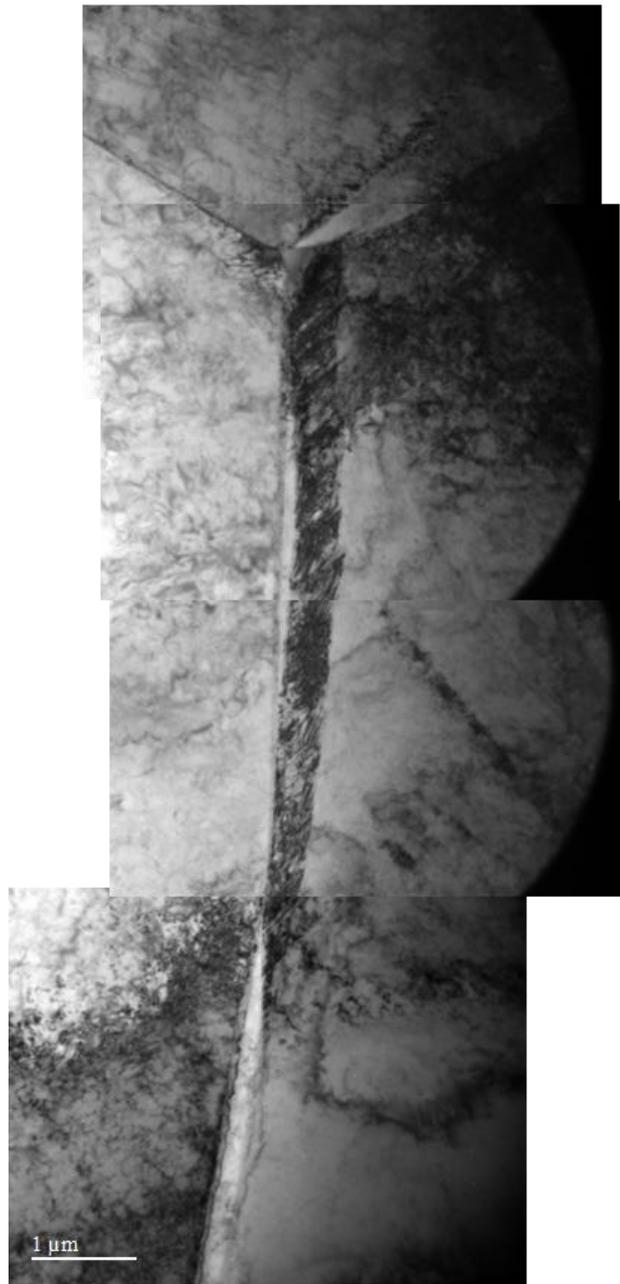


Figure III-34 : Hydrure intergranulaire développé à partir d'une jonction triple. Observation réalisée à environ 50μm de profondeur dans le T40 chargé 72h à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle.

### III.2.1.3 Synthèse du processus de formation des hydrures dans le T40

L'ensemble des observations conduites à différentes échelles permet de proposer une interprétation des phénomènes associés aux quatre régimes présents sur la courbe de solubilité à -1,8 V/ECS (Figure III-35). Le régime I correspond à la pénétration de l'hydrogène durant laquelle des îlots d'hydrures se forment en sub-surface sur des grains préférentiellement orientés. En même temps, le court-circuit de diffusion formé par les joints de grains permet la pénétration de l'hydrogène et la formation d'hydrures à cœur. Durant le régime II la couche d'hydrures  $\delta$  de structure nanométrique devient plus homogène. Une rugosité importante est causée par la formation des hydrures de sub-surface. L'augmentation de la concentration en hydrogène puis sa saturation en régime II est le résultat d'une compétition entre la cinétique de diffusion de H au sein de la matrice  $\alpha$  et la croissance de la couche d'hydrures  $\delta$ . Le quasi-plateau du régime II semble être corroboré à la transformation progressive de la couche de phase  $\delta$  nanométrique de sub-surface qui ralentit l'absorption de l'hydrogène. Après avoir atteint la formation de la couche  $\delta$  massive, les contraintes induites permettent d'assister la diffusion de l'hydrogène à travers la couche et la vitesse de diffusion dans la phase  $\alpha$  dirige l'absorption d'hydrogène dans le régime III. Le régime IV est l'expression de la saturation en hydrures qui réduit considérablement la diffusion, et d'une stabilisation du dépôt calco-magnésien qui réduit le courant de chargement. Durant ces étapes, des hydrures en OR1, OR2 et OR4 ont été identifiés. Ces éléments constituent des informations essentielles afin de discuter du caractère ductile ou non des phases lors de l'étude de l'endommagement.

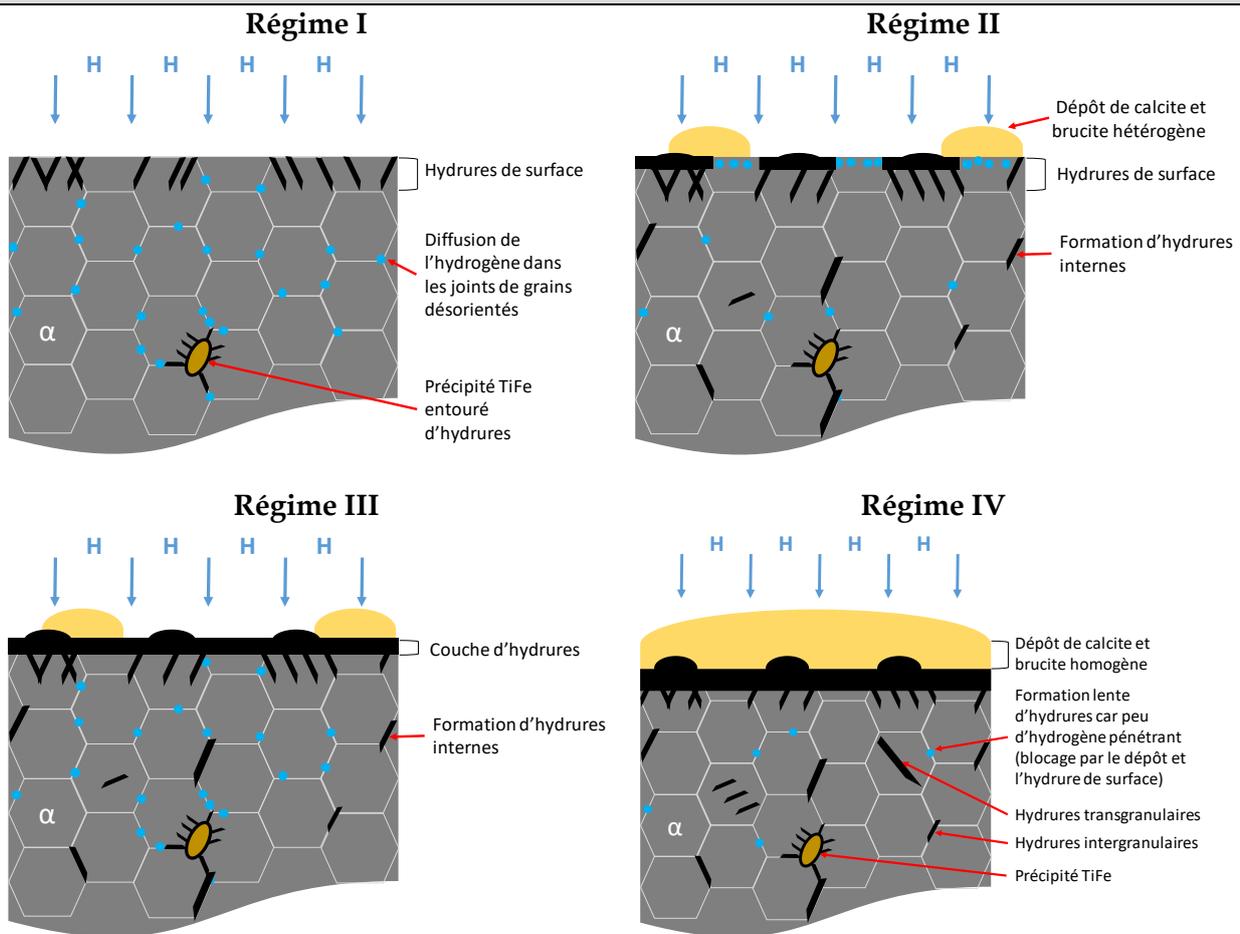


Figure III-35 : Processus en concurrence lors des quatre régimes d'absorption de l'hydrogène dans le T40 en polarisation cathodique en eau de mer artificielle.

### III.2.2 Alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)

#### III.2.2.1 Courbes de solubilité

La Figure III-36 présente l'évolution de la concentration d'hydrogène dans le TA6V ELI en fonction du temps de polarisation cathodique en eau de mer artificielle ASTM-D1141 à pH 8 et à 30°C. Les potentiels de chargement imposés correspondent aux domaines de polarisation nommés A, B et C sur les courbes de polarisation de la Figure III-2. Pour les potentiels des domaines A et B, c'est à dire moins négatifs que -1,6 V/ECS, l'absorption en hydrogène est très faible sur l'échelle de temps considérée. Cependant, Lunde *et al.* ont mesuré des concentrations allant jusqu'à 100 wppm en hydrogène après 1 an de polarisation du TA6V ELI à -1,05 V/Ag/AgCl en eau de mer. Notons que 90 wppm sont mesurés au bout de 2 ans sur cette même étude. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que le chargement est stabilisé [Lunde1993, Seiersten2002]. Dans cette gamme de potentiels, le temps d'incubation avant d'obtenir une entrée significative d'hydrogène suggère que la pénétration de l'hydrogène au sein de l'alliage est en concurrence avec la cinétique d'adsorption de l'oxygène, la formation du dépôt d'aragonite et la modification de l'oxyde de surface.

Pour le domaine C (potentiel plus négatif que -1,5 V/ECS) le comportement est différent de celui observé pour les deux autres domaines (A et B) et se traduit par la présence de quatre régimes de chargement consécutifs. Ainsi durant la polarisation à -1,8 V/ECS, la quantité d'hydrogène augmente linéairement avec le temps jusqu'à environ 30h (régime I), puis se stabilise selon un pseudo palier (régime II à une teneur de l'ordre de 300 wppm). Cette solubilité critique correspond au seuil de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\beta$ . En effet, d'après la littérature ce dernier est de l'ordre de 5000 wppm [Manchester 2000]. Notre alliage biphasé ayant une fraction de phase  $\beta$  d'environ 6%, cela conduit à une teneur en hydrogène de l'ordre de 300 wppm si l'on considère que tout l'hydrogène est absorbé dans la phase  $\beta$ . Après 72h de polarisation (régime III), la quantité d'hydrogène augmente de nouveau rapidement pour atteindre des valeurs de l'ordre de 2000 wppm après 144h (régime IV). Dans ce dernier domaine, le dépôt calco-magnésien est relativement compact et couvre quasi-entièrement la surface des échantillons, ce qui réduit la densité de courant.

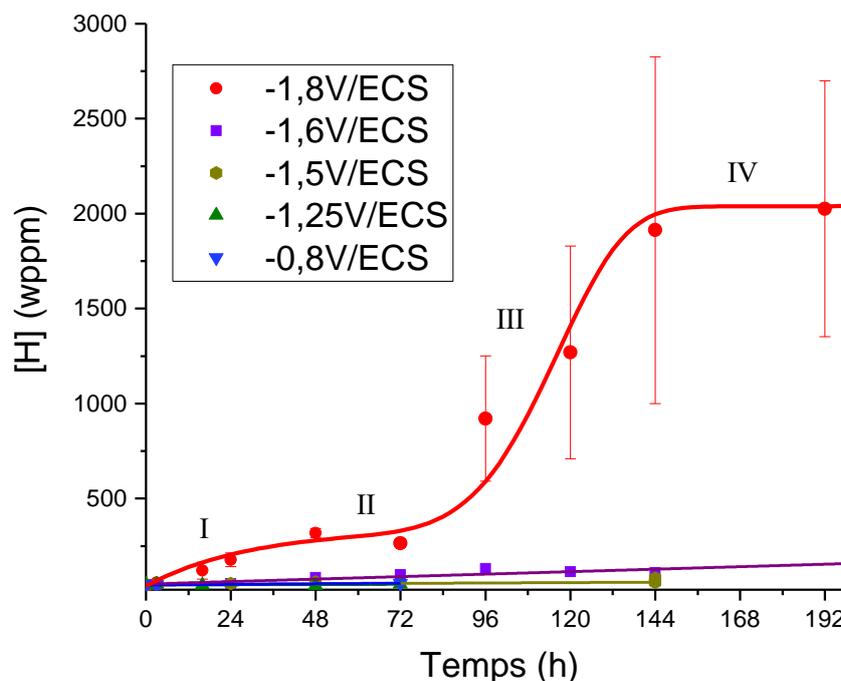


Figure III-36 : Évolution de la concentration en hydrogène dans le TA6V ELI sous polarisation cathodique en eau de mer artificielle.

Afin de vérifier l'effet du dépôt calco-magnésien, des essais ont été effectués dans un milieu simplifié contenant uniquement du NaCl (35g/L et à pH 7).

Les courbes de chargement en hydrogène dans le milieu NaCl sont présentées sur la [Figure III-37](#) en parallèle des courbes traduisant l'évolution de l'intensité durant les chargements en milieu NaCl et en eau de mer artificielle. Nous pouvons observer sur la [Figure III-37.a](#) que la courbe traduisant l'évolution de la concentration d'hydrogène en fonction du temps lors d'une polarisation cathodique à -1,8 V/ECS en milieu NaCl contient aussi 4 régimes similaires aux polarisation à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle. Ceux-ci se produisent à des durées de polarisation légèrement différentes par rapport au milieu marin, probablement en raison de l'absence de formation du film calco-magnésien.

La [Figure III-37.b](#) traduit l'évolution de la densité de courant cathodique en fonction de la durée de polarisation à -1,8 V/ECS en milieux NaCl et eau de mer artificielle. En milieu NaCl, la densité de courant cathodique augmente rapidement lors des premières heures de polarisation en raison de la modification de la nature de la couche passive comme relevé dans la littérature. Cette modification de caractéristique de la couche d'oxyde  $TiO_2$  serait probablement favorisée par l'adsorption puis l'absorption d'hydrogène [Lemon1996, Frites2014]. Malgré l'évolution progressive de la rugosité de surface, les cinétiques des réactions de réduction sont plus faibles sur les hydrures métalliques. La densité de courant cathodique décroît à partir de 10h de polarisation pour ensuite se stabiliser vers une valeur de -6,3 mA/cm<sup>2</sup>.

En eau de mer artificielle, l'évolution de la densité de courant cathodique est fortement dépendante de la formation du film calco-magnésien à la surface de l'échantillon. Nous voyons sur les courbes d'évolution de l'intensité en fonction du temps que la formation du dépôt diminue l'intensité du courant cathodique dès le début de la polarisation. En effet, le chargement est en potentiel imposé et le dépôt masque une partie de la surface en provoquant une baisse de l'intensité du courant de 5 à 2 mA/cm<sup>2</sup> en quelques minutes. Ensuite, le dépôt se développe et fait encore diminuer l'intensité qui tend vers -0,5 mA/cm<sup>2</sup>.

Il y a alors deux réactions en concurrence :

- La formation du dépôt calco-magnésien qui tente de se structurer
- Les réactions aux électrodes dont celles à la cathode provoquent un bullage intense de l'hydrogène par le REH et celles à l'anode ont tendance à faire baisser le pH.

Les réactions aux électrodes ont tendance à empêcher le dépôt calco-magnésien de bien se structurer et d'adhérer à la surface. Quand celle-ci est plus rugueuse, il y a plus de sites réactionnels, ces réactions prédominent et le dépôt est spongieux et erratique. Il chute très régulièrement et libère une partie de la surface provoquant des augmentations d'intensité de courant. Quand la surface est moins rugueuse, le dépôt peut se structurer et adhérer, ce qui entraîne encore une diminution des réactions et légèrement varier le pH. Il est tout de même arraché ponctuellement par le bullage de l'hydrogène, ce qui provoque des augmentations d'intensité de courant. Mais celui-ci peut se reformer et ainsi de suite. Pour cette raison, certains chargements qui ont montré des dépôts moins adhérents rejoignent l'intensité de chargement du milieu NaCl et nous certifient que les mêmes évolutions de surface sont en cours sur l'échantillon mais sont cachées par la résistance du dépôt.

Ces cinétiques contribuent à augmenter la dispersion des mesures d'augmentation de la teneur en hydrogène en fonction du temps.

Une observation importante relevée en milieu NaCl souligne la détection d'une teneur en hydrogène non négligeable lors du chargement à -1,5 V/ECS alors qu'une polarisation de -1,6 V/ECS était nécessaire en eau de mer artificielle. Ce phénomène qui correspond à la transition entre les domaines B et C des courbes de polarisation de la [Figure III-7](#) a lieu pour des potentiels moins négatifs en milieu NaCl.

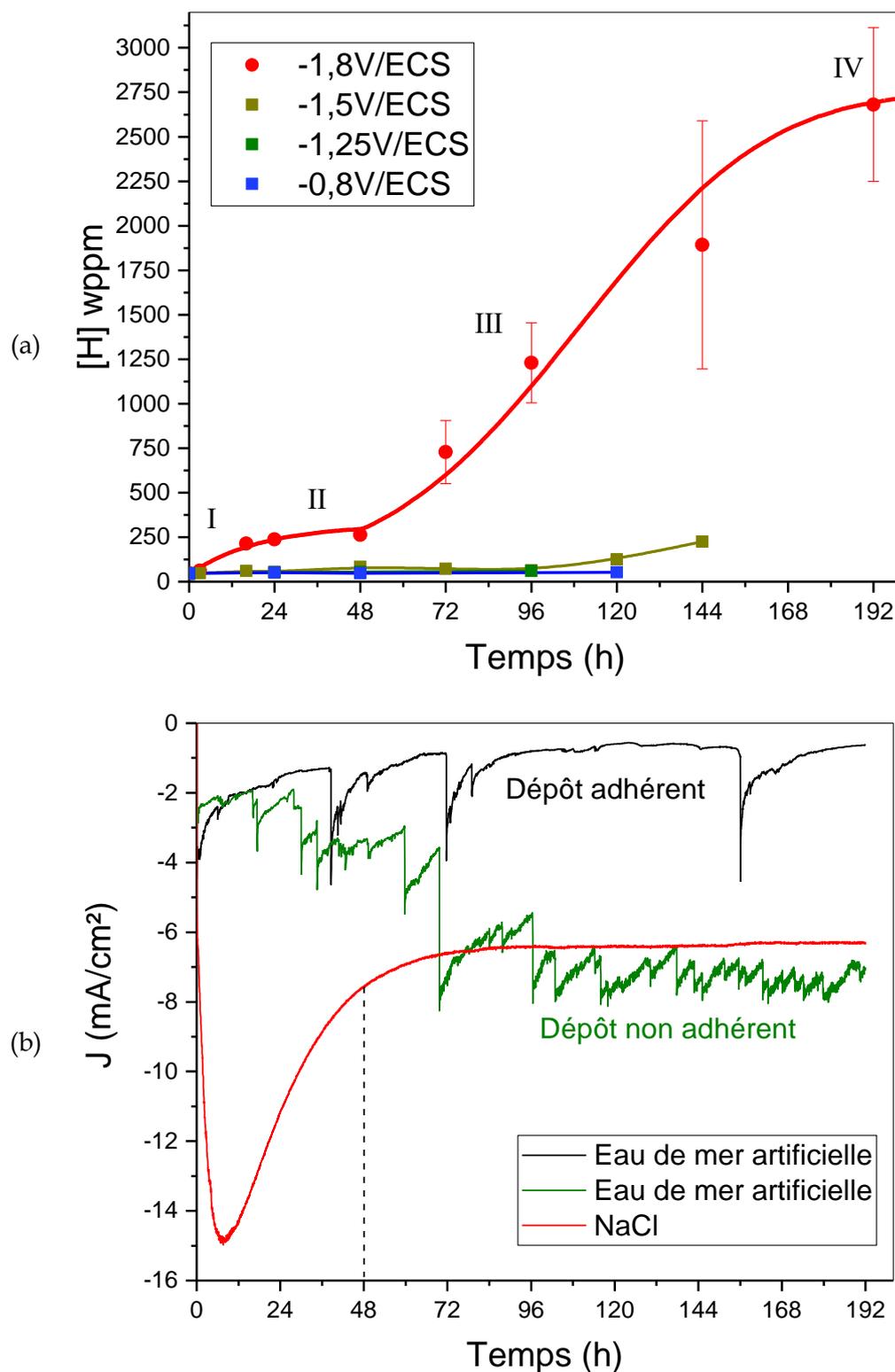


Figure III-37 : (a) Évolution de la concentration en hydrogène dans le TA6V ELI sous polarisation cathodique en milieu NaCl et (b) évolution de l'intensité de chargement durant la polarisation cathodique à -1,8 V/ECS en milieu NaCl et en eau de mer artificielle.

Un milieu spécifique «  $\text{H}_3\text{PO}_4$  glycérimé » a été envisagé afin d'atteindre des fortes teneurs en hydrogène dans l'alliage de titane biphasé. Eliezer *et al.* ont pu obtenir plus de 1000 wppm en 48h dans un alliage  $\beta$ . De plus, de précédents travaux effectués au LaSIE ont mis en évidence des teneurs en hydrogène de l'ordre de 2000 wppm après des chargements de 48h de plots de TA6V aux dimensions  $10 \times 4 \times 4$  mm dans ce même milieu [Eliezer2006]. Le chargement s'effectue en condition galvanostatique, contrairement aux deux configurations précédentes.

La Figure III-38 présente l'évolution de la concentration en hydrogène dans le TA6V ELI en fonction de la durée de chargement dans ce milieu. Cette courbe ne présente pas de plateaux, à la différence des précédentes en milieu eau de mer artificielle, NaCl et même  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour le T40. Dans ces conditions, le flux d'hydrogène est fixé quelles que soient les évolutions de la surface, ce qui n'était pas le cas lors de du chargement par potentiel imposé. Celui-ci permettait à l'intensité de chargement d'évoluer en fonction des modifications de surface, ce qui provoquait la présence des différents régimes.

Les concentrations atteintes dans le milieu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  glycérimé sont très importantes pour des temps de polarisation plus faibles et confirment la pertinence des chargements dans ce milieu. Notons que l'alliage peu atteindre des teneurs de l'ordre de 6000 wppm en 50h ce qui est 30 fois supérieur pour les mêmes temps que les conditions utilisées avec les deux précédents milieux. Ces concentrations nous apprennent que même après le régime IV en eau de mer artificielle, le TA6V ELI peut potentiellement continuer à absorber énormément d'hydrogène. Le régime IV en milieu eau de mer artificielle et en milieu NaCl est donc un ralentissement de l'absorption et non une atteinte de la concentration maximale en hydrogène.

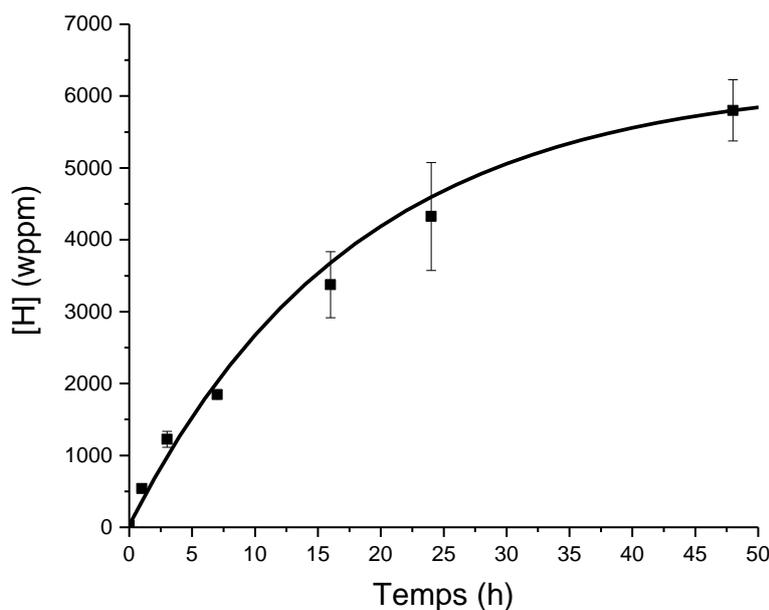


Figure III-38 : Évolution de la concentration en hydrogène dans le TA6V ELI sous chargement en milieu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  glycérimé à  $50\text{mA}/\text{cm}^2$  à température ambiante. Plots de dimensions  $10 \times 4 \times 0,5$  mm.

### III.2.2.2 Évolution structurale de l'alliage

Dans un premier temps nous avons cherché à identifier la nature des phases présentes par DRX. Aucun hydrure n'a été détecté lors des deux premiers régimes de chargement en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS (Figure III-39). Ce résultat vient conforter l'analyse de surface précédemment présentée qui suggérait que les deux premiers régimes sont associés à la prise en hydrogène de la phase  $\beta$  uniquement. La formation d'hydrures  $\gamma$  et  $\delta$  a été identifiée à partir de 96h de polarisation, correspondant au troisième régime. Ces derniers ne sont donc pas le facteur limitant de la pénétration de l'hydrogène correspondant au régime II. Nous pouvons donc en conclure à ce stade que durant le régime I, l'hydrogène entre principalement dans la phase  $\beta$  jusqu'à atteindre un seuil de solubilité en régime II. La formation d'hydrures est détectée en régime III.

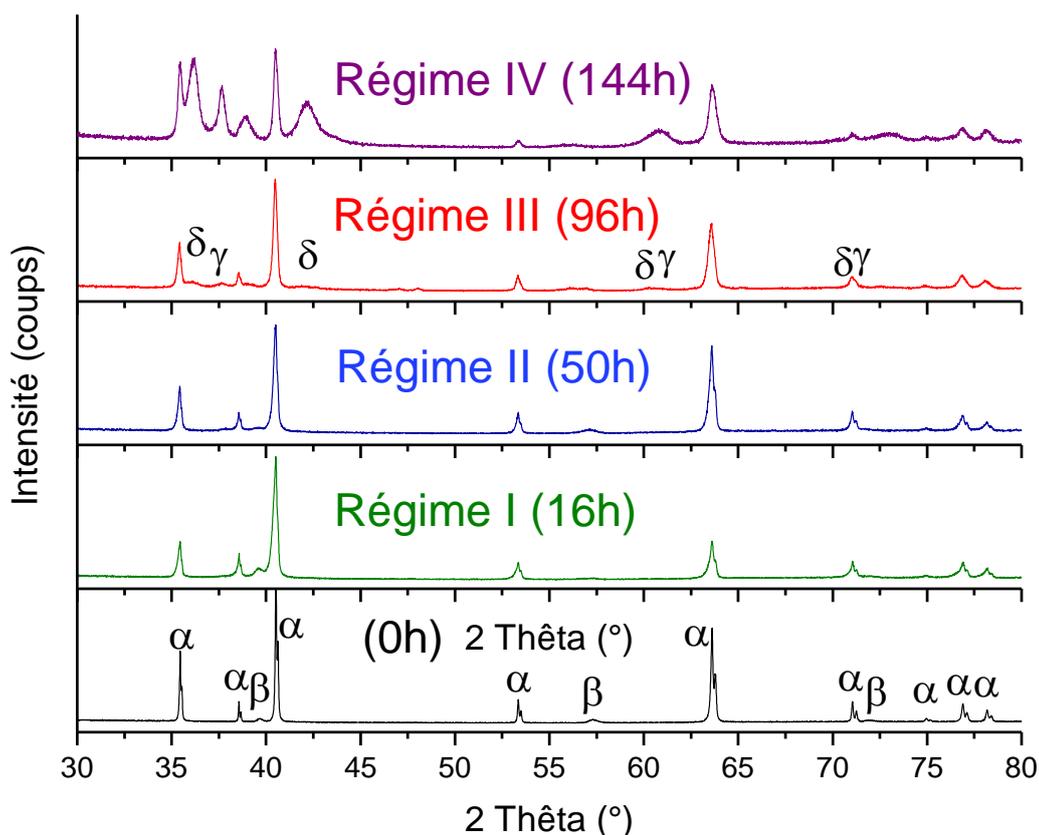


Figure III-39 : Diffractogrammes (symétrique source Cu) du TA6V ELI après différents temps de chargements en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS.

Dans un deuxième temps, comme pour le T40, nous avons cherché à caractériser les modifications de surface lors des trois premiers régimes I, II et III en eau de mer artificielle. Les observations MEB (Figure III-40) et les images obtenues par AFM (Figure III-41) révèlent une évolution de la rugosité durant la polarisation cathodique en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS.

Lors des régimes I et II (ici, jusqu'à 50h), la majeure partie de l'hydrogène est localisée au sein de la phase  $\beta$  (élément  $\beta$ -gène [Peters2003, Combres1997, DeGelas1976]). Les observations MEB et AFM sur la Figure III-42 révèlent d'autre part que la phase  $\beta$  apparaît comme plus « haute » que la phase  $\alpha$ . Ainsi, l'expansion de la phase  $\beta$  pourrait être à l'origine de la première augmentation de rugosité [Senkov1999, Li2010, Zhong2017]. À titre d'exemple une expansion de 0,6% du paramètre de maille est rapportée, pour une teneur en hydrogène de 600 wppm [Eliezer 2007]. L'absence d'hydrures révélée lors des observations en MEB et MET d'échantillons chargés en régimes I et II viendront conforter cette conclusion.

La rugosité augmente considérablement lors du régime III. Cette augmentation s'explique par la formation d'hydrures qui conduit à une expansion volumique importante (12,5 à 14% pour les hydrures  $\gamma$ , 21 à 29% et pour les hydrures  $\delta$ ) [Feugas2009, Conforto2017]. Rappelons que la formation d'hydrures peut favoriser l'accroche mécanique du dépôt calco-magnésien sur de longues périodes de chargement. Dans le milieu médical, la couche rugueuse d'hydrures de surface est utilisée à posteriori de sa formation pour guider la croissance de composés destinés à améliorer la stabilité des implants et prothèses [Conforto2004-1 et 2, Müller2007, Conforto2008].

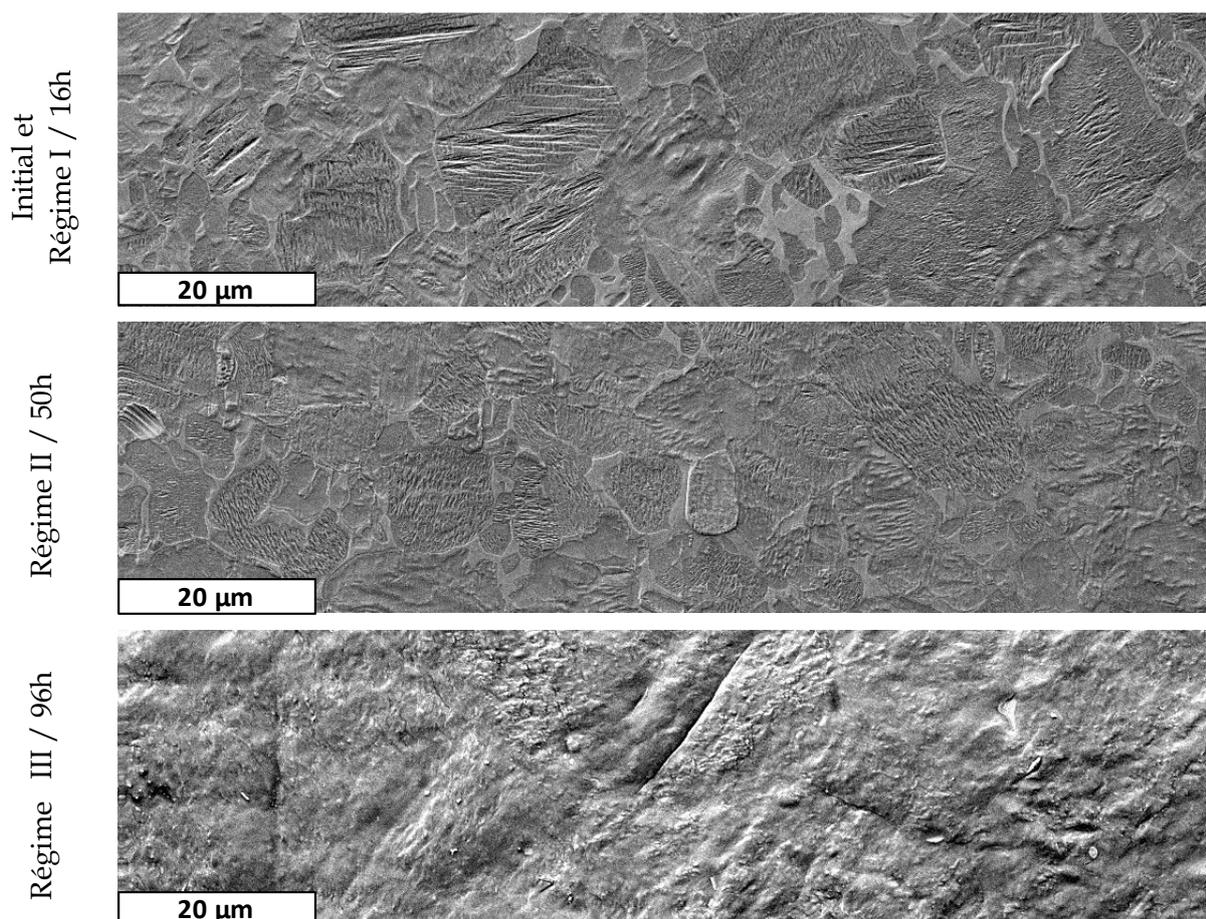


Figure III-40 : Clichés MEB avec un tilt de 54° compensé à 54° montrant l'évolution de la rugosité de surface durant le chargement du TA6V ELI à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle.

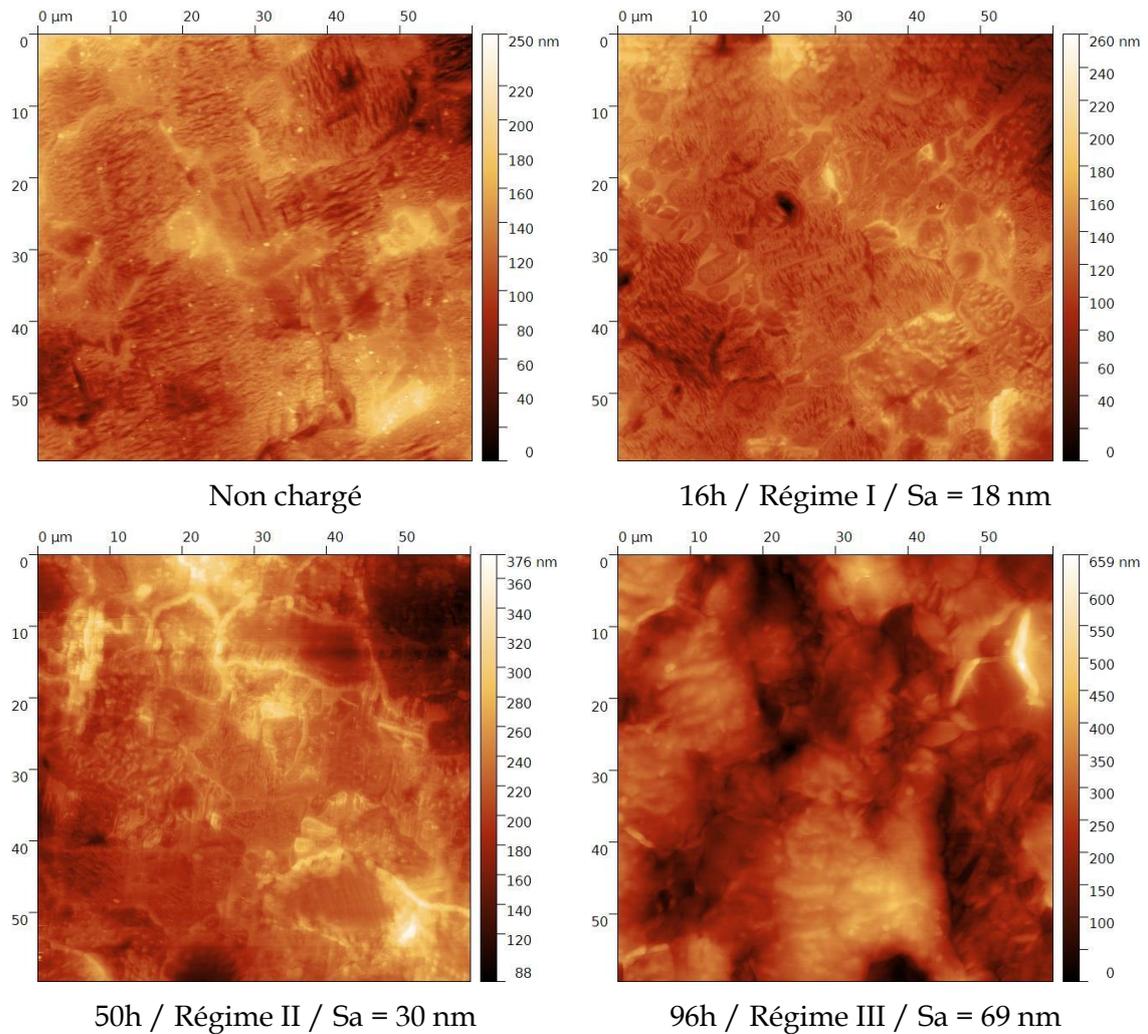


Figure III-41 : Analyses AFM de surfaces du TA6V ELI non chargé poli-miroir, chargé 16 h, 50 h et 96 h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS.

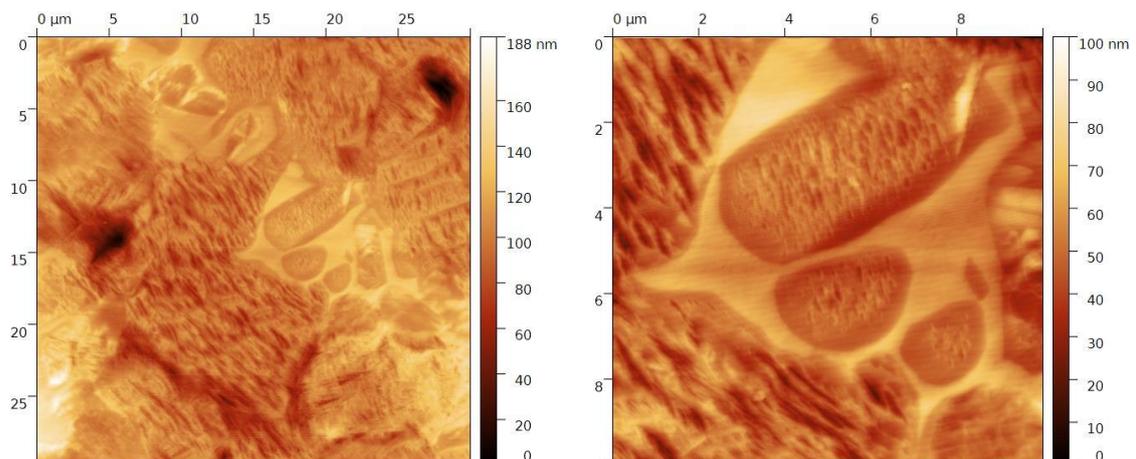


Figure III-42 : Analyse AFM du TA6V ELI après 16h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS avec nette délimitation des phases,  $\beta$  est deux fois plus haute que  $\alpha$  (jusqu'à 100nm de hauteur pour  $\beta$  et 50 à 70 nm pour  $\alpha$ ).

La troisième partie de notre analyse a pour objet la localisation des hydrures formés en fonction du temps de chargement.

Les observations MEB-BSE confirment l'absence d'hydrures lors des durées de polarisation correspondant aux régimes I et II. À partir du troisième régime, une évolution de la distribution des hydrures en fonction de la profondeur sur les interfaces  $\alpha/\beta$  et  $\alpha/\alpha$  ainsi que dans la phase  $\alpha$ , a été observée en coupe transverse.

Considérons la coupe transverse de l'échantillon chargé 96h (régime III). Depuis la surface jusqu'à 100  $\mu\text{m}$ , des hydrures intergranulaire sont présents sur toutes les interfaces  $\alpha/\beta$  et tous les joints de grains  $\alpha/\alpha$ . Quelques hydrures intergranulaires dont la croissance s'est faite depuis les interfaces vers l'intérieur de grains  $\alpha$  sont également observés. Depuis 100  $\mu\text{m}$  et jusqu'à 200  $\mu\text{m}$  de profondeur, seuls des hydrures intergranulaires sont détectés sur toutes les interfaces puis seulement sur les interfaces  $\alpha/\beta$  de 200 à 800  $\mu\text{m}$ . Enfin, quelques hydrures intergranulaires sont présents sur certaines interfaces  $\alpha/\beta$  de 800  $\mu\text{m}$  jusqu'à une profondeur de l'ordre de 1,6 mm après lesquels il n'y a plus d'hydrures. Il est donc clair que l'hydrogène pénètre sur des profondeurs importantes en régime III.

Une évolution des profondeurs de pénétration de chacun de ces types d'hydrures est observée en fonction du temps. Au début du régime IV, après 144h de chargement, nous observons encore quelques hydrures sur des interfaces  $\alpha/\beta$  au plus profond de l'échantillon de 2 mm d'épaisseur. Enfin, l'échantillon chargé durant 168h qui est bien installé sur le palier du régime IV présente des hydrures intragranulaires jusqu'à 1,5 mm de profondeur. Cette densité en hydrures contribue à expliquer la présence du palier de ce régime car l'hydrogène diffuse cent fois moins vite dans les hydrures que dans la phase  $\alpha$ . Ces évolutions sont résumées sur la [Figure III-43](#).

Ces observations nous permettent de donner un ordre de formation des hydrures dans la structure de l'alliage biphasé  $\alpha/\beta$  qui est illustré sur la [Figure III-44](#). Les hydrures se forment tout d'abord sur les interfaces  $\alpha/\beta$  puis s'étendent sur l'ensemble des interfaces  $\alpha/\alpha$  avant de croître vers l'intérieur des grains  $\alpha$ .

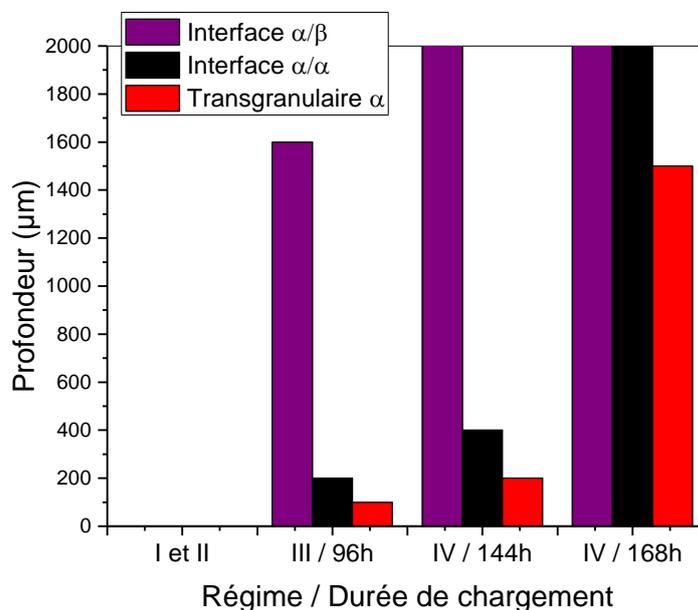


Figure III-43 : Profondeur de pénétration des hydrures en fonction du régime de chargement. Les échantillons observés mesurent 2 mm d'épaisseur.

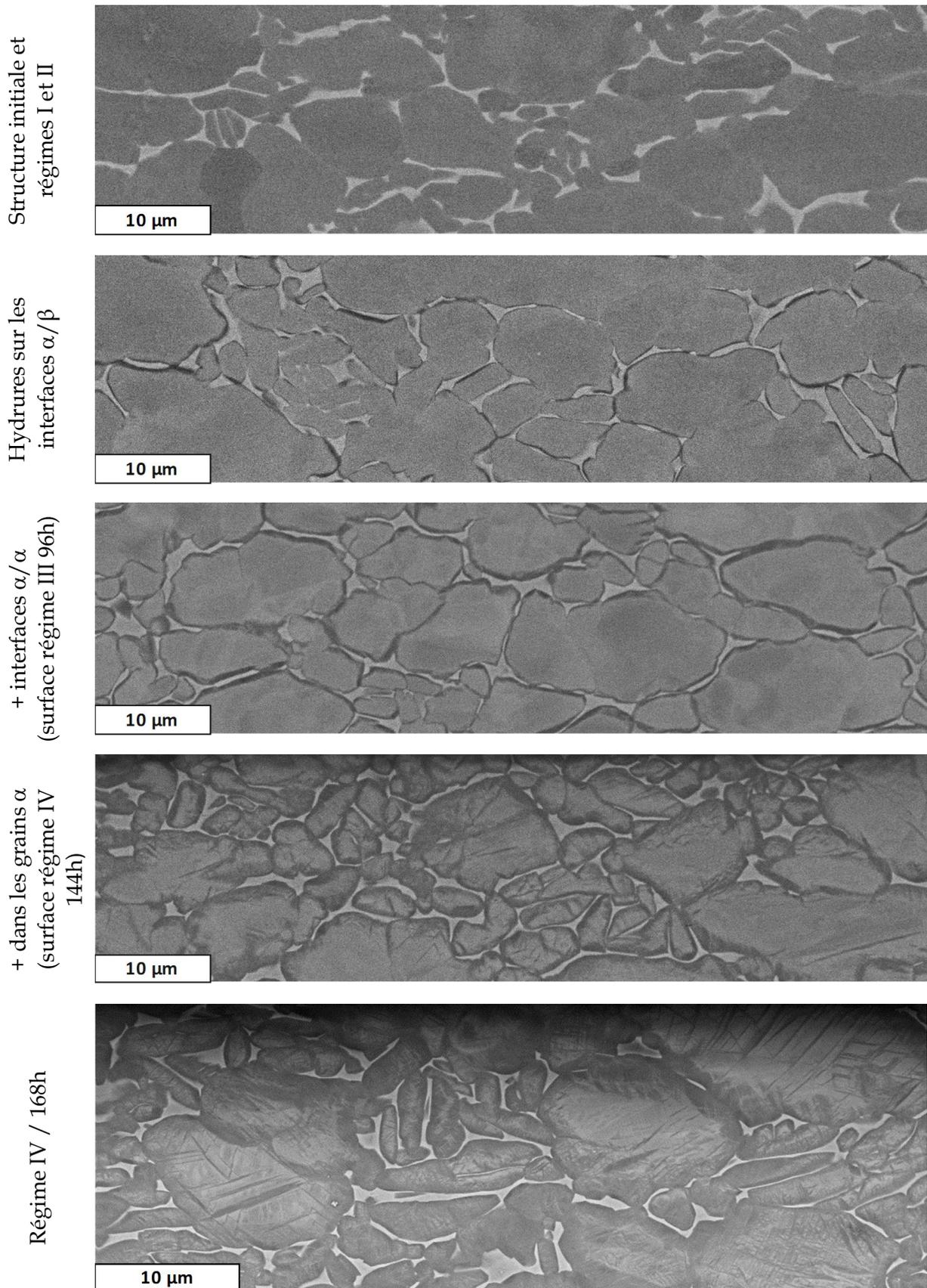


Figure III-44 : Clichés MEB-BSE de coupes transverses du TA6V ELI non chargé et chargé en hydrogène illustrant l'évolution de la formation des hydrures.

Une profondeur importante de pénétration de l'hydrogène a été mise en évidence par la présence d'hydrures jusqu'à 2 mm de profondeur (épaisseur totale des échantillons testés) dans le TA6V ELI pour les régimes de chargement III et IV. Des analyses SDL ont été menées pour savoir si l'hydrogène a pénétré plus en profondeur sur l'ensemble des régimes, notamment par diffusion dans la phase  $\beta$ . Ces analyses sont présentées sur la [Figure III-45](#) et la [Figure III-46](#). De la même manière que pour le T40, nous observons une zone de surface saturée en hydrogène sur les échantillons hydrurés (ici les régimes III et IV). La structure du TA6V ELI étant hétérogène en raison des macro-zones, plusieurs essais aux mêmes temps de chargement ont montré des pénétrations d'hydrogène différentes (régime III / 96h et régime IV / 144h). Ces essais montrent clairement le passage de paliers de formation d'hydrures à ces durées. En effet, nous pouvons voir que le régime III commence à montrer une saturation d'hydrogène sur la surface entraînée par la formation des hydrures. Le régime IV, quant à lui, met en évidence une couche saturée plus épaisse en sub-surface qui pourrait participer au ralentissement de l'absorption de l'hydrogène. De même que pour le T40, nous avons cherché à reconstituer le profil d'hydrogène du régime IV en profondeur. Celui-ci est présenté sur la [Figure III-46.b](#) et met en évidence une pénétration en hydrogène sur l'ensemble de l'échantillon. En effet, les conditions d'analyse sont différentes de celles du T40 qui n'avaient pas été concluantes. L'hydrogène est sous forme d'hydrures, donc stable dans le temps et bien moins affecté par des échauffements potentiels. Notons que pour les échantillons ne présentant pas de couche d'hydrures, une intensité importante d'hydrogène est tout de même remarquée en très proche surface. Cet effet de bord est dû à la présence d'hydroxydes formés sur la surface des échantillons en contact avec l'atmosphère avant l'analyse.

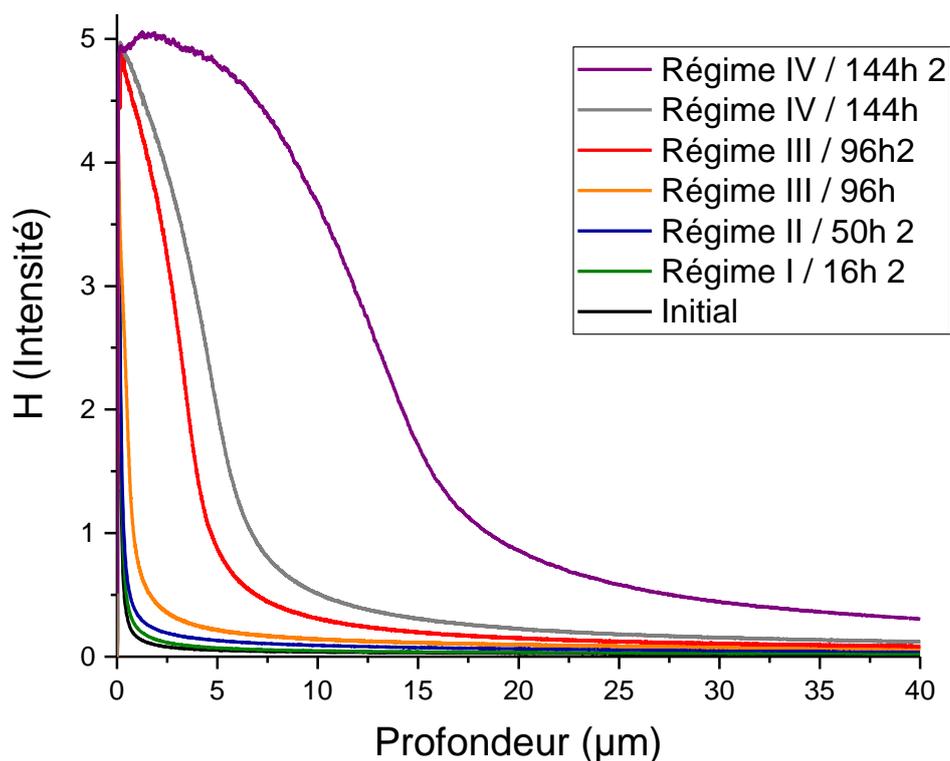


Figure III-45 : Profils SDL de la pénétration d'hydrogène établis pour le TA6V ELI chargé à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle.

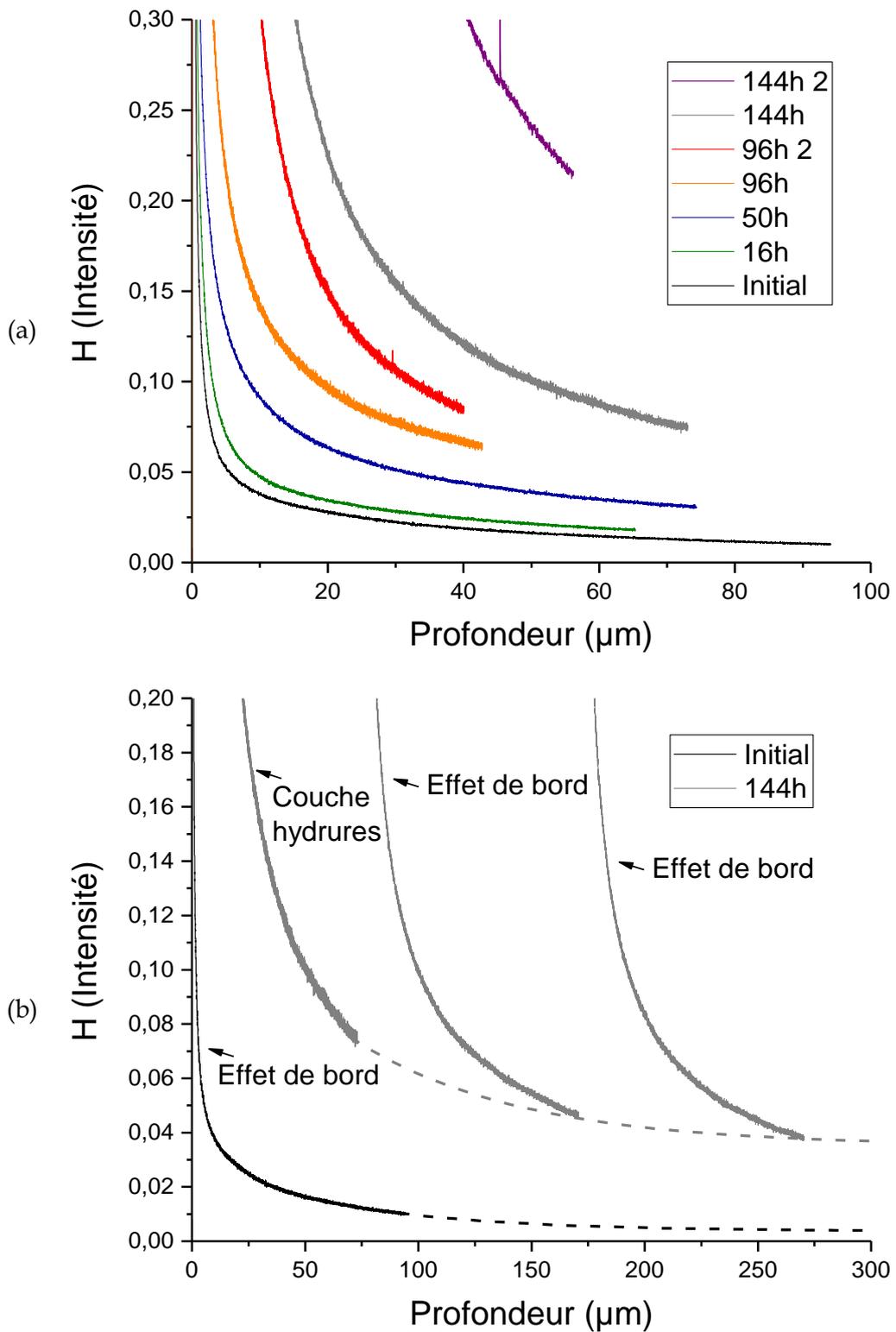


Figure III-46 : (a) Profils SDL de la pénétration d'hydrogène établis pour le TA6V ELI chargé à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle. (b) Des polissages et analyses successifs ont été réalisés afin d'observer la pénétration de l'hydrogène dans des profondeurs inatteignables en une seule analyse SDL.

Les observations conduites en microscopie électronique en transmission confirment les résultats précédents, le TA6V ELI ne contient pas d'hydrures avant la troisième étape d'absorption de l'hydrogène. Sur un échantillon chargé 96h (régime III), des hydrures  $\delta$  ont été observés aux interfaces  $\alpha/\beta$  (Figure III-47 et Figure III-48) ainsi que des hydrures  $\gamma$  intergranulaires dans certains grains  $\alpha$  (Figure III-49). Ces derniers ont été identifiés à l'aide des clichés de diffraction et leur relation d'épitaxie a été questionnée à partir des projections stéréographiques. La méthode de création des projections stéréographiques est présentée en Annexe 3. . Ainsi, les hydrures d'interface de la Figure III-47 en forme d'aiguilles sont arrangés en OR1 (0001) // (001) et  $[\bar{1}2]10$  //  $[110]$ , alors que l'hydrure massif en interface Figure III-48 est un OR2 (0001) // (11 $\bar{1}$ ) (angle de 4°),  $[12\bar{1}0]$  //  $[110]$ . Notons que l'hydrure massif en OR2 est placé à l'interface entre  $\alpha$  et  $\beta$  eux-mêmes en relation d'épitaxie selon les relations de Burgers  $\alpha$  (0001) //  $\beta$ (110) et  $\alpha[1120]$  //  $\beta[111]$  [Burgers1934]. Les hydrures intergranulaires sont déjà observés au MEB pour des zones plus fortement chargées et sont ici identifiés au MET comme des hydrures  $\gamma$  dont la relation avec la phase  $\alpha$  est un OR2. Il semble raisonnable d'avancer qu'ils se forment après la saturation des interfaces par les autres hydrures.

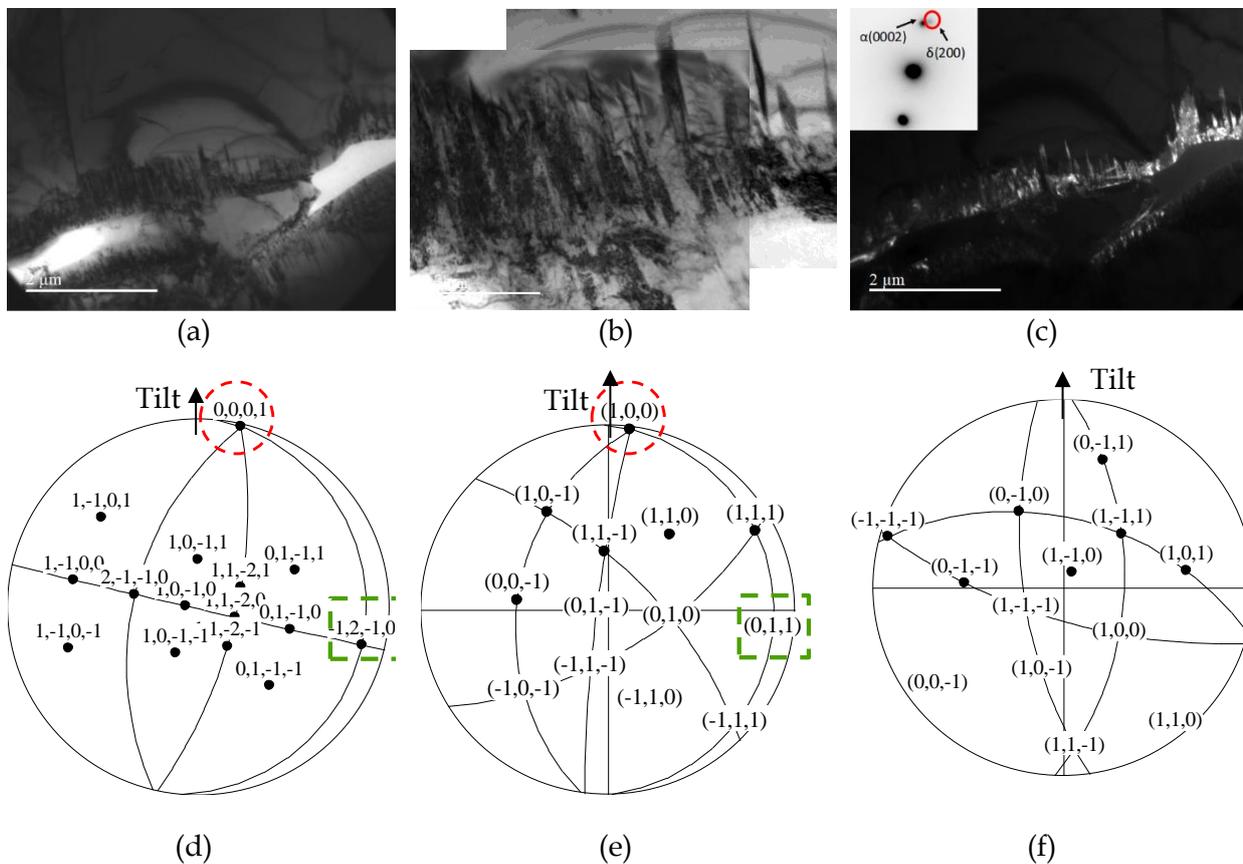


Figure III-47 : Hydrures  $\delta$  présentant une OR1 en interface  $\alpha/\beta$  à environ 50 $\mu$ m de profondeur dans un échantillon de TA6V ELI chargé 96h en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS, (a) et (b) images en champ clair, (c) image en champ sombre sur le g(200), (d) projection stéréographique du grain  $\alpha$  au-dessus, (e) projection stéréographique de l'hydrure et (f) projection stéréographique du grain  $\beta$  en dessous.

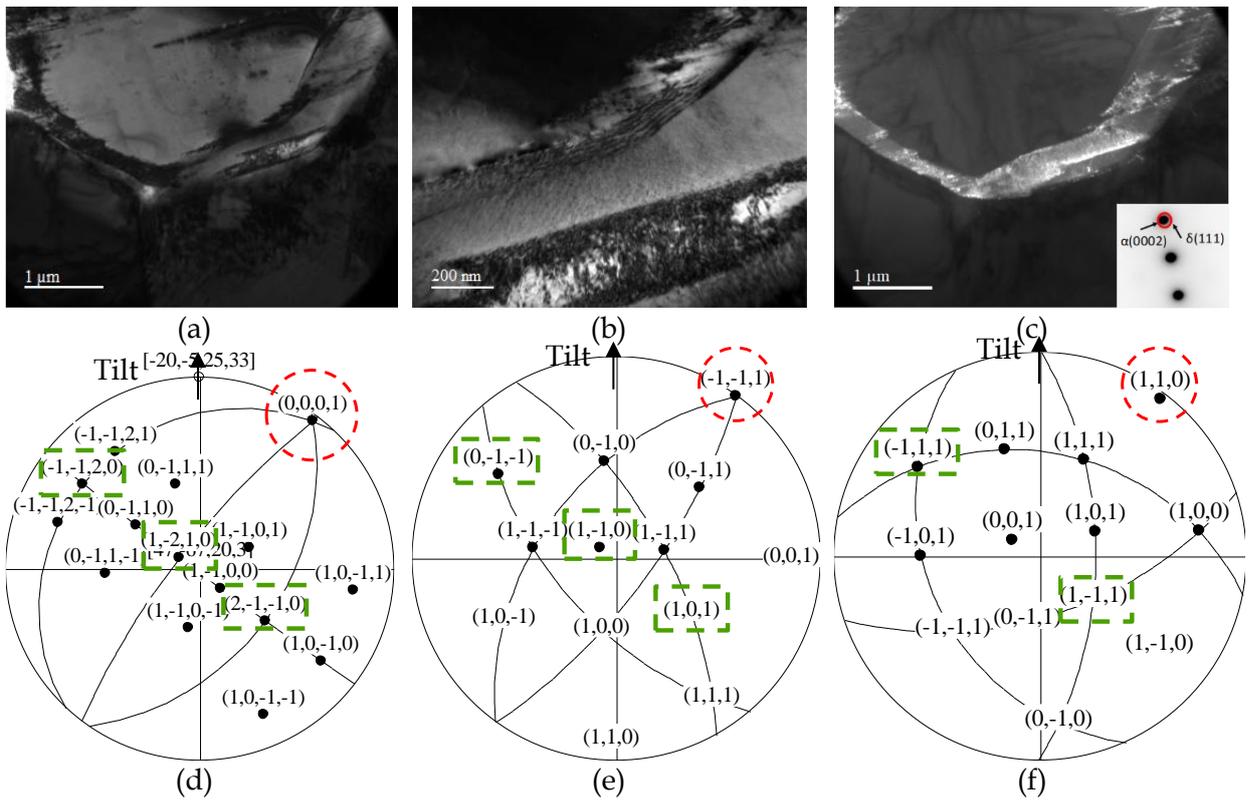


Figure III-48 : Hydrure  $\delta$  présentant une OR2 en interface  $\alpha/\beta$  à environ  $50\mu\text{m}$  de profondeur dans un échantillon de TA6V ELI chargé 96h en eau de mer artificielle à  $-1,8\text{ V/ECS}$ , (a) et (b) images en champ clair, (c) image en champ sombre sur le  $g(111)$ , (d) projection stéréographique du grain  $\alpha$  au-dessus, (e) projection stéréographique de l'hydrure et (f) projection stéréographique du grain  $\beta$  en dessous.

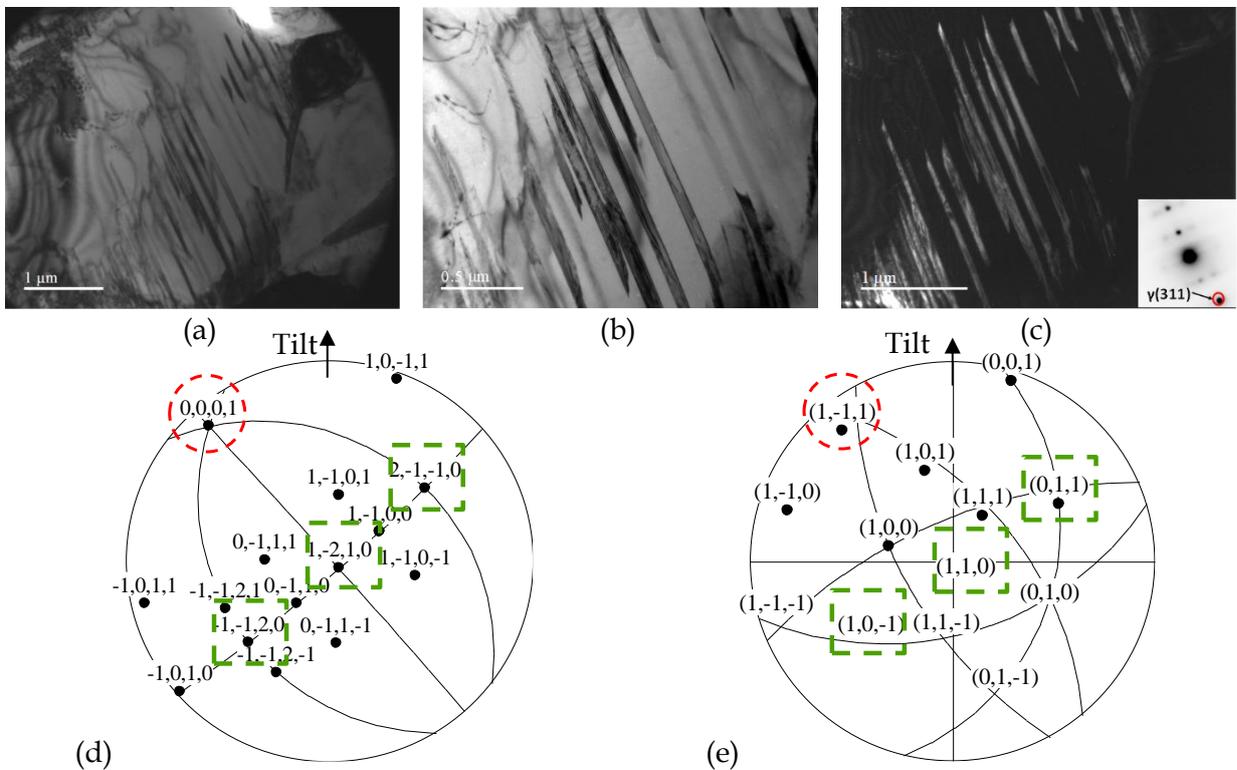


Figure III-49 : Hydrures intergranulaires  $\gamma$  présentant une OR2 à environ  $50\mu\text{m}$  de profondeur dans un échantillon de TA6V ELI chargé 96h en eau de mer artificielle à  $-1,8\text{ V/ECS}$ , (a) et (b) images en champ clair, (c) image en champ sombre sur le  $g(311)$ , (d) projection stéréographique de la matrice  $\alpha$  et (e) projection stéréographique de l'hydrure.

### III.2.2.3 Synthèse du processus de formation des hydrures dans le TA6V ELI

L'ensemble des observations conduites à différentes échelles pour le TA6V ELI conduit à pouvoir décrire les processus intervenant lors des quatre régimes présents sur la courbe de solubilité (Figure III-50). Durant le régime I, la couche d'oxyde perd son effet barrière par la modification de son caractère semi-conducteur et l'hydrogène pénètre au sein de la phase  $\beta$ . Il diffuse à travers toute la phase  $\beta$  de l'échantillon jusqu'à ce que sa limite de solubilité soit atteinte en régime II (5000 wppm dans la phase  $\beta$  pure et donc 300 wppm dans l'alliage TA6V ELI qui contient 6% de phase  $\beta$ ). Une dilatation de la phase  $\beta$  a lieu lors de ces deux régimes. La transition entre les régimes II et III est corroborée à la croissance progressive d'hydrures depuis les interfaces  $\alpha/\beta$  et  $\alpha/\alpha$ . Le régime III correspond quant à lui à la formation d'hydrures sur de multiples interfaces ainsi qu'au sein de la phase  $\alpha$ . Ce changement de chemin de diffusion est assisté par les contraintes aux interfaces entraînées par la dilatation de la phase  $\beta$ .

La séquence suivante est proposée : croissance d'hydrures sous forme d'aiguilles (en OR1) à l'interface  $\alpha/\beta$  si les phases  $\alpha$  et  $\beta$  ne sont pas en épitaxie ou sous forme d'un hydrure massif (en OR2) si elles sont en épitaxie ; croissance sur l'ensemble des joints de grains ; développement d'hydrures (en OR2) au sein de la phase  $\alpha$ .

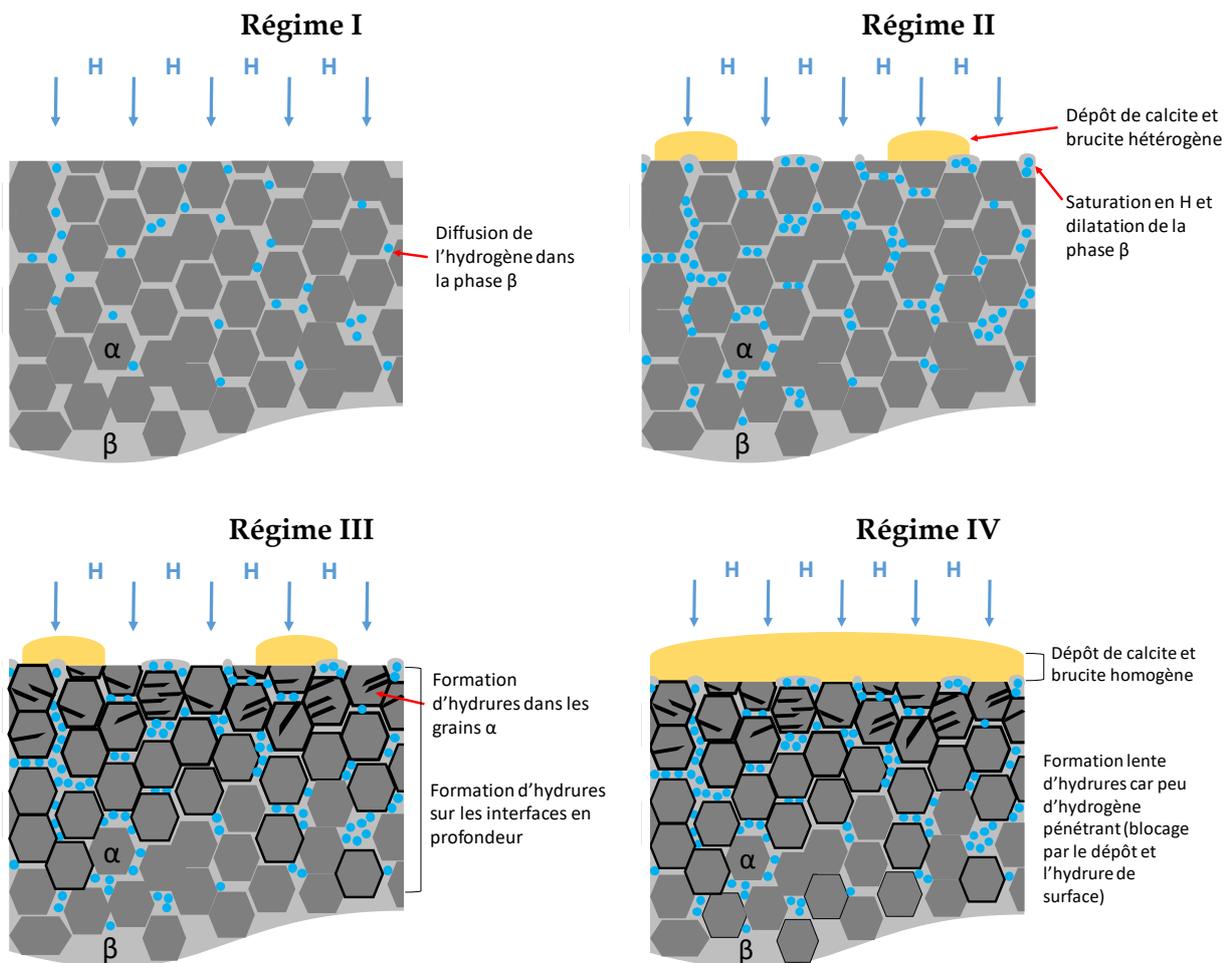


Figure III-50 : Processus en concurrence lors des quatre régimes d'absorption de l'hydrogène dans le TA6V ELI en polarisation cathodique en eau de mer artificielle.

### III.2.3 Couplages galvaniques en milieu naturel

Nous avons déterminé les mécanismes mis en jeu lors de l'absorption d'hydrogène sous polarisation cathodique en milieu eau de mer artificielle. Sur les durées considérées, seuls les potentiels du domaine C de la courbe de polarisation ont permis une absorption notable (-1,6 et -1,8 V/ECS).

En gardant l'objectif initial de connaître les limites de potentiel applicable en contexte industriel, il est nécessaire de réaliser des chargements plus longs pour des potentiels moins négatifs. Le chargement en milieu eau de mer naturelle permet de comparer les résultats précédents afin de vérifier leur validité lors d'une utilisation industrielle.

Pour ce faire, nous avons choisi de réaliser des chargements par couplage avec des anodes sacrificielles en eau de mer naturelle durant 100, 200, 300 et 400 jours.

Ces dernières sont :

- L'anode de Magnésium qui délivre un potentiel cathodique de -1,5 V/ECS et nous permet de tester les limites des domaines B et C des courbes de polarisation. Ce potentiel n'a, jusqu'ici, pas montré d'absorption d'hydrogène notable.
- L'anode d'Aluminium-Zinc-Indium qui délivre un potentiel cathodique de -1,1 V/ECS et nous permet de tester la limite entre les domaines A et B. Cette anode nous permettra de confirmer jusqu'à quelle plage de potentiels il est possible de pousser la protection cathodique en service.

Voir les détails du protocole et les photos associées en [Annexe 2](#).

#### III.2.3.1 Suivi des chargements

Durant le couplage galvanique en eau de mer naturelle, nous observons une évolution de l'intensité et du potentiel de chargement. La diminution d'intensité au début des essais est expliquée par la formation d'un dépôt calco-magnésien en surface. Les évolutions d'intensité à long terme ne sont pas totalement stables et varient légèrement ([Figure III-51](#)). Elles peuvent être reliées au recouvrement des échantillons par du dépôt calco-magnésien mais aussi aux évolutions de température et de conductivité de l'eau de mer naturelle. Cela peut aussi expliquer les augmentations d'intensité du courant. En effet, si le milieu est plus conducteur, l'anode doit débiter plus de courant pour tenir son potentiel. Bien que les potentiels ne soient pas complètement stabilisés, nous pouvons déjà attribuer des valeurs effectives pour nos couplages. L'anode de Magnésium a délivré un potentiel effectif de -1,5 V/ECS jusqu'à -1,494 V/ECS au bout de 200 jours. L'anode d'Al-Zn-In a commencé vers -1,125 V/ECS pour délivrer -1,085 V/ECS au bout de 200 jours. Les chargements ne sont pas terminés mais nous pouvons voir que les variations sont assez faibles autour du potentiel visé par l'utilisation de chaque anode.

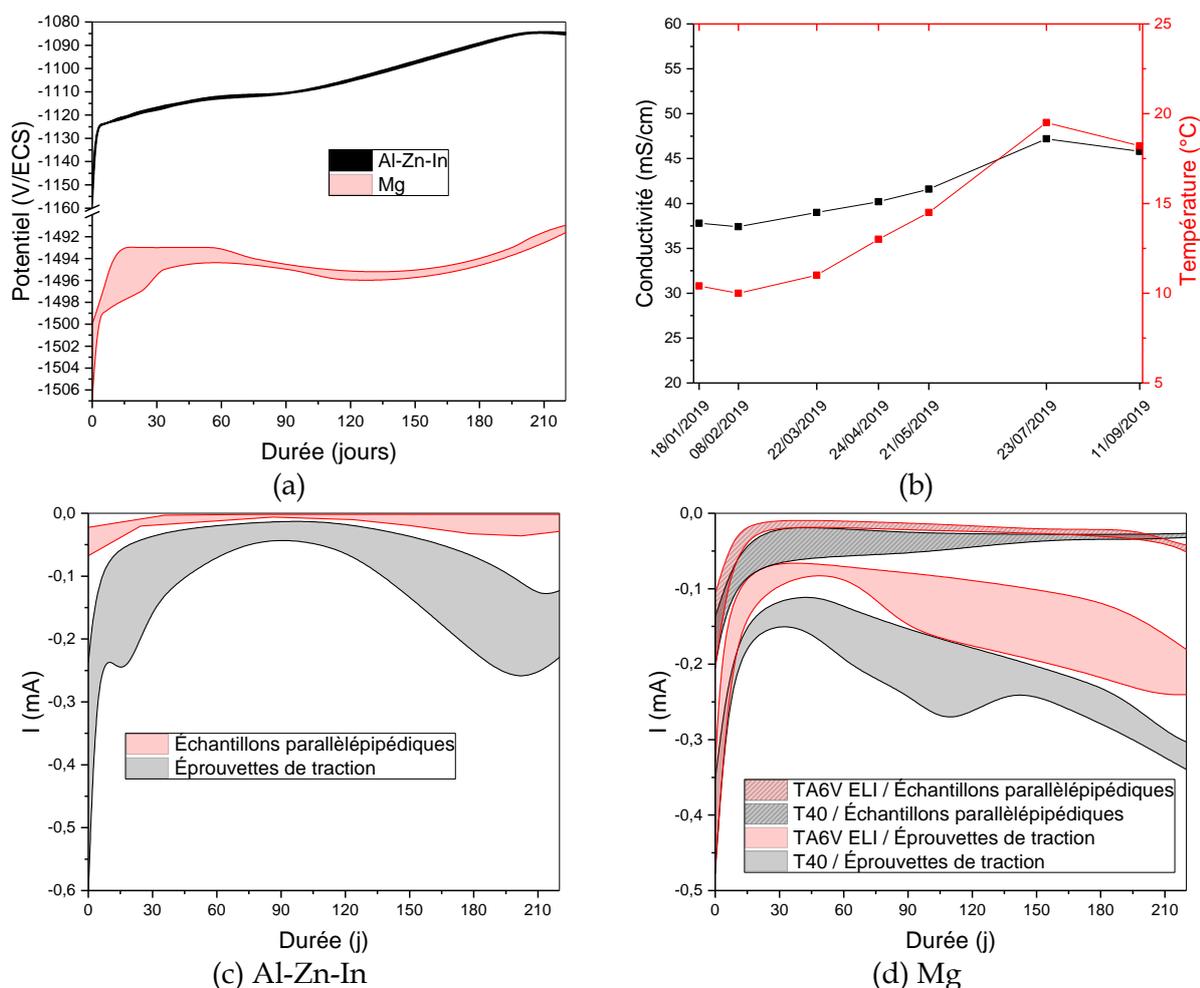


Figure III-51 : (a) Évolutions des potentiels de couplage pour chaque anode et (b) évolution de la conductivité et de la température de l'eau de mer. (c) Évolutions de l'intensité de chargement par couplage galvanique avec l'anode d'Al-Zn-In et (d) avec l'anode de Magnésium en fonction du temps.

### III.2.3.2 Absorption d'hydrogène et formation d'hydrures

La Figure III-52 représente l'évolution de la concentration en hydrogène dosée pour les 100 et 200 premiers jours pour les différents couplages.

Nous observons qu'avec ces durées de polarisation cathodique, l'absorption d'hydrogène pour le potentiel de -1,5 V/ECS est effectif. Notons que celle-ci est très différente selon que l'on considère le T40 ou le TA6V ELI, le T40 contenant bien plus d'hydrogène. Les analyses DRX illustrées en Figure III-53 révèlent que le T40 placé à -1,5 V/ECS contient des hydrures dès 100 jours de chargement et qu'il est toujours le seul à en avoir après 200 jours. Le régime II semble avoir été passé avant les 100 premiers jours, c'est pourquoi le quasi-plateau n'est pas visible. Pour le TA6V ELI, nous voyons que la limite de solubilité de la phase  $\beta$  n'est toujours pas atteinte. Ce phénomène révèle que pour le T40, l'hydrogène forme rapidement des hydrures stables et sa concentration augmente avec le temps. Le TA6V ELI, pour sa part, met en concurrence deux cinétiques : l'absorption de l'hydrogène par la réaction d'évolution de l'hydrogène (REH) et sa désorption. Lors des chargements à -1,8 V/ECS, l'importante quantité d'hydrogène absorbée par la REH masquait le phénomène de désorption. Pour -1,5 V/ECS, l'hydrogène formé et absorbé par le REH est bien plus faible et le phénomène de désorption en concurrence devient limitant

car il est important proportionnellement à l'hydrogène absorbé. La désorption est certainement entraînée par l'augmentation des contraintes liées à la dilatation de la phase  $\beta$  lors de l'absorption en hydrogène. Ces contraintes limitent certainement aussi l'absorption.

Pour les temps de 300 et 400 jours qui suivront, nous nous attendons à voir la formation d'hydrures dans le TA6V ELI après le dépassement de la limite de solubilité de la phase  $\beta$ , à moins que le quasi-plateau du régime II soit stabilisé par les contraintes qui empêchent l'hydrogène de le dépasser.

Le couplage de 200 jours avec l'anode d'Al-Zn-In n'a entraîné une absorption d'hydrogène que de 10 wppm (70 wppm mesurés) dans le T40 et de 2 wppm dans le TA6V ELI (66 wppm mesurés). Ces valeurs sont quasiment négligeables et pourraient avoir aussi été mesurées à cause de la variabilité de concentration en hydrogène dans les échantillons initiaux. Ces mesures montrent que l'utilisation de cette anode est tout à fait compatible avec des durées très longues.

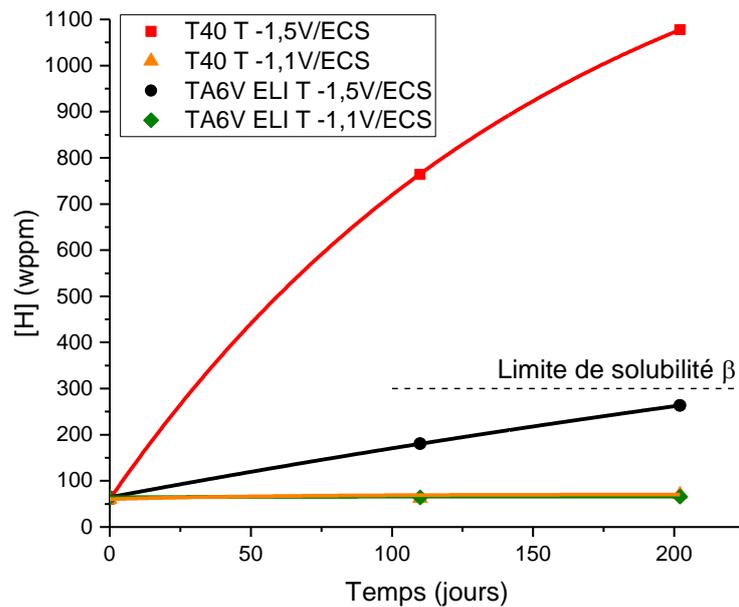


Figure III-52 : Évolution de la concentration en hydrogène en fonction du temps de polarisation et du potentiel de couplage galvanique. -1,5 V/ECS correspond à l'anode Mg et -1,1 V/ECS correspond à l'anode Al-Zn-In.

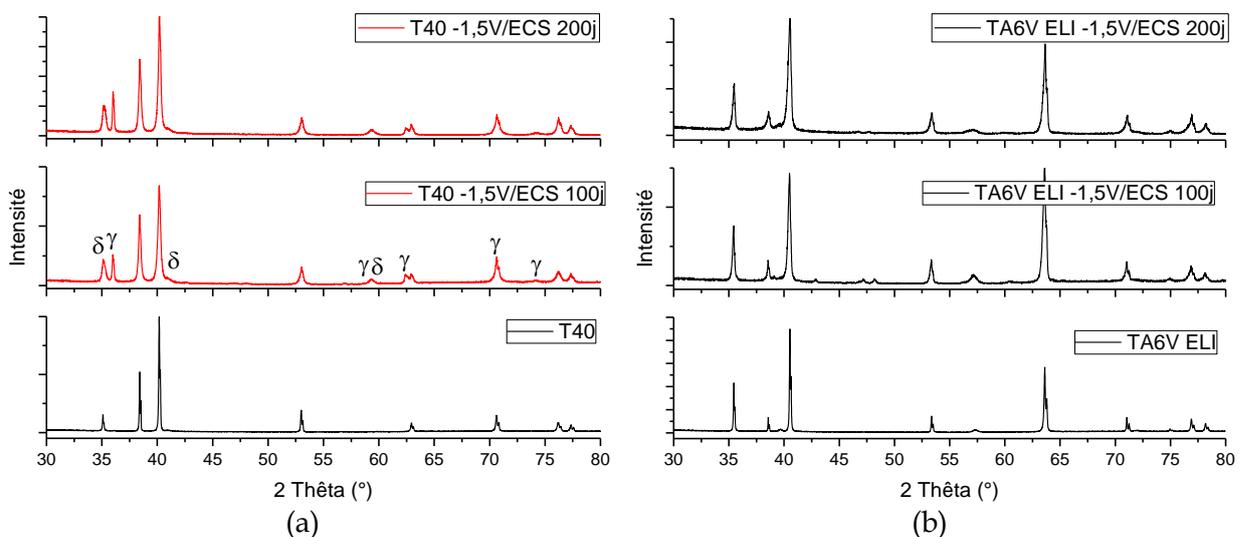


Figure III-53 : Diffractogrammes RX pour les différents temps de couplage galvanique (a) du T40 et (b) du TA6V ELI avec l'anode de magnésium en eau de mer naturelle.

### III.3 Synthèse de l'absorption d'hydrogène dans le T40 et le TA6V ELI

Des essais de polarisation ont permis de déterminer trois gammes de potentiels aux cinétiques prédominantes différentes. La réaction d'évolution de l'hydrogène est plus importante pour les potentiels de polarisation de -1,5 V/ECS et plus électronégatifs.

Les cinétiques d'absorption de l'hydrogène en milieu marin sont comparables pour nos deux alliages, quel que soit le potentiel considéré. La présence de quatre régimes successifs de chargement durant la polarisation à -1,8 V/ECS est un point commun bien que les mécanismes et les concentrations en hydrogène atteints pour chacun de ces régimes soient différents (concentrations en hydrogène atteintes de l'ordre de 1000 wppm pour le T40 et 2000 wppm pour le TA6V ELI). Ces concentrations sont atteintes suite à une limitation des cinétiques d'absorption causée par la densification du dépôt calco-magnésien et la saturation des chemins de diffusion par les hydrures.

La formation d'une couche d'hydrures  $\delta$  augmente la rugosité de surface du T40. En parallèle, la désorientation des joints de grains semble permettre une pénétration de l'hydrogène en profondeur. La présence exclusive d'hydrures présentant une OR pourrait indiquer une possibilité à accommoder la déformation plastique lors des essais mécaniques qui suivront.

Dans le TA6V ELI, l'hydrogène est absorbé par la phase  $\beta$ , ce qui cause une dilatation volumique de celle-ci et affecte la rugosité de surface. Après le dépassement de la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\beta$ , le champ de contrainte créé par la dilatation volumique modifie le chemin de diffusion et des hydrures  $\delta$  se forment sur les interfaces  $\alpha/\beta$  et les joints de grains  $\alpha$ . Avec de l'hydrogène en plus grande quantité, des hydrures  $\gamma$  se forment directement dans les grains  $\alpha$ .

Les chargements longs révèlent que le chargement à -1,5 V/ECS est effectif et qu'une compétition entre l'absorption et la désorption de l'hydrogène a lieu dans le TA6V ELI certainement en raison des contraintes générées par la dilatation de la phase  $\beta$ . Pour ce potentiel, des hydrures se forment dans le T40 et nous nous attendons à en voir dans le TA6V ELI pour des temps plus longs que les 100 et 200 jours analysés. Le potentiel de -1,1 V/ECS ne provoque qu'une très faible absorption en hydrogène dans le T40 et une absorption négligeable dans le TA6V ELI.

---

## **CHAPITRE IV. APPROCHE LOCALE DE LA RUPTURE**

---

<b>Chapitre IV. Approche locale de la rupture</b>	<b>117</b>
<b>IV.1 Étude expérimentale</b>	<b>121</b>
IV.1.1 Comportement de l'alliage polycristallin T40 (Grade 2)	121
IV.1.1.1 Essais de traction uniaxiale	121
IV.1.1.2 Modes de rupture	124
IV.1.1.3 Analyse de l'endommagement interne	130
IV.1.1.4 Synthèse	137
IV.1.2 Comportement de l'alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)	138
IV.1.2.1 Essais de traction uniaxiale	138
IV.1.2.2 Modes de rupture	142
IV.1.2.3 Analyse de l'endommagement interne	144
IV.1.2.4 Synthèse	150
IV.1.3 Couplages galvaniques en milieu naturel	151
<b>IV.2 Modélisation</b>	<b>152</b>
IV.2.1 Modélisation isotrope	152
IV.2.2 Modélisation anisotrope	155
IV.2.2.1 Détermination des paramètres de Hill	155
IV.2.2.2 Simulation numérique	160
IV.2.3 Le T40	162
IV.2.3.1 Résultats	162
IV.2.3.2 Discussion	167
IV.2.3.2.1 Germination – Seuil d'amorçage de l'endommagement du T40	167
IV.2.3.2.2 Conditions de rupture du T40	169
IV.2.4 Le TA6V ELI	171
IV.2.4.1 Résultats	171
IV.2.4.2 Discussion	176
IV.2.4.2.1 Germination – Seuil d'amorçage de l'endommagement du TA6V ELI	176
IV.2.4.2.2 Conditions de rupture du TA6V ELI	178
<b>IV.3 Synthèse des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques</b>	<b>179</b>

Suite à une caractérisation des cinétiques de pénétration de l'hydrogène de nos alliages en milieu marin et de la formation des hydrures, nous avons déterminé l'impact de ces éléments sur les propriétés mécaniques en traction par une approche locale de la rupture. Pour cela des essais ont été conduits sur des éprouvettes en parcourant différentes concentrations de contrainte ( $Kt$ ) (plans en [Annexe 4.](#)) et teneurs en hydrogène. La [Figure IV-1](#) résume les mécanismes questionnés par les essais de traction et les observations de l'endommagement, soit l'impact de l'hydrogène et des hydrures sur l'apparition de l'endommagement interne et sur la rupture des alliages de titane.

En parallèle, des calculs ont été conduits à l'aide du code par éléments finis (MEF) Comsol Multiphysics, afin d'identifier les conditions locales d'endommagement et de rupture en terme de contraintes hydrostatiques ( $\sigma_m$ ) et de déformation plastiques équivalentes ( $\varepsilon_{peq}$ ). Les étapes de l'approche locale sont illustrées sur la [Figure IV-2](#) et la [Figure IV-3](#).

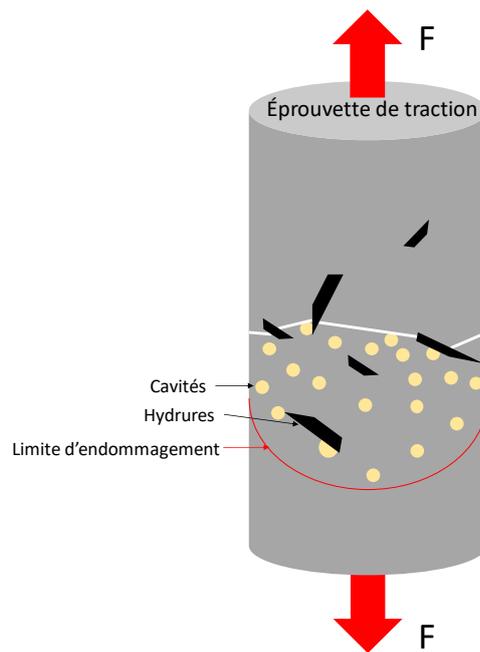


Figure IV-1 : Schéma des mécanismes mis en œuvre lors de la traction sous une charge  $F$ .

L'influence de l'hydrogène sur la tenue mécanique est ainsi partiellement élucidée à l'aide de ces étapes :

- Essais de traction uniaxiale sur des éprouvettes cylindriques chargées en hydrogène (à différents rayons d'entaille) et avec une vitesse de sollicitation de  $10^{-5}.s^{-1}$ .
- Détermination des modes de rupture en fonction de la concentration en hydrogène.
- Observation de la distribution et de la forme de l'endommagement sur des coupes longitudinales.
- Modélisation des essais pour déterminer la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  et la déformation plastique équivalente  $\varepsilon_{peq}$  à l'apparition de l'endommagement et à rupture.
- Construction d'abaques représentant le type de rupture en fonction du  $Kt$  et de la concentration en hydrogène.
- Schémas représentant l'évolution de la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  et de la déformation plastique équivalente  $\varepsilon_{peq}$  à rupture en fonction de cette même concentration.

Par la suite, nous discutons indépendamment le comportement des deux alliages. Une synthèse permet d'effectuer une comparaison.

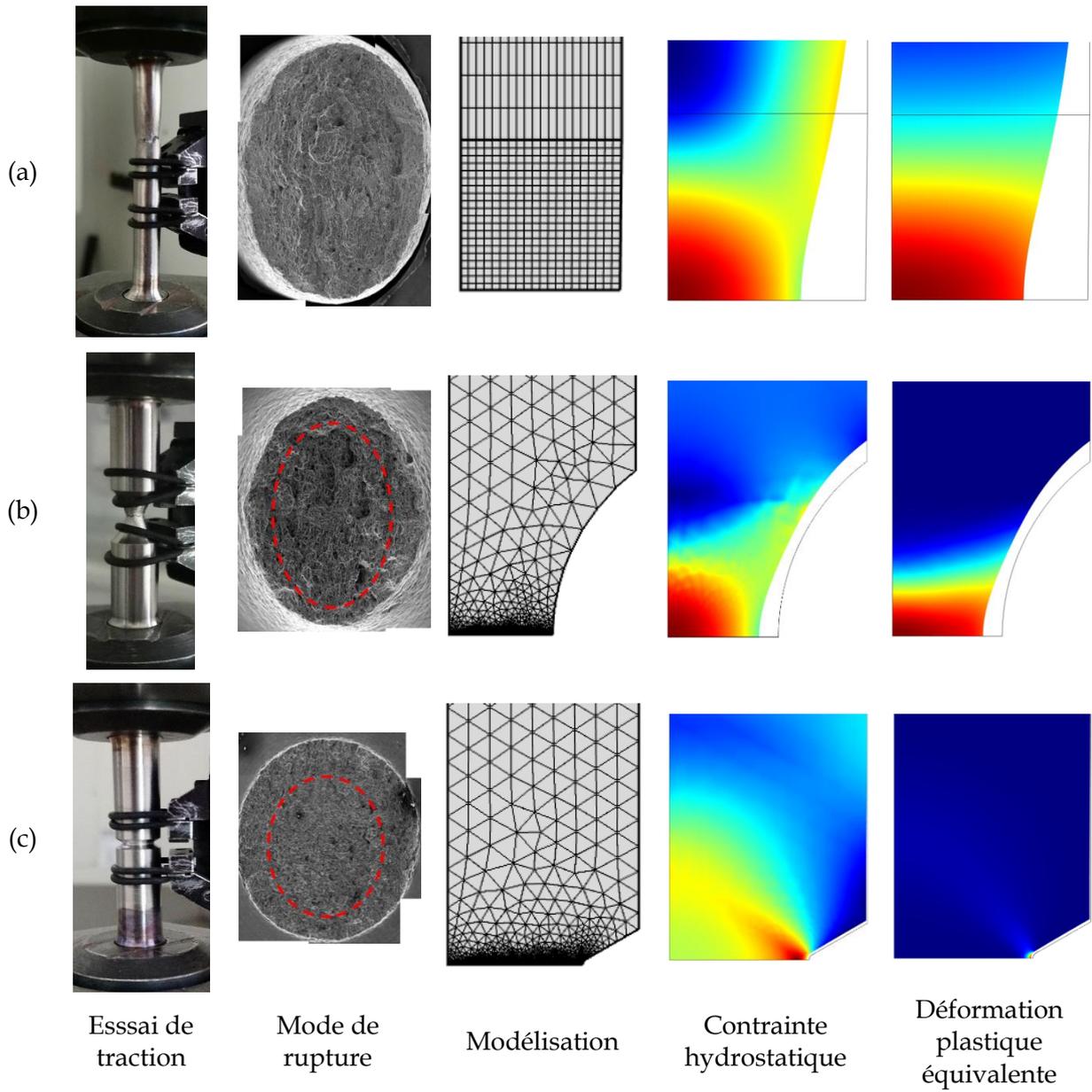


Figure IV-2 : Principe de la caractérisation de l'endommagement par une « approche locale de la rupture » avec des exemples d'éprouvettes (a) lisse, (b) entaillée en U et (c) entaillée en V.

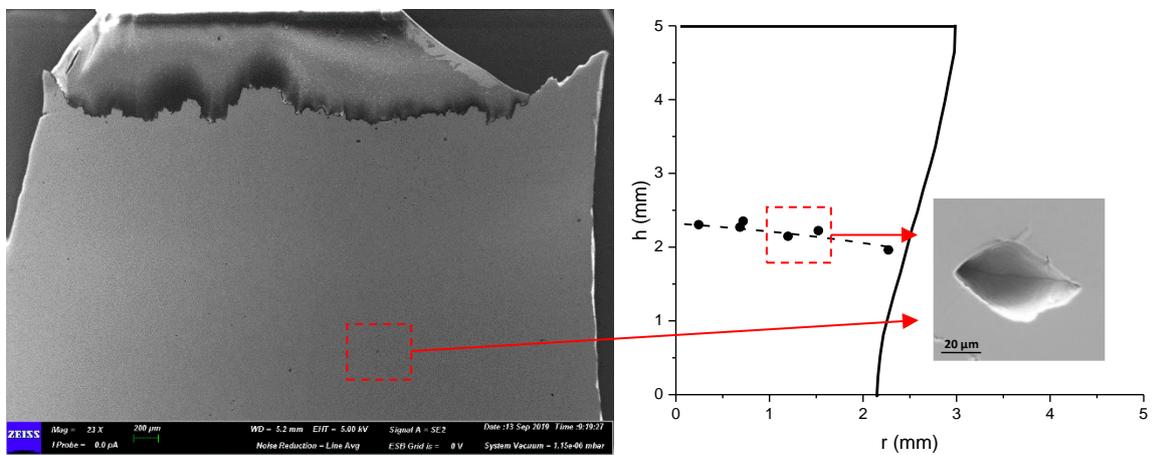


Figure IV-3 : Détermination de la limite d'endommagement d'une éprouvette lisse de T40 DL.

## IV.1 Étude expérimentale

### IV.1.1 Comportement de l'alliage polycristallin T40 (Grade 2)

#### IV.1.1.1 Essais de traction uniaxiale

Compte tenu de la forte texture mise en évidence lors des analyses EBSD, il est nécessaire d'effectuer des essais de traction pour les orientations perpendiculaire (DT) et parallèle (DL) au sens de laminage. La tôle n'est pas assez épaisse pour prélever des éprouvettes sur l'orientation DN mais la texture est comparable à l'orientation DT. L'orientation DL peut être comparée aux travaux de J. Huez *et al.* dont l'objet était l'étude de l'impact de l'hydrogène sur le T40 [Huez1996, 1998].

La Figure IV-4 montre une nette différence entre les courbes de traction des deux orientations. Les valeurs de contrainte sont comparables mais les phénomènes s'exprimant durant l'allongement semblent différents. Les propriétés « ingénierues » extraites des courbes lisses sont présentées dans le Tableau IV-1 ainsi que l'influence du  $K_t$  sur le A% et le Z%. Nous notons une sensibilité importante de ces deux paramètres à la concentration de contrainte ( $K_t$ ). Les conditions de rupture en terme de déformation (A%, Z%) diminuent lorsque le  $K_t$  augmente. D'autre part, ces conditions sont plus faibles lorsque l'axe de traction est perpendiculaire aux axes  $\langle c \rangle$ , orientation favorable aux glissements prismatiques. Les grains du T40 étudié par Huez *et al.* sont de taille plus importante (80  $\mu\text{m}$  contre 46 pour les nôtres). Nous voyons un effet de cette structure qui permet un allongement comparable mais une ductilité amoindrie traduite par un coefficient de striction plus faible.

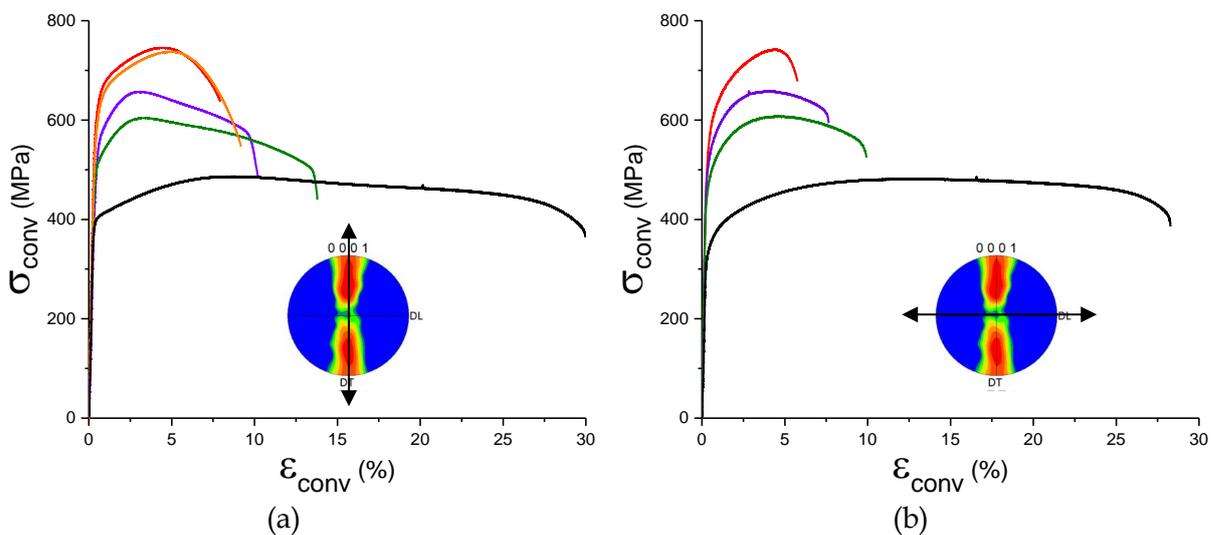


Figure IV-4 : Courbes de traction conventionnelles des éprouvettes lisses, U5, U3, V0,25 et V0,14 dans les deux orientations (a) DT et (b) DL du T40 non chargé.

Tableau IV-1 : Propriétés mécaniques du T40 non chargé en fonction de l'orientation de traction.

		T40 perpendiculaire à la direction de laminage (DT)		T40 parallèle à la direction de laminage (DL)		[Huez1996] (DL)	
Forme d'éprouvette	K <sub>t</sub>	A%	Z%	A%	Z%	A%	Z%
V0,14	4,41	8	13,6	5,8	8		
V0,25	3,51	9,2	19				
U3	1,45	10,2	38,9	7,7	26,4		
U5	1,3	13,9	43,6	10	32,4		
Lisse	1	30	54,4	28,3	47,3	32,3	30
Propriétés « ingénieures »							
Orientation	E (GPa)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A%	Z%		
DL	102	325	485	28,3	47		
DT	121	390	487	30,6	55		

Ensuite, nous chargeons les éprouvettes en hydrogène par chargement cathodique en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS. Le protocole détaillé est présenté en [Annexe 2](#).

Les essais sont réalisés dans les trente minutes après la fin du chargement afin de minimiser la désorption de l'hydrogène. Dans le cas du T40, les teneurs en hydrogène étudiées montent jusqu'à 825 wppm. La [Figure IV-5](#) présente la courbe de chargement en hydrogène en fonction du temps. Réalisée avec les éprouvettes de traction, elle indique les régimes de chargement déjà observés dans le Chapitre III. Notons que la concentration massique dosée dans les éprouvettes entaillées est plus faible pour des durées identiques par rapport aux éprouvettes lisses, car elles ont un diamètre plus important.

Les essais de traction après chargement en hydrogène sur l'alliage polycristallin n'ont pas montré de changement radical du comportement mécanique. L'allongement à rupture et le coefficient de striction diminuent progressivement et de façon modérée avec la quantité d'hydrogène, suggérant un abaissement de la ductilité, que ce soit sur des éprouvettes lisses ou entaillées en V. Ces évolutions sont représentées sur la [Figure IV-6](#). Il a été choisi de ne représenter que les éprouvettes lisses, U5 et V0,14 sans les U3 et V0,25 dans un souci de clarté mais l'ensemble des essais sont présentés dans l'[Annexe 5](#).

Quelques essais, comme l'éprouvette T40 perpendiculaire à la direction de laminage contenant 492 wppm représentée sur la [Figure IV-6](#), ont été laissés à désorber plus longtemps (10h après la fin de chargement au lieu de 30 minutes pour cette éprouvette) et montrent une remontée de l'allongement à rupture. Ce phénomène suggère que la diminution de ductilité pourrait être due en partie à l'hydrogène diffusible. La diminution de ductilité pourrait donc être réversible avec la désorption de l'hydrogène. Il est à noter que les concentrations en hydrogène des éprouvettes de traction ont été dosées sur leur partie utile dans une zone non strictionnée. Ces concentrations peuvent être légèrement différentes dans la zone de rupture, surtout dans le cas des éprouvettes entaillées.

L'allure des courbes en fonction de l'orientation est clairement différente et la [Figure IV-7](#) met en évidence l'effet de l'orientation de traction sur A% et Z%. En comparant l'allongement à rupture avec les travaux de Briant *et al.* (chargement en hydrogène du T40 par voie gazeuse à haute température), nous mettons en évidence que les concentrations que nous pouvons atteindre en polarisation cathodique à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle sont encore très loin des concentrations en hydrogène nécessaires pour provoquer une rupture fragile du T40.

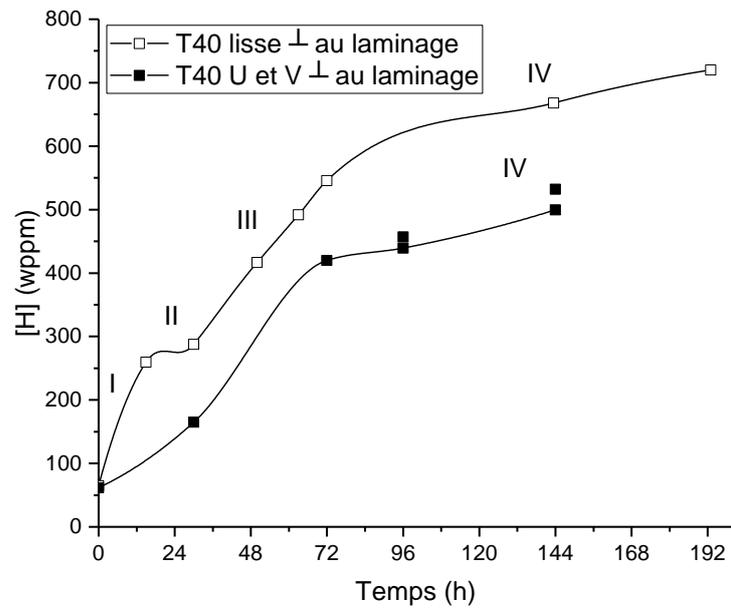


Figure IV-5 : Courbes de chargement de l'hydrogène en fonction du temps du T40 perpendiculaire à la direction de laminage réalisées par dosage d'un disque de 1 mm d'épaisseur prélevé sur la zone sans striction des éprouvettes de traction après essai. Les différentes géométries permettent de rassembler les éprouvettes U et V.

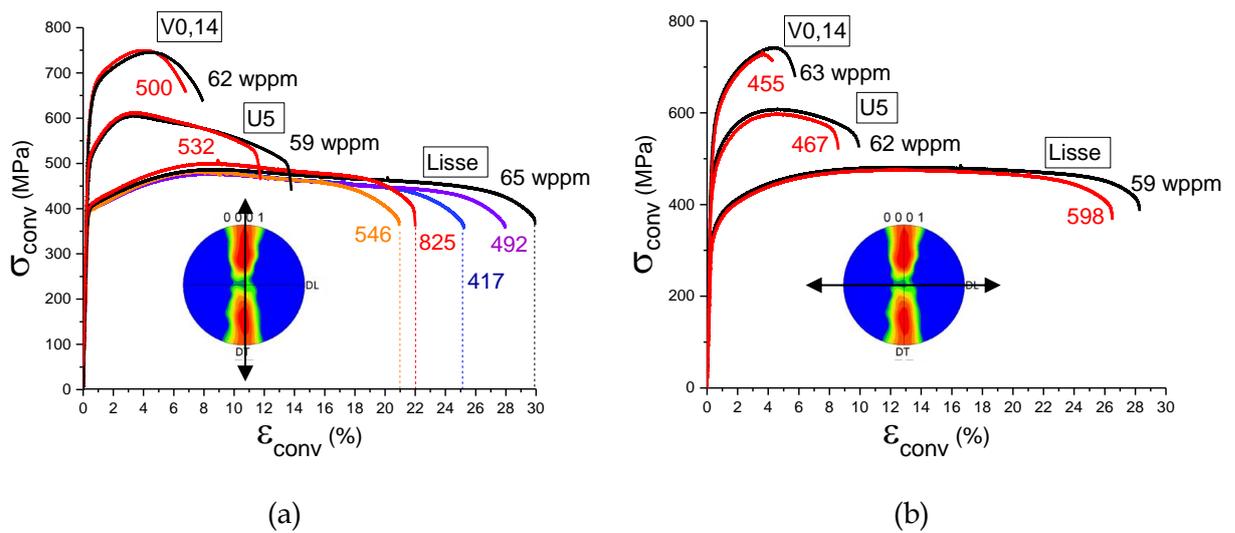


Figure IV-6: Courbes de traction conventionnelles des éprouvettes de T40 lisses, U5 et V0,14 (a) DT et (b) DL sans chargement et après différents chargements en hydrogène.

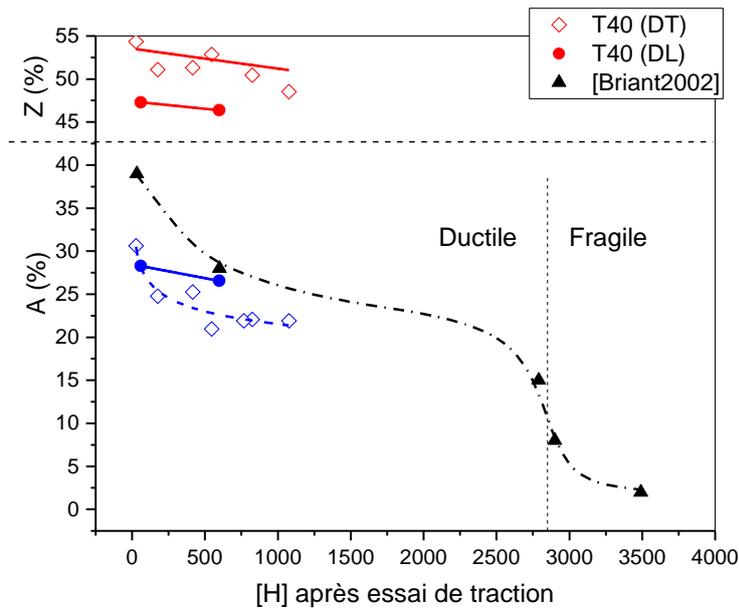


Figure IV-7 : Évolution du coefficient de striction Z% et de l'allongement à rupture A% en fonction de la concentration en hydrogène du T40.

#### IV.1.1.2 Modes de rupture

Les faciès de rupture ont été analysés afin de déterminer les modes de rupture en fonction de la teneur en hydrogène. Toutes les fractographies réalisées sur le T40 sont présentées en [Annexe 6](#). Nous reprenons ici les éléments significatifs.

Les faciès de rupture du T40 perpendiculaire au sens de laminage ont une forme elliptique ([Figure IV-8](#)) causée par l'anisotropie de déformation due à la texture cristallographique. En effet les axes <c> de la structure hexagonale sont préférentiellement orientés dans la direction de l'axe le plus grand de l'ellipse représentant le faciès de rupture. La déformation suivant cet axe est accommodée par les systèmes de glissement secondaires <c+a>,  $\pi_1$ ,  $\pi_2$  et le maclage. Ces glissements sont plus difficiles à mobiliser que ceux de type <a>B et <a>P favorisés par l'orientation du petit axe de l'ellipse. Le faciès ductile forme des flûtes par glissement des plans prismatiques. Cette ellipse et ces flûtes sont retrouvées sur les faciès de rupture de chacun des types d'éprouvettes testés, quel que soit le  $K_t$  considéré.

Notons toutefois que la rupture des éprouvettes en V est différente. Elle s'initie de façon ductile en surface avec des flûtes puis se propage de façon fragile à l'intérieur des échantillons. La première rupture crée une entaille très fine qui entraîne des concentrations de contraintes très importantes et le  $K_t$  local devient suffisant pour produire une rupture fragile illustrée par la [Figure IV-8](#). La proportion de surface fragile est différente selon que l'on considère les éprouvettes V0,14 ou V0,25 ([Figure IV-10](#)) et montre bien que le  $K_t$  nécessaire à la fracture fragile est atteint plus rapidement avec les entailles V0,14.

Les fractographies des essais sur les éprouvettes de T40 parallèles au sens de laminage sont de forme circulaire, due à la texture cristallographique ([Figure IV-9](#)). Cette dernière permet l'activation des glissements principaux que sont les plans de glissements prismatiques. Ainsi, des « flûtes » sont observées dans toutes les directions. Comme pour l'orientation précédente, les éprouvettes en V présentent un faciès ductile en sub-surface et fragile à cœur.

En regardant les faciès de rupture après chargement en hydrogène, nous observons que le mode de rupture des échantillons lisses reste similaire aux échantillons non chargés. Ceci jusqu'à la concentration en hydrogène étudiée de 825 wppm. Ces observations sont valables pour les deux orientations de traction considérées.

D'autre part, nous pouvons observer une couche d'hydrures formée durant le chargement en hydrogène sur tous les types d'éprouvettes. Elle est rompue en de multiples endroits perpendiculairement à l'axe de traction mais ne semble pas influencer sur le mode de rupture de la phase  $\alpha$  (Figure IV-11). De plus, les faciès de rupture des éprouvettes lisses et entaillées en U permettent de conclure que leur rupture provient du centre. La couche étant au bord, nous sommes certains qu'elle n'a pas influé l'amorçage de la fissure.

Notons que dans le cas particulier des éprouvettes entaillées en V, nous observons que le bandeau ductile semble se réduire et donc que la surface fragile augmente avec la quantité d'hydrogène (Figure IV-10). Cette affirmation est visible pour l'orientation DT mais pas pour DL. Sur les éprouvettes en V, la couche d'hydrures a pu influencer l'amorçage de la rupture car elle provient de la sub-surface. Cependant le mode de rupture initial reste ductile et il semble raisonnable de penser que l'hydrogène diffusible est la cause de cette réduction. Ceci expliquerait l'absence d'évolution de la proportion de surface fragile sur les éprouvettes orientées selon DL. En effet, l'hydrogène pourrait être plus lent à se concentrer sur la zone entaillée car il nécessite une diffusion perpendiculaire à l'axe  $\langle c \rangle$  de la structure hexagonale. Ceci reste une supposition car la reproductibilité n'est pas assez importante sur ce type d'éprouvette.

La Figure IV-12 représente une cartographie des modes de rupture du T40 perpendiculaire au sens de laminage en fonction du  $Kt$  et de la concentration en hydrogène. Comme nous avons pu le voir, seules des initiations de ruptures ductiles ont été mises en évidence.

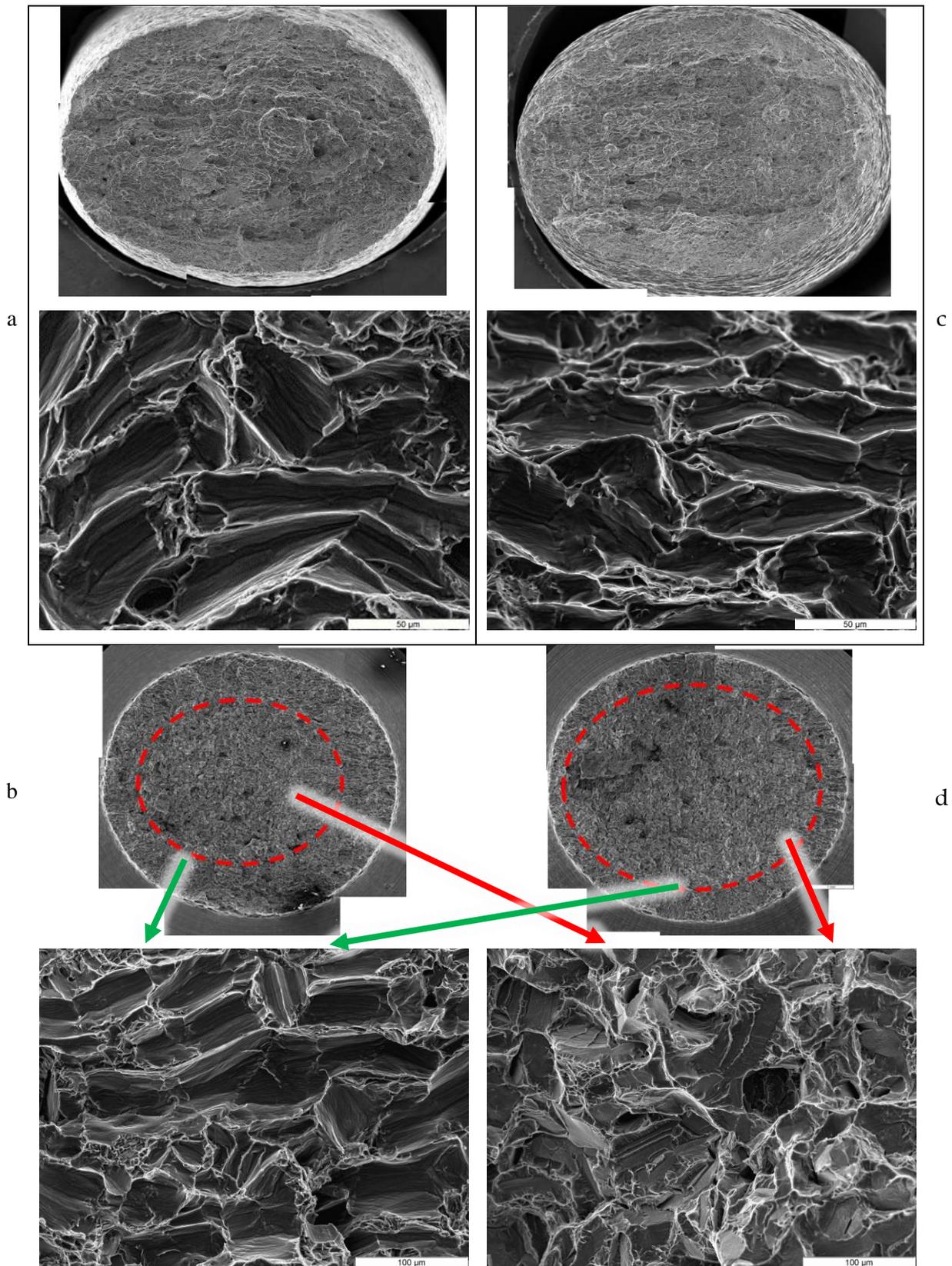


Figure IV-8 : Faciès de rupture d'éprouvettes de T40 sollicitées selon l'orientation DT : (a) lisse non chargée avec 65 wppm, (b) V0,14 non chargée avec 62 wppm, (c) lisse avec 825 wppm et (d) V0,14 avec 500 wppm d'hydrogène mesuré sur la zone non entaillée après rupture.

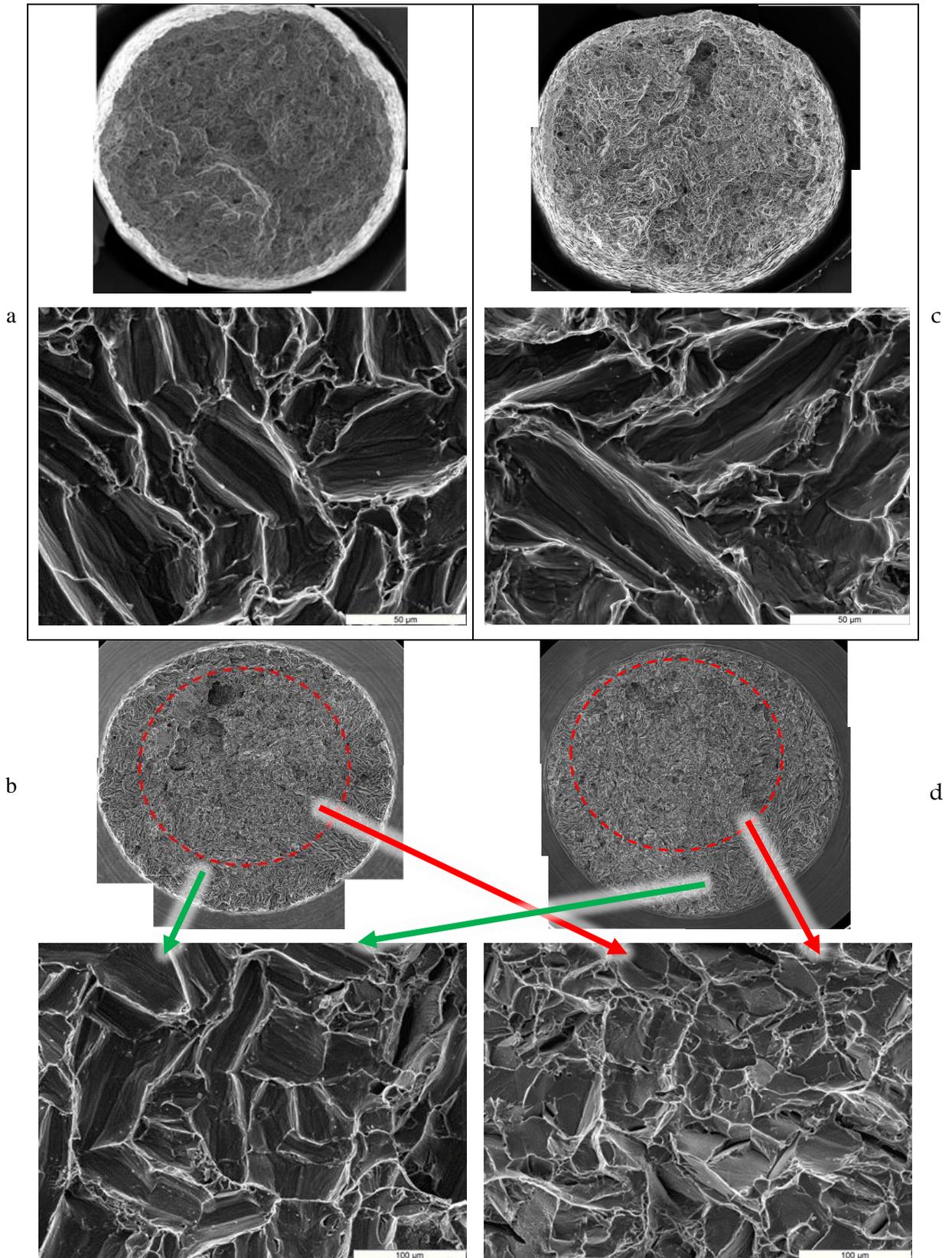


Figure IV-9 : Faciès de rupture d'éprouvettes de T40 sollicitées selon l'orientation DL : (a) lisse non chargée avec 59 wppm, (b) V0,14 non chargée avec 60 wppm, (c) lisse avec 598 wppm et (d) V0,14 avec 455 wppm d'hydrogène mesuré sur la zone non entaillée après rupture.

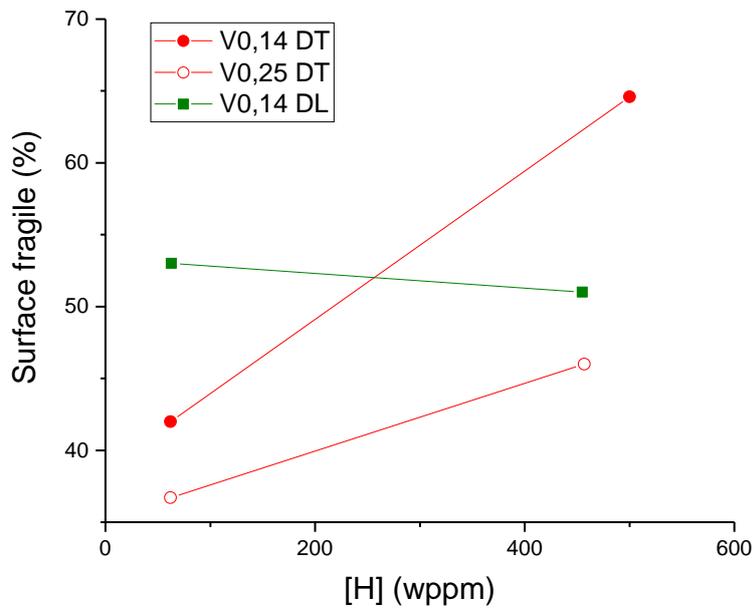


Figure IV-10 : Évolution de la proportion de surface fragile sur les éprouvettes entaillées en V du T40 en fonction de la quantité d'hydrogène.

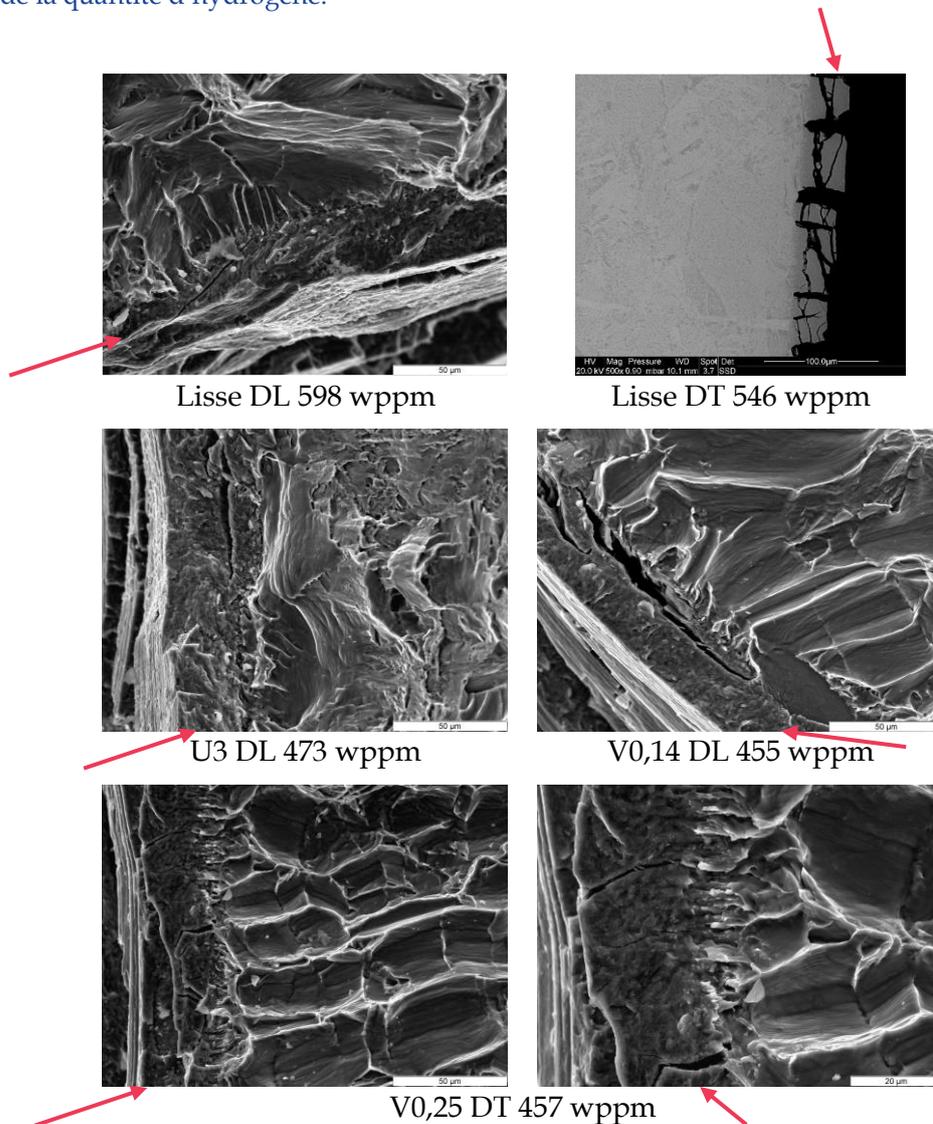


Figure IV-11 : Couche d'hydrures rompue après essai de traction sur des éprouvettes de T40 chargées en hydrogène.

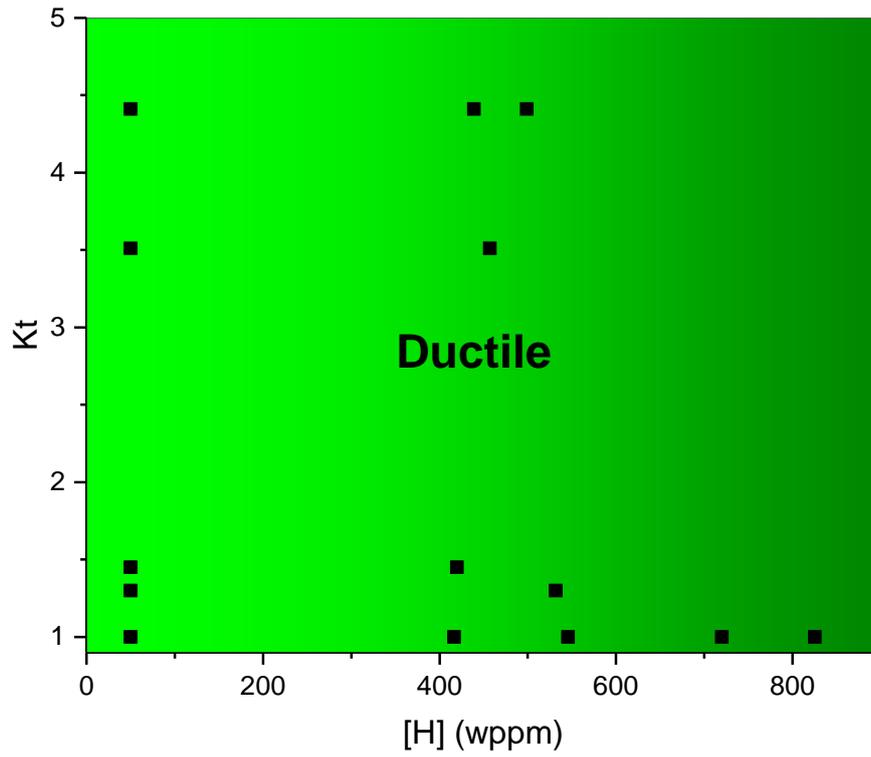


Figure IV-12 : Mode de rupture du T40 perpendiculaire au sens de laminage en fonction du  $K_t$  et de la concentration en hydrogène. La concentration en hydrogène est mesurée sur la partie sans striction des éprouvettes de traction après essai. Les carrés noirs représentent les essais ayant permis de réaliser cette cartographie.

### IV.1.1.3 Analyse de l'endommagement interne

Par analyse MEB, nous avons observé la présence des cavités après rupture, sur des coupes longitudinales des éprouvettes de traction non chargées et chargées.

Concernant les éprouvettes non chargées, les phénomènes de germination, croissance, coalescence classiques de l'endommagement ductile ont été observés et illustrés sur la [Figure IV-13](#). La croissance des cavités laisse apercevoir les lignes de glissement comme étape de la formation des flûtes. Sous les ruptures fragiles des éprouvettes en V, nous observons des ruptures par décohésion intergranulaires. Les profils de la profondeur maximale de ces cavités ont été déterminés et sont répertoriés en [Annexe 5](#). Les emplacements des cavités sur cette limite d'endommagement seront utilisés durant la modélisation pour déterminer la limite mécanique d'endommagement du matériau en terme de contrainte hydrostatique ( $\sigma_m$ ) et de déformation plastique équivalente ( $\varepsilon_{peq}$ ).

Notons que le mécanisme associé à ce type d'endommagement (germination, croissance, coalescence des flûtes) est détaillé [p.37](#). Il fait intervenir les systèmes de glissement prismatiques [Crépin1995, Huez1996].

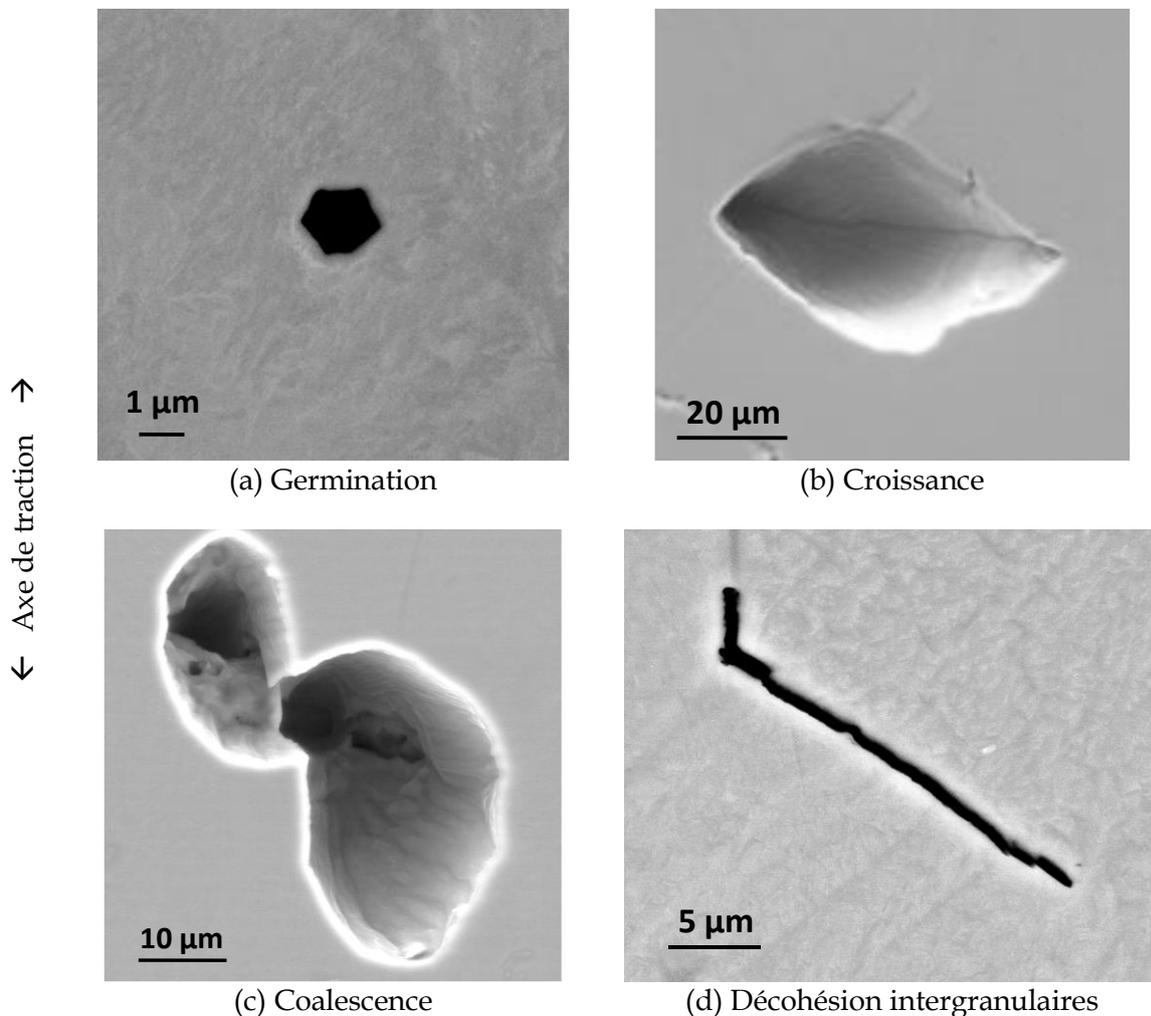


Figure IV-13 : (a), (b), (c) les différentes étapes amenant à la rupture ductile et (d) une rupture par clivage dans des éprouvettes de T40 perpendiculaires au sens de laminage.

Nous cherchons maintenant à observer les différences avec les éprouvettes chargées en hydrogène afin de déterminer les causes de diminution des propriétés mécaniques.

Les analyses en MEB-BSE des coupes longitudinales mettent en évidence un contraste plus important sur les joints de grains des éprouvettes chargées par rapport à celles non chargées, phénomène illustré en [Figure IV-14](#). Ceci peut suggérer la présence d'hydrures sur ces joints de grains et confirme le phénomène de court-circuit de diffusion causé par leur désorientation. Nous voyons quelques hydrures sur la coupe de l'éprouvette non chargée. Comme précisé précédemment, il peut y avoir deux explications : la concentration globale initiale en hydrogène de l'ordre de 50 à 60 wppm pourrait déjà entraîner un dépassement local de la limite de solubilité, cela pourrait aussi être dû à un apport d'hydrogène lors du polissage.

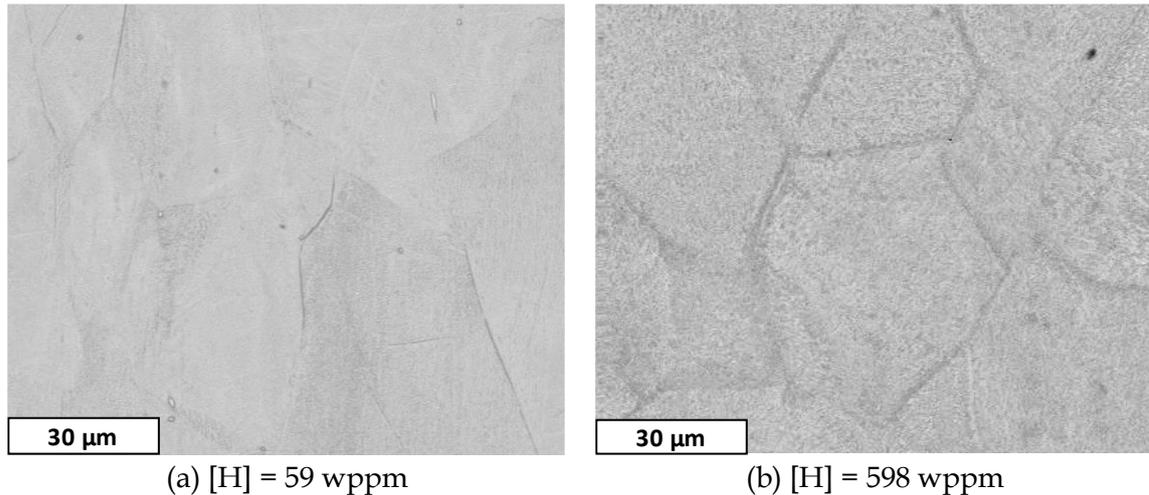


Figure IV-14 : Analyse MEB-BSE au centre (3 mm de la surface) de coupes longitudinales d'éprouvettes lisses de T40 DL (a) non chargé contenant 59 wppm d'hydrogène et (b) chargé contenant 598 wppm d'hydrogène.

En plus des étapes de germination, croissance, coalescence caractéristiques de l'endommagement ductile déjà observées sur les éprouvettes non chargées en hydrogène, nous avons pu détecter d'autres phénomènes sur les éprouvettes chargées. Plusieurs types de ruptures ont été observés sur des hydrures :

- Des multi-fragmentations perpendiculaires à la direction de sollicitation sur les hydrures, eux-mêmes parallèles à la direction de sollicitation ([Figure IV-15](#)).
- Quelques ruptures de décohesion sur des hydrures inter ou intragranulaires ([Figure IV-15](#)).
- De nombreuses fissures sur des hydrures présents autour des précipités TiFe ([Figure IV-16](#)).

La présence de ces endommagements confirme certaines hypothèses difficiles à valider dans les parties précédentes. Il était difficile de déterminer les effets réels du polissage et de déterminer la cause de la présence des hydrures en profondeur : polissage ou chargement. En effet, des fissurations sur des hydrures ont été observées jusqu'au centre des éprouvettes de traction, ce qui représente de 3 à 4,5 mm de profondeur. Ceci confirme la formation d'hydrures en profondeur et la pénétration d'hydrogène dans l'ensemble des éprouvettes lors des chargements électrochimiques.

Quelques hydrures déformés comme celui illustré par la [Figure IV-17](#) ont pu être observés. Celui-ci semble s'être « plié » suite à la croissance de la cavité à côté de lui. Cette illustration met en

évidence le caractère « ductile » de certains hydrures. Nous pouvons faire l'hypothèse que celui-ci possède une relation d'orientation avec la matrice, favorable à sa déformation lors de la sollicitation imposée par la croissance de la cavité.

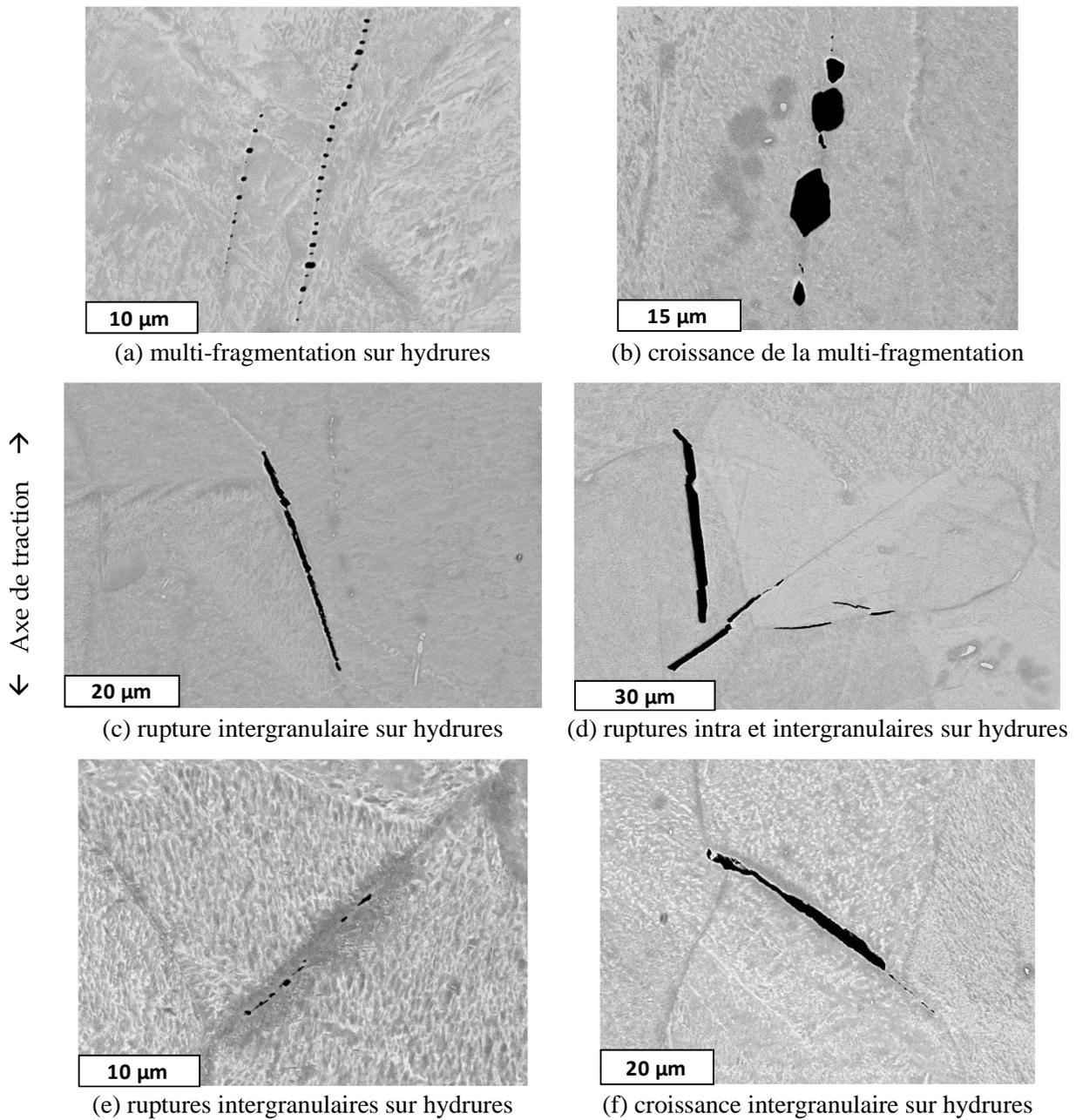


Figure IV-15 : Différents processus d'initiation et de propagation de l'endommagement sur des hydrures dans le T40 chargé en hydrogène. (a) et (c) dans une éprouvette V0,14 DL avec 455 wppm ; (b) dans une éprouvette U3 DT avec 452 wppm ; (d) dans une éprouvette V0,14 DT avec 499 wppm ; (e) et (f) dans une éprouvette lisse DT avec 546 wppm d'hydrogène.

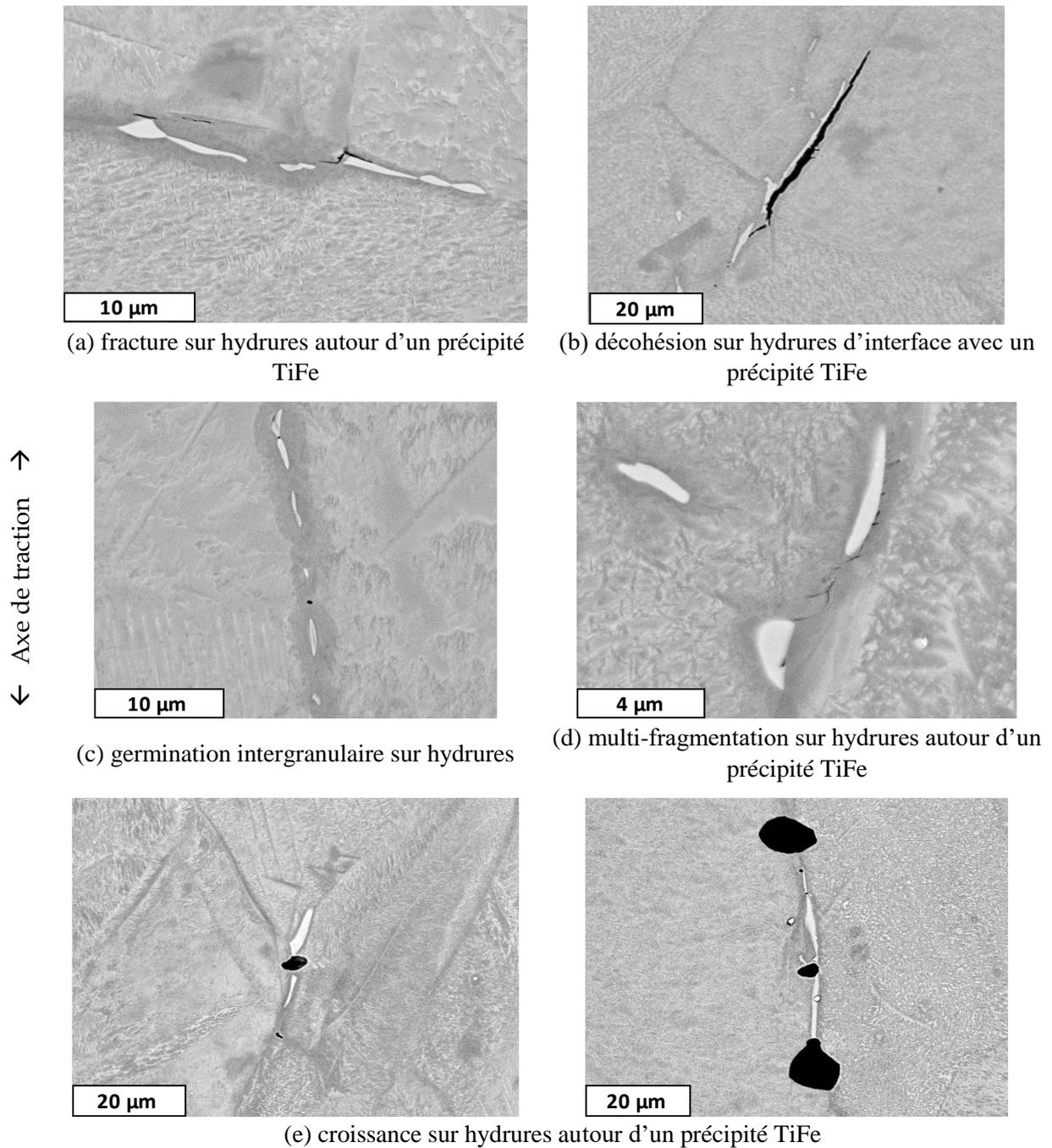


Figure IV-16 : Initiation et propagation de l'endommagement sur des hydrures localisés en bordure des précipités TiFe dans le T40 chargé en hydrogène. (a) Dans une éprouvette V0,25 DT avec 457 wppm; (b) et (c) dans une éprouvette V0,14 DL avec 455 wppm ; (d) dans une éprouvette V0,14 DT avec 499 wppm, (e) dans une éprouvette U5 DL avec 467 wppm ; (f) dans une éprouvette U3 DL avec 473 wppm d'hydrogène.

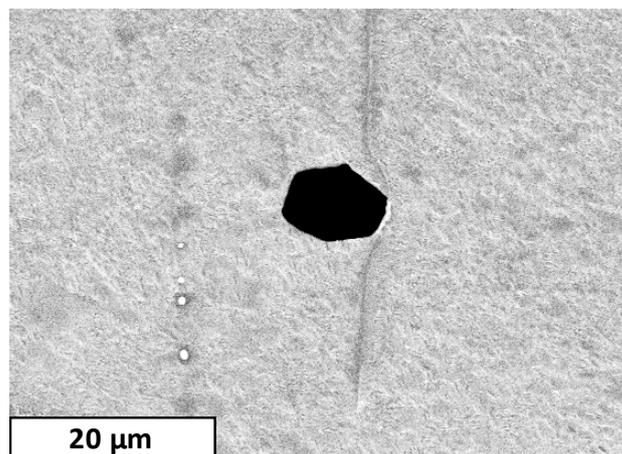


Figure IV-17 : Hydrure déformé par la croissance d'une cavité dans une éprouvette U3 DL avec 473 wppm d'hydrogène.

Lors de l'observation au microscope électronique à transmission des hydrures internes, il a été mis en évidence que certains hydrures ont été cisailés. La [Figure IV-18](#) et la [Figure IV-19](#) montrent deux configurations différentes :

- Une première révèle des hydrures qui ont pu se dissoudre sous la contrainte au passage des bandes de déformation. C'est le cas de la [Figure IV-18](#) et de la [Figure IV-19.b](#) sur lesquelles les hydrures présentent des zones « effacées » tout en gardant leur direction initiale. Les analyses de l'hydrure  $\delta$  présenté en [Figure IV-18](#) a permis de mettre en évidence que celui-ci présente une OR2 avec la matrice  $\alpha$ .
- La [Figure IV-19.a](#) quant à elle, révèle un hydrure qui a été cisailé au passage des bandes de déformation. Celui-ci est déformé dans la direction des bandes sur les zones cisailées.

Aucune de ces deux configurations ne semblent montrer d'initiation de l'endommagement, ce qui est plutôt étonnant pour le cas de la seconde sur laquelle nous nous attendions voir germer des cavités.

L'hydrogène remis en solution solide par la dissolution des hydrures durant le passage des bandes de déformation a amené à la re-précipitation de nombreux petits hydrures  $\delta$  après le relâchement des contraintes comme l'illustre la [Figure IV-20](#). Des déplacements d'atomes d'hydrogènes sur de courtes distances selon deux orientations dans les mêmes zones, dont une le long des bandes de déformation, ont permis la re-précipitation. Les deux orientations sont écartées de  $120^\circ$  et contiennent chacune de nombreux précipités d'hydrure parallèles entre eux, mis en évidence avec un  $g(200)$ , et suivant les directions du plan de base de l'hexagonal. Cette configuration, déjà observée par Conforto et Caillard [[Conforto2011](#)] implique que  $(0001) // (001)$ , ce qui correspond à l'OR1. Ceux-ci ont pu se former selon deux orientations sur les mêmes zones dont une le long des bandes de déformation. Lors de l'essai de traction, la dissolution de certains hydrures a augmenté la teneur en l'hydrogène diffusible, ce qui a pu accélérer la rupture de matériau [[Shih1988](#)] et expliquer la diminution d'allongement à rupture. Notons que les observations d'hydrures au MET ont été réalisées sur des profondeurs de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$ , ce qui est faible par rapport aux dimensions des éprouvettes de traction. Sur cette zone, la déformation est donc plus importante qu'à cœur et les contraintes plus faibles. Ceci peut expliquer que nous n'ayons pas vu les phénomènes de fissuration sur les hydrures mis en évidence par les observations précédentes au microscope électronique à balayage.

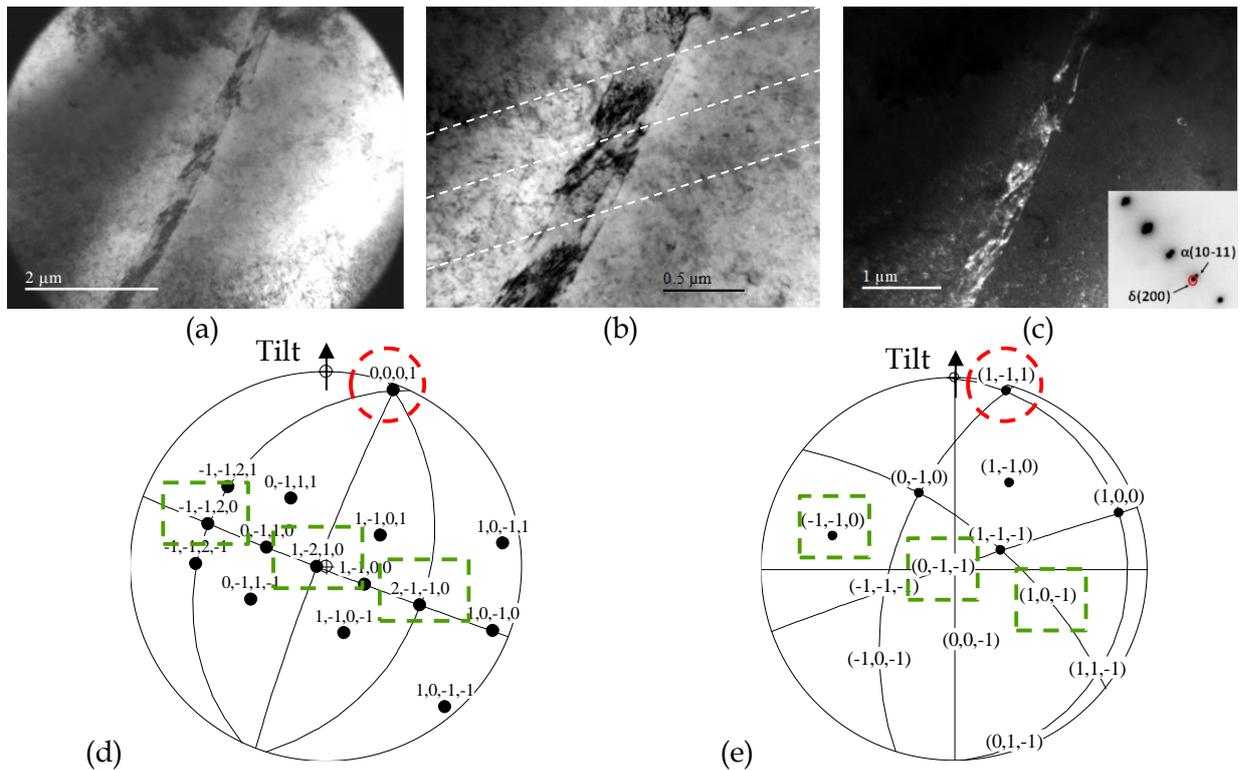


Figure IV-18 : Hydrure intergranulaire  $\delta$  présentant une OR2 à environ 50 $\mu$ m de profondeur dans une éprouvette de traction lisse de T40 DT rompue contenant 825 wppm d'hydrogène après un chargement de 244h à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle. (a) Et (b) images en champ clair pour un angle de rotation de 6,5°, (c) image en champ sombre sur le g(200), (d) projection stéréographique de la matrice  $\alpha$  et (e) projection stéréographique de l'hydrure.

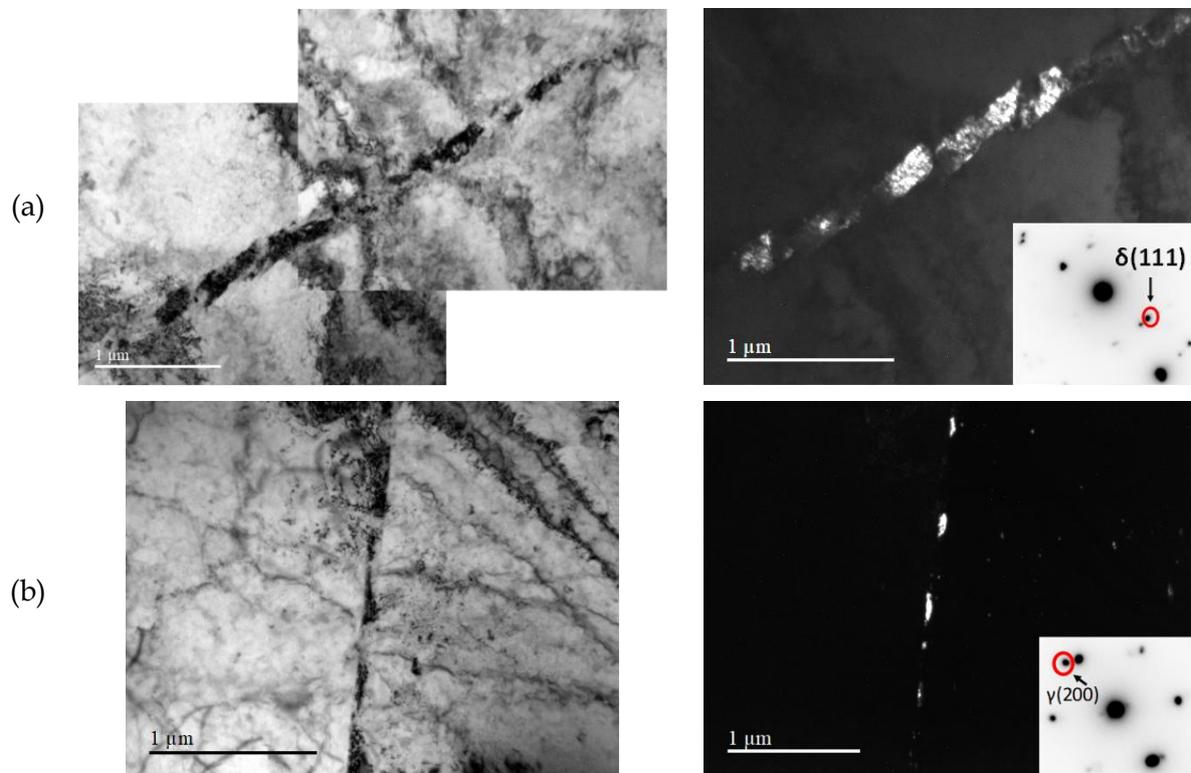


Figure IV-19 : (a) Hydrure intergranulaire  $\delta$  avec un angle de rotation de  $-10^\circ$  avec un champ sombre sur le g(111) et (b) hydrure intergranulaire  $\gamma$  avec un angle de rotation de  $0^\circ$  dissous sur certaines zones et son champ sombre sur le g(200), situés à environ 50  $\mu$ m de profondeur dans des éprouvettes de traction lisses de T40 DT rompues contenant respectivement 546 wppm et 825 wppm d'hydrogène après un chargement de 72h et de 244h à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle.

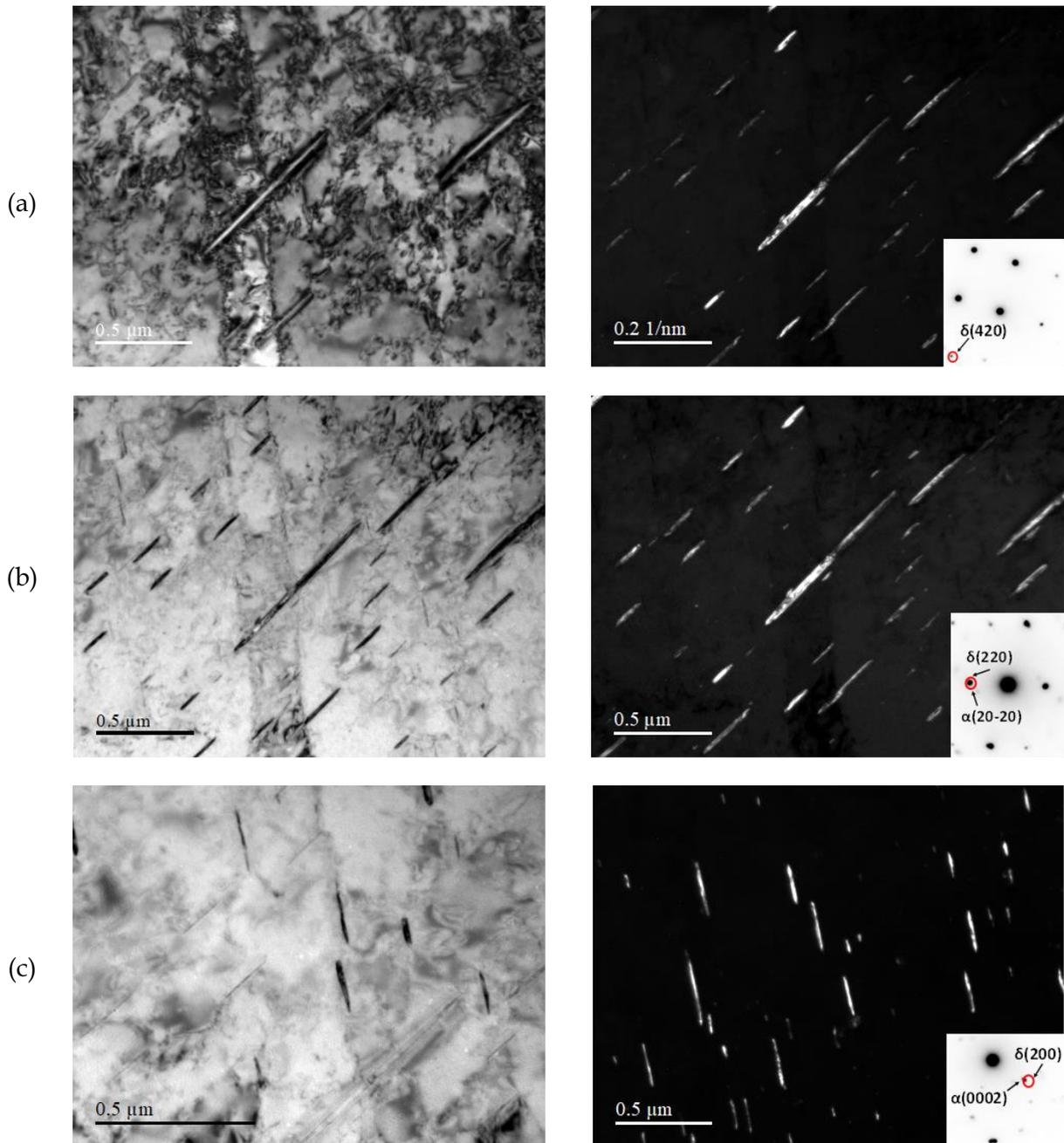


Figure IV-20 : Hydrures re-précipités en OR1 sur une même zone selon deux directions après essai de traction d'une éprouvette de T40 DT contenant 825 wppm d'hydrogène après un chargement de 244h à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle. (a) tilt de 5,3°, (b) tilt de 9,6° et (c) tilt 1°.

#### IV.1.1.4 Synthèse

Le T40 présente une texture cristallographique prononcée qui impacte les propriétés mécaniques de l'alliage (les orientations ne sont pas équivalentes) et provoque une anisotropie des déformations. Celle-ci s'exprime particulièrement pour les éprouvettes à faibles concentrations de contraintes qui ont la possibilité d'atteindre de forts allongements avant de se rompre.

Le T40 est un alliage polycristallin dans lequel la désorientation des grains permet une diffusion profonde de l'hydrogène le long des joints de grains. L'hydrogène chargé par voie électrochimique jusqu'à 800 wppm diminue la ductilité de ce matériau mais ne change pas son mode de rupture ductile (flûtes).

Il a été démontré dans de précédents travaux que les hydrures internes favorisent la nucléation de cavités lors de la traction du T40 tout en ayant un impact modéré sur la rupture [Huez1998]. Dans notre configuration, nous avons observé le même phénomène et pouvons y apporter une précision.

Les hydrures semblent effectivement accélérer la nucléation par la formation de nouveaux modes (multi-fragmentation, décohésion d'hydrures, rupture sur des hydrures autour des précipités TiFe, cisaillement des hydrures) mais ce ne sont pas ces endommagements qui dirigent la fracture finale. La quantité d'hydrogène en solution solide abondée par la dissolution d'une partie de certains hydrures lors de la sollicitation assiste la réduction des propriétés mécaniques. Cet impact est modéré et valable pour les concentrations en hydrogène que nous avons considéré. Comme nous avons pu le voir dans la littérature, d'autres techniques de chargements et d'homogénéisation permettent d'obtenir une densité d'hydrures internes bien plus importante, ce qui entraîne une rupture fragile [Briant2002, Bignon2018]. Dans ce cas, ce sont certainement les endommagements internes dus aux hydrures qui précipitent la rupture.

Lors de cette étude, nos essais de traction uniaxiale n'impliquent qu'un seul cycle de sollicitation. Notons que les nombreux petits hydrures ont re-précipité après la sollicitation suite à la dissolution d'une partie des hydrures initiaux. Ceux-ci pourraient avoir une influence en cas de cycles de sollicitations comme des essais de fatigue. La sollicitation pourrait redistribuer les hydrures en quantité suffisante à cœur et impacter les propriétés mécaniques de l'alliage monophasé T40. De même, les multiples aiguilles qui lient la couche d'hydrures à la matrice  $\alpha$  en sub-surface pourraient avoir un impact lors de sollicitations cycliques.

## IV.1.2 Comportement de l'alliage biphasé TA6V ELI (Grade 23)

## IV.1.2.1 Essais de traction uniaxiale

Les analyses EBSD ont révélé des macro-zones empilées sur l'épaisseur de la tôle. Comme les observations des plans (DN, DT) et (DN, DL) ont montré que ces macro-zones sont des plans perpendiculaires à ces deux orientations, il a été choisi de prélever des éprouvettes uniquement dans le sens DL, parallèle au laminage.

Les résultats des tractions axisymétriques des éprouvettes lisses, U5, U3, V0,25 et V0,14 sont présentés sur la [Figure IV-21](#). Les plans de ces éprouvettes sont placés en [Annexe 4](#). Les propriétés « ingénierues » ainsi que l'influence du  $K_t$  sur le A% et le Z% sont rapportées dans le [Tableau IV-2](#). Comme pour le T40, nous notons une sensibilité importante de ces paramètres à la concentration de contrainte  $K_t$ . Nous pouvons observer que l'allongement à rupture A% et le coefficient de striction Z% diminuent lorsque le  $K_t$  augmente. Une légère variabilité d'allongement et de contrainte maximale est remarquée sur les éprouvettes lisses ([Figure IV-21](#) et [Tableau IV-2](#)). Celle-ci est associée à la présence des macro-zones. En effet leur alternance n'étant pas régulière, il est compréhensible que les éprouvettes testées puissent ne pas avoir exactement la même texture et donc des propriétés différentes.

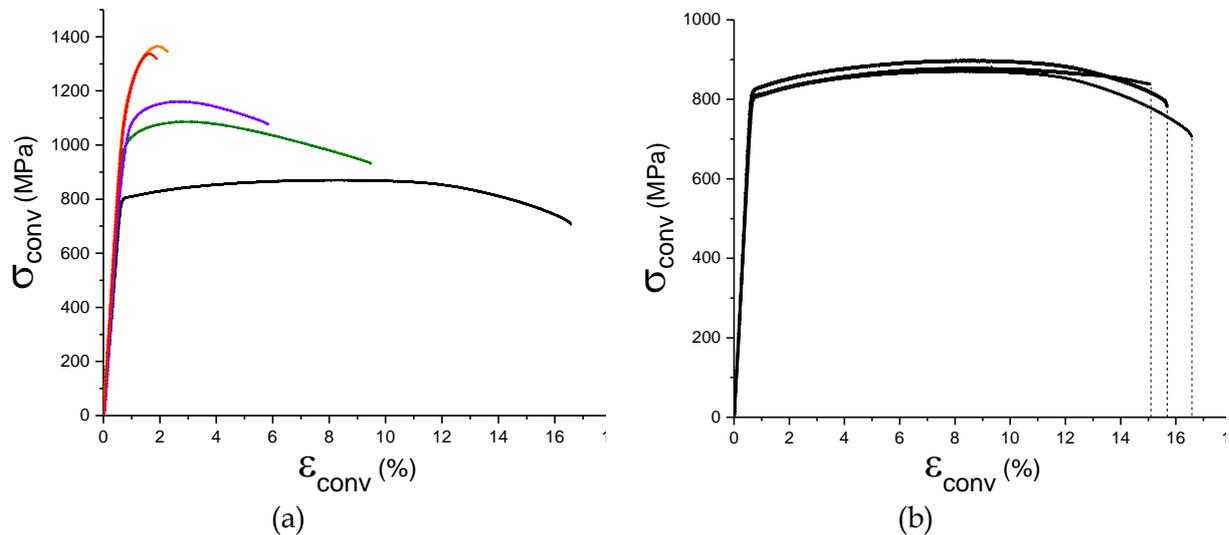


Figure IV-21 : Courbes de traction conventionnelles (a) des éprouvettes lisse, U5, U3, V0,25 et V0,14 du TA6V ELI et (b) de trois éprouvettes lisses montrant une variabilité des résultats avec un allongement à rupture allant de 15,1 à 16,6%.

Tableau IV-2 : Propriétés mécaniques du TA6V ELI non chargé.

TA6V ELI parallèle à la direction de laminage (DL)					
Forme d'éprouvette	$K_t$	A %	Z %		
V0,14	4,41	2	10,6		
V0,25	3,51	2,3	9,6		
U3	1,45	5,8	26,0		
U5	1,3	9,5	33,6		
Lisse	1	15,1 à 16,6	34,1 à 44,6		
Propriétés « ingénieures »					
Orientation	E (GPa)	Re (MPa)	Rm (MPa)	A %	Z %
DL	116	802	871	16,6	45

Ensuite, nous chargeons les éprouvettes en hydrogène par chargement cathodique en eau de mer artificielle à -1,8 V/ECS. Le protocole détaillé est présenté en [Annexe 2](#).

Les essais sont réalisés en moins de trente minutes après la fin du chargement. Dans le cas du TA6V ELI, les teneurs étudiées restent inférieures à 1000 wppm.

La [Figure IV-22](#) présente les essais de traction des éprouvettes lisses, U5 et V0,14 pour différentes concentrations en hydrogène dans l'alliage biphasé. Les éprouvettes U3 et V0,25 n'ont pas été représentées ici dans un souci de clarté mais suivent le même type d'évolution. L'ensemble des essais est présenté en [Annexe 5](#).

Dès que la concentration dépasse 300 wppm d'hydrogène, les éprouvettes rompent avant d'entrer en zone de striction. Ces concentrations correspondent aux premières formations des hydrures, passage du régime II au régime III défini dans le Chapitre III. Des hydrures ont d'ailleurs été observés sur les coupes des éprouvettes de traction après essai et un exemple est illustré sur la [Figure IV-23](#). Les hydrures auraient donc, dans le cas du TA6V ELI, un effet de fragilisation important. Plus la concentration en hydrogène augmente, plus la rupture survient tôt. Ceci illustre une fragilisation liée à la quantité d'hydrures.

Il est à noter que les concentrations d'hydrogène indiquées ont été dosées sur la partie utile des éprouvettes de traction après rupture sur la zone sans striction. La concentration peut donc être légèrement différente dans la zone de rupture, surtout dans le cas des éprouvettes entaillées.

Les évolutions du coefficient de striction et de l'allongement à rupture des éprouvettes lisses sont représentées sur la [Figure IV-24](#) et mettent en évidence la fragilisation après la formation d'hydrures vers 300 wppm d'hydrogène dans le TA6V ELI. Cette figure compare les évolutions du TA6V ELI avec celles d'un TA6V testé dans une étude interne précédente. La chute de ductilité du TA6V, qui contient plus de phase  $\beta$  que notre TA6V ELI survient pour une quantité d'hydrogène plus importante. Ces résultats montrent l'influence de la proportion de phase  $\beta$  que l'hydrogène doit d'abord saturer avant de pouvoir former des hydrures.

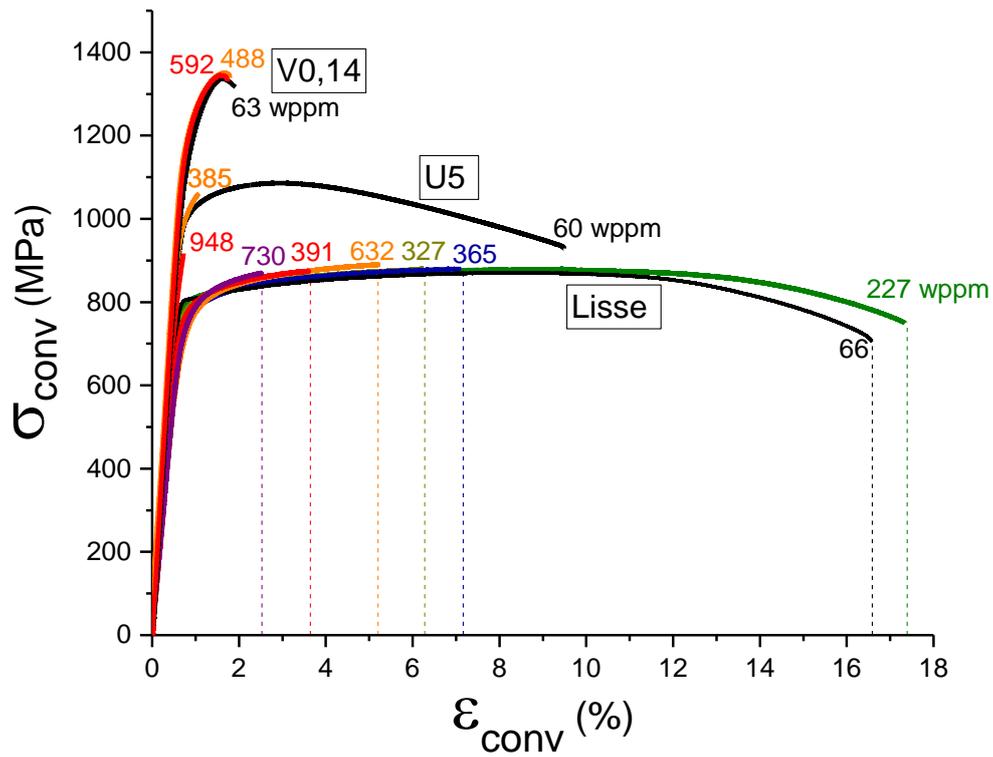


Figure IV-22 : Traction des éprouvettes de TA6V ELI lisses, U5 et V0,14 sans chargement et après différents chargements en hydrogène.

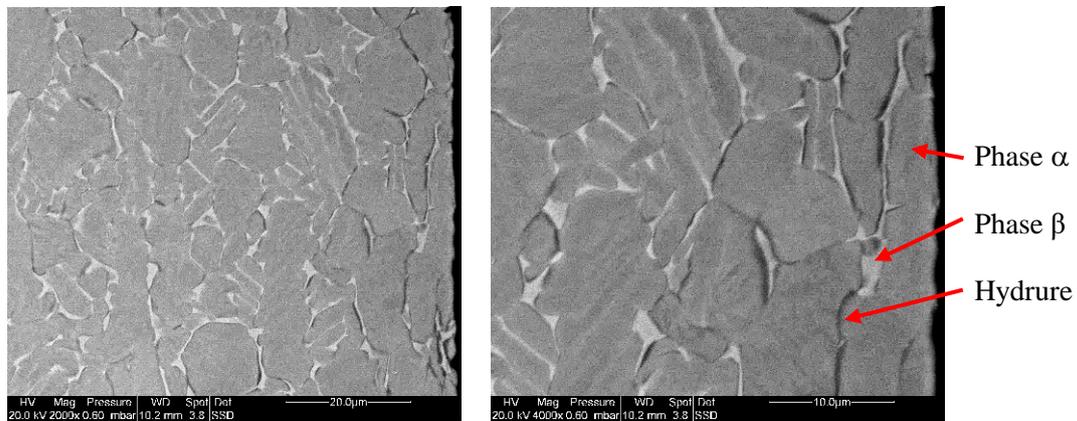


Figure IV-23 : Hydrures d'interface en sub-surface dans une éprouvette de traction lisse de TA6V ELI avec 636 wppm d'hydrogène.

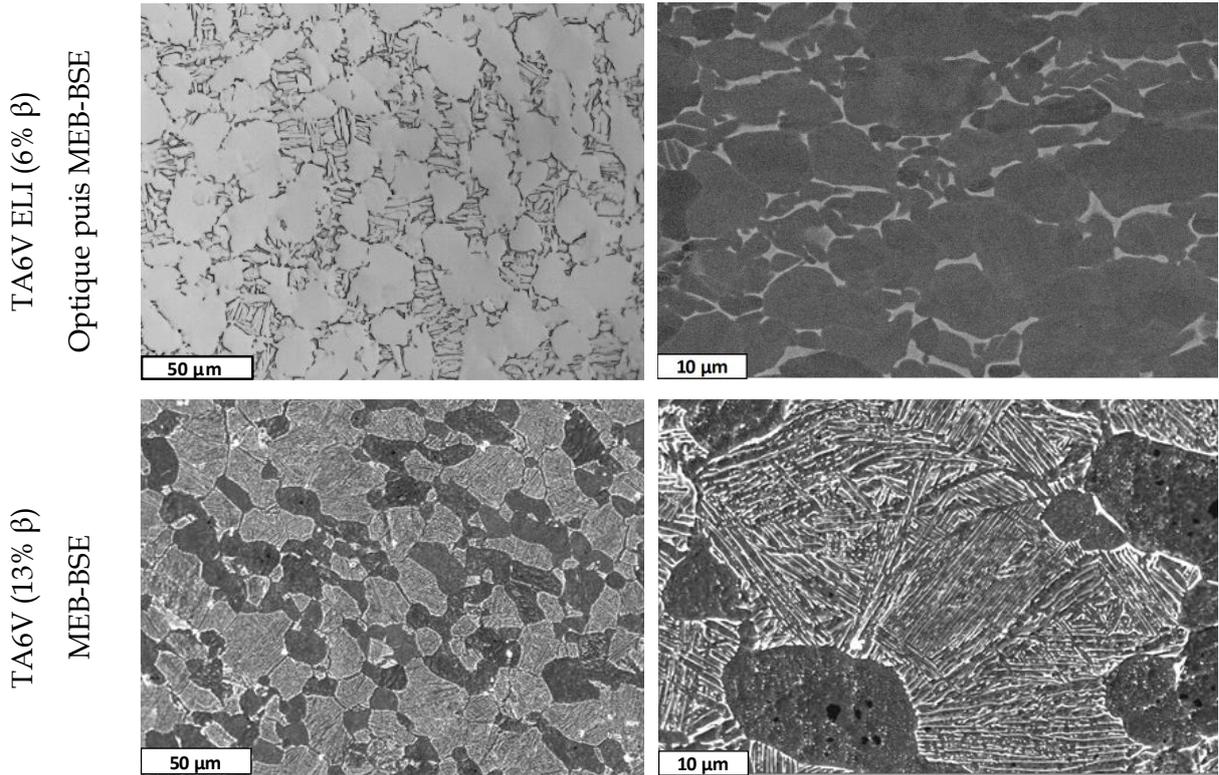
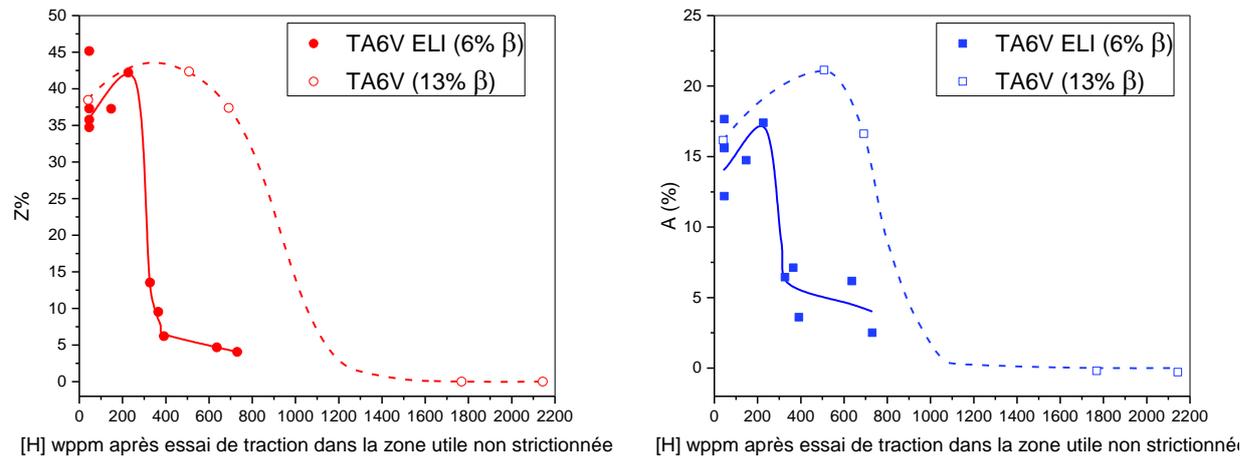


Figure IV-24 : Évolution du coefficient de striction Z% et de l'allongement à rupture A% d'éprouvettes lisses en fonction de la concentration en hydrogène du TA6V ELI et d'un TA6V provenant d'une étude interne au LaSIE et leurs structures.

### IV.1.2.2 Modes de rupture

Les modes de rupture ont été analysés en fonction de la teneur en hydrogène. Toutes les fractographies réalisées sur le TA6V ELI sont présentées en [Annexe 7](#). Nous reprenons ici les éléments significatifs.

Les analyses des faciès de rupture des éprouvettes non chargées en hydrogène mettent en évidence un effet des macro-zones. Ils sont fibrés, comme précédemment relaté par Bathini *et al.* [Bathini2010]. Les macro-zones provoquent une anisotropie des déformations qui se traduit par une forme elliptique du faciès de rupture tout à fait visible sur la [Figure IV-25](#). Toutes les fractographies du TA6V ELI en l'absence de chargement en hydrogène sont ductiles. Ces dernières montrent la formation de flûtes à l'échelle des grains  $\alpha$ , quel que soit le  $K_t$  considéré. Ces flûtes sont de petites tailles par rapport au T40 car les grains  $\alpha$  sont plus petits et la phase  $\beta$  confine leur croissance. Notons que la zone d'amorçage de la rupture diffère en fonction du type d'éprouvette (centre pour les lisses U et sub-surface pour les V). La zone d'initiation de rupture est visible à « l'œil nu » sur les éprouvettes en U et plus perturbée sur les V.

Les faciès de rupture initialement ductiles changent quand la concentration locale en hydrogène dépasse 300 wppm (limite de solubilité de l'alliage TA6V ELI et seuil de formation des hydrures) et les ruptures deviennent fragiles et intergranulaires. Les ruptures des éprouvettes pré-chargées sont toute initiées en sub-surface. C'est sur cette zone que la densité d'hydrures est la plus importante sur les interfaces  $\alpha/\beta$  et  $\alpha/\alpha$  comme l'illustre la [Figure IV-23](#). Leur densité décroît jusqu'au centre de l'échantillon où seuls quelques-uns ont été observés sur des interfaces  $\alpha/\beta$ . L'hydrogène a donc pénétré en profondeur (plus de 3mm) dans toute l'éprouvette.

Les données obtenues permettent de tracer le diagramme de la [Figure IV-26](#) représentant les types de fracture en fonction du  $K_t$  et de la concentration en hydrogène. Celle-ci est mesurée sur la partie sans striction des éprouvettes de traction. Le passage de la rupture ductile à fragile est représenté. Cette limite est ici reliée à la forme et à la taille des échantillons. Les variations observées sur le diagramme sont principalement causées par la façon dont nous avons mesuré la concentration en hydrogène. Les différentes formes d'échantillon peuvent modifier les conditions de chargement et la concentration locale. Si nous pouvions connaître la quantité exacte d'hydrogène locale sur la zone de rupture des éprouvettes entaillées, cela révélerait très certainement une limite ductile-fragile vers 300 wppm quel que soit le type d'éprouvette. Ici, nous observons cependant qu'en terme de temps de chargement, la présence d'une entaille en V n'est pas critique car le chargement est réalisé principalement sur la zone large et atteint moins le fond d'entaille. Il faut donc charger plus longtemps pour atteindre les 300 wppm dans l'entaille. Les éprouvettes en U ne causent pas ce genre de confinement et atteignent plus vite la concentration limite dans la zone d'entaille qui présente un diamètre moins important que la zone dosée.

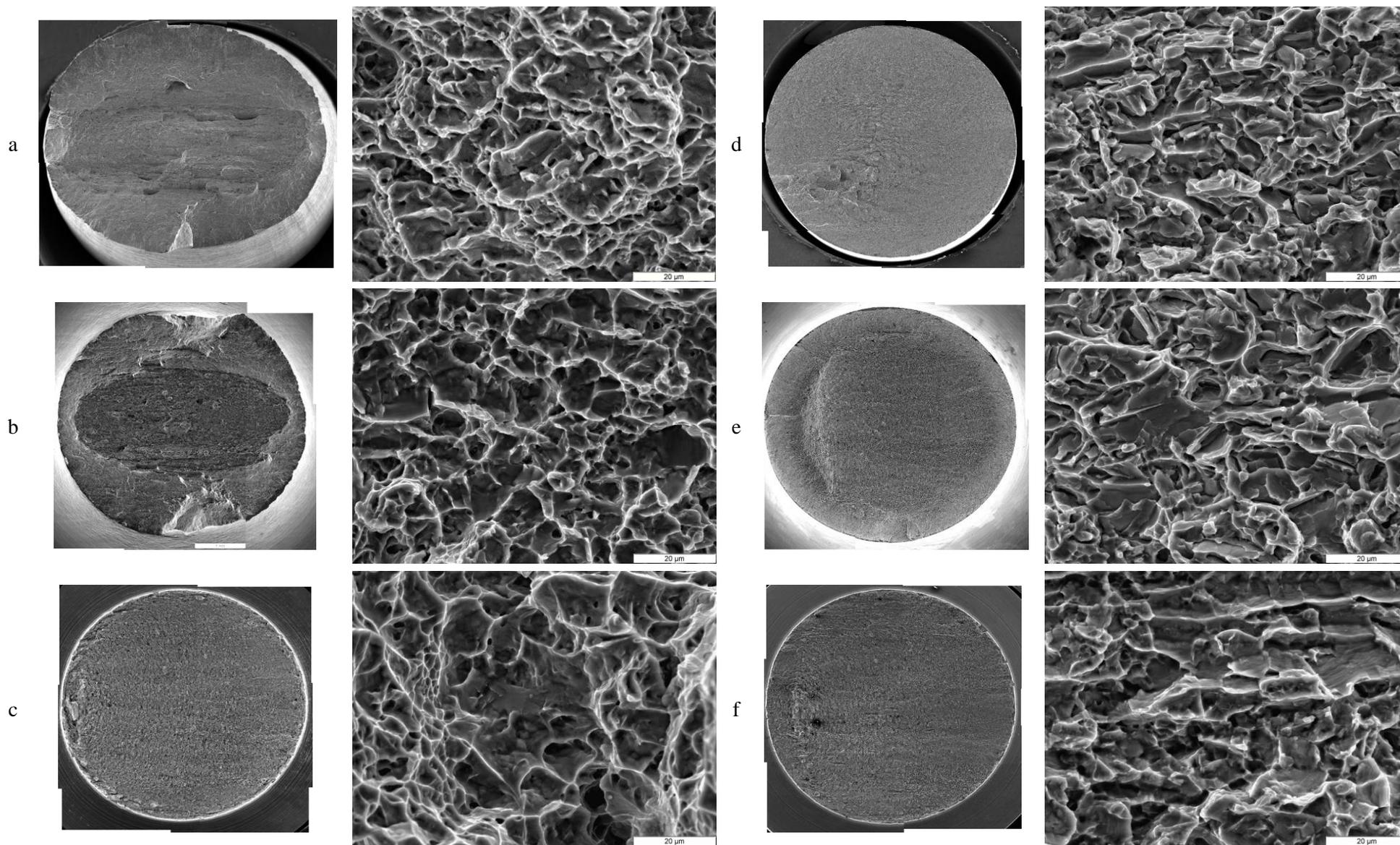


Figure IV-25 : Faciès de rupture d'éprouvettes (a) (d) lisses, (b) (e) U5 et (c) (f) V0,14 de TA6V ELI (a), (b) et (c) ductiles sans hydrogène et (d), (e) et (f) fragiles intergranulaires. (d) Avec 365 wppm, (e) 385 wppm et (f) 592 wppm mesurés sur la partie sans striction des éprouvettes après rupture.

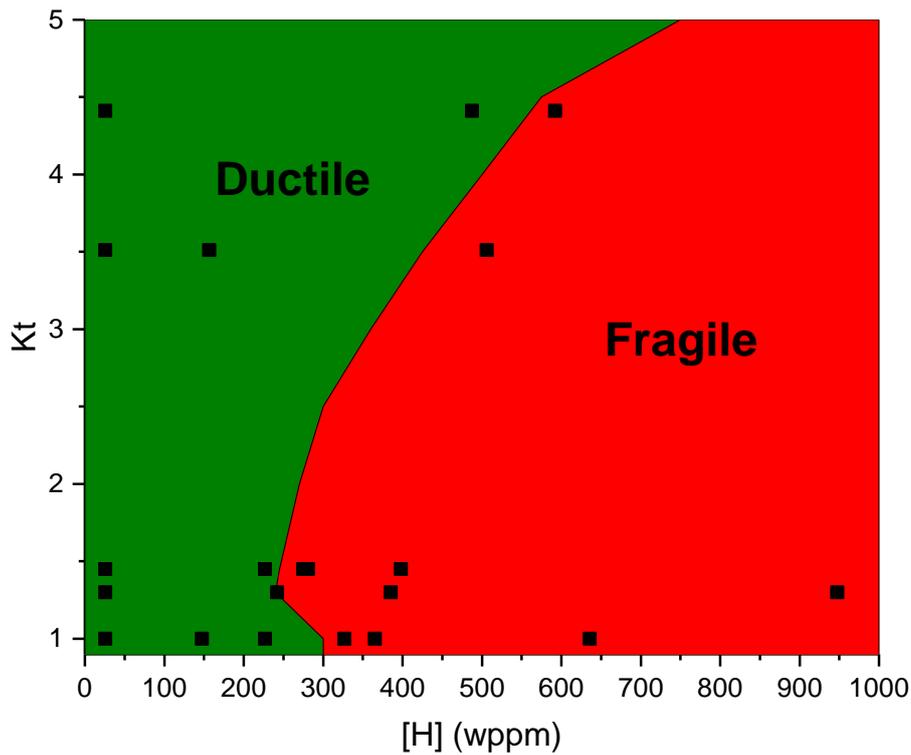


Figure IV-26 : Modes de rupture du TA6V ELI en fonction du  $K_t$  et de la concentration en hydrogène. La concentration en hydrogène est mesurée sur la partie sans striction des éprouvettes de traction. Les carrés noirs représentent les essais ayant permis de réaliser cette cartographie.

### IV.1.2.3 Analyse de l'endommagement interne

Les coupes longitudinales des éprouvettes de traction non chargées révèlent la présence des cavités caractéristiques à l'endommagement interne précédant la rupture. Les sites de germination observés sur les limites de profondeur maximale de l'endommagement (répertoriées en [Annexe 5](#).) révèlent la présence de la quasi-totalité des sites sur les interfaces  $\alpha/\alpha$  et  $\alpha/\beta$  et de quelques sites à l'intérieur de grains  $\alpha$  ou  $\beta$ , [Figure IV-27](#). Une évolution de ces proportions est notée selon le type d'éprouvette, depuis une majorité des germinations sur les interfaces  $\alpha/\beta$  pour les faibles taux de triaxialité vers une majorité de germination sur les interfaces  $\alpha/\alpha$  pour les forts taux de triaxialité ([Figure IV-28](#)). Nous pouvons donc en déduire que la germination sur les interfaces  $\alpha/\beta$  nécessite un couple  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  avec un fort  $\varepsilon_{peq}$  alors que la germination sur les interfaces  $\alpha/\alpha$  nécessite un fort  $\sigma_m$ .

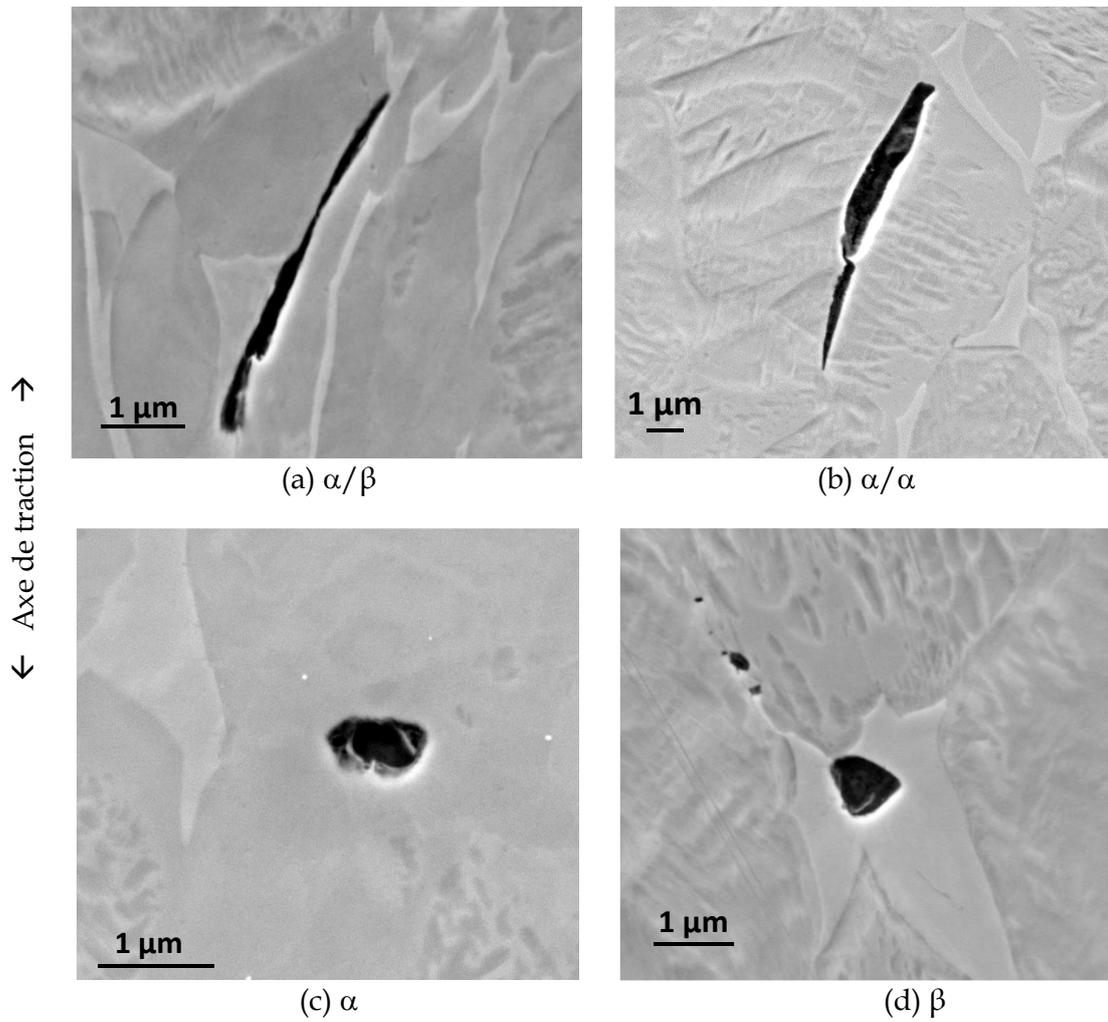


Figure IV-27 : Analyses MEB des différents types de sites de germination dans le TA6V ELI, (a) interface  $\alpha/\beta$ , (b) interface  $\alpha/\alpha$ , (c) grain  $\alpha$ , (d) grain  $\beta$ .

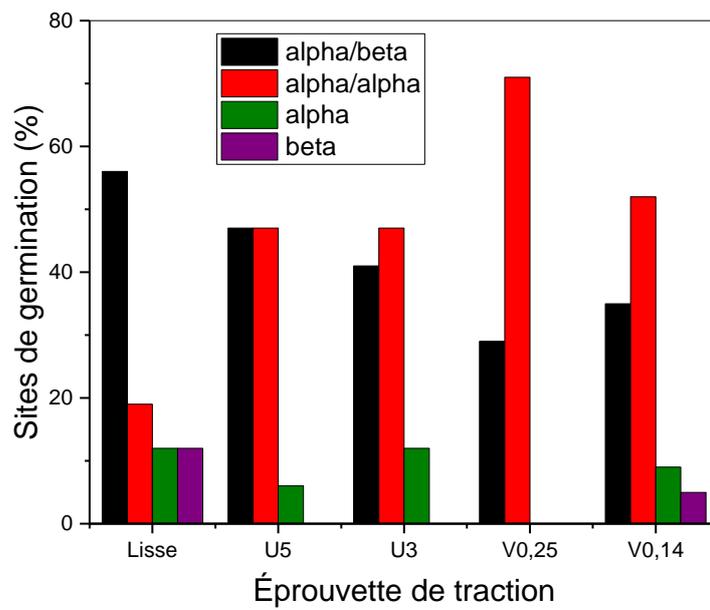


Figure IV-28 : Localisation des sites de germination observés sur la limite de profondeur maximale de l'endommagement en fonction du type d'éprouvette.

Après la formation d'hydrures, les modes de rupture du TA6V ELI sont toutes fragiles. De ce fait, l'endommagement interne n'est pas composé de cavités comme les précédents essais mais d'une multitude de fractures locales. Nous pouvons répertorier plusieurs configurations qui ont été observées quel que soit le type d'éprouvette considéré. Celles-ci sont illustrées par la [Figure IV-29](#) et la [Figure IV-30](#) et sont séparables en trois catégories :

- Des multi-fragmentations perpendiculaires à la direction de sollicitation sur les hydrures intergranulaires.
- Des fractures de décohéation perpendiculaires à la direction de sollicitation entre la phase  $\beta$  et les hydrures.
- La rupture de certains grains  $\beta$  sur le chemin de propagation de la fissure.

La zone (g) de la [Figure IV-29](#) est analysée par EBSD. Cette analyse, illustrée par la [Figure IV-31](#), confirme le caractère intergranulaire de la fracture ainsi que sa localisation principale sur des hydrures. Les proportions de phase montrent que les hydrures observés sont un composé formé à partir de la phase  $\alpha$  car les proportions de phase  $\beta$  n'ont pas changé et sont toujours de 6% comme observé dans le Chapitre II sur les échantillons non chargés.

Kim *et al.* affirment que ces différentes configurations sont des étapes consécutives amenant à la rupture. Les multi-fragmentations (qu'il nomme nano-fractures) seraient l'initiation de la rupture alors que les décohésions entre phase  $\beta$  et hydrure  $\delta$  seraient sa propagation. Pourtant, suite aux observations que nous avons pu faire au MET dans le Chapitre III, nous pourrions apporter l'hypothèse que ces mécanismes sont concomitants et dépendent du type d'hydrure rencontré. En effet, les hydrures d'interface en OR1 sont composés d'aiguilles qui pourraient faciliter les multi-fragmentations alors que les hydrures en OR2 sont homogènes et causeraient la décohéation.

Des hydrures intragranulaires sont aussi mis en évidence et semblent ne pas être aussi critiques que les hydrures intergranulaires car nous n'y observons pas de fracture locale. Mais il faut aussi prendre en compte les observations du Chapitre III ainsi que les informations de la littérature [Kim2020]. La phase  $\beta$  se dilate lors du chargement avec l'apport d'hydrogène et crée un champ de contraintes tout autour d'elle. Ces contraintes permettent de rediriger la diffusion de l'hydrogène le long des interfaces dès que la phase  $\beta$  est saturée. Des hydrures se forment alors dès les limites de solubilité locale atteintes. La formation des hydrures implique une nouvelle expansion volumique et par ce fait, l'augmentation du champ de contraintes sur les interfaces. Il est donc difficile d'affirmer que les hydrures d'interface eux-mêmes sont plus critiques que les hydrures intragranulaires. En effet, les interfaces sont déjà des zones de plus faible cohésion et les contraintes locales apportées par les différents processus décrits précédemment sont un facteur critique lors de l'application de la sollicitation en traction. Celles-ci accélèrent l'initiation de la rupture et la guident ensuite le long des interfaces.

Les ruptures de grains  $\beta$  sont certainement le fruit de la propagation brutale de la fissure. En effet, ces grains sont fins et ne peuvent dévier la fissure lorsque celle-ci les atteint. Kim *et al.* ont aussi fait certaines observations locales comparables à celles-ci et ont pu mettre en évidence la propagation de fissures au travers de certains grains  $\alpha$ .

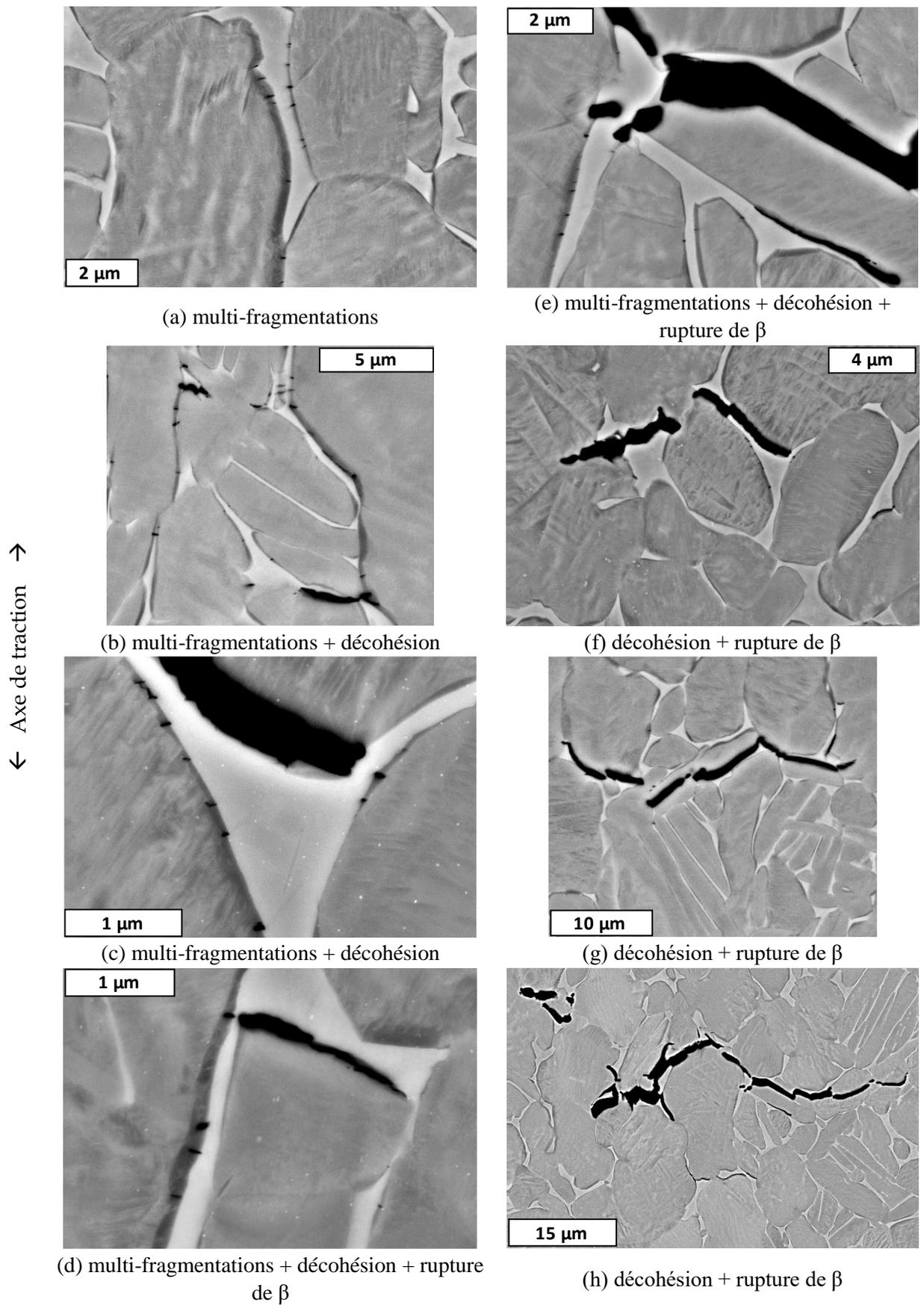


Figure IV-29 : Fractures observées au MEB-BSE sur des hydrures intergranulaires dans une éprouvette lisse de TA6V ELI rompue et contenant 636 wppm d'hydrogène.

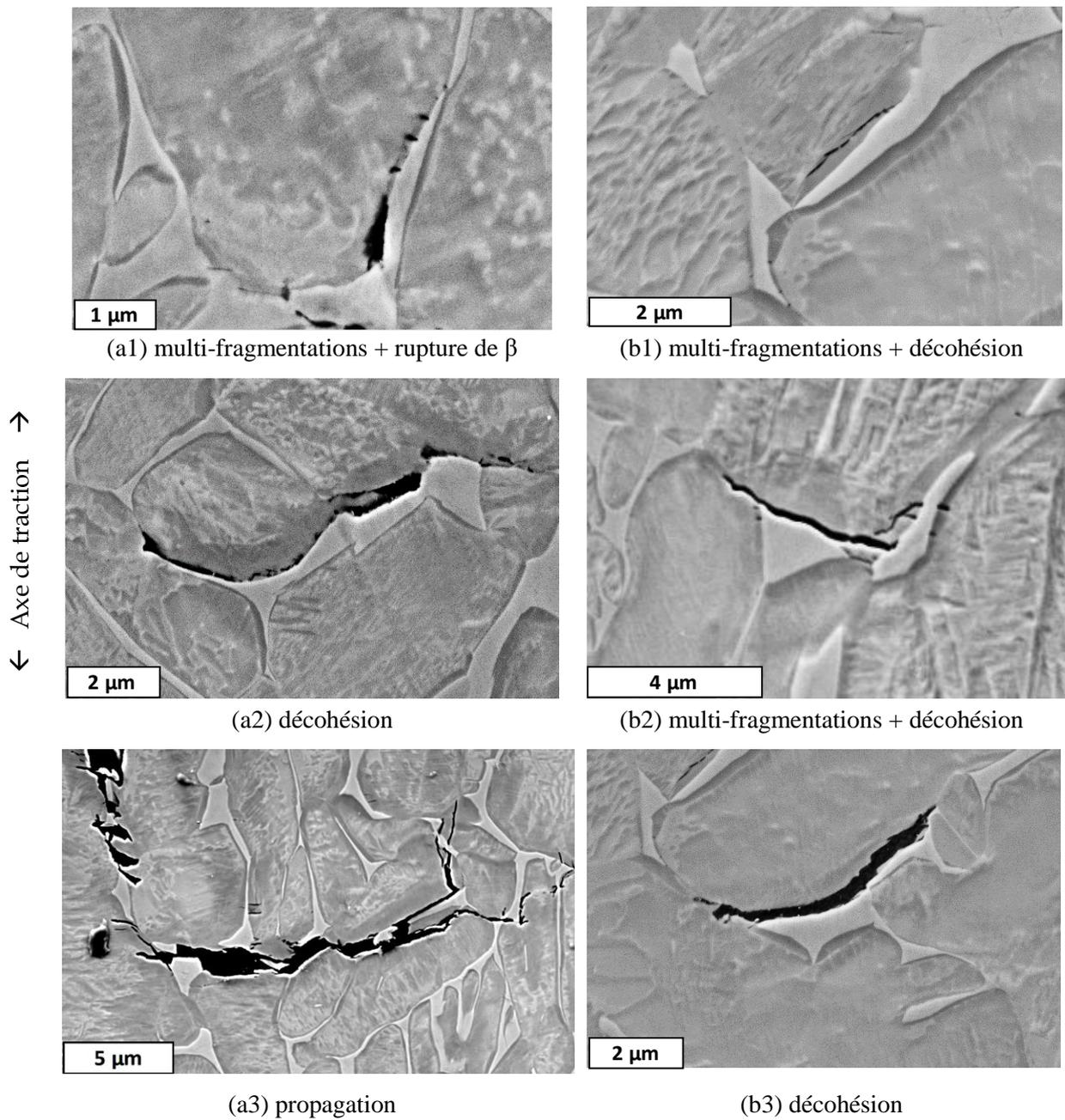


Figure IV-30 : Fractures observées au MEB-SE sur des hydrures intergranulaires (a) dans une éprouvette U5 de TA6V ELI rompue et contenant 948 wppm d'hydrogène et (b) dans une éprouvette V0,25 contenant 506 wppm d'hydrogène.

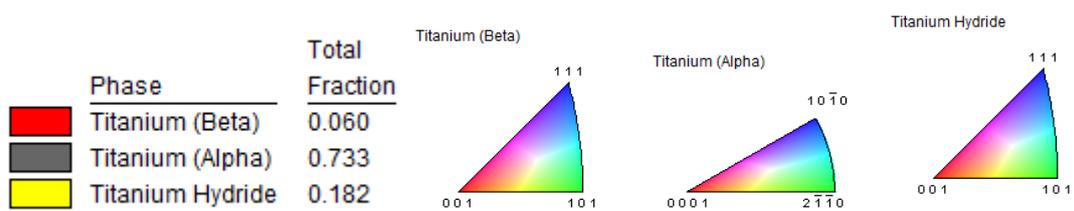
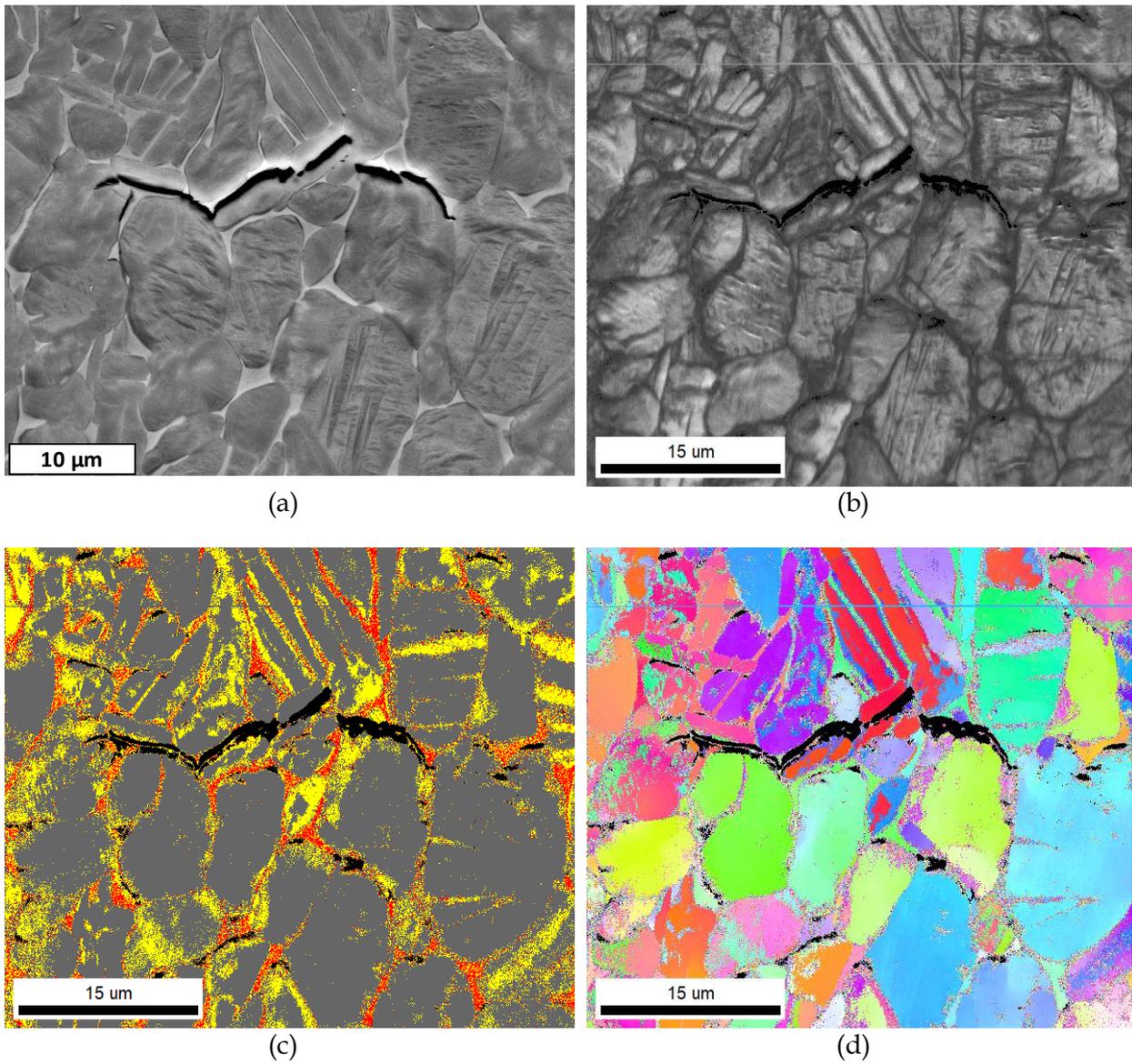


Figure IV-31 : Analyse d'une fracture interne dans une éprouvettes lisse de TA6V ELI contenant 636 wppm d'hydrogène (a) MEB-SE et (b), (c) et (d) cartographie EBSD. (b) Cartographie des indices de confiance, (c) cartographie des phase  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\delta$  et enfin (d) cartographie des orientations.

#### IV.1.2.4 Synthèse

Le TA6V ELI à 6% de phase  $\beta$  est un alliage biphasé dans lequel des hydrures se forment après un dépassement de la limite de solubilité en hydrogène globale d'environ 300 wppm.

Un effet important de la proportion initiale de la phase  $\beta$  est mis en évidence et montre que plus la proportion de phase  $\beta$  est importante, plus l'alliage peut absorber d'hydrogène avant de former des hydrures. En considérant que l'hydrogène est absorbé exclusivement par la phase  $\beta$  tant qu'elle n'est pas saturée, nous pouvons affirmer que la limite de solubilité de l'alliage d'environ 300 wppm peut être réduite à la limite de solubilité de la phase  $\beta$ . Celle-ci constitue 6% de l'alliage, la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase  $\beta$  est donc de 5000 wppm.

Les interfaces sont déjà les sites les plus sensibles en terme d'endommagement dans le TA6V ELI non chargé, notamment  $\alpha/\beta$  et  $\alpha/\alpha$ .

Lors de l'apport d'hydrogène dans la phase  $\beta$ , celle-ci se dilate et crée un champ de contrainte sur les interfaces  $\alpha/\beta$  permettant de rediriger la diffusion d'hydrogène le long des interfaces dès la saturation de la phase  $\beta$  atteinte. Après quoi, des hydrures se forment sur ces interfaces et la dilatation volumique impliquée entraîne une nouvelle augmentation de ce champ de contrainte local.

Lors de l'application de la sollicitation de traction, ces zones contraintes facilitent l'initiation de fissures dans les hydrures intergranulaires et guident leur propagation intergranulaire fragile.

Cette rupture se déroule selon plusieurs processus :

- La formation de multi-fragmentations perpendiculaires à la direction de sollicitation dans les hydrures intergranulaires possiblement aiguillés et en OR1.
- La décohésion intergranulaire le long d'hydrures, possiblement massifs et en OR2, perpendiculaires à la direction de sollicitation et de phase  $\beta$ .
- La rupture de certains grains  $\beta$  placés sur le chemin de cette propagation. Une autre étude met aussi en évidence la rupture de certains grains  $\alpha$  [Kim2020].

De ce fait, immédiatement après la précipitation des premiers hydrures, les propriétés mécaniques du TA6V ELI chutent. La rupture s'initie en sub-surface, zone où la concentration en hydrures est la plus forte, quel que soit le type d'éprouvette considéré.

## IV.1.3 Couplages galvaniques en milieu naturel

Lors du chapitre précédent, nous avons décrit les suivis des chargements longs réalisés en eau de mer artificielle ainsi que les résultats quant à l'absorption de l'hydrogène et la formation des hydrures. Ces couplages ont été réalisés sur des plots parallélépipédiques pour les analyses DRX et des éprouvettes de traction. Nous avons vu que seul le T40 polarisé à -1,5 V/ECS forme des hydrures lors de longues durées d'immersion.

C'est donc sans surprise que nous pouvons voir l'absence d'impact sur les propriétés en traction du TA6V ELI après 200 jours de couplage avec l'une ou l'autre des anodes (Figure IV-32). Dans le cas du T40, l'absorption d'hydrogène semble n'avoir aucun impact jusqu'à 1077 wppm. Ceci pourrait être expliqué par l'absence d'hydrogène mobile dans le matériau. En effet, les essais de polarisation ont été réalisés sur le site de Naval Group à Cherbourg, transportés à La Rochelle sous carboglace et testés dans la demi-heure après le début de la décongélation. Le transport a duré entre un et deux jours et l'hydrogène mobile aurait pu désorber durant ces temps de transition malgré les précautions prises. La seconde hypothèse avancée est que tout l'hydrogène absorbé durant la polarisation a été transformé en hydrures de surface et que le potentiel de -1,5 V/ECS n'a pas permis l'absorption d'hydrogène en profondeur (à la différence des essais à -1,8 V/ECS en eau de mer artificielle).

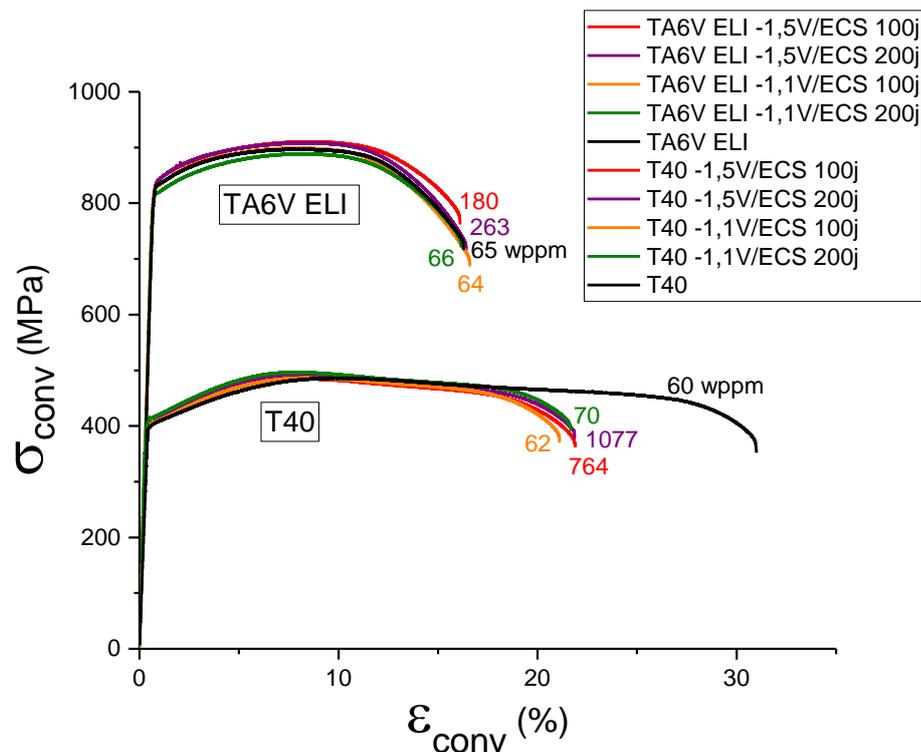


Figure IV-32 : Courbes de tractions conventionnelles des éprouvettes de traction placées en couplage galvanique en eau de mer artificielle.

## IV.2 Modélisation

Afin de modéliser les essais de traction, nous avons utilisé le logiciel COMSOL Multiphysics avec le module « Solid Mechanics (solid) » en mode « Stationary ».

Les éprouvettes ont tout d’abord été modélisées en 2D axisymétrique pour une première évaluation, comme si les propriétés mécaniques étaient équivalentes dans toutes les directions de l’espace pour les deux matériaux, or nous avons vu précédemment que ce n’est pas le cas. C’est pour cela qu’un critère de plasticité anisotrope a par la suite été considéré – le critère de Hill - dans un modèle 3D afin de se rapprocher au mieux des essais expérimentaux. Les deux méthodes sont ensuite comparées et discutées.

La partie numérique de l’approche locale de la rupture consiste en trois étapes. Tout d’abord, les éprouvettes de traction sont modélisées et maillées. Ensuite un modèle élasto-plastique décrivant l’écrouissage du matériau a été appliqué. Enfin, les paramètres de ce modèle sont adaptés pour reproduire les essais expérimentaux jusqu’à rupture. Ceci permet d’obtenir une évaluation des états de contrainte hydrostatique et de déformation plastique équivalente sur des zones choisies pour définir des critères en terme de seuil d’amorçage et de rupture des matériaux.

### IV.2.1 Modélisation isotrope

Nous avons choisi un modèle élasto-plastique avec trois écrouissages isotropes afin de décrire le comportement non-linéaire. Le domaine initial d’élasticité définit l’ensemble des trajets de chargement le long desquels le comportement du matériau est continuellement élastique. Lorsque le trajet de chargement sort de ce domaine, un phénomène physique supplémentaire se superpose à celui de la déformation élastique. Ce phénomène, qui correspond à la déformation plastique, est irréversible. Le critère de plasticité est donc une fonction  $f(\bar{\sigma})$  telle que  $f(\bar{\sigma}) = 0$ , un état se situant sur la frontière du domaine. Si  $f(\bar{\sigma}) < 0$ , l’état actuel ( $\bar{\sigma}$ ) est à l’intérieur du domaine d’élasticité. La définition de la surface de charge  $f$  ou seuil d’écoulement plastique, basée sur la contrainte équivalente de Von Mises  $\sigma_{eqVM}$ , est donnée par :

$$f(\bar{\sigma}) = \sigma_{eqVM} - [\sigma_Y + R_0 + R_1 + R_2] \text{ avec } \sigma_{eqVM} = \sqrt{\frac{3}{2}(\bar{S} : \bar{S})} \quad (IV.1)$$

Où  $\bar{S}$  est le tenseur déviateur des contraintes,  $R_0$ ,  $R_1$  et  $R_2$  sont des variables d’écrouissage.

Dans le domaine d’élasticité :

$$f < 0 \text{ et } \bar{\sigma} = C : \bar{\varepsilon}_e \quad (IV.2)$$

Avec  $C$  le tenseur d’ordre 4 décrivant l’élasticité isotrope.

La déformation de nature élastique est donnée en fonction du tenseur gradient de transformation  $\bar{\bar{F}}_e$  :

$$\bar{\varepsilon}_e = \frac{1}{2} \left( \bar{\bar{F}}_e^T \bar{\bar{F}}_e - \bar{1} \right) \quad (IV.3)$$

Dans le domaine plastique  $f = 0$  et

$$\sigma_{eqVM} = \sigma_Y + R_0 + R_1 + R_2 \quad (IV.4)$$

Avec :

$$R_0 = \frac{S_1}{Z_1} (1 - e^{-z_1 \varepsilon_{peq}}) \quad (IV.5)$$

$$R_1 = \frac{S_2}{Z_2} (1 - e^{-z_2 \varepsilon_{peq}}) \quad (IV.6)$$

$$R_2 = \frac{S_2}{Z_2} (1 - e^{-z_2 \varepsilon_{peq}}) \quad (IV.7)$$

Enfin, la vitesse de déformation plastique se déduit par :

$$\bar{\dot{\varepsilon}}_p = \left[ \frac{f}{K} \right]^n \frac{\partial f}{\partial \bar{\sigma}} \quad (IV.8)$$

Avec K et n des constantes de viscosités choisies de façon à simuler un comportement indépendant du temps.

$$\varepsilon_{peq} = \sqrt{\frac{2}{3} \bar{\varepsilon}_p : \bar{\varepsilon}_p} \quad (IV.9)$$

Le modèle comporte donc 8 paramètres : E,  $\sigma_v$ , S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>, S<sub>3</sub>, et Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub>, Z<sub>3</sub>.

Le coefficient de poisson est fixé à 0,361 pour le T40.

Le coefficient de poisson est fixé à 0,33 pour le TA6V ELI.

La détermination des paramètres de la loi de comportement du matériau s'effectue par comparaison avec la courbe expérimentale contrainte/déformation conventionnelle d'une éprouvette lisse. Le module d'Young et la limite d'élasticité sont déterminés à partir de cette courbe. Il faut choisir une première série de paramètres pour la loi d'écroutissage, et lancer le calcul avant de modifier les six paramètres de la loi successivement jusqu'à obtenir un comportement numérique proche de l'expérience. L'identification est réalisée par le suivi de la courbe de traction conventionnelle mais aussi par le suivi géométrique avant et après la striction ( $\varepsilon_l$ ,  $\varepsilon_\emptyset$ ). Un comportement exactement identique ne peut pas être observé car le modèle numérique ne prend pas en compte l'endommagement, la présence de dislocations, précipités, impuretés etc.

Une fois que les courbes expérimentale et numérique correspondent, la loi est vérifiée sur les autres géométries et, si besoin, remodifiée. Le [Tableau IV-3](#) compile les paramètres qui ont été utilisés pour la modélisation isotrope des alliages.

La [Figure IV-33](#) présente les maillages et les conditions aux limites utilisés pour modéliser les essais de traction sur les différents types d'éprouvettes. Le maillage n'est pas homogène et a été affiné sur les zones critiques.

Les résultats généraux des modélisations isotropes de chacun des types d'éprouvettes sont regroupés dans l'[Annexe 5](#).

Tableau IV-3 : Paramètres du modèle élasto-plastique utilisés pour la modélisation isotrope.

Modélisation isotrope			
Orientation	T40		TA6V ELI
	DT	DL	DL
E (GPa)	120	120	115
$\sigma_0$ (MPa)	390	335	806
S1 (MPa)	600	630	790
S2 (MPa)	3500	6000	2500
S3 (MPa)	15000	40000	0,028
Z1	0,05	0,2	0,55
Z2	50	45	25
Z3	8000	10000	1400

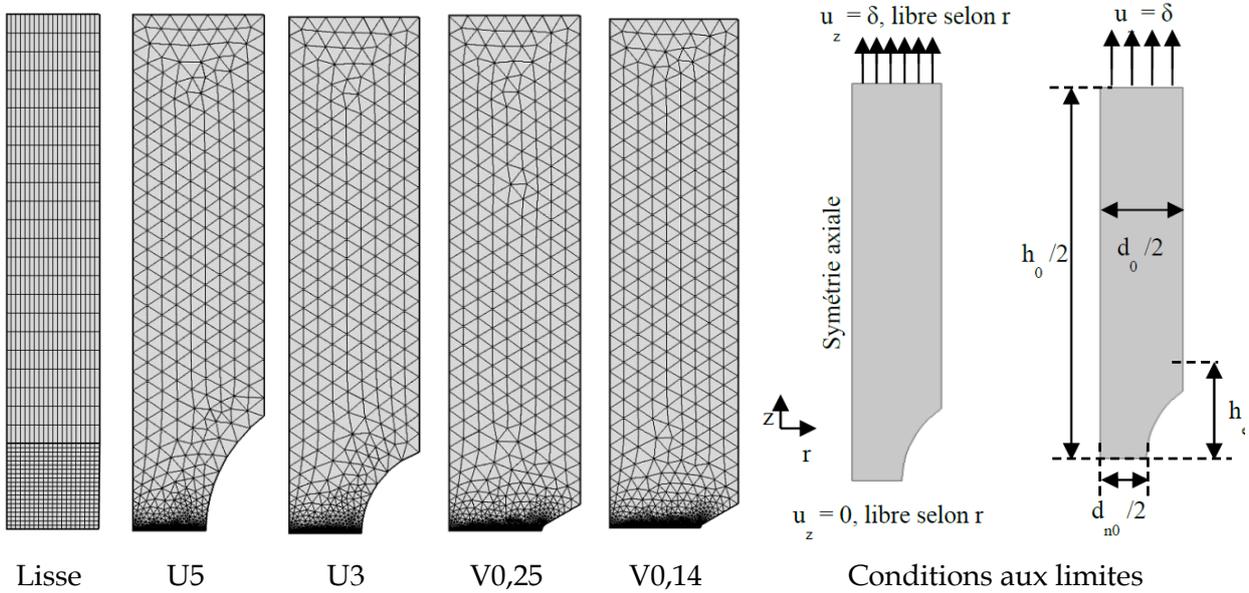


Figure IV-33 : Maillage sur le quart des éprouvettes axisymétriques en 2D et conditions aux limites de la modélisation isotrope.

## IV.2.2 Modélisation anisotrope

Durant les analyses des faciès de rupture des éprouvettes de T40 DT et de TA6V ELI, nous avons pu observer une forte anisotropie des déformations. Celle-ci, résultant de la texture cristallographique des alliages, génère la forme elliptique des faciès.

Afin de prendre en compte l'anisotropie, un modèle 3D a été créé en ajoutant le critère de Hill pour la modélisation des éprouvettes de T40 DT et de TA6V ELI. L'objectif est de prendre en compte la variation de la limite d'élasticité en fonction de l'orientation de sollicitation considérée et ainsi de s'approcher au mieux des résultats expérimentaux. Nous ne prenons pas en compte une éventuelle anisotropie des variables d'érouissage.

### IV.2.2.1 Détermination des paramètres de Hill

Le critère de Hill se présente sous la forme suivante [Hill1948] :

$$F(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + G(\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + H(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + 2L\sigma_{23}^2 + 2M\sigma_{31}^2 + 2N\sigma_{12}^2 - 1 = 0 \quad (\text{IV. 10})$$

Cette équation nous permet de déterminer l'expression des paramètres de Hill dont la démonstration est présentée en [Annexe 8](#).

$$F = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sigma_{y22}^2} + \frac{1}{\sigma_{y33}^2} - \frac{1}{\sigma_{y11}^2} \right) \quad (\text{IV. 11})$$

$$G = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sigma_{y11}^2} + \frac{1}{\sigma_{y33}^2} - \frac{1}{\sigma_{y22}^2} \right) \quad (\text{IV. 12})$$

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sigma_{y11}^2} + \frac{1}{\sigma_{y22}^2} - \frac{1}{\sigma_{y33}^2} \right) \quad (\text{IV. 13})$$

$$L = \frac{2}{\sigma_{y23}^2} - \frac{G + H}{2} \quad (\text{IV. 14})$$

$$M = \frac{2}{\sigma_{y13}^2} - \frac{F + H}{2} \quad (\text{IV. 15})$$

$$N = \frac{2}{\sigma_{y12}^2} - \frac{F + G}{2} \quad (\text{IV. 16})$$

$\sigma_{yii}$  la limite d'élasticité selon la direction  $i$

$\sigma_{yij}$  avec  $i \neq j$  la limite d'élasticité selon une direction à 45° de  $i$  dans le plan  $(i, j)$

Pour connaître chacune des limites d'élasticité  $\sigma$  nécessaires à la détermination de  $F, G, H, L, M$  et  $N$ , des essais de traction ont été réalisés dans chacune des 6 directions de l'espace associé. Des éprouvettes spécifiques ont dû être usinées car leurs dimensions étaient limitées par l'épaisseur des plaques de nos matériaux. Les plans de ces éprouvettes sont présentés dans l'[Annexe 4](#). Nous avons retenu un « offset » de déformation plastique de  $10^{-5}$  pour la mesure des limites d'élasticité.

Les courbes de traction réalisées et présentées en [Figure IV-34](#) pour le T40 et en [Figure IV-36](#) pour le TA6V ELI montrent très clairement l'anisotropie de ces deux matériaux. La différence entre les

limites d'élasticité minimales et maximales est de l'ordre de 100 MPa (25% de la limite d'élasticité maximale) pour le T40 et de 70 MPa (9% de sa limite d'élasticité maximale) pour le TA6V ELI.

Durant ces essais, nous avons pu observer des différences très importantes de l'évolution de l'état de surface en fonction des orientations. La [Figure IV-35](#) montre les états de surface des éprouvettes de T40 qui présentent une différence entre les faces perpendiculaires à l'axe  $\langle c \rangle$  de la structure hexagonale (tractions selon DN et DL) et la face parallèle à cet axe (traction selon DT). Les premières laissent entrevoir une fibre et la seconde une granulométrie importante. La [Figure IV-37](#) met en évidence l'effet propre au TA6V ELI sur lequel les macro-zones apparaissent très clairement sur les surfaces des éprouvettes après essai. Les lignes proches de  $45^\circ$  sur l'éprouvette DT-DL sont des rayures de polissage qui apparaissent avec le jeu de lumière qui met en évidence la fibre longitudinale. Notons que ces essais ont été conduits jusqu'à 6% de déformation plastique. Il n'y a donc eu ni striction, ni rupture.

Les limites d'élasticité mesurées et les paramètres de Hill calculés sont répertoriés dans le [Tableau IV-4](#) et le [Tableau IV-5](#). Notons que les paramètres de Hill sont permutés si nous considérons les directions DT ou DL comme axe de traction  $e_z$ . En effet, nous avons utilisé l'axe z ou 33 comme axe de traction durant la modélisation sur Comsol quel que soit l'axe géométrique considéré (DL ou DT). Ainsi, dans le cas où l'axe de traction est  $e_z = DT$ , nous avons le repère ( $e_x = DN$ ,  $e_y = DL$ ,  $e_z = DT$ ) et dans le cas où l'axe de traction est  $e_z = DL$ , nous avons le repère ( $e_x = DT$ ,  $e_y = DN$ ,  $e_z = DL$ ). La [Figure IV-38](#) illustre l'anisotropie des limites d'élasticité selon chacun des axes de sollicitation sur les plans perpendiculaires à DN, DT et DL.

La nature de l'écrouissage est divisée en deux composantes : l'une correspondant aux interactions à courte distance avec les dislocations (contrainte effective  $\sigma_{ef}$  ou écrouissage isotrope) et l'autre aux interactions à longue distance avec les dislocations (contrainte interne à longue distance ou écrouissage cinématique X). La contrainte interne est la contrainte macroscopique résultant des phénomènes physiques dégageant un champ d'interaction à longue distance. Elle peut avoir différentes origines (incompatibilité de déformation entre les phases, murs de dislocations, inclusions, précipités, ...). La contrainte effective macroscopique est la contrainte d'origine mécanique nécessaire localement pour que la dislocation puisse franchir une barrière d'énergie associée à un obstacle et se déplacer [Feaugas1999]. Ces contraintes, dans notre cas, ont été obtenues lors de l'analyse de la séquence de décharge en définissant le centre du domaine d'élasticité (contrainte cinématique) et la taille du domaine d'élasticité (contrainte effective) ([Figure IV-34](#) pour le T40 et [Figure IV-36](#) pour le TA6V ELI). Les valeurs de X et  $\sigma_{ef}$  selon la direction de sollicitation sont regroupées dans le [Tableau IV-4](#) et le [Tableau IV-5](#).

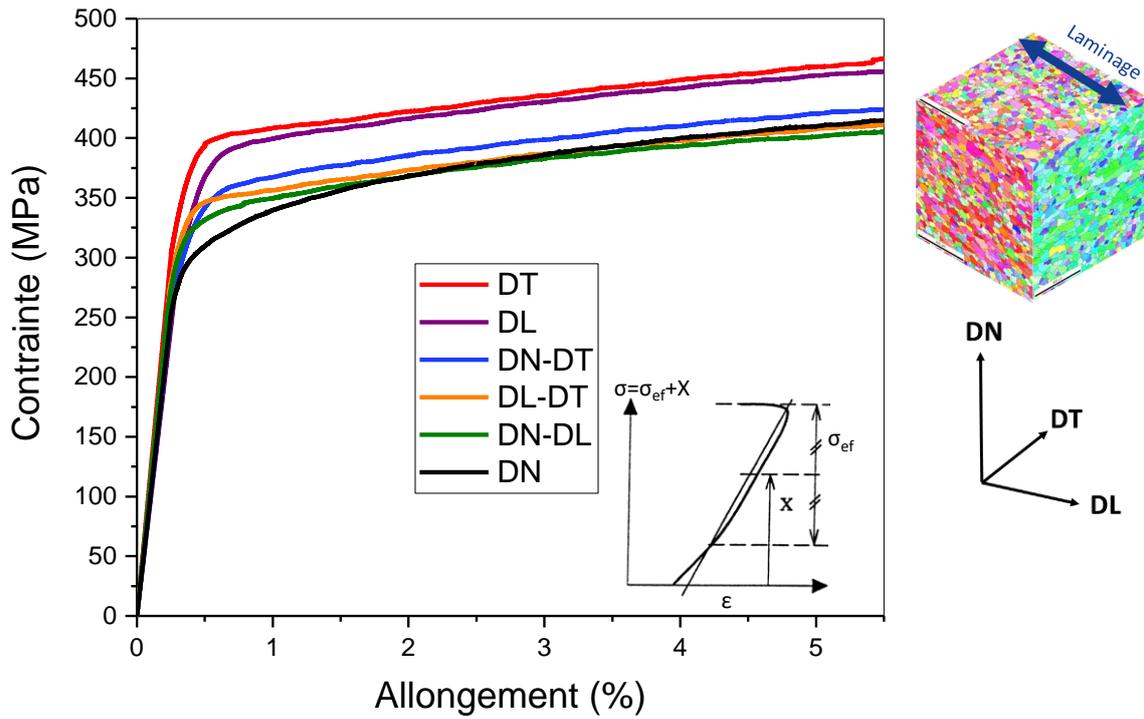


Figure IV-34 : Essais de traction selon chacune des 6 orientations du T40. Les directions composées de deux orientations comme DN-DT sont à 45° des deux orientations précisées.

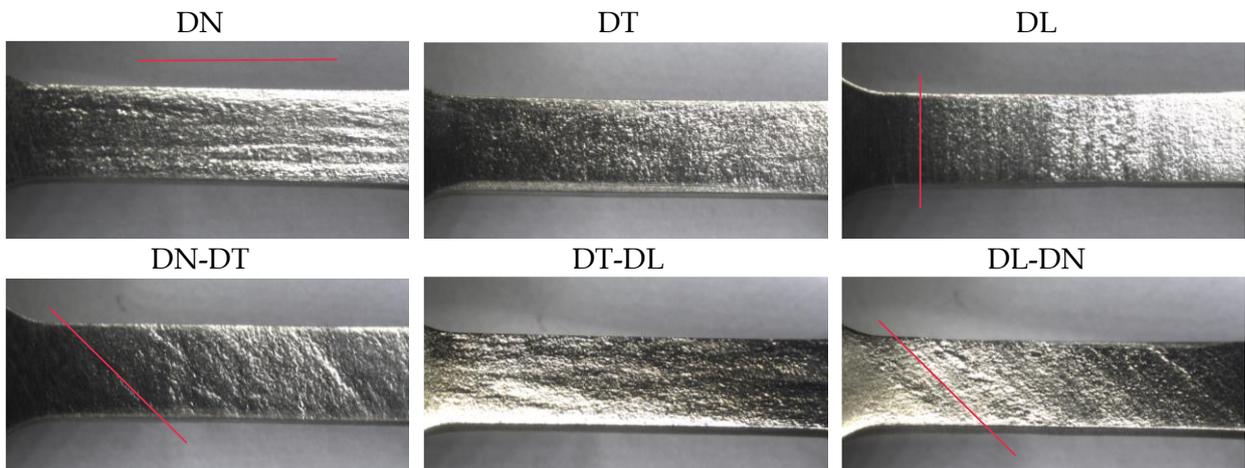


Figure IV-35 : États de surface des éprouvettes de traction après essais selon les 6 directions considérées du T40.

Tableau IV-4 : Limites d'élasticité, contraintes cinématiques, contraintes effectives et paramètres de Hill du T40.

T40						
Orientations	DN	DT	DL	DN-DT	DL-DT	DN-DL
Limite d'élasticité (MPa)	290	394	381	350	340	320
X (MPa) à 6% de $\epsilon_{\text{plastique}}$	285	335	315	305	275	280
$\sigma_{ef}$ (MPa) à 6% de $\epsilon_{\text{plastique}}$	135	152	146	137	153	135
Paramètres de Hill	F	G	H	L	M	N
Traction selon DT (Pa)	7,20E-19	5,72E-18	6,17E-18	1,14E-17	1,29E-17	1,63E-17
Traction selon DL (Pa)	6,17E-18	7,20E-19	5,72E-18	1,63E-17	1,14E-17	1,29E-17

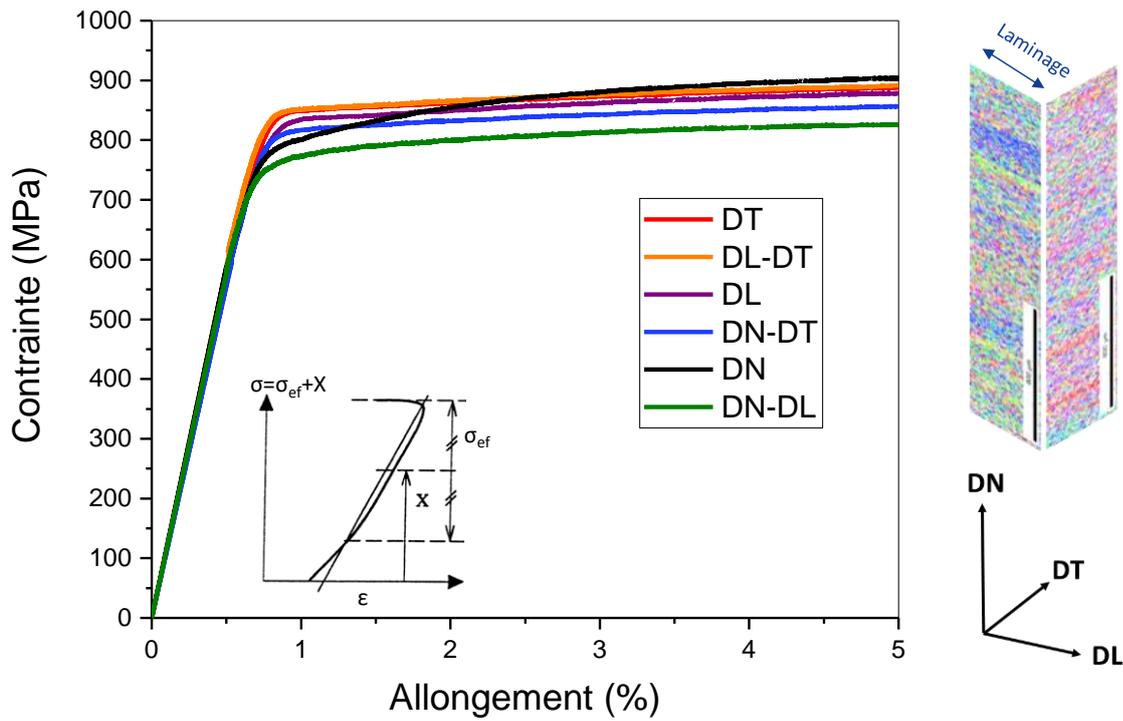


Figure IV-36 : Essais de traction selon chacune des 6 orientations du TA6V ELI. Les directions composées de deux orientations comme DN-DT sont à 45° des deux orientations précisées.

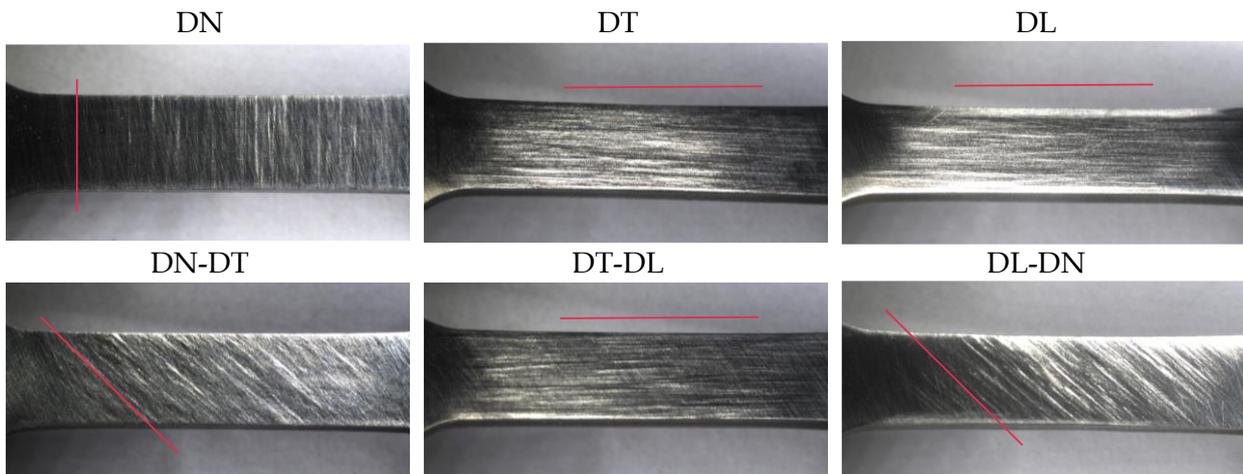


Figure IV-37: États de surface des éprouvettes de traction après essais selon les 6 directions considérées du TA6V ELI.

Tableau IV-5 : Limites d'élasticité, contraintes cinématiques, contraintes effectives et paramètres de Hill du TA6V ELI.

TA6V ELI						
Orientations	DN	DT	DL	DN-DT	DL-DT	DN-DL
Limite d'élasticité (MPa)	767	840	806	803	842	734
X (MPa) à 6% de $\epsilon_{\text{plastique}}$	800	825	780	775	825	760
$\sigma_{\text{ef}}$ (MPa) à 6% de $\epsilon_{\text{plastique}}$	110	82	117	96	83	86
Paramètres de Hill	F	G	H	L	M	N
Traction selon DL (Pa)	9,11E-19	6,28E-19	7,89E-19	3,00E-18	1,97E-18	2,33E-18

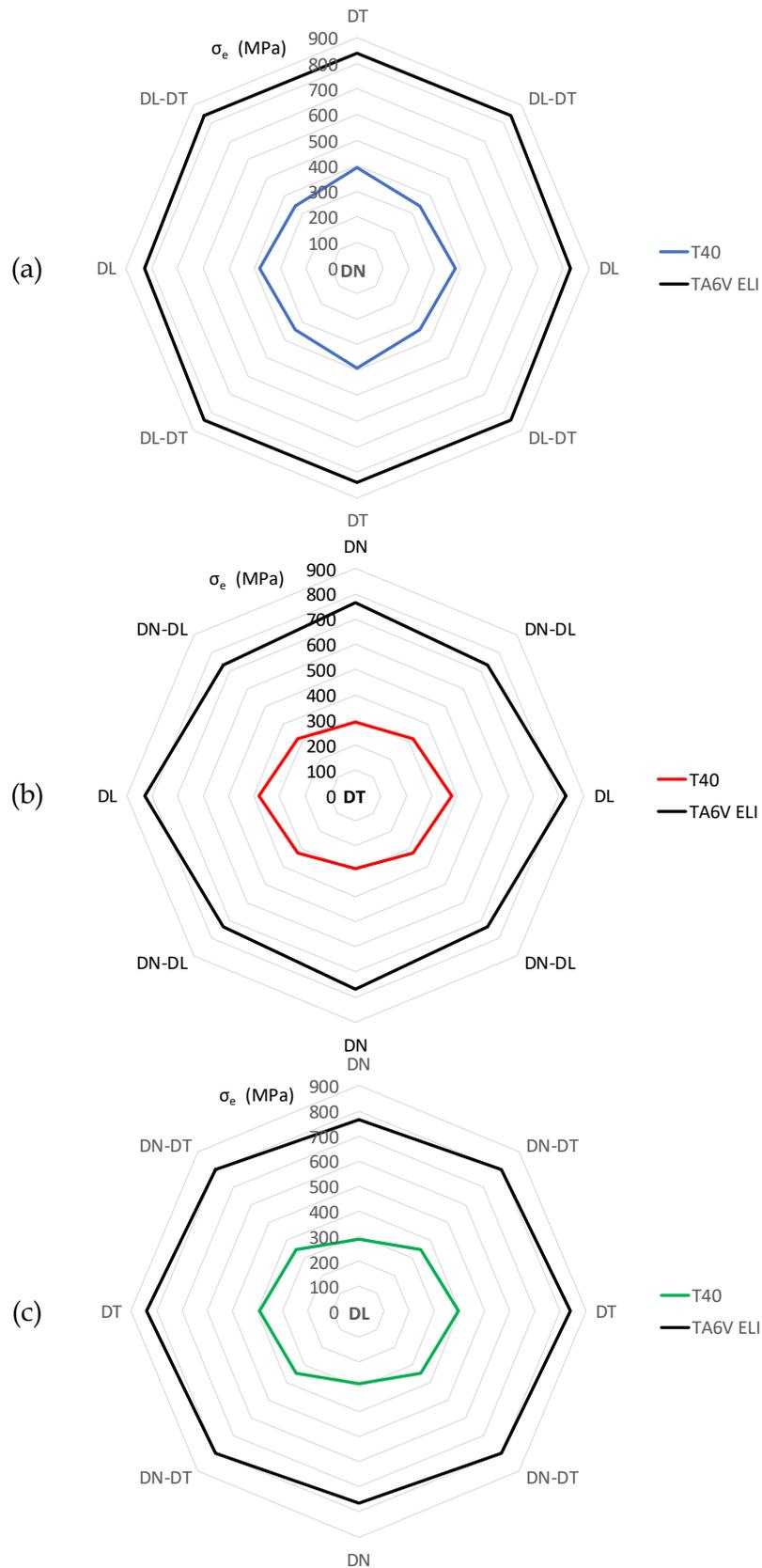


Figure IV-38 : Représentations graphiques de l'anisotropie des limites d'élasticité en fonction de l'orientation de traction considérée sur le plan perpendiculaire à (a) DN, (b) DT et (c) DL.

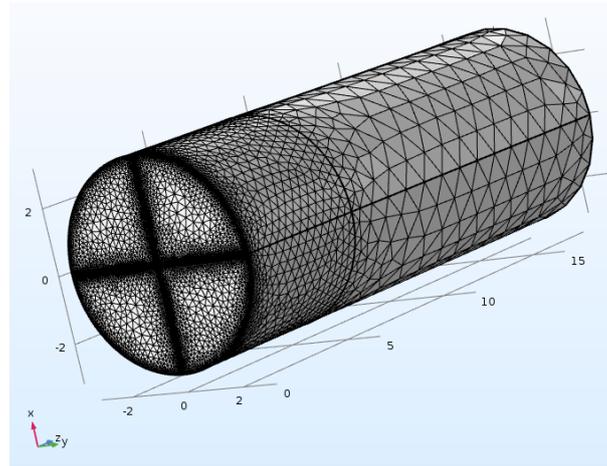
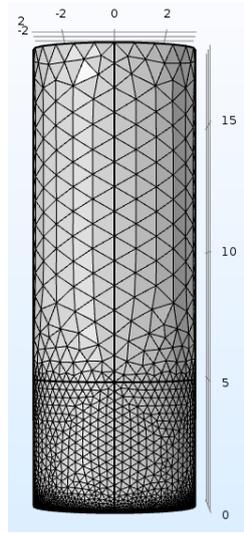
### IV.2.2.2 Simulation numérique

Lorsque les paramètres de la loi d'écroutissement déterminés dans la partie sur la modélisation isotrope ont été couplés aux paramètres de Hill, une modification des courbes de traction modélisées a été observée. Celles-ci ne correspondaient plus à l'expérience. En effet, la loi d'écroutissement étant dépendante de la limite d'élasticité, le fait de faire intervenir de nouvelles limites à partir du critère de Hill a modifié les courbes résultantes. Une nouvelle modification des paramètres de la loi d'écroutissement a donc été nécessaire. Ces paramètres sont répertoriés dans le [Tableau IV-6](#).

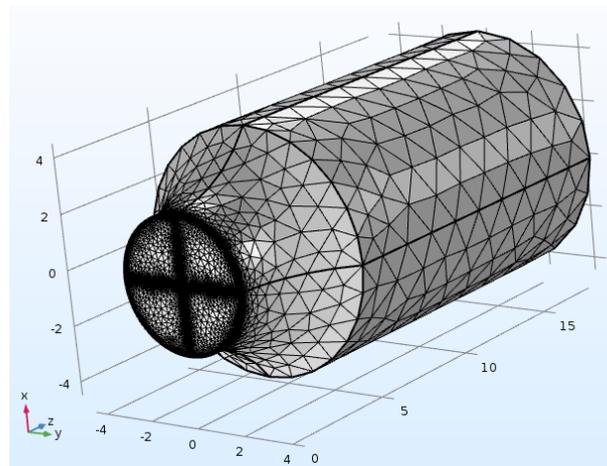
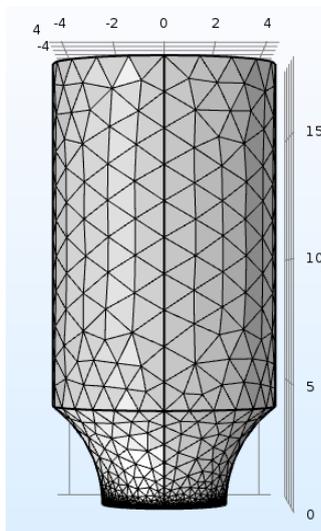
Tableau IV-6 : Paramètres du modèle élasto-plastique utilisés pour la modélisation anisotrope.

Modélisation anisotrope		
Paramètre	T40 (Lisse)	TA6V ELI
E (GPa)	120	115
$\sigma_0$ (MPa)	Paramètres de Hill	
S1 (MPa)	500 (Lisse) 510 (U et V)	750
S2 (MPa)	3500	2500
S3 (MPa)	15000	0,028
Z1	0,4	1
Z2	50	26
Z3	10000	1400

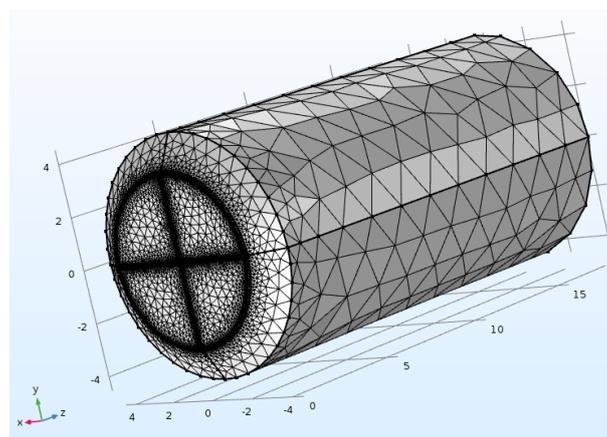
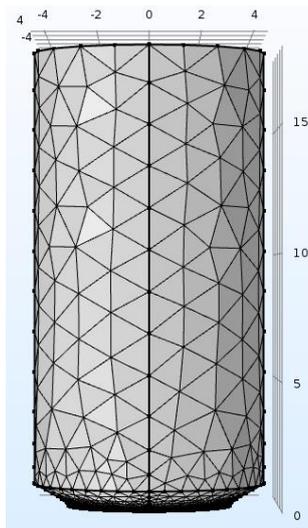
La [Figure IV-39](#) présente les maillages utilisés pour modéliser les essais de traction sur les différents types d'éprouvettes. Les conditions aux limites sont semblables à celles utilisées durant la modélisation isotrope. Le maillage n'est pas homogène et a été affiné sur les zones critiques.



Éprouvette lisse



Éprouvette U5 (maillage U3 similaire)



Éprouvette V0,14 (maillage V0,25 similaire)

Figure IV-39 : Maillage 3D des éprouvettes pour la modélisation anisotrope.

### IV.2.3 Le T40

#### IV.2.3.1 Résultats

La [Figure IV-40](#) présente les courbes obtenues par la modélisation 2D axisymétrique isotrope des essais de traction uniaxiale. Les courbes de traction conventionnelles obtenues à l'aide de la modélisation 3D anisotrope sont équivalentes et ne seront donc pas présentées ici. Les écarts observés entre l'expérience et nos modélisations sont en partie associées à l'absence de formalisation de l'endommagement interne dans notre modèle.

À l'échelle macroscopique, nous avons aussi comparé la réduction de section à rupture obtenue expérimentalement à celles prédites par les modélisations 2D isotrope et 3D anisotrope ([Figure IV-41](#)). Seule la traction selon la direction DT a été réalisée avec le modèle 3D anisotrope car elle présente des faciès de rupture elliptiques qui peuvent être plus critiques vis-à-vis des résultats. L'évolution du diamètre des éprouvettes est bien borné par le calcul 3D anisotrope et la valeur moyenne correspond au calcul 2D isotrope.

Les éprouvettes modélisées ainsi nous permettent de déterminer la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  et la déformation plastique équivalente  $\varepsilon_{peq}$  dans la zone de rupture observée expérimentalement tout en intégrant la nature anisotrope du faciès de rupture. Nous prenons ces valeurs au centre des éprouvettes lisses et U, et en sub-surface des éprouvettes en V qui sont les zones de ruptures expérimentales. Les profils de contrainte hydrostatique et de déformation plastique équivalente en fonction du rayon de chacune des éprouvettes issus des deux types de modélisation sont répertoriés en [Annexe 5](#). Les cartographies iso-couleurs de la modélisation 3D anisotrope présentées sur la [Figure IV-42](#) et la [Figure IV-43](#) décrivent parfaitement les effets de géométrie et d'anisotropie des propriétés sur les distributions locales de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$ .

Considérons tout d'abord les conditions de rupture en terme de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  obtenues par la modélisation 2D isotrope ([Figure IV-44.a](#)) pour les deux directions de sollicitation (DT et DL) dans le cas du T40 non chargé en hydrogène. Les éprouvettes de T40 prélevées perpendiculairement au sens de laminage (DT) sont sollicitées majoritairement selon l'axe <c> de la structure hexagonale (axe d'accommodation de la déformation par le maclage et les glissements de type <c+a>). Elles présentent des limites en terme de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  plus importantes que dans la direction parallèle au sens de laminage (DL), où les axes <a> sont favorablement orientés pour le glissement « facile » prismatique. Notons que cette différence associée à la texture cristallographique n'est plus significative lorsque le  $K_t$  est suffisamment grand ( $K_t > 3,5$ ), c'est-à-dire que les pressions hydrostatiques sont suffisamment élevées ( $\sigma_m > 700$  MPa). L'endommagement semble être plus critique lorsque les glissements prismatiques sont favorablement orientés vis-à-vis de la sollicitation.

Après un chargement en hydrogène par polarisation cathodique d'environ 500 wppm, nous observons une faible diminution de la résistance à rupture ([Figure IV-44](#)) quelle que soit l'orientation considérée. Cette diminution est équivalente pour les deux orientations.

Considérons maintenant les conditions de germination en terme de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  obtenues par la modélisation 2D isotrope ([Figure IV-44.a](#)). Rappelons qu'expérimentalement, sur des coupes longitudinales des éprouvettes de traction, il nous a été possible de définir une distance au faciès de rupture pour laquelle nous avons la transition entre présence et absence d'endommagement (de cavités). En s'éloignant du faciès de rupture, les conditions de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  issues du calcul sont plus faibles. Ceci implique que les cavités observées au plus loin du faciès de rupture ont été formées pour des conditions mécaniques limites, correspondant à un seuil d'amorçage de l'endommagement du matériau. Ce dernier est dépendant de l'orientation de la sollicitation. L'amorçage de cavités se fait pour des conditions mécaniques bien plus faibles lorsque l'axe de traction est favorable au glissement « facile » prismatique (DL) ([Figure IV-44.a](#)).

Après le chargement en hydrogène, les limites de l'endommagement deviennent équivalentes quelle que soit l'orientation considérée. Ce résultat est en accord avec nos observations qui démontrent que l'initiation de l'endommagement en présence d'hydrogène se fait sur des zones où est localisé l'hydrogène : hydrures intergranulaires, hydrures intragranulaires, ségrégation d'hydrogène sur les précipités TiFe et aux joints de grains. De même, le seuil de plasticité nécessaire à cet endommagement est beaucoup plus faible qu'en absence d'hydrogène. Sachant que l'hydrogène a affecté différemment la rupture selon l'orientation de l'axe de traction, nous pouvons donc conclure qu'il affecte différemment la phase de croissance selon l'orientation. La croissance des cavités implique le glissement prismatique et est donc plus rapide selon l'orientation DL qui le favorise. Ceci est en accord avec des résultats de la littérature qui tendent à montrer que l'hydrogène soluble favorise le glissement prismatique [Conforto2017]. Il serait intéressant, par la suite, de s'intéresser aux effets de l'hydrogène soluble sur les mécanismes de plasticité en effectuant des essais de relaxation, ce qui n'a pas pu être réalisé dans le temps imparti à nos travaux. La présence d'hydrogène en solution a clairement été démontré par nos observations MET post mortem d'éprouvettes déformées après chargement en hydrogène. En effet nous avons mis en évidence des dissolutions et une re-précipitations d'hydrures induites par la plasticité (Figure IV-18, Figure IV-19 et Figure IV-20, p. 135 et 136).

Rappelons que la morphologie du faciès de rupture des éprouvettes sollicitées dans la direction DT nous a conduit à développer un calcul en 3D prenant en compte l'anisotropie des propriétés mécaniques à l'aide du critère de Hill. Les résultats obtenus par modélisation 3D anisotrope présentés sur la Figure IV-44.b sont proches de ceux obtenus avec le modèle 2D isotrope. La contrainte hydrostatique à rupture calculée avec le modèle 3D est plus faible de 7% en moyenne par rapport à la modélisation 2D. La déformation plastique équivalente à rupture est plus faible de 15% en moyenne. Cette dernière variation est accentuée par les résultats obtenus sur les éprouvettes en V. En effet, la modélisation 3D incluant l'anisotropie a permis de différencier l'axe selon lequel la déformation plastique équivalente est la plus importante (DN) et celui où la contrainte est la plus importante (DL). La rupture des éprouvettes en V survient sur l'axe DL; la contrainte hydrostatique limite à rupture ne change pas par rapport à la modélisation isotrope cependant la déformation plastique équivalente diminue car elle a été reportée sur l'axe DN. Les résultats de Zhai *et al.* nous amènent à penser que la déformation plastique équivalente à rupture a été sous-estimée par le modèle isotrope. En effet, sur un T40 équivalent au nôtre, Zhai *et al.* mettent en évidence un  $\epsilon_{peq}$  de l'ordre de 100% (contre 90% pour nos calculs) avec un modèle anisotrope différent [Zhai2016]. Les résultats utilisés durant les discussions sont donc ceux du modèle isotrope car ils semblent se rapprocher plus des conditions réelles.

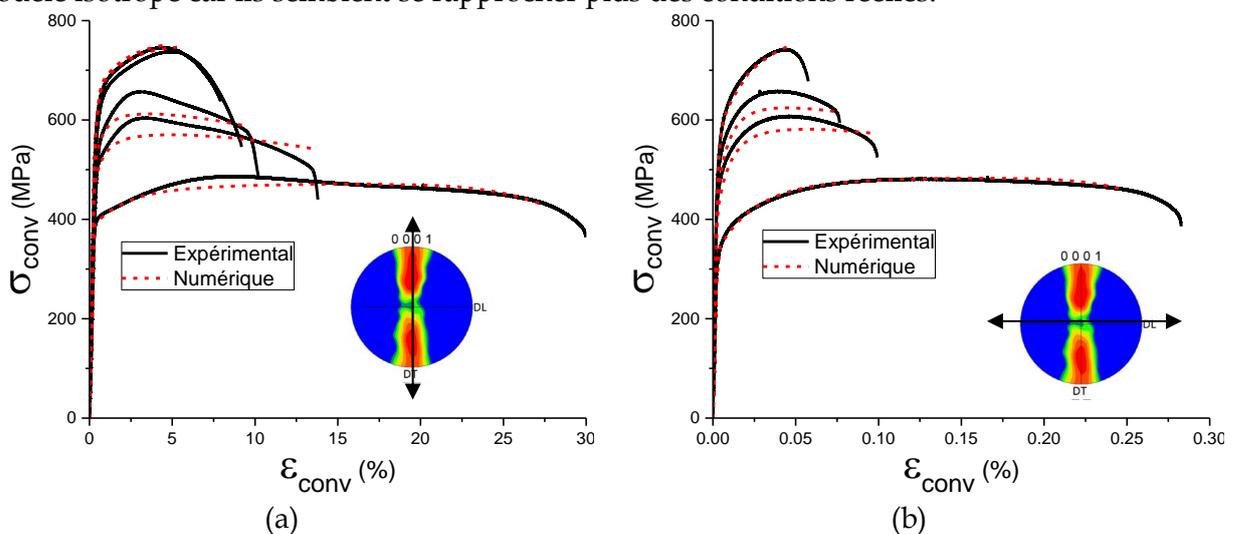


Figure IV-40 : Modélisation isotrope (a) des courbes de traction conventionnelles des éprouvettes lisses, U5, U3, V0,25 et V0,14 des orientations (a) DT et (b) DL du T40.

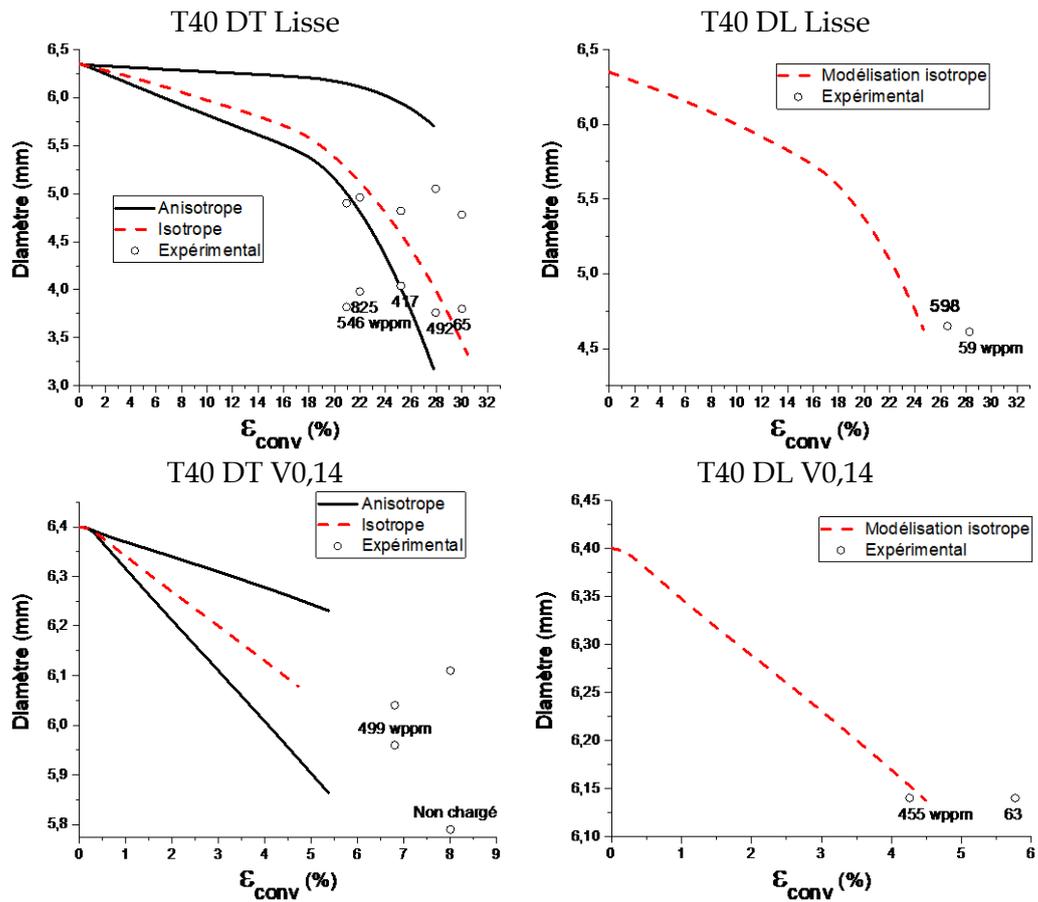


Figure IV-41 : Évolution du diamètre des éprouvettes de T40 lisses et V0,14 modélisées comparé à la valeur du diamètre à rupture expérimental. Les éprouvettes T40 DT présentent un faciès elliptique et l'évolution des valeurs selon les axes DL (évolution la plus faible) et DN (évolution la plus forte) est représentée.

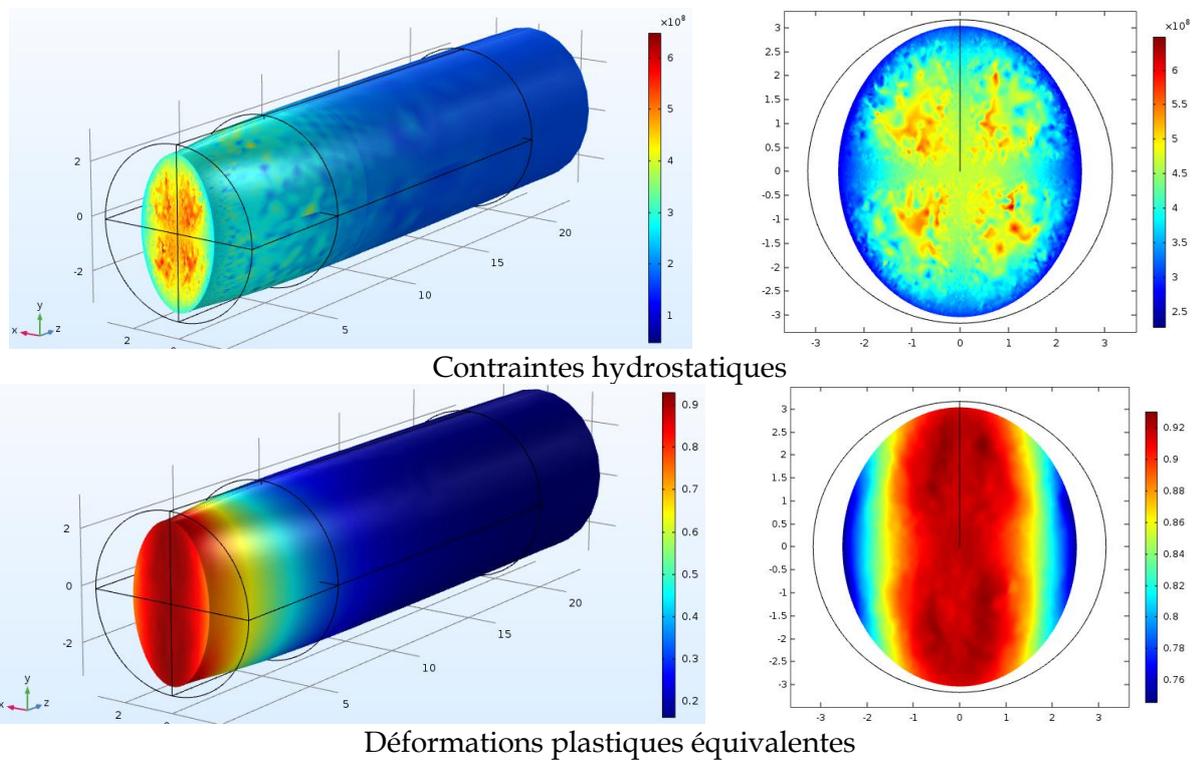


Figure IV-42 : Iso-couleurs de l'éprouvette lisse de T40 sollicitée selon DT, non chargée et à l'allongement à rupture. DN est l'axe horizontal x et DL l'axe vertical y.

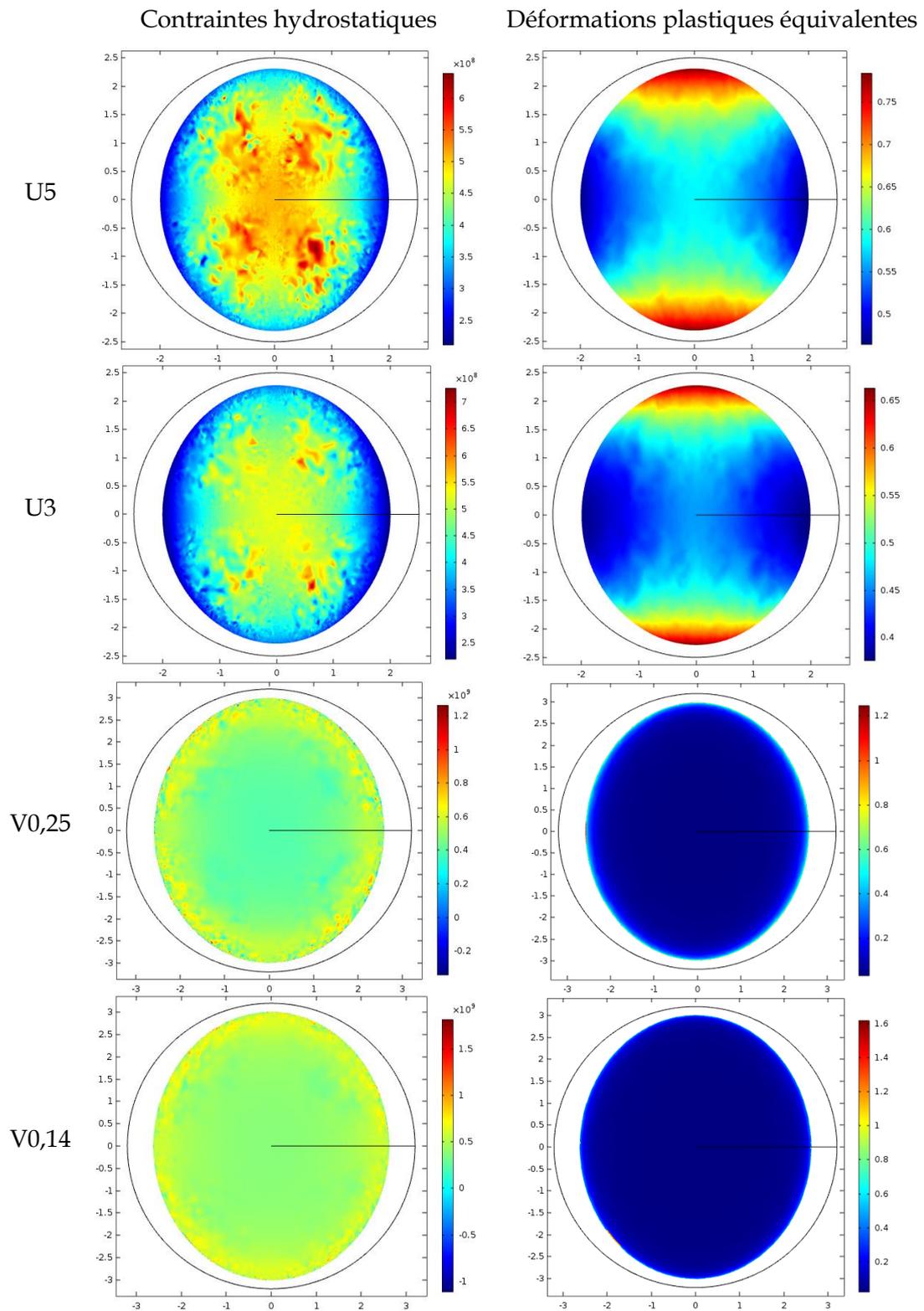


Figure IV-43 : Iso-couleurs des plans (DN, DL) des éprouvettes entaillées de T40 sollicitées selon DT, non chargées et à l'allongement à rupture. DN est l'axe l'horizontal et DL l'axe vertical.

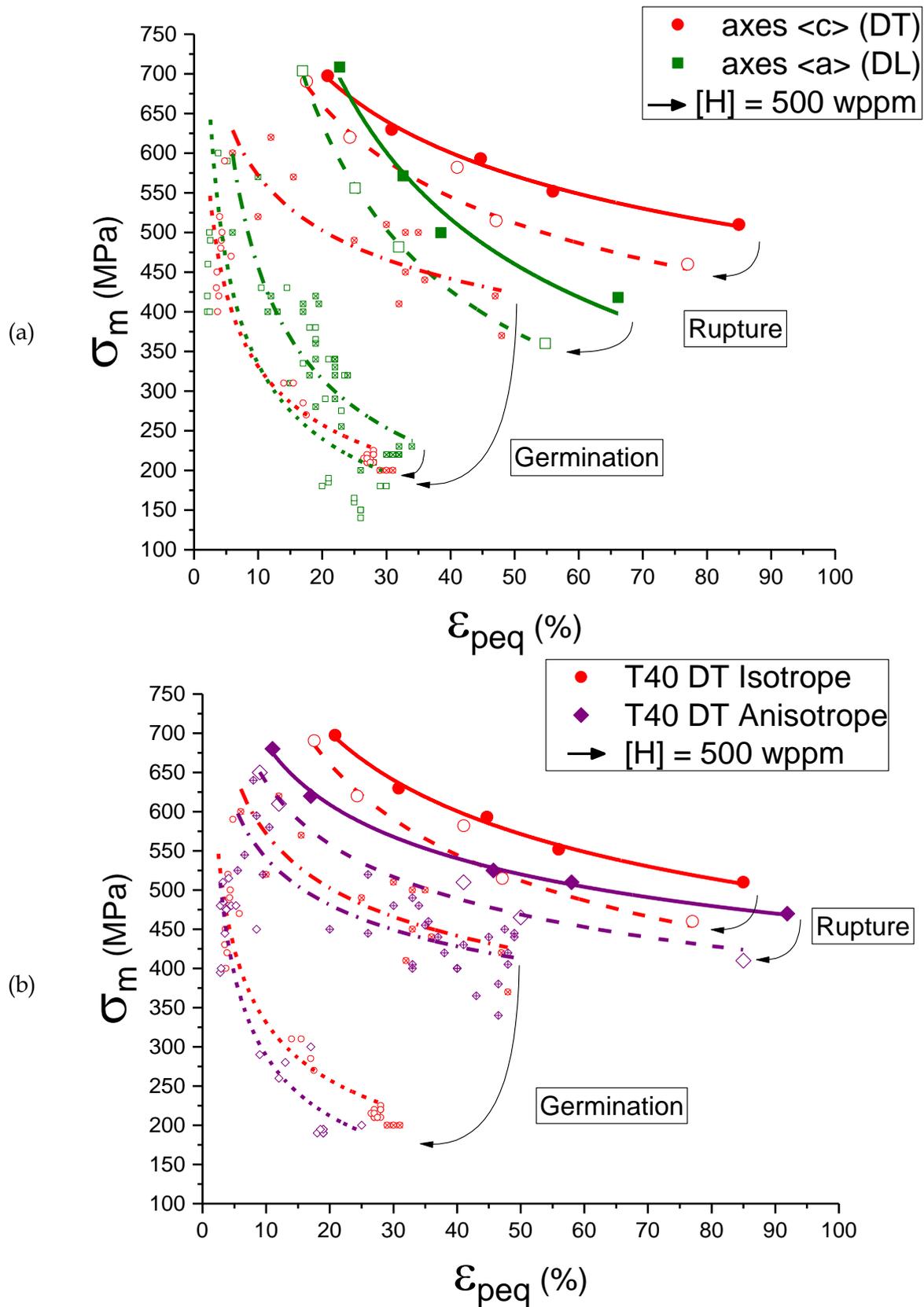


Figure IV-44 : Conditions locales de germination et de rupture du T40 sans chargement et avec un chargement de l'ordre de 500 wppm en hydrogène. (a) Modélisation isotrope des axes DT et DL et (b) modélisations isotrope et anisotrope de DT.

### IV.2.3.2 Discussion

#### IV.2.3.2.1 Germination – Seuil d’amorçage de l’endommagement du T40

La notion de seuil d’amorçage repose sur l’idée qu’il existe un état mécanique critique local conduisant à la décohésion d’une interface. En d’autres termes, il existe une contrainte locale normale à une interface d’énergie  $\gamma_s$  critique. Cette contrainte locale peut être exprimée à partir d’un état de contrainte appliquée et les incompatibilités entre l’inclusion et la matrice. Selon l’approche proposée par Eshelby [Eshelby1957], l’état de contrainte sur un site susceptible d’être un lieu d’amorçage peut être décrit comme la contrainte locale dans une inclusion [Berveiller1979] et peut être étendu aux hydrures [Huez1998] :

$$\sigma_{loc} = \sigma_{22} + \lambda E_p (\varepsilon_{peq} - \varepsilon_{peq}^0) \quad (IV.17)$$

$\lambda$  est une constante dépendante de la forme et l’orientation de l’inclusion,  $E_p$  un module plastique ( $d\varepsilon_{peq}/\varepsilon_{peq}$ ),  $\sigma_{22}$  la contrainte principale maximale et  $\varepsilon_{peq}^0$  une déformation résiduelle autour de l’inclusion.

La relation (IV.17) peut être reformulée afin de faire apparaître la partie hydrostatique :

$$\sigma_{loc} = \sigma_m + A(\varepsilon_{peq} - \varepsilon_{peq}^0) \text{ avec } A = \left(\frac{2}{3} + \lambda\right) E_p \quad (IV.18)$$

La décohésion est alors définie comme  $\sigma_{loc} = \sigma_c$ . L’ensemble des paramètres de l’équation (IV.18) :  $\sigma_c$ ,  $A$  et  $\varepsilon_{peq}^0$  sont reportés dans le [Tableau IV-7](#) pour les orientations DT et DL en présence ou non d’hydrogène. Nous observons un seuil d’amorçage en déformation de l’ordre de 6% ([Figure IV-45](#)). Cette valeur est à rapprocher du seuil d’apparition du maclage qui est de l’ordre de 4,6% et du seuil d’amorçage de l’ordre de 4,7% obtenu lors des travaux de Huez *et al.* pour un T40 comparable dans la direction DL mais avec des tailles de grains de 80  $\mu\text{m}$  (contre 46  $\mu\text{m}$  pour notre T40) [Huez1996, 1998]. Cependant, nos observations relatent pour l’essentiel des amorçages aux joints triples et joints de grains. Il est donc raisonnable de penser qu’un seuil critique de plasticité conduisant à un seuil critique d’incompatibilité est à l’origine de la décohésion des interfaces. La contribution de la plasticité est d’autant plus marquée lorsque l’on examine le paramètre  $A$ . En effet ce dernier est deux fois plus important dans la direction DL que dans la direction DT. Effectivement l’écrouissage dans les 20 premiers pourcent de déformation est plus important pour la direction DL (orientation favorable au glissement prismatique) que dans la direction DT (orientation favorable pour les glissements  $\langle c+a \rangle$ ). Les contraintes critiques de notre T40 sont respectivement pour DT et DL de 632 MPa et 562 MPa, soit un écart de l’ordre de 10%.

Tableau IV-7 : Paramètres de l’équation (IV.18) du critère d’endommagement selon l’orientation du T40 non chargé et chargé en hydrogène.

Orientations du T40	[H] (wppm)	$\sigma_c$ (MPa)	A	$\varepsilon_{peq}^0$ (%)
DT	65 (non chargé)	662,5	5,08	6
	500	544,8	10,77	3,7
DL	59 (non chargé)	628,2	11,03	6
	500	550,5	12,62	2,1
DL [Huez1996]	(non chargé)	569,0	12,56	4,7

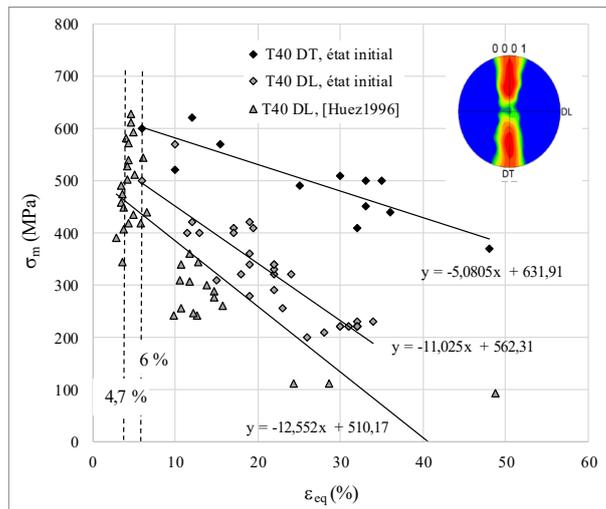


Figure IV-45 : Seuil d’amorçage pour le T40 selon les directions DL et DT.

L’analyse a aussi été conduite sur des échantillons chargés en hydrogène (500 wppm). La Figure IV-46 est une synthèse de cette démarche. En présence d’hydrogène, il existe encore un seuil critique de plasticité, mais les valeurs obtenues sont plus faibles (2.1% et 3.7% respectivement pour DL et DT) qu’en absence d’hydrogène (6% et 4,7% respectivement). Selon les travaux de Huez *et al.* qui obtiennent un seuil de plasticité de 1,2% en présence d’hydrogène (contre 4,7 initialement), cette déformation est à rapprocher de la déformation de la matrice au voisinage des hydrures. Nos observations en coupe mettent en évidence des amorçages, principalement aux joints de grains, ce qui semble montrer que les courts-circuits de diffusion qu’il constitue favorisent leur endommagement. La direction DL est affectée modérément par l’hydrogène ainsi A est peu différent et la contrainte critique est diminuée de l’ordre de 40 MPa. En revanche, nous observons un effet significatif dans la direction DT avec une diminution de la contrainte critique de 127 MPa. La pente A augmente d’un facteur 2 ce qui peut être rapproché d’une valeur  $\lambda$  importante en présence d’hydrures dont le facteur de forme est conséquent.

L’orientation DL étant favorable aux glissements prismatiques, les résultats suggèrent que ce système n’affecte que peu l’endommagement associé à la présence d’hydrures. Effectivement, la transmission du glissement prismatique à travers les hydrures a déjà été relatée dans la littérature (cf. revue bibliographique du présent mémoire et un récent article de review [Conforto 2017]). En revanche, les transmissions des glissements de type  $\langle c+a \rangle$  et des systèmes de maillage sont plus complexes et conduisent rapidement à des endommagements (cf. Chapitre I) pour la direction DT.

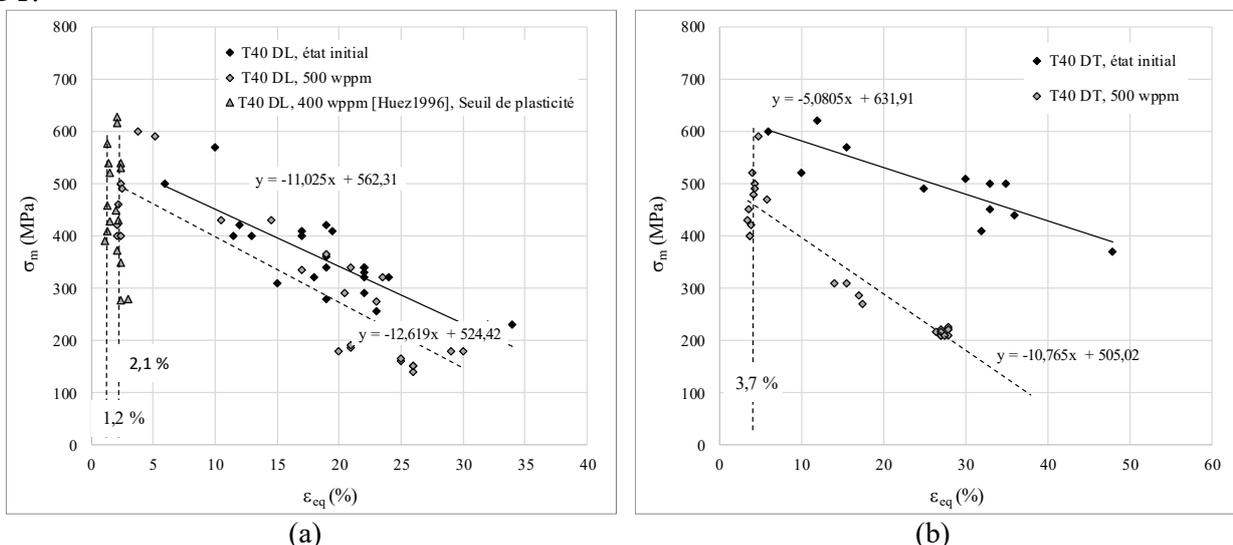


Figure IV-46 : Influence de l’hydrogène sur le seuil d’amorçage selon les directions (a) DL et (b) DT.

### IV.2.3.2.2 Conditions de rupture du T40

Le deuxième objectif de l'approche locale de la rupture est de définir des conditions de rupture. Dans le cas d'une rupture ductile, les cinétiques de germination et de croissance sont deux éléments déterminant que nous n'avons pas eu l'occasion de traiter dans ce travail par manque de temps. En revanche, les modèles de croissance permettent de définir un critère de rupture. Ces derniers se décrivent selon une forme générique du type  $dR/R=f(\chi)d\varepsilon_{peq}$  avec R le rayon équivalent de la cavité et  $\chi$  le taux de triaxialité dont la fonction  $f(\chi)$  dépend de la situation (forme de la cavité, propriétés des phases, nature de la plasticité, de l'élasticité...) [Thomason1990]. Nous ne retiendrons ici qu'un formalisme dérivé du modèle de Rice & Tracey [Rice1969] pour lequel la fonction  $f(\chi)$  s'exprime comme :

$$f(\chi) = \beta \exp(\alpha\chi) d\varepsilon_{peq} \quad (IV.19)$$

Le modèle d'origine de Rice & Tracey décrivant une cavité sphérique donne  $\beta=0,283$  et  $\alpha=3/2$ . L'intégration de la loi permet de formuler un critère de rupture selon l'équation suivante [Huez 1998]:

$$\ln(\varepsilon_{peq}) = \alpha\chi + B \text{ avec } B = \ln(\ln(R_c/R_0))/\beta \quad (IV.20)$$

$R_c/R_0$  un ratio entre la taille de cavité à la rupture et la taille initiale.

L'ensemble des paramètres ( $\alpha$  et B) de l'équation (IV.20) sont rapportés dans le [Tableau IV-8](#). Cette équation décrit bien nos résultats expérimentaux  $\varepsilon_{peq}$  versus  $\chi$  malgré le fait que les cavités soient de forme tubulaire ([Figure IV-47](#)). Ce résultat déjà souligné lors des travaux de Huez *et al.* [Huez1998] trouve son origine dans la proportionnalité entre diamètre et longueur des flûtes. Nous observons une dépendance de  $\alpha$  et  $\beta$  en fonction de l'orientation de la sollicitation. Ainsi, pour la direction DL nous sommes proche de la valeur théorique de 3/2 contrairement à la direction DT. D'autre part, nos résultats sont concordants avec ceux de Huez *et al.* pour la direction DL et montrent que passé un seuil de triaxialité de 1,5, la condition de rupture ne dépend plus du niveau de plasticité suggérant une rupture fragile de nature intergranulaire.

L'influence de l'hydrogène est décrite sur la [Figure IV-48](#) pour une teneur de 500 wppm. Le coefficient  $\alpha$  n'est que peu affecté. En revanche, pour un taux de triaxialité fixé la déformation plastique équivalente nécessaire à la rupture est moindre en présence de l'hydrogène soulignant ainsi son caractère fragilisant.

Tableau IV-8 : Paramètres de l'équation (IV.20) du critère de rupture selon l'orientation du T40 non chargé et chargé en hydrogène.

Orientations du T40	[H] (wppm)	$\alpha$	B
DT	65 (non chargé)	-2,09	0,91
	500	-2,07	0,76
DL	59 (non chargé)	-1,56	0,25
	500	-1,52	0,02

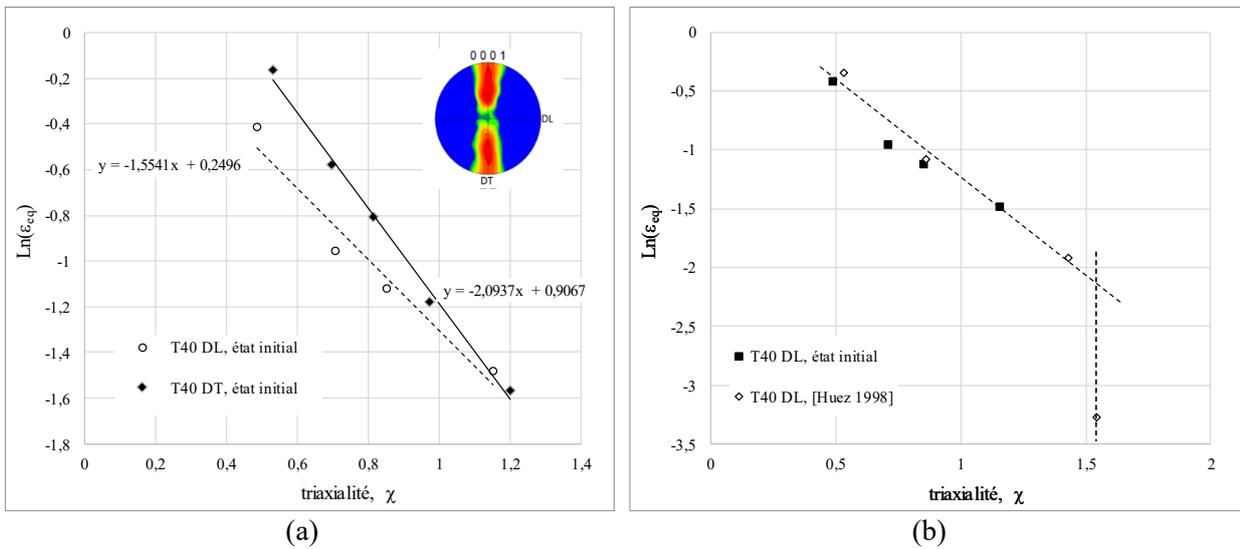


Figure IV-47 : Condition de rupture définie en terme de couple  $(\epsilon_{peq}, \chi)$  pour les directions (a) DL et DT et (b) pour DL en intégrant les résultats antérieurs de Huez *et al.* [Huez1998].

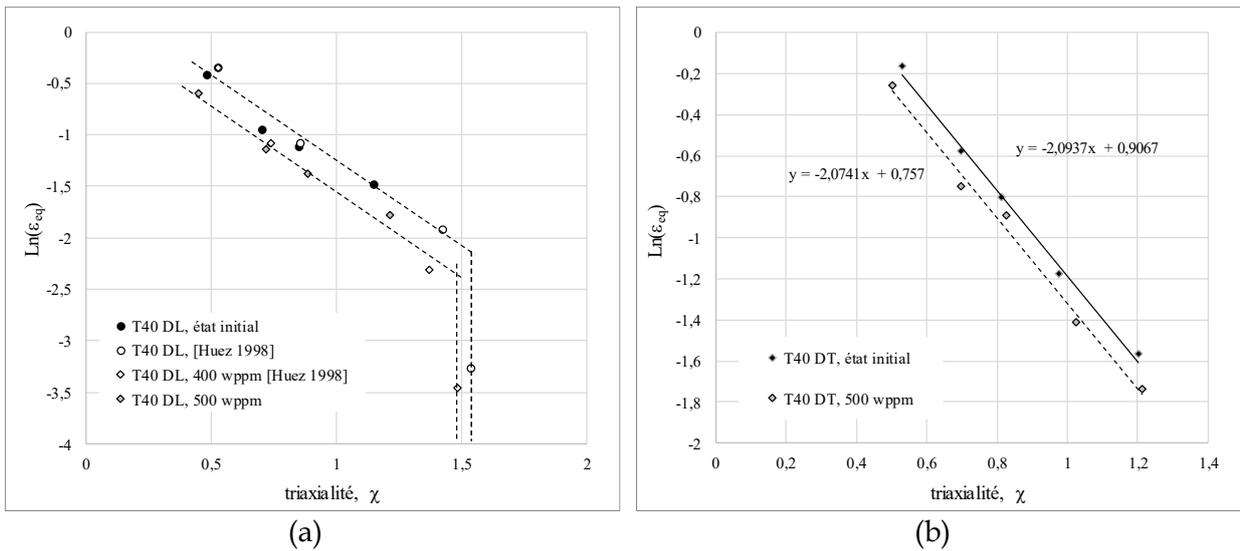


Figure IV-48 : Influence de l'hydrogène sur les conditions de rupture en terme de couple  $(\epsilon_{peq}, \chi)$  pour les directions (a) DL et (b) DT.

## IV.2.4 Le TA6V ELI

### IV.2.4.1 Résultats

La [Figure IV-49](#) présente la confrontation des résultats expérimentaux à ceux obtenus par la modélisation. Les courbes obtenues par modélisation 2D axisymétriques isotrope et 3D anisotrope sont équivalentes en terme contrainte conventionnelle versus déformation conventionnelle. Comme précédemment, les écarts observés entre l'expérience et nos modélisations sont en partie associés à l'absence de formalisation de l'endommagement interne dans notre modèle.

À l'échelle macroscopique, nous avons aussi comparé la réduction de section à rupture obtenue expérimentalement à celles prédites par les modélisations 2D isotrope et 3D anisotrope ([Figure IV-50](#)).

Les évolutions des diamètres modélisés et des diamètres à rupture expérimentaux sont très proches, particulièrement sur les éprouvettes lisses et en U, et confortent la pertinence du modèle ainsi que la validité des résultats. L'évolution du diamètre de chacun des types d'éprouvettes testés est répertorié en [Annexe 5](#).

Les éprouvettes modélisées ainsi nous permettent de déterminer la contrainte hydrostatique  $\sigma_m$  et la déformation plastique équivalente  $\varepsilon_{peq}$  dans la zone de rupture observée expérimentalement. Nous prenons ces valeurs au centre des éprouvettes lisses et U et en sub-surface des éprouvettes en V qui sont les zones de rupture expérimentales. Les profils de contrainte hydrostatique et de déformation plastique équivalente en fonction du rayon de chacune des éprouvettes issus des deux types de modélisation sont répertoriés en [Annexe 5](#). Les cartographies iso-couleurs de la modélisation 3D anisotrope présentées sur la [Figure IV-51](#) et la [Figure IV-52](#) décrivent parfaitement les effets de géométrie et les effets moindres associés à l'anisotropie des propriétés sur les distributions locales de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$ .

Considérons les conditions d'endommagement et de rupture en terme de  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  obtenues par la modélisation 2D isotrope ([Figure IV-53](#)). Nous comparons les limites d'endommagement et de rupture du TA6V ELI non chargé en hydrogène et avec des chargements allant de 300 à 600 wppm globaux en hydrogène (premier essai à rupture fragile pour chaque type d'éprouvette répertoriés sur la [Figure IV-26](#)). Les concentrations utilisées pour cette représentation correspondent au dépassement de la limite de solubilité en hydrogène et donc à la formation des hydrures (début du régime III). Il est clairement mis en évidence que les hydrures formés diminuent considérablement les propriétés mécaniques de cet alliage biphasé et provoquent sa rupture après environ 5% de déformation plastique équivalente ([Figure IV-53](#)).

Nous retiendrons que contrairement au T40, les effets de l'anisotropie plastique ne sont que peu impactant sur les conditions locales d'amorçage et de rupture.

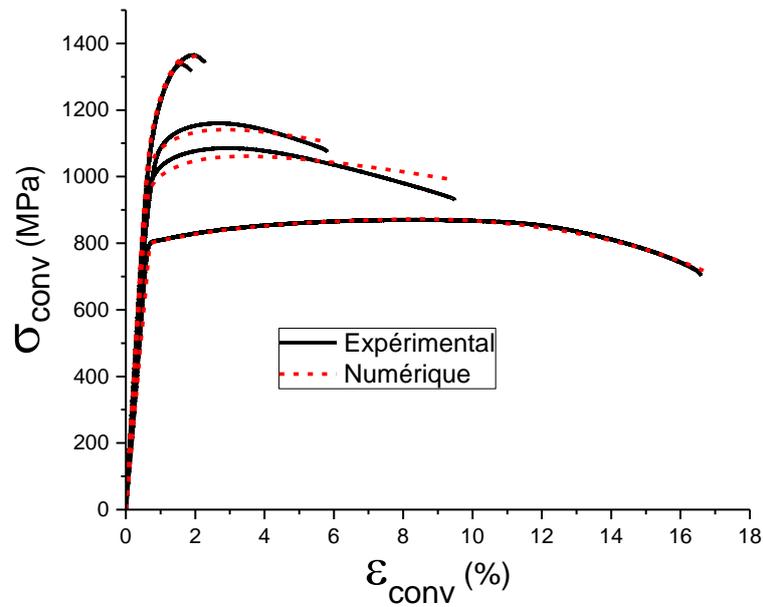


Figure IV-49 : Modélisation numérique (numérisations isotrope et anisotrope similaires) des courbes de traction conventionnelle des éprouvettes lisse, U5, U3, V0,25 et V0,14 du TA6V ELI.

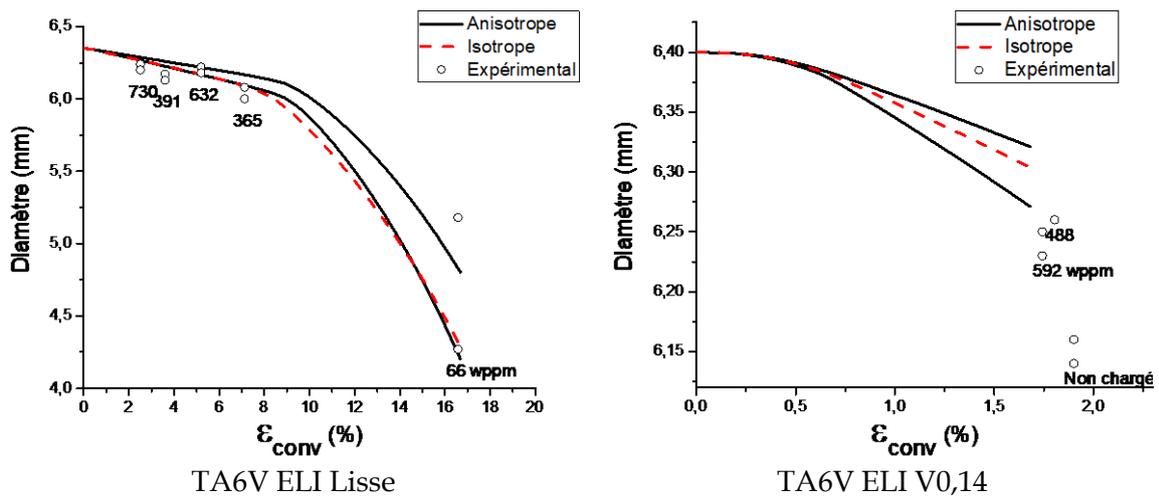
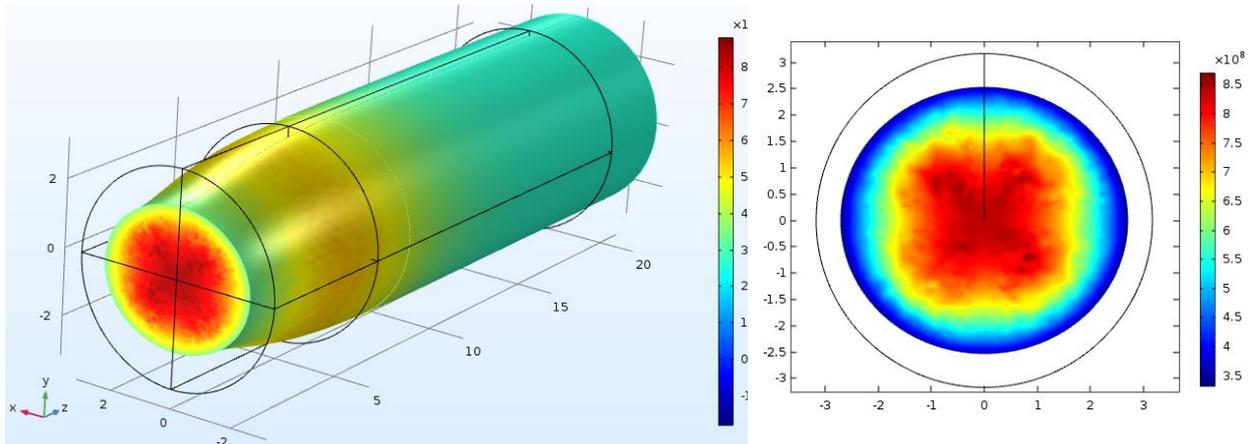
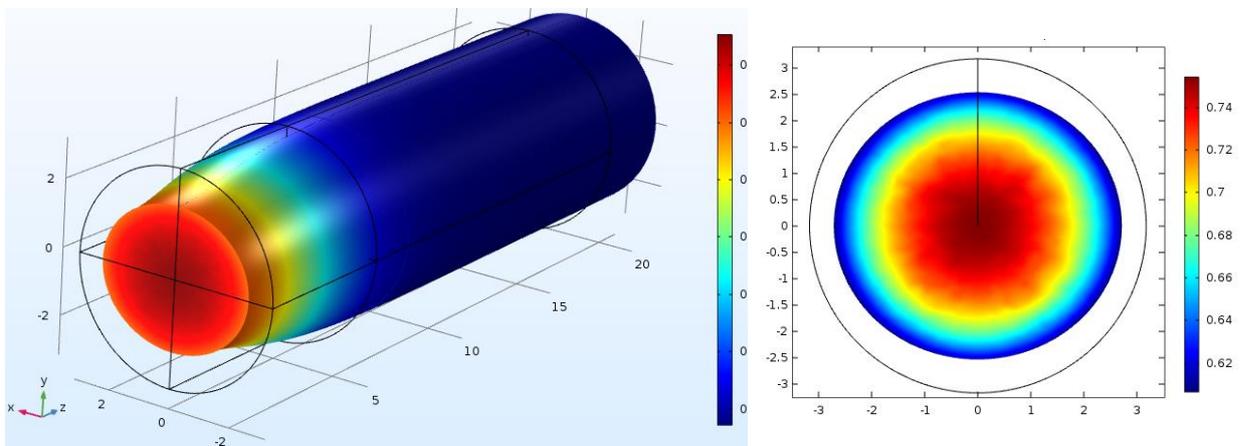


Figure IV-50 : Évolution du diamètre des éprouvettes de TA6V ELI lisses et V0,14 modélisées comparé à la valeur du diamètre à rupture expérimentale. Les éprouvettes présentent un faciès elliptique et l'évolution des valeurs selon les axes DT (évolution la plus faible) et DN (évolution la plus forte) est représentée.



Contraintes hydrostatiques



Déformations plastiques équivalentes

Figure IV-51 : Iso-couleurs de l'éprouvette lisse de TA6V ELI sollicitée selon DL, non chargée et à l'allongement à rupture. DT est l'axe horizontal x et DN l'axe vertical y.

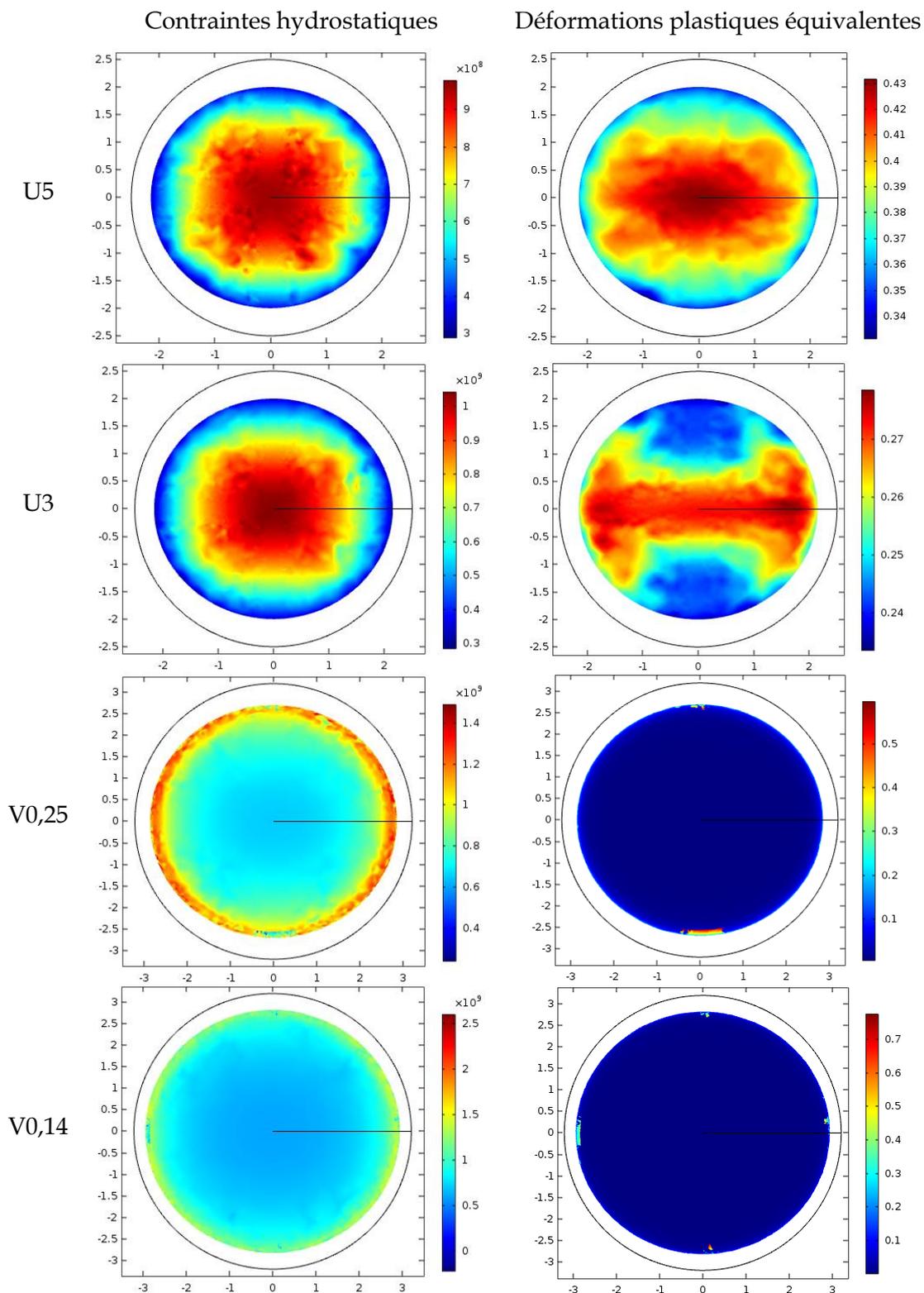


Figure IV-52 : Iso-couleurs des plans (DN,DT) des éprouvettes entaillées de TA6V ELI sollicitées selon DL, non chargées et à l'allongement à rupture. DT est l'axe horizontal et DN l'axe vertical.

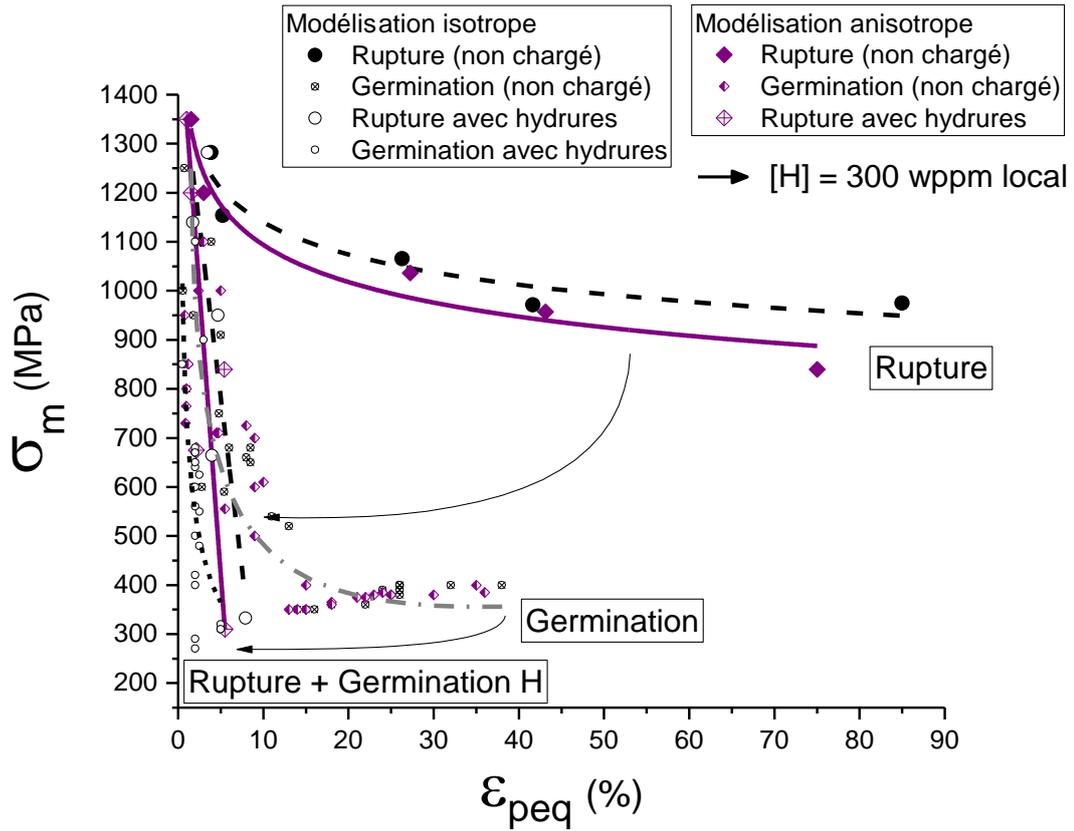


Figure IV-53 : Conditions d'endommagement et de rupture locale du TA6V ELI sans chargement et avec des chargements allant de 300 à 600 wppm globaux en hydrogène mesurés sur la zone sans striction des éprouvettes. Seuls les 300 wppm sont indiqués car, comme évoqué précédemment, il est probable que cette concentration soit représentative de la zone de rupture, quel que soit le type d'éprouvette.

IV.2.4.2 Discussion

IV.2.4.2.1 Germination – Seuil d’amorçage de l’endommagement du TA6V ELI

La nucléation du dommage se produit essentiellement à l’interface  $\alpha/\beta$  en accord avec des travaux antérieurs [Helbert1996, 1998]. Le seuil d’endommagement du TA6V ELI non chargé en hydrogène, décrit dans un diagramme  $\sigma_m$  versus  $\varepsilon_{peq}$ , illustre une décroissance de la pression hydrostatique nécessaire à l’amorçage en fonction de la déformation plastique équivalente avec un seuil  $P_c$  de l’ordre de 390 MPa (Figure IV-54.a). Sous ce dernier, seul un processus d’endommagement par pur cisaillement est observé [Helbert1998]. Nous pouvons comparer notre alliage à des données issues de la littérature et en particulier ceux de Helbert *et al.* [Helbert1998] (Figure IV-54.b). Le comportement observé peut être décrit selon un formalisme phénoménologique :

$$\sigma_m = A' + B \exp(-C\varepsilon_{peq}) \tag{IV.21}$$

Pour de faibles déformations, nous retrouvons l’équation (IV.18) sous la forme :

$$\sigma_m = (A' + B) - BC\varepsilon_{peq} \text{ avec } A' + B = \sigma_{loc} = \sigma_c \text{ et } A = BC = \left(\frac{2}{3} + \lambda\right) E_p \tag{IV.22}$$

Pour des déformations importantes nous avons  $\sigma_m = A = P_c$ . L’ensemble des paramètres ( $P_c$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $BC$ ,  $\sigma_c$  et  $X_s$ ) de l’équation (IV.22) sont rapportés dans le Tableau IV-9 pour l’orientation DL du TA6V ELI.

Ces valeurs peuvent être corrélées à un paramètre géométrique (le ratio de la distance entre les nodules de la phase  $\alpha$  et la taille moyenne des nodules  $\lambda/\phi$ ) et un paramètre mécanique traduisant l’état de contrainte interne à longue distance (la contrainte cinématique  $X_s$  obtenue à 6% de déformation plastique). Nous constatons que le seuil d’amorçage dépend de l’alliage considéré (Figure IV-55). D’autre part, plus l’état de contrainte interne est important plus la contrainte de décohésion est faible ainsi que la pression critique. En d’autres termes, les incompatibilités de déformation favorisent la décohésion.

Lorsque le TA6V ELI est chargé en hydrogène au-dessus de la valeur limite de solubilité (300 wppm) et contient des hydrures, le seuil critique de plasticité chute à une valeur de l’ordre de 2% (Figure IV-54.a). Cette valeur est à comparer avec le seuil critique de 2,1% de l’orientation DL du T40 chargé en hydrogène. À ceci près que ce seuil correspond aussi à la valeur maximale de plasticité atteinte avant une rupture fragile, quel que soit le type d’éprouvette de TA6V ELI. En conclusion, seuls 2% de déformation plastique macroscopique peuvent être accommodés par les phases en présence d’hydrures à leur interface.

Tableau IV-9 : Paramètres de l’équation (IV.18) du critère d’endommagement du TA6V ELI non chargé et chargé en hydrogène.

Références	Matériaux	$P_c = A'$	B	C	$A = BC$	$\sigma_c = A' + B$	$X_s$
Présents travaux	TA6V ELI (DL)	390	850	20	17000	1240	780
[Helbert1998]	TA6V aciculaire	570	1006	7,98	8028	1576	674
	TA6V équiaxe	622	1634	7,56	12353	2256	643
	6246 WS	800	2193	8,31	18224	2993	612,8

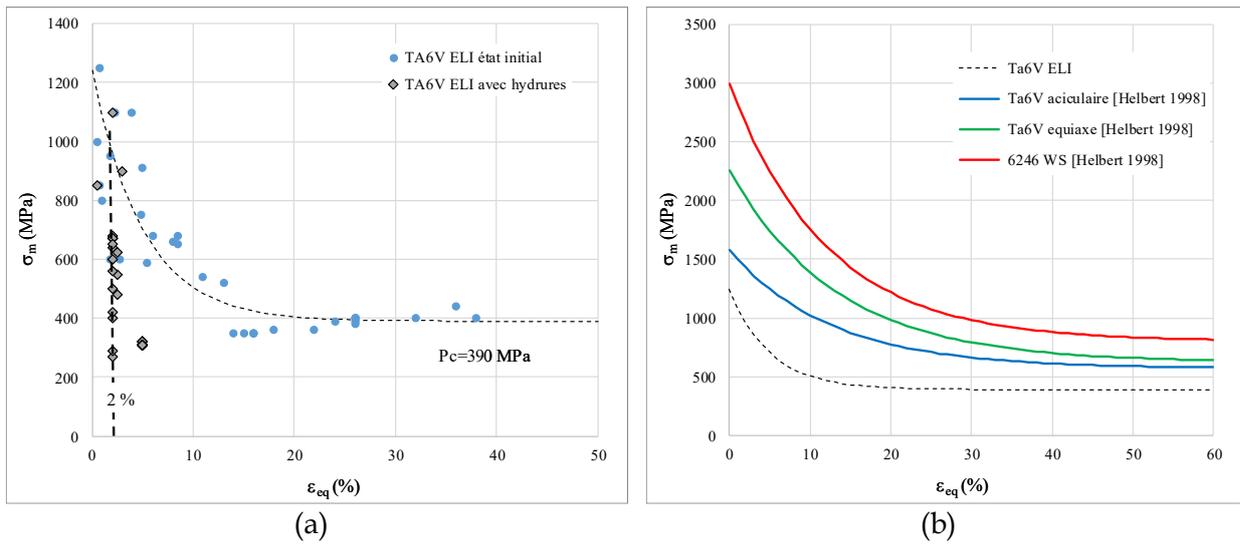


Figure IV-54 : Seuil d'amorçage défini dans un diagramme  $\sigma_m$  versus  $\epsilon_{peq}$  (a) influence de l'hydrogène (300 wppm) sur le seuil (b) comparaison du TA6V ELI non chargé avec d'autres alliages.

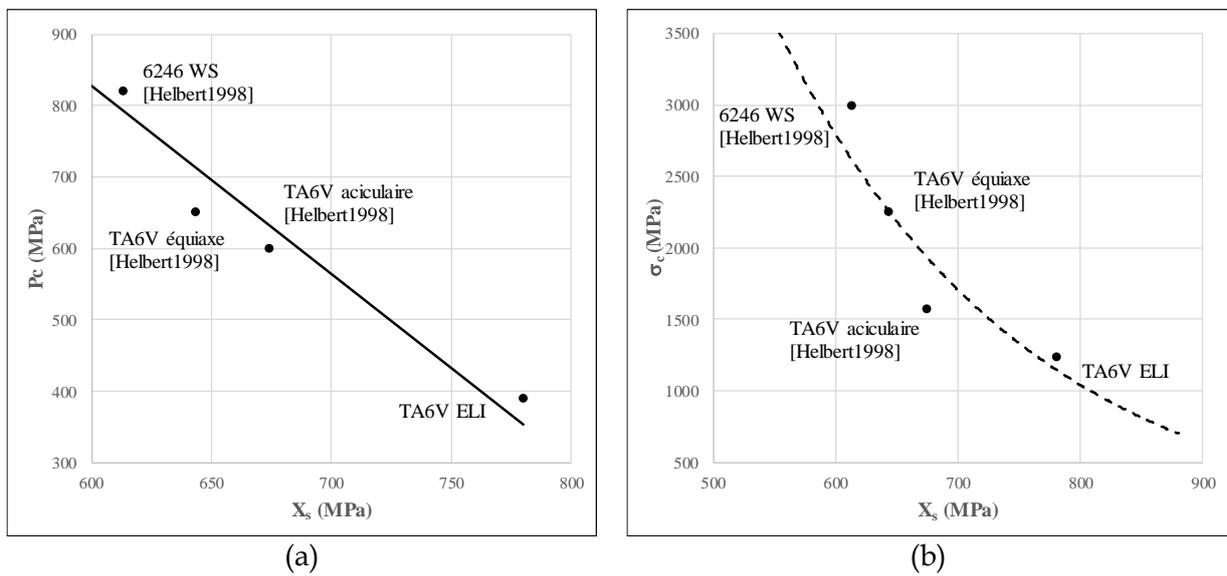


Figure IV-55 : Comparaison avec la littérature, (a) contrainte hydrostatique critique  $P_c$  et (b) contrainte critique  $\sigma_c$  en fonction de la contrainte cinématique  $X_s$ .

### IV.2.4.2.2 Conditions de rupture du TA6V ELI

De la même façon que pour le T40, nous avons représenté les conditions de rupture afin de questionner le modèle de Rice et Tracey modifié présenté en équation (IV.20). La déformation plastique critique est ainsi présentée en fonction de la triaxialité des contraintes à rupture (Figure IV-56.a). Deux familles de valeurs de  $\alpha$  sont obtenues 4,3 et 2,1. Ces valeurs sont loin de celles du modèle de Rice et Tracey ( $\alpha= 3/2$ ). Helbert *et al.* suggèrent que cette déviation peut trouver son origine dans un état de contrainte local partiellement écranté par les incompatibilités de déformation plastique. Le taux de triaxialité local est alors défini comme :

$$\chi_{loc} = \chi \left(1 + \frac{X}{\sigma_{ef}}\right) \quad (IV.23)$$

L'équation (IV.20) devient :

$$\ln(\varepsilon_{peq}) = \alpha \chi_{loc} + B = \bar{\alpha} \chi + B \text{ avec } \bar{\alpha} = \left(1 + \frac{X}{\sigma_{ef}}\right) \alpha \quad (IV.24)$$

La valeur de  $\alpha$  est alors entre 0,7 et 1,7 et donc plus proche de la valeur théorique mais la correction ne suffit pas à rapprocher significativement les deux groupes de valeurs. En l'état, nous n'avons pas d'explication concernant ce phénomène.

L'influence de l'hydrogène sur le seuil d'endommagement se traduit principalement par une diminution importante de la pente  $\alpha$  de la courbe  $\ln(\varepsilon_{peq})$  versus  $\chi$  (Figure IV-56.b). La valeur de  $\alpha$  passe de 4.3 à 1. Cette dernière valeur traduit un effet très faible du taux de triaxialité sur le processus d'endommagement. D'autre part, l'impact de l'hydrogène est majeur pour de faibles taux de triaxialité mais tend à s'effacer pour des taux de triaxialité supérieurs à 1,4.

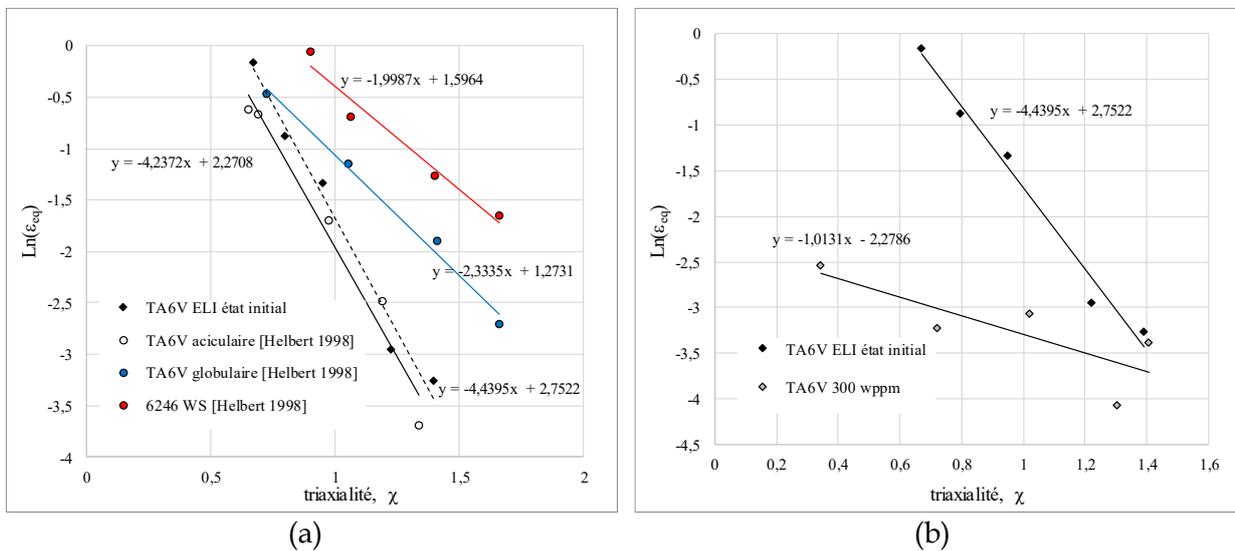


Figure IV-56 : Conditions de rupture en terme de couple  $(\varepsilon_{peq}, \chi)$ . (a) Pour le TA6V ELI et d'autres alliages de la littérature et (b) avec l'influence de l'hydrogène (300 wppm).

### IV.3 Synthèse des effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques

En comparant les deux alliages non chargés, nous voyons clairement que le TA6V ELI atteint des seuils de contrainte deux fois plus élevés que le T40, ceci étant causé par la présence de la phase  $\beta$ . Une fois ces alliages chargés en hydrogène, leurs propriétés évoluent très différemment.

L'hydrogène chargé par polarisation cathodique en eau de mer artificielle à 30°C semble avoir un impact modéré sur le T40 en réduisant sa ductilité pour les concentrations en hydrogène considérées allant jusqu'à environ 1000 wppm. En plus des modes d'endommagements ductiles habituels de germination-croissance-coalescence dans la matrice, d'autres phénomènes sont initiés. Les hydrures subissent des multi-fragmentations, décohésions, ruptures autour des précipités TiFe et cisaillement.

Il a été démontré dans de précédents travaux que les hydrures internes favorisent la nucléation de porosités lors de la traction du T40 tout en ayant un impact modéré sur la rupture [Huez1998]. Dans notre configuration, nous avons observé le même phénomène et pouvons y apporter une précision.

Les hydrures semblent effectivement accélérer la nucléation par la formation de nouveaux modes d'endommagement (multi-fragmentation, décohésion d'hydrures, ruptures sur des hydrures autour des précipités TiFe, cisaillement des hydrures). L'hydrogène en solution solide, abondé par la dissolution d'une partie de certains hydrures lors de la sollicitation, accélère la croissance en facilitant le glissement des plans prismatiques. Cet impact est modéré et valable pour les concentrations en hydrogène et la répartition d'hydrures que nous avons considérés. Comme nous avons pu le voir dans la littérature, d'autres techniques de chargement et d'homogénéisation permettent d'avoir une densité d'hydrures internes bien plus importante qui cause une rupture fragile [Briant2002, Bignon2018]. Dans ce cas, ce sont certainement les endommagements internes dus aux hydrures qui favorisent la rupture. Dans nos travaux, l'initiation de la rupture reste ductile.

Au contraire, l'hydrogène conduit à une fragilisation importante du TA6V ELI après le dépassement d'une limite de solubilité globale de 300 wppm. Celle-ci entraîne la formation d'hydrures sur les interfaces  $\alpha/\beta$ , les joints de grains  $\alpha$  puis dans les grains  $\alpha$ . Les hydrures provoquent une transition depuis un mode ductile vers une rupture fragile intergranulaire. Celle-ci est initiée en sub-surface, zone où la concentration en hydrures est la plus importante. Cette rupture se déroule selon plusieurs processus :

- La multi-fragmentation perpendiculaire à la direction de sollicitation dans les hydrures intergranulaires possiblement aiguillés et en OR1.
- La décohésion intergranulaire perpendiculaire à la direction de sollicitation le long d'hydrures possiblement massifs et en OR2.
- La rupture de certains grains  $\beta$  placés sur le chemin de cette propagation. Une autre étude met aussi en évidence la rupture de certains grains  $\alpha$  [Kim2020].

Les essais longs par couplage galvanique en milieu naturel nous confirment que l'anode d'Al-Zn-In provoquant un couplage galvanique à -1,1 V/EC peut être utilisée sans risque dans les conditions testées. Bien que l'anode de magnésium ne provoque pas de fragilisation au bout de 200 jours, les résultats du chapitre précédent ont montré que l'absorption d'hydrogène dans le TA6V ELI pourrait s'avérer critique à plus long terme. L'utilisation de cette anode est donc proscrite en cas de couplage avec les alliages de titane.



---

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

---

## Avancées scientifiques

Cette étude a mis en évidence des comportements différents entre l'alliage de titane monophasé  $\alpha$  et l'alliage biphasé  $\alpha/\beta$  face au phénomène de fragilisation par l'hydrogène.

Les cinétiques d'absorption de l'hydrogène dans différents milieux et particulièrement en eau de mer artificielle ont été étudiées et sont très comparables entre les deux types d'alliages. Les chargements en hydrogène ne sont significatifs que pour des potentiels de l'ordre de -1,5 V/ECS et plus négatifs. La présence de quatre « régimes » successifs de chargement durant la polarisation cathodique à -1,8 V/ECS en milieu marin est un point commun bien que les mécanismes et les concentrations en hydrogène atteintes pour chacun de ces régimes soient différentes (de l'ordre de 1000 wppm pour le T40 et 2000 wppm pour le TA6V ELI à saturation).

La localisation des hydrures influencée par la structure métallographique des alliages conditionne les évolutions des propriétés mécaniques. Ainsi, en raison de la faible solubilité en hydrogène de la phase  $\alpha$ , une couche d'hydrures se forme rapidement en surface durant le chargement du T40. L'hydrogène diffuse à cœur au travers des courts-circuits de diffusion formés par les joints de grains et précipite ainsi des hydrures intergranulaires.

Dans le TA6V ELI, la limite de solubilité dans la phase  $\beta$  et sa proportion conditionne la limite de formation des hydrures. Après la saturation de cette phase, les hydrures se forment sur les interfaces  $\alpha/\beta$  et  $\alpha/\alpha$  puis dans la matrice  $\alpha$ . La saturation de la phase  $\beta$  et la formation des hydrures entraînent une augmentation des contraintes sur les interfaces qui se révèle cruciale pour les propriétés mécaniques.

Les évolutions des propriétés mécaniques sont très différentes et mettent en évidence un alliage monophasé peu sensible selon les conditions considérées et un alliage biphasé très sensible à la fragilisation par l'hydrogène si l'on dépasse le seuil de formation des hydrures.

Les modes d'endommagement des deux alliages sont ductiles en l'absence d'hydrogène. La présence d'hydrures favorise les endommagements par multi-fragmentations des hydrures et par décohésion (interphases et intergranulaire). La rupture reste principalement ductile pour le T40 avec les teneurs en hydrogène étudiées. Nous notons de faibles abattements des propriétés mécaniques et une germination des défauts sur les joints de grains. Pour le TA6V ELI, la présence d'hydrures aux interfaces favorise les endommagements intergranulaires fragiles conduisant à un abattement conséquent des propriétés mécaniques.

## Résolution de la problématique industrielle

L'objectif industriel de la thèse consistait en deux points :

- Établir des abaques reliant l'évolution des propriétés mécaniques des alliages de titane à la concentration en hydrogène.
- Valider un seuil de potentiel de couplage galvanique maximal en eau de mer en deçà duquel aucun risque de FPH n'est à considérer.

Les abaques ont pu être établis sous la forme de deux types de graphiques. Le premier est l'évolution du faciès de rupture des alliages en fonction de la concentration en hydrogène et du facteur de concentration de contrainte. Ceux-ci mettent en évidence la stabilité du caractère ductile du T40 et la transition ductile-fragile du TA6V ELI. Le second est l'évolution des propriétés mécaniques locales en terme de contrainte hydrostatique et de déformation plastique équivalente. Ce graphique met en évidence les conditions limites nécessaires à l'endommagement

et à la rupture des alliages avant et après chargement en hydrogène. Ces évolutions ont été déterminées pour un milieu eau de mer artificielle.

La comparaison avec le milieu eau de mer naturelle pour des couplages galvaniques avec des anodes sacrificielles industrielles a permis de valider le potentiel de couplage maximal utilisable. Celui-ci confirme que les valeurs envisagées par la norme européenne sont trop restrictives, tout particulièrement celle de -750 mV/ECS prévue pour le T40. Le potentiel validé avec le couplage de l'anode Al-Zn-In est de -1100 mV/ECS quel que soit l'alliage de titane considéré.

## Perspectives

Les chargements longs en eau de mer naturelle ne sont pas encore terminés et même si les conclusions avancées semblent valables, il faudra apporter une attention particulière aux prochains résultats au cas où des changements seraient observés. Une comparaison est aussi réalisée avec des chargements longs par couplage galvanique sur des montages de tubes parcourus d'eau de mer chez Naval Group pour simuler la forme des échangeurs thermiques.

Compte tenu des résultats de l'étude, il semble important de s'intéresser à trois sujets en particulier:

- Le premier est l'effet de l'hydrogène en solution sur la rupture du T40 chargé. Comme nous l'avons vu, il aurait réduit la ductilité de l'alliage. Ce phénomène devra être regardé selon une étude des effets combinés de l'hydrogène et de l'oxygène sur la rupture dite « différée » ou à contrainte constante.
- Le second concerne les sollicitations cycliques. En effet, nous avons pu voir que le chargement en hydrogène des alliages monophasés comme le T40 entraîne la formation d'une couche d'hydrures en surface. Celle-ci semble avoir des effets limités en traction simple car elle se brise bien avant la matrice. Pourtant, les aiguilles pénétrantes d'hydrures qui lient cette couche et la matrice forment des points potentiellement critiques quant aux concentrations de contrainte. De plus, les grands hydrures internes se dissolvent en partie sous le passage des bandes de glissement. Cela entraîne une re-dissolution de l'hydrogène pendant l'essai (donc une augmentation de la concentration d'hydrogène mobile ramenant au problème précédent) et une re-précipitation d'une multitude de petits hydrures dans la matrice lorsque les contraintes sont relâchées. Cette redistribution des hydrures pourrait les transférer sur des zones plus sensibles et affecter l'endommagement global.
- Le troisième concerne l'augmentation de température de chargement et d'essai qui permettent une distribution homogène de l'hydrogène et des hydrures. La littérature répond en partie à ce sujet en montrant que les chargements à haute température suivis d'essais à température ambiante sont critiques [Nelson1972, Hardie1999, Briant2002, Bignon2018, Kim2020] mais que si ces essais sont réalisés à chaud ils ne semblent pas montrer de diminution des propriétés [Bignon2018]. Les essais répertoriés sur le [Tableau I-8](#) ne s'intéressent qu'à la traction simple. L'effet de la température couplée aux sollicitations cycliques évoquées précédemment devra être étudié.



---

## **RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

A

---

- [Argon1975] Argon A. S., Im J., Safoglu R. (1975). Cavity formation from inclusions in ductile fracture. *Metallurgical Transactions A*, 6(4), 825–837. <https://doi.org/10.1007/bf02672306>
- [Ari-Gur1998] Ari-Gur P., & Semiatin S. L. (1998). Evolution of microstructure, macrotexture and microtexture during hot rolling of Ti-6Al-4V. *Materials Science and Engineering: A*, 257(1), 118–127. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(98\)00829-6](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(98)00829-6)

B

---

- [Bantounas2009] Bantounas I., Dye D., & Lindley T. C. (2009). The effect of grain orientation on fracture morphology during high-cycle fatigue of Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, 57(12), 3584–3595. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.018>
- [Bathini2010] Bathini U., Srivatsan T. S., Patnaik A., & Quick T. (2010). A Study of the Tensile Deformation and Fracture Behavior of Commercially Pure Titanium and Titanium Alloy: Influence of Orientation and Microstructure. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 19(8), 1172–1182. <https://doi.org/10.1007/s11665-010-9613-5>
- [Berveiller1978] Berveiller M., Zaoui A. (1978). An extension of the self-consistent scheme to plastically-flowing polycrystals. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 26(5-6), 325–344. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(78\)90003-0](https://doi.org/10.1016/0022-5096(78)90003-0)
- [Biavant2000] Le Biavant-Guerrier K. (2000). Etude de l'amorçage de fissures de fatigue dans le Ti-6Al-4V. Mécanique [physics.med-ph]. Ecole Centrale Paris. <tel-00466425>
- [Biavant2001] Le Biavant K., Pommier, S., & Prioul, C. (2002). Local texture and fatigue crack initiation in a Ti-6Al-4V titanium alloy. *Fatigue Fracture of Engineering Materials and Structures*, 25(6), 527–545. <https://doi.org/10.1046/j.1460-2695.2002.00480.x>
- [Bignon2016] Bignon Q. (2016). Oxydation et prise d'hydrogène d'alliages de titane en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée : mécanismes, cinétiques et effet sur le comportement mécanique. Mémoire de thèse, Université de Grenoble. <tel-02014071>.
- [Brauer1980] Brauer E., Doerr R., Gruner R., & Rauch F. (1981). A nuclear physics method for the determination of hydrogen diffusion coefficients. *Corrosion Science*, 21(6), 449–457. [https://doi.org/10.1016/0010-938x\(81\)90043-3](https://doi.org/10.1016/0010-938x(81)90043-3)
- [Briant1996] Briant C. L., Sharvan Kumar K., Wang Z. (1996). Hydriding of titanium – First annual report. Brown University, Contract No. N00014-96-1-0272.

- [Briant1997] Briant C. L., Sharvan Kumar K., Wang Z. (1997). Hydriding of titanium – Second annual report. Brown University, Contract No. N00014-96-1-0272.
- [Briant2002] Briant C. L., Wang Z., & Chollocop N. (2002). Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium. *Corrosion Science*, 44(8), 1875–1888. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(01\)00159-7](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(01)00159-7)
- [Britton2010] Britton T. B., Biroasca S., Preuss M., & Wilkinson A. J. (2010). Electron backscatter diffraction study of dislocation content of a macrozone in hot-rolled Ti-6Al-4V alloy. *Scripta Materialia*, 62(9), 639–642. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.010>
- [Buirette2014] Buirette C., Huez J., Gey N., Vassel A., & Andrieu E. (2014). Study of crack propagation mechanisms during Charpy impact toughness tests on both equiaxed and lamellar microstructures of Ti-6Al-4V titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 618, 546–557. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.048>
- [Burgers 1934] Burgers W. G. (1934). On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica*, 1(7-12), 561–586. [https://doi.org/10.1016/s0031-8914\(34\)80244-3](https://doi.org/10.1016/s0031-8914(34)80244-3)

## C

- [Chang2018] Chang Y., Breen A. J., Tarzimaghadam Z., Kürnsteiner P., Gardner H., Ackerman A., Gault B. (2018). Characterizing solute hydrogen and hydrides in pure and alloyed titanium at the atomic scale. *Acta Materialia*, 150, 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.064>
- [Chen2003] Chen C. Q., Li S. X., & Lu K. (2003). The deformation behaviors of gamma hydrides in titanium under cyclic straining. *Acta Materialia*, 51(4), 931–942. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(02\)00495-0](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(02)00495-0)
- [Chen2004-1] Chen C. Q., & Li S. X. (2004). Tensile and low-cycle fatigue behaviors of commercially pure titanium containing  $\gamma$  hydrides. *Materials Science and Engineering: A*, 387-389, 470–475. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.117>
- [Chen2004-2] Chen C. Q., Li S. X., Zheng H., Wang L. B., & Lu K. (2004). An investigation on structure, deformation and fracture of hydrides in titanium with a large range of hydrogen contents. *Acta Materialia*, 52(12), 3697–3706. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.04.024>
- [Christ2003] Christ H.-J., Senemmar A., Decker M., & Prüssner, K. (2003). Effect of hydrogen on mechanical properties of  $\beta$ -titanium alloys. *Sadhana*, 28(3-4), 453–465. <https://doi.org/10.1007/bf02706443>

- [Chun2005] Chun Y. B., Yu S. H., Semiatin S. L., & Hwang S. K. (2005). Effect of deformation twinning on microstructure and texture evolution during cold rolling of CP-titanium. *Materials Science and Engineering: A*, 398(1-2), 209-219. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.019>
- [Combres1995] Combres Y., Champin B. (1995). Traitements thermiques des alliages de titane. *Techniques de l'ingénieur*, M1335 V2.
- [Combres1997] Combres Y. (1997) Métallurgie et recyclage du Titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur*, M2355 V1.
- [Combres2010] Combres Y. (20120). Propriétés du titane et de ses alliages. *Techniques de l'Ingénieur*, M4780 V1.
- [Conforto2004-1] Conforto E., Caillard D., Aronsson B.-O., & Descouts P. (2004). Crystallographic properties and mechanical behaviour of titanium hydride layers grown on titanium implants. *Philosophical Magazine*, 84(7), 631-645. <https://doi.org/10.1080/14786430310001627386>
- [Conforto2004-2] Conforto E., Aronsson B.-O., Salito A., Crestou C., & Caillard D. (2004). Rough surfaces of titanium and titanium alloys for implants and prostheses. *Materials Science and Engineering: C*, 24(5), 611-618. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.004>
- [Conforto2007] Conforto E., & Caillard D. (2007). A fast method for determining favourable orientation relationships and interface planes: Application to titanium-titanium hydrides transformations. *Acta Materialia*, 55(3), 785-798. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.061>
- [Conforto2008] Conforto E., Caillard D., Müller L., & Müller F. A. (2008). The structure of titanate nanobelts used as seeds for the nucleation of hydroxyapatite at the surface of titanium implants. *Acta Biomaterialia*, 4(6), 1934-1943. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.05.001>
- [Conforto2011] Conforto E., & Caillard D. (2011). Edge-to-Edge Matching at Ti-TiH Interfaces: Kinetics of Hydride Growth and Clustering of Precipitates with Different Orientation Relationships. *Solid State Phenomena*, 172-174, 242-247. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.172-174.242>
- [Conforto2015] Conforto E., Feugas X. (2015). Hydride formation and dissolution process in Zirconium alloys: crystallographic orientation relationships and stability after temperature cycling. *Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phases Transformations in Inorganic Materials 2015*.
- [Conforto2016] Conforto E., Cohendoz S., Berziou C., Girault P., & Feugas X. (2016). Formation and Dissolution of Hydride Precipitates in Zirconium Alloys: Crystallographic Orientation Relationships and Stability after Temperature Cycling. *Materials Science Forum*, 879, 2330-2335. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.879.2330>

- [Conforto2017] Conforto E., Guillot I., & Feaugas X. (2017). Solute hydrogen and hydride phase implications on the plasticity of zirconium and titanium alloys: a review and some recent advances. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 375(2098), 20160417. <https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0417>
- [Crépin1995] Crépin J. (1995). Thèse, Ecole Polytechnique de Paris.
- [Creus1997] Creus J., Idrissi H., Mazille H. (1997). Galvanic corrosion behaviour of mild steel, Al, and Ti in 3%NaCl solution: application to PVD coatings on steel substrate. *Surface Engineering*, 13(5), 415–419. <https://doi:10.1179/sur.1997.13.5.415>

## D

- [Dammak1994] Dammak H. (1994). Mémoire de these, rapport CEA-R-5668, Ecole Polytechnique.
- [DeGelas1976] De Gélas B., Armand M., Séraphin L., Tricot R. (1976). Titane et alliages de titane. *Techniques de l'ingénieur*, M557 V1.
- [Duquesnes2016] Duquesnes V. (2016). De l'hydruration du titane et ses alliages : Impact des paramètres de mise en forme du matériau et conséquences sur sa durabilité en milieu corrosif. Thèse, Dijon.

## E

- [Eliezer2006] Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., Cross C. E., & Boellinghaus, T. (2006). Hydrogen trapping in  $\beta$ -21S titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 421(1-2), 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.067>
- [Eliezer2007] Eliezer D., Tal-Gutelmacher E., & Wagner L. (2007). High Fugacity Hydrogen Effects in Beta-21S Titanium Alloy. *Materials Science Forum*, 546-549, 1355–1360. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.546-549.1355>
- [Eliezer2012] Eliezer D., & Böllinghaus T. H. (2012). Hydrogen effects in titanium alloys. *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*, 668–706. <https://doi.org/10.1533/9780857093899.3.668>
- [Eshelby1957] Eshelby J. D., (1957). The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 241(1226), 376–396. <https://doi:10.1098/rspa.1957.0133>

## F

- [Feaugas1999] Feaugas X. (1999). Contribution à la compréhension des mécanismes de déformation plastique et d'endommagement des matériaux : un point de vue expérimental. Mémoire d'HDR.

- [Feugas2009] Feugas X., & Conforto E. (2009). Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium. *PlastOx2007, Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement*, 161-178. <https://doi.org/10.1051/ptox/2009012>
- [Fisher1968] Fisher E. S., & Renken C. J. (1964). Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp  $\rightarrow$  bcc Transformation in Ti, Zr, and Hf. *Physical Review*, 135(2A), A482-A494. <https://doi.org/10.1103/physrev.135.a482>
- [French1974] French I. E., & Weinrich P. F. (1974). The influence of hydrostatic pressure on the tensile deformation of a spheroidised 0.5% steel. *Scripta Metallurgica*, 8(2), 87-90. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(74\)90449-9](https://doi.org/10.1016/0036-9748(74)90449-9)
- [Frites2014] Frites M., & Khan S. U. M. (2014). Effect of Cathodic Polarization of n-TiO<sub>2</sub> Thin Films on Their Photoresponse towards Water Splitting Reactions. *ECS Electrochemistry Letters*, 3(12), H44-H46. <https://doi.org/10.1149/2.0071412eel>

## G

---

- [Gehring1988] Gehring Jr., G. A. (1988). Effects of selected water treatments and cathodic protection on corrosion and embrittlement of condenser tubes. EPRI CS-5589, Project 1689-3, Final Report.
- [Guillot2001] Guillot I., Feugas X., & Clavel M. (2001). Dislocation-hydride interactions at low plastic strain in titanium. *Scripta Materialia*, 44(7), 1011-1017. [https://doi.org/10.1016/s1359-6462\(01\)00672-8](https://doi.org/10.1016/s1359-6462(01)00672-8)

## H

---

- [Hardie1999] Hardie D., & Ouyang S. (1999). Effect of hydrogen and strain rate upon the ductility of mill-annealed Ti6Al4V. *Corrosion Science*, 41(1), 155-177. [https://doi.org/10.1016/s0010-938x\(98\)00109-7](https://doi.org/10.1016/s0010-938x(98)00109-7)
- [Helbert1996] Helbert A. L., Feugas X., & Clavel M. (1996). The influence of stress triaxiality on the damage mechanisms in an equiaxed  $\alpha/\beta$  Ti-6Al-4V alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(10), 3043-3058. <https://doi.org/10.1007/bf02663853>
- [Helbert1998] Helbert A. L., Feugas X., & Clavel M. (1998). Effects of microstructural parameters and back stress on damage mechanisms in  $\alpha/\beta$  titanium alloys. *Acta Materialia*, 46(3), 939-951. [https://doi.org/10.1016/s1359-6454\(97\)00288-7](https://doi.org/10.1016/s1359-6454(97)00288-7)
- [Hill1948] Hill R. (1948). A Theory of the Yielding and Plastic Flow of Anisotropic Metals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 193(1033), 281-297. <https://doi.org/10.1098/rspa.1948.0045>

- [Ho2008] Ho W.-F. (2008). A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p. Ti, Ti-15Mo and Ti-6Al-4V alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 464(1-2), 580-583. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.054>
- [Huez1996] Huez J. (1996). Influence de l'hydrogène sur les mécanismes d'endommagement du titane alpha et d'un alliage de titane biphasé alpha/bêta. Thèse, Université Technologique de Compiègne.
- [Huez1998] Huez J., Helbert A. L., Feaugas X., Guillot I., & Clavel M. (1998). Damage process in commercially pure  $\alpha$ -titanium alloy without (Ti40) and with (Ti40-H) hydrides. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 29(6), 1615-1628. <https://doi.org/10.1007/s11661-998-0085-2>

---

**I**

- [Ito2006] Ito M., Setoyama D., Matsunaga J., Muta H., Kurosaki K., Uno M., & Yamanaka S. (2006). Electrical and thermal properties of titanium hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 420(1-2), 25-28. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.032>

---

**J**

- [Jaffee1973] *Titanium Science and Technology*, Ed. R. I. Jaffee and H. M. Burte, Proceeding, Plenum Press, New York, p.1665, 1973, ISBN: 0306307286 9780306307287.

---

**K**

- [Kappesser1996] Kappesser B., Wipf H. (1996). Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Titanium Hydride and Deuteride. *Journal de Physique IV France*, 06 (C8), pp.C8-73-C8-76. <https://doi.org/10.1051/jp4:1996813>
- [Kim2019] Kim J., & Tasan C. C. (2019). Microstructural and micro-mechanical characterization during hydrogen charging: An in situ scanning electron microscopy study. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.10.128>
- [Kim2020] Kim J., Plancher E., Tasan C. C. (2020). Hydrogenation-induced lattice expansion and its effects on hydrogen diffusion and damage in Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, 188, 686-696. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.029>

L

---

- [Laheurte2014] Laheurte P., Elmay W., Prima F., Gloriant T. (2014). Titane et alliages – Des matériaux de choix pour les applications médicales. Techniques de l'ingénieur, M4781 V1.
- [Larson1974] Larson F., Zarkades A. (1974). Properties of Textured Titanium Alloys. MCIC Report, MCIC-74-20.
- [Lee1986] Lee C. S., & Margolin H. (1986). Deformation of a Burgers oriented bimetallic bicrystal of alpha-beta (Ti-13Mn). Metallurgical Transactions A, 17(3), 451-460. <https://doi.org/10.1007/bf02643952>
- [Lee1990] Lee Y. T., & Welsch G. (1990). Young's modulus and damping of Ti-6Al-4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration. Materials Science and Engineering: A, 128(1), 77-89. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90097-m](https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90097-m)
- [Lemon1996] Lemon B. I., & Hupp J. T. (1996). Photochemical Quartz Crystal Microbalance Study of the Nanocrystalline Titanium Dioxide Semiconductor Electrode/Water Interface: Simultaneous Photoaccumulation of Electrons and Protons. The Journal of Physical Chemistry, 100(35), 14578-14580. <https://doi.org/10.1021/jp961749s>
- [Leyens2003] Leyens C. (2003). Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides. Titanium and Titanium Alloys, 187-230. <https://doi.org/10.1002/3527602119.ch6>
- [Li2010] Li M., Zhang W., Zhu T., Hou H., Li Z. (2010) Effect of Hydrogen on Microstructure of Ti-6Al-4V Alloys. Rare Metal Materials and Engineering, 39(1), 1-5. [https://doi.org/10.1016/S1875-5372\(10\)60071-9](https://doi.org/10.1016/S1875-5372(10)60071-9)
- [Lu2013] Lu Y., & Zhang P. (2013). First-principles study of temperature-dependent diffusion coefficients: Hydrogen, deuterium, and tritium in  $\alpha$ -Ti. Journal of Applied Physics, 113(19), 193502. <https://doi.org/10.1063/1.4805362>
- [Lunarska2010] Lunarska E., Chernyayeva O., Lisovytskiy D., & Zachariasz R. (2010). Softening of  $\alpha$ -Ti by electrochemically introduced hydrogen. Materials Science and Engineering: C, 30(1), 181-189. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.09.016>
- [Lunde1993] Lunde L., Nyborg R. (1993) Hydrogen Absorption of Titanium Alloys During Cathodic Polarization", Engineering Solutions to Industrial Corrosion Problems Sandefjord, Norway, 7-9 June 1993.
- [Lunde2003] Lunde L., & Seiersten M. (2003). Offshore Applications for Titanium Alloys. Titanium and Titanium Alloys, 483-497. <https://doi.org/10.1002/3527602119.ch19>

## M

- [Madina2009] Madina V., & Azkarate I. (2009). Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(14), 5976–5980. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.058>
- [Manchester2000] Manchester F., San Martin A. (2000). Phase diagrams of binary hydrogen alloys. ASM International, Materials Park, OH, pp. 238-258, 2000.
- [Marini1985] Marini B., Mudry F., & Pineau A. (1985). Ductile rupture of A508 steel under nonradial loading. *Engineering Fracture Mechanics*, 22(3), 375–386. [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(85\)90139-0](https://doi.org/10.1016/0013-7944(85)90139-0)
- [Millet2012] Millet Y. (2012). Corrosion du titane et de ses alliages. *Techniques de l'ingénieur*, COR320 v1.
- [Moreau2013] Moreau A., Toubal L., Bocher P., Humbert M., Uta E., & Gey N. (2013). Evaluation of macrozone dimensions by ultrasound and EBSD techniques. *Materials Characterization*, 75, 115–128. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.09.011>
- [Moro2009] Moro I. (2009). Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80. Thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [Mueller1968] Mueller W. M., Blackledge J. P., Libowitz G. G. (1968) *Metal Hydrides*, Academic Press, New York, NY, USA.
- [Müller2007] Müller F. A., Müller L., Caillard D., & Conforto E. (2007). Preferred growth orientation of biomimetic apatite crystals. *Journal of Crystal Growth*, 304(2), 464–471. <https://doi.org/10.1016/j.jcryspro.2007.03.014>

## N

- [Naka1983] Naka S., & Lasalmonie A. (1983). Cross-slip on the first order pyramidal plane (10 -11) of a-type dislocations [1-210] in the plastic deformation of  $\alpha$ -titanium single crystals. *Journal of Materials Science*, 18(9), 2613–2617. <https://doi.org/10.1007/bf00547577>
- [Naka1988] Naka S., Lasalmonie A., Costa P., & Kubin L. P. (1988). The low-temperature plastic deformation of  $\alpha$ -titanium and the core structure of a-type screw dislocations. *Philosophical Magazine A*, 57(5), 717–740. <https://doi.org/10.1080/01418618808209916>
- [Nelson1972] Nelson H. G., Williams D. P., & Stein J. E. (1972). Environmental hydrogen embrittlement of an  $\alpha$ - $\beta$  titanium alloy: Effect of microstructure. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 3(2), 473–479. <https://doi.org/10.1007/bf02642051>
- [Numakura1984] Numakura H., & Coiwa M., *Acta Metall.* 1984, 32, 1799–1807.

O

---

- [Obasi2012-1] Obasi G. C., Biroasca S., Quinta da Fonseca J., & Preuss M. (2012). Effect of  $\beta$  grain growth on variant selection and texture memory effect during  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  phase transformation in Ti-6 Al-4 V. *Acta Materialia*, 60(3), 1048-1058. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.10.038>
- [Obasi2012-2] Obasi G. C., Biroasca S., Leo Prakash D. G., Quinta da Fonseca J., & Preuss M. (2012). The influence of rolling temperature on texture evolution and variant selection during  $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$  phase transformation in Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, 60(17), 6013-6024. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.07.025>
- [Ohtsuka1987] Ohtsuka T. (1987). Cathodic Reduction of Anodic Oxide Films Formed on Titanium. *Journal of The Electrochemical Society*, 134(10), 2406. <https://doi.org/10.1149/1.2100212>
- [Oudriss2012] Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., & Feugas X. (2012). Grain size and grain-boundary effects on diffusion and trapping of hydrogen in pure nickel. *Acta Materialia*, 60(19), 6814-6828. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.09.004>

P

---

- [Paton1974] Paton N.E., Williams J. C. (1974). Effect of hydrogen on titanium and its alloys. J.M.T, Danachie ASM International, Materials Parks, Ohio, p. 180-202.
- [Peters2003] Peters M., Hemptenmacher J., Kumpfert J., & Leyens C. (2005). Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys. *Titanium and Titanium Alloys*, 1-36. <https://doi.org/10.1002/3527602119.ch1>
- [Pilchak2009] Pilchak A. L., & Williams J. C. (2009). Crystallography of Fluted Fracture in Near- $\alpha$  Titanium Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(1), 22-25. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-0091-z>
- [Pineau2004-1] A. Pineau and J. Besson, Local approach to fracture, Ed. © École des Mines de Paris, 2004, Ch.1, p.15-32, ISBN : 2-911762-55-X.
- [Pineau2004-2] A. Pineau, Local approach to fracture, Ed. © École des Mines de Paris, 2004, Ch.2, p.33-78, ISBN : 2-911762-55-X.
- [Pittinato1972] Pittinato G. F., & Hanna W. D. (1972). Hydrogen in  $\beta$  transformed Ti-6Al-4V. *Metallurgical Transactions*, 3(11), 2905-2909. <https://doi.org/10.1007/bf02652859>
- [Pitsch1958] Pitsch W., & Schrader A. (1958). Die Ausscheidungsform des  $\epsilon$ -Karbids im Ferrit und im Martensit beim Anlassen. *Archiv Für Das Eisenhüttenwesen*, 29(11), 715-721. <https://doi.org/10.1002/srin.195803018>

- [Pound1991] Pound B. G. (1991). Hydrogen Ingress in Titanium. CORROSION, 47(2), 99-104. <https://doi.org/10.5006/1.3585236>
- [Prakash2013] Leo Prakash D. G., Honniball P., Rugg D., Withers P. J., Quinta da Fonseca J., & Preuss M. (2013). The effect of  $\beta$  phase on microstructure and texture evolution during thermomechanical processing of  $\alpha+\beta$  Ti alloy. Acta Materialia, 61(9), 3200-3213. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.02.008>
- [Priester2006] Priester L. (2006). Les joints de grains – de la théorie à l'ingénierie. EDP Sciences, ISBN: 2-86883-872-3.
- [Puls2005] Puls M. P., Shi S.-Q., & Rabier J. (2005). Experimental studies of mechanical properties of solid zirconium hydrides. Journal of Nuclear Materials, 336(1), 73-80. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.08.016>

## R

- [Rice1969] Rice J. R., & Tracey D. M. (1969). On the ductile enlargement of voids in triaxial stress fields\*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 17(3), 201-217. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(69\)90033-7](https://doi.org/10.1016/0022-5096(69)90033-7)
- [Roy2017] Roy, S., & Suwas, S. (2017). Orientation dependent spheroidization response and macro-zone formation during sub  $\beta$ -transus processing of Ti-6Al-4V alloy. Acta Materialia, 134, 283-301. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.04.071>

## S

- [San Martin1987] San-Martin A., & Manchester F. D. (1987). The H-Ti (Hydrogen-Titanium) system. Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 8(1), 30-42. <https://doi.org/10.1007/bf02868888>
- [Schutz1989] Schutz R. W., & Grauman T. S. (1989). Determination of cathodic potential limits for prevention of titanium tube hydride embrittlement in saltwater. Corrosion89, Paper number 110.
- [Shih1988] Shih D. S., Robertson I. M., & Birnbaum H. K. (1988). Hydrogen embrittlement of  $\alpha$  titanium: In situ tem studies. Acta Metallurgica, 36(1), 111-124. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90032-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90032-6)
- [Shkol2016] Shkol'nikov E. V. (2016). Thermodynamics of the dissolution of amorphous and polymorphic TiO<sub>2</sub> modifications in acid and alkaline media. Russian Journal of Physical Chemistry A, 90(3), 567-571. <https://doi.org/10.1134/s0036024416030286>
- [Seiersten2002] Seiersten M., Eggen T. G., Lunde L., & Rogne T. (2002). Hydrogen Absorption in Cathodically Polarized Titanium Alloys. 21st International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, Volume 3. <https://doi.org/10.1115/omae2002-28580>

- [Senkov1996] Senkov O. N., Dubois M., & Jonas J. J. (1996). Elastic moduli of titanium-hydrogen alloys in the temperature range 20 °C to 1100 °C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(12), 3963–3970. <https://doi.org/10.1007/bf02595645>
- [Senkov1999] Senkov, O. N. (1999). Thermohydrogen processing of titanium alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 24(6), 565–576. [https://doi.org/10.1016/s0360-3199\(98\)00112-8](https://doi.org/10.1016/s0360-3199(98)00112-8)
- [Senkov2001] Senkov O. N., Chakoumakos B. C., Jonas J. J., & Froes F. H. (2001). Effect of temperature and hydrogen concentration on the lattice parameter of beta titanium. *Materials Research Bulletin*, 36(7-8), 1431–1440. [https://doi.org/10.1016/s0025-5408\(01\)00604-3](https://doi.org/10.1016/s0025-5408(01)00604-3)
- [Setoyama2004] Setoyama D., Matsunaga J., Muta H., Uno M., & Yamanaka S. (2004). Mechanical properties of titanium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 381(1-2), 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.073>

T

---

- [Tal-Gutelmacher2004] Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., & Eylon D. (2004). The effects of low fugacity hydrogen in duplex- and beta-annealed Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 381(1-2), 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.04.020>
- [Tal-Gutelmacher2005] Tal-Gutelmacher E., & Eliezer D. (2005). High fugacity hydrogen effects at room temperature in titanium based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 404-406, 613–616. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.172>
- [Thomason1981] Thomason P. F. (1981). Ductile fracture and the stability of incompressible plasticity in the presence of microvoids. *Acta Metallurgica*, 29(5), 763–777. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(81\)90119-x](https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90119-x)
- [Thomason1982] Thomason P. F. (1982). An assessment of plastic-stability models of ductile fracture. *Acta Metallurgica*, 30(1), 279–284. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90067-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90067-0)
- [Thomason1985] Thomason P. F. (1985). Three-dimensional models for the plastic limit-loads at incipient failure of the intervoid matrix in ductile porous solids. *Acta Metallurgica*, 33(6), 1079–1085. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90201-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90201-9)
- [Thomason1990] Thomasson M.H. (1990). *Ductile Fracture of Metals*. Pergamon Press, ISBN: 0080401783.
- [Thompson1977] Thompson A., Williams J. (1977). *Nuclei for ductile fracture in titanium*. Fracture, vol. 2, University of Waterloo Press.

- [Timet1997] Publication TIMET (1997). Corrosion resistance of Titanium. Titanium Metals Corporation.
- [Trinite2006] Trinite V. (2006). Etude théorique des phases du titane. Thèse, Ecole Polytechnique, <tel-00125834>.
- [Tvergaard1984] Tvergaard V. & Needleman A. (1984). Analysis of the cup-cone fracture in a round tensile bar. *Acta Metallurgica*, 32(1), 157-169. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90213-x](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90213-x)
- [Tvergaard1989] Tvergaard V. (1989). Material Failure by Void Growth to Coalescence. *Advances in Applied Mechanics*, Volume 27, 83-151. [https://doi.org/10.1016/s0065-2156\(08\)70195-9](https://doi.org/10.1016/s0065-2156(08)70195-9)

## V

- [Van Stone1978] Van Stone R. H., Low J. R., & Shannon J. L. (1978). Investigation of the fracture mechanism of Ti-5Al-2.5Sn at cryogenic temperatures. *Metallurgical Transactions A*, 9(4), 539-552. <https://doi.org/10.1007/bf02646411>
- [Vezvaie2013] Vezvaie M., Noël J. J., Tun Z., & Shoesmith D. W. (2013). Hydrogen Absorption into Titanium under Cathodic Polarization: An In-Situ Neutron Reflectometry and EIS Study. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(9), C414-C422. <https://doi.org/10.1149/2.020309jes>
- [Videm2008] Videm K., Lamolle S., Monjo M., Ellingsen J. E., Lyngstadaas S. P., & Haugen H. J. (2008). Hydride formation on titanium surfaces by cathodic polarization. *Applied Surface Science*, 255(5), 3011-3015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.090>

## W

- [Warwick2013] Warwick J. L. W., Jones N. G., Bantounas I., Preuss M., & Dye D. (2013). In situ observation of texture and microstructure evolution during rolling and globularization of Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, 61(5), 1603-1615. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.037>
- [Weissman1970] Weissman S., Shrier A. (1970). The science, technology and application of titanium, Ed. Jaffee R.I. & Promisel R. E., p. 441-451, ISBN: 978-0-08-006564-9. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-006564-9.50054-3>
- [Wielewski2012] Wielewski E., Siviour C. R., & Petrinic N. (2012). On the correlation between macrozones and twinning in Ti-6Al-4V at very high strain rates. *Scripta Materialia*, 67(3), 229-232. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.04.026>
- [Williams1958] Williams D. N. (1958). Report on hydrogen in titanium and titanium alloys. Titanium Metallurgical Laboratory, Battelle Memorial Institute, Columbus Ohio, report 100.

- [Wipf2000] Wipf H., Kappesser B., & Werner R. (2000). Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides. *Journal of Alloys and Compounds*, 310(1-2), 190-195. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00945-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00945-2)

Y

---

- [Yamaguchi1969] Yamaguchi S. (1969). Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. I. Ordered Arrangement of Oxygen. *Journal of the Physical Society of Japan*, 27(1), 155-163. <https://doi.org/10.1143/jpsj.27.155>

- [Yen1999] Yen S. K. (1999). Retardation effects of thermally grown oxide films on the hydrogen embrittlement of commercial pure titanium. *Corrosion Science*, 41(10), 2031-2051. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00022-0](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00022-0)

- [Young1993] Young G. A., & Scully J. R. (1993). Effects of hydrogen on the mechanical properties of a Ti-Mo-Nb(Al alloy. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 28(4), 507-512. [https://doi.org/10.1016/0956-716X\(93\)90091-6](https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90091-6)

Z

---

- [Zhai2016] Zhai J., Luo T., Gao X. Graham S. M., Baral M., Korkolis Y. P., Knudsen E. (2016). Modeling the ductile damage process in commercially pure titanium. *International Journal of Solids and Structures*, 91, 26-45. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.04.031>

- [Zhang2017] Zhang K., Yang K. V., Lim S., Wu X., & Davies C. H. J. (2017). Effect of the presence of macrozones on short crack propagation in forged two-phase titanium alloys. *International Journal of Fatigue*, 104, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.07.002>

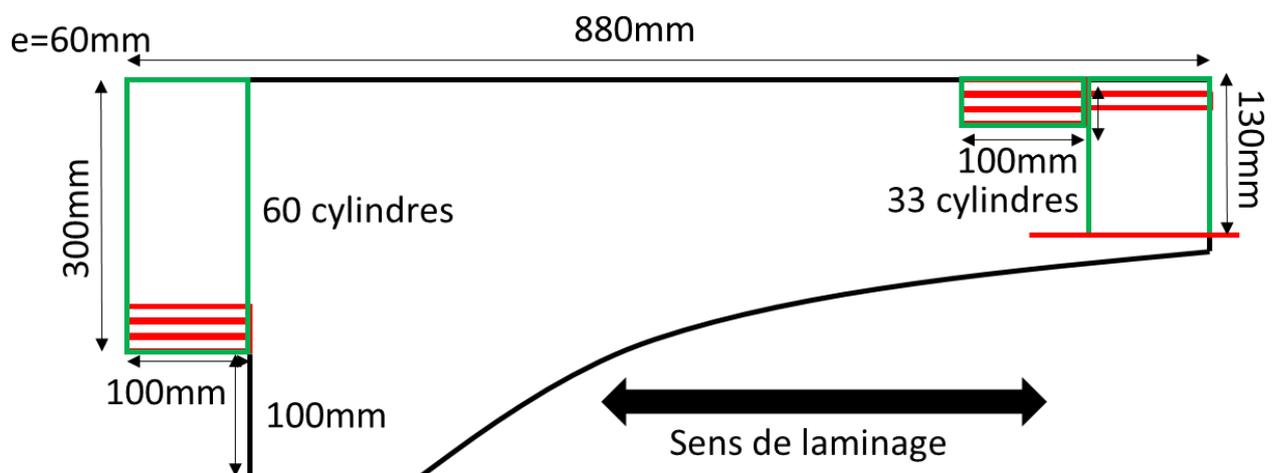
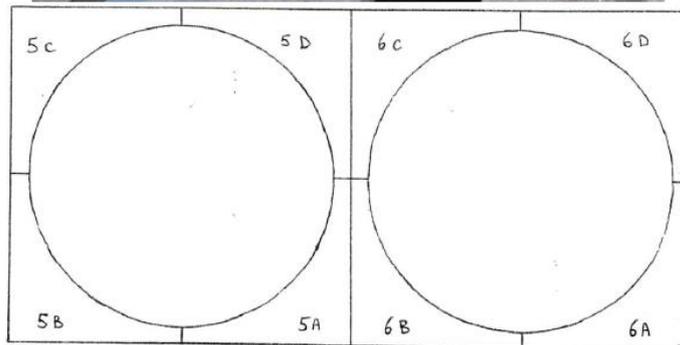
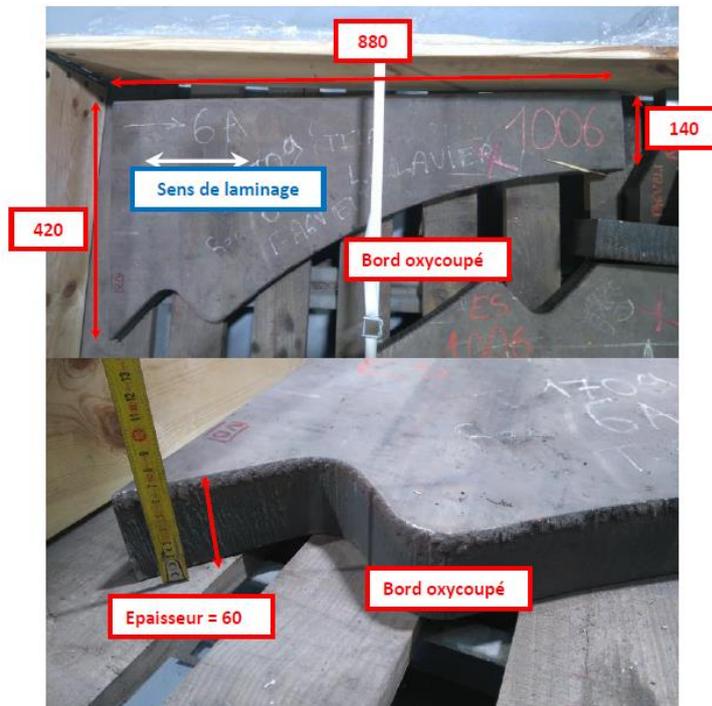
- [Zhong2017] Zong Y., & Wu K. (2017). Thermo hydrogen treatment for microstructure refinement and mechanical properties improvement of Ti-6Al-4V alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 703, 430-437. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.07.076>

**ANNEXES**

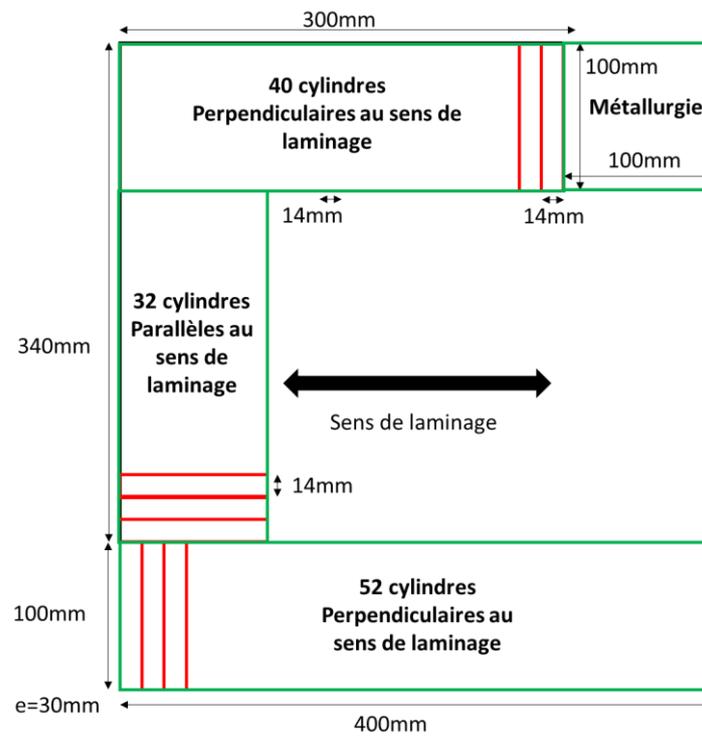
---

## Annexe 1. Origine des matériaux étudiés

TA6V ELI - Aubert & Duval 1990 (TITAL 318 E.L.I)



## T40 - TIMET (T40)



## Annexe 2. Protocole expérimental

### A1.1. Observations au microscope optique et au MEB d'échantillons non chargés

Les échantillons non chargés ont été polis jusqu'à l'OPS avec la méthode développée par Struers, dont les 3 étapes sont compilées dans le [Tableau A-1](#).

Les échantillons destinés à l'analyse par microscopie optique ont été attaqués à l'aide d'une solution à base d'acide fluorhydrique (réactif de Kroll) durant quelques secondes. Ceux observés au MEB et à l'EBSO sont polis à la polisseuse vibrante avec une solution MasterMet diluée à 50% durant 3 - 4h pour le T40 et  $\pm 16$ h pour le TA6V ELI.

Tableau A-1 : Méthode de polissage 3 étapes du titane.

Étape		Support	Suspension	Lubrifiant	Rotation (t/min)	Force (N)	Temps
Pré-polissage	1	MD-Mezzo (équivalent au SiC 320)		Eau	300	25 / ech	Jusqu'à planéité
	2	MD-Largo					
Polissage	3	MD-Chem	OPS (+10% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )		150	35 / ech	10 min

Les observations MEB ont été effectuées avec un « MEB Zeiss GEMINI » (centre de microscopie de La Rochelle Université).

Les observations EBSD ont été effectuées sur deux appareils différents un « MEB FEI Quanta 200 ESEM/FEG » équipé d'une caméra « EBSD TSL/EDAX » (centre de microscopie de La Rochelle Université) et un « MEB Zeiss GEMINI » équipé d'une caméra « EBSD NORDIF-UF1100 » (laboratoire Roberval, UTC). Le premier a permis les observation et analyses EBSD avec de forts grossissements et le second a permis de réaliser les très grandes cartographies EBSD du TA6V ELI pour mettre en évidence les macro-zones.

### A1.2. Composition des solutions électrolytiques

Quatre solutions électrolytiques différentes ont été utilisées afin de charger de l'hydrogène :

- Une première solution d'eau de mer artificielle selon la norme ASTM-D1141 à pH 8 de composition :
  - o NaCl (24,5448 g/L) - Fournisseur Sigma Aldrich
  - o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O (9,27936 g/L) - Fournisseur Sigma Aldrich
  - o MgCl<sub>2</sub>. 6 H<sub>2</sub>O (11,1007 g/L) - Fournisseur Sigma Aldrich
  - o CaCl<sub>2</sub>. 2H<sub>2</sub>O (1,5467 g/L) - Fournisseur Honeywell Fluka
  - o KCl (0,6948 g/L) - Fournisseur Honeywell Fluka
  - o NaHCO<sub>3</sub> (0,2345 g/L) - Fournisseur Fluka
- Une solution de NaCl (35 g/L) à pH 7
- Une solution composée de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1M)
- Une solution composée de 1/3 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et 2/3 de glycérol.

### A1.3. Courbes de chargement en hydrogène

Afin de réaliser les courbes de chargement en hydrogène, des échantillons de 10 x 4 x 0,5 mm ont été découpés à la tronçonneuse de précision. Une vis M3 x 12 mm a été fixée à la laque d'argent sur une des surfaces de 10 x 4 mm après une abrasion rapide des surfaces en contact au papier SiC 180. Ces échantillons ont été enrobés à froid en laissant dépasser la vis à l'arrière, [Figure A-1](#). Ensuite, ils ont été polis au papier SiC 1200 et 2400.

Ces échantillons ont été chargés en hydrogène par polarisation cathodique en eau de mer artificielle et en milieu NaCl selon le dispositif présenté en [Figure A-1](#). La cellule de chargement a été maintenue à 30°C et couplée à un potentiostat Biologic SP-300 à deux voies. Les chargements en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> désaéré ont été réalisés à température ambiante (25°C). Les chargements en milieu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> glycéricé ont été réalisés avec le même type de dispositif mais sous hotte, à température ambiante (≈25°C) et couplés directement à un générateur. En effet, les hautes valeurs d'intensité de courant utilisées (50mA/cm<sup>2</sup>) n'ont pas permis le suivi avec nos potentiostats.

Les échantillons chargés en eau de mer artificielle ont ensuite été désenrobés, plongés dans l'acide acétique 50% afin d'éliminer le dépôt calco-magnésien, rincés abondamment puis nettoyés à l'acétone avant la mesure du taux d'hydrogène. Les autres ont seulement été désenrobés et nettoyés à l'acétone. Les mesures du taux d'hydrogène ont été réalisées par TDS (thermo-desorption spectroscopy) en fusion totale avec un « TDS Horiba EMGA Serie ».

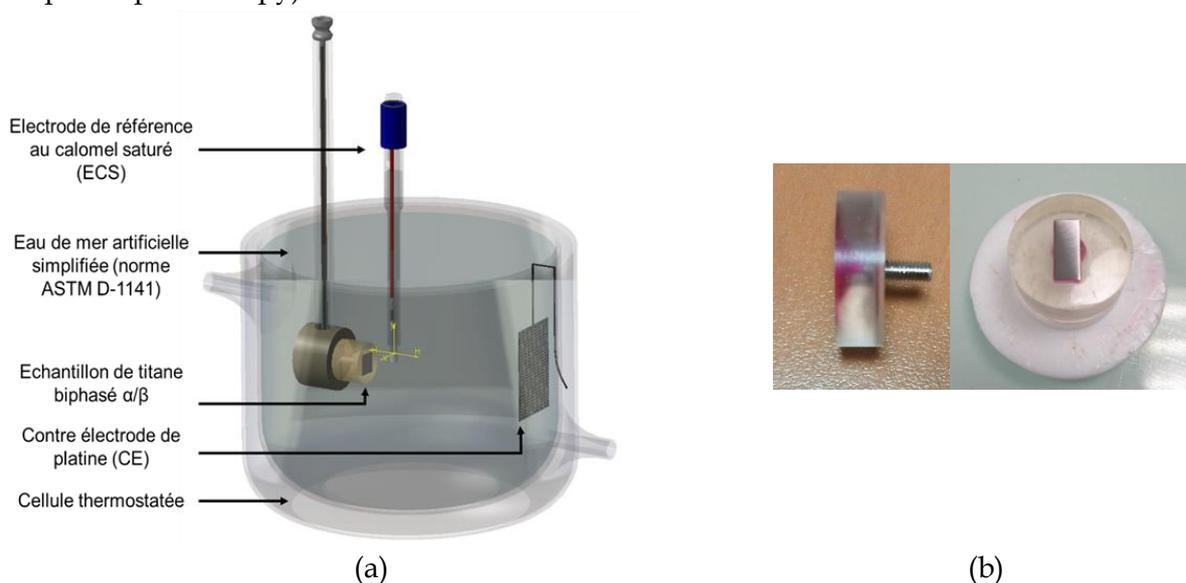


Figure A-1 : (a) Dispositif électrochimique et (b) échantillon enrobé.

### A1.4. Profils d'hydrogène

Les échantillons de 12 x 12 x 2 mm utilisés pour la réalisation des profils d'hydrogène ont été préparés et chargés de la même façon que ceux utilisés pour les courbes de chargement en hydrogène en milieu eau de mer artificielle. Une telle surface d'échantillon est nécessaire pour pallier aux contraintes de mesure du « GD-OES Horiba (Profiler 2) » sur lequel les analyses ont été effectuées par PLACAMAT à Bordeaux.

### A1.5. Polarisation, observations et analyses DRX, AFM et MEB après chargement

Les échantillons destinés à la réalisation des courbes de polarisation ou à être observés et analysés par DRX, AFM et MEB ont été découpés aux dimensions 10 x 10 x 2 mm, polis mécaniquement au papier abrasif et finis à l'OPS et chargés sous les mêmes conditions que les échantillons précédents (courbes de chargement).

Ensuite, les échantillons ont été analysés par DRX avec un « Bucker advance AXS D8 » avec une source de cuivre et les analyses AFM ont été faites avec un « Agilent technologies 5500 ». Les échantillons observés au « MEB Zeiss GEMINI » en coupe transverse ont été placés par 3 dans un plot réalisé par fabrication additive (Figure A-2) et fixés dans celui-ci à l'aide de vis en plastique. Les échantillons sont d'abord polis manuellement sur leur face transversale jusqu'à OPS et ensuite par polisseuse vibrante durant 3-4 h pour le T40 et  $\pm 16$ h pour le TA6V ELI avec une solution MasterMet diluée à 50%.

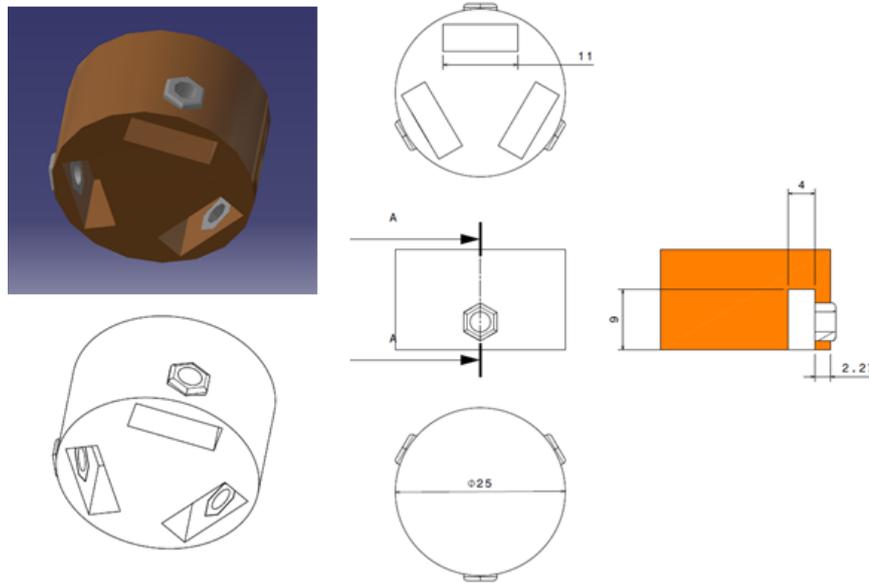


Figure A-2 : Plot de polissage.

#### A1.6. Microscopie électronique à transmission

Des lames de 3 mm de diamètre et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ont été prélevées dans des échantillons non chargés, parallèlement à la surface chargée d'échantillons de dimensions 10 x 10 x 2 mm comme expliqué précédemment. D'autres ont été prélevées après rupture d'éprouvettes de traction chargées.

Ces lames ont été percées avec une solution électrolytique composée de 70 % de méthanol, 20 % de 2-Butoxyéthanol et 10 % d'acide perchlorique dans un « Struers TENUPO-5 » à 20 V et  $-25^\circ\text{C}$ . Le MET utilisé est un « JEOL JEM 2011 » qui opère à 200 kV.

#### A1.7. Essais de traction et observations des éprouvettes

Les essais de traction uniaxiale sont réalisés avec une vitesse de  $10^{-5} \cdot \text{s}^{-1}$  sur une machine de fatigue INSTRON 100 kN. La déformation est suivie à l'aide d'un extensomètre de base 10 mm.

Les éprouvettes de traction chargées ont été sollicitées dans les 30 minutes après la fin du chargement pour minimiser la désorption de l'hydrogène. Après l'essai mécanique, des disques de 1 mm d'épaisseur sont prélevés au plus proche du centre des éprouvettes lisses et sur la zone non entaillée des éprouvettes U et V puis analysés par TDS afin de vérifier la concentration en hydrogène.

Les faciès de rupture ont été observés avec un microscope électronique JEOL JSM 5410 LV.

Des coupes longitudinales ont été prélevées au niveau des ruptures afin d'observer l'endommagement interne après essai. Ces coupes ont été enrobées et polies jusqu'à OPS puis à la polisseuse vibrante avec la solution MasterMet diluée à 50%. Elles ont ensuite été désenrobées et observées avec le « MEB FEI Quanta 200 ESEM/FEG ».

### A1.8. Chargement des éprouvettes de traction

Les éprouvettes de traction sont chargées dans un système présenté sur la [Figure A-3](#) avec une contre-électrode placée en cercle autour de celles-ci afin de pouvoir charger l'ensemble de la surface de façon homogène. Le système est placé dans un premier bac rempli d'eau de mer artificielle en liaison avec un second bac dans lequel le pH peut être ajusté durant l'essai. Les 15L de solution sont chauffées à 30°C avec une résistance placée au fond du bac d'ajustement. La sonde reliée à la résistance est placée dans le bac de chargement.

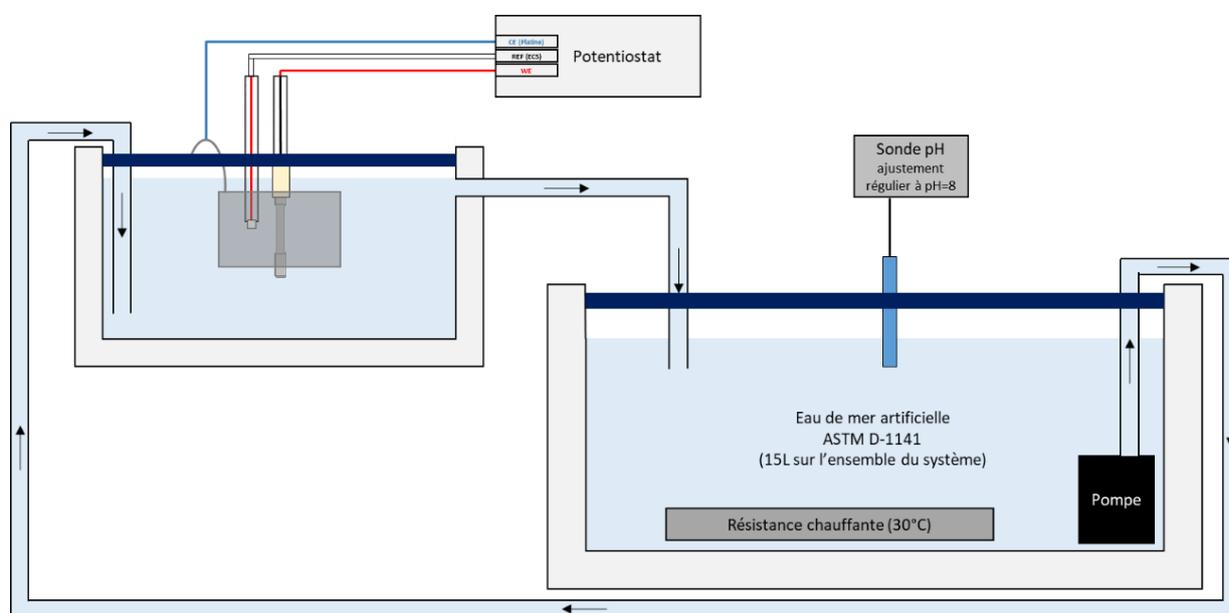
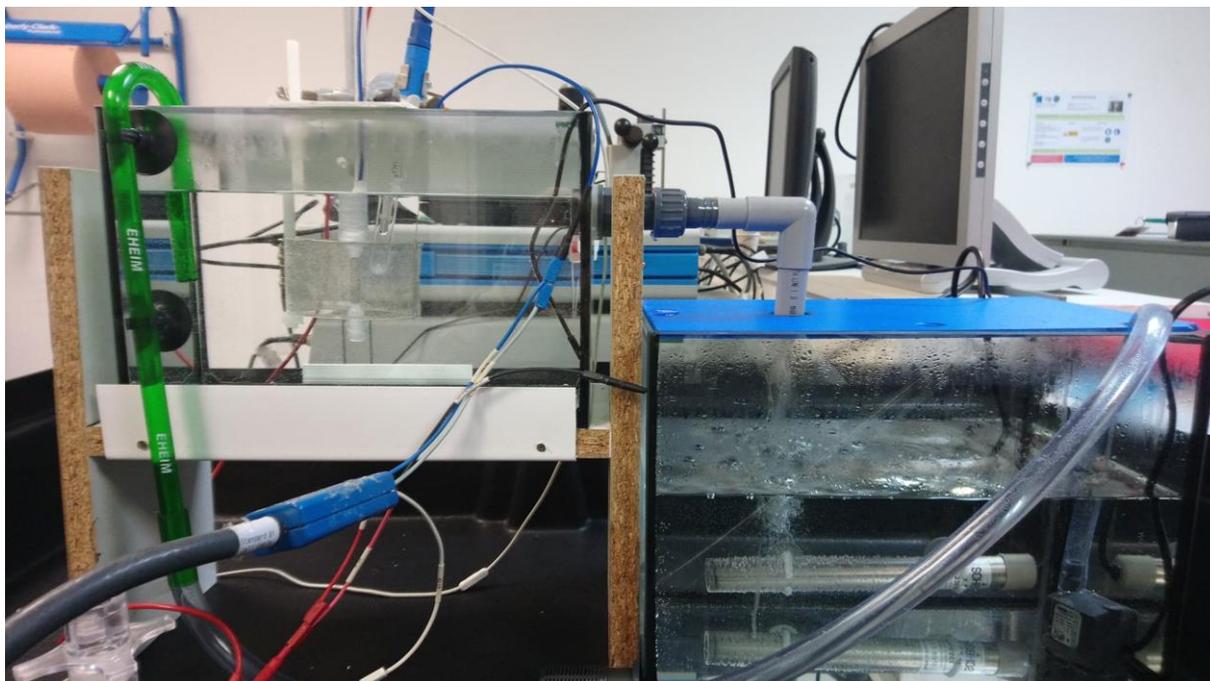


Figure A-3 : Système de chargement des éprouvettes de traction.

**A1.9. Chargements en eau de mer naturelle**

Les chargements de longue durée en eau de mer naturelle sont réalisés à Naval Group à Cherbourg.

Les échantillons mis en condition de couplage galvanique sont de deux types :

- Les échantillons parallélépipédiques destinés aux analyses DRX pour vérifier l'éventuelle formation d'hydrures.
- Les éprouvettes de traction axisymétriques destinées aux essais de traction et au dosage de la concentration en hydrogène.

Ceux-ci sont connectés et placés autour d'anodes galvaniques. Deux bacs sont disposés, chacun avec une anode différente (Figure A-4) (Al-Zn-In pour un potentiel de chargement de -1100 mV/ECS, Figure A-5, et Mg pour un potentiel de -1500 mV/ECS, Figure A-6). 4 éprouvettes de traction lisses et 4 plots de chargement parallélépipédiques de chacun des deux matériaux sont placés pour chacune des conditions avec un total de 32 échantillons (voir le Tableau A-2). Les éprouvettes de traction sont notées « T » et les échantillons parallélépipédiques sont notés « O ».



Figure A-4 : Bacs contenant les montages de mise en conditions de protection cathodique.

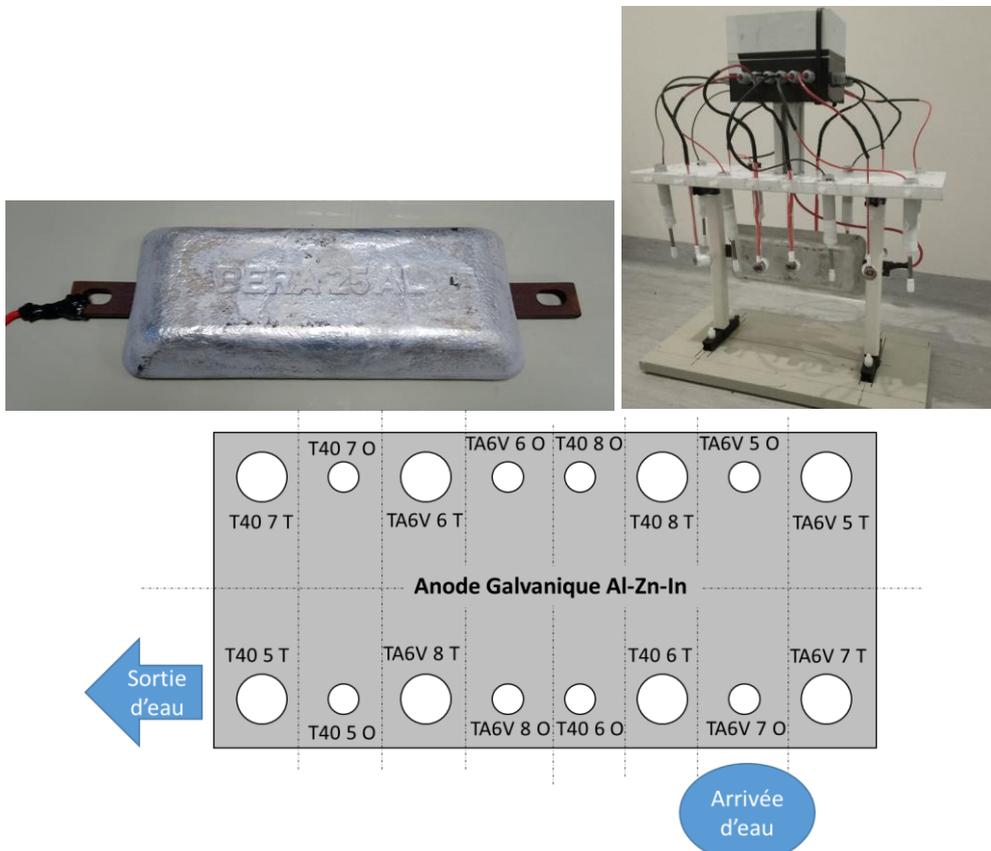


Figure A-5 : Montage du couplage galvanique avec une anode d'Aluminium-Zinc-Indium.

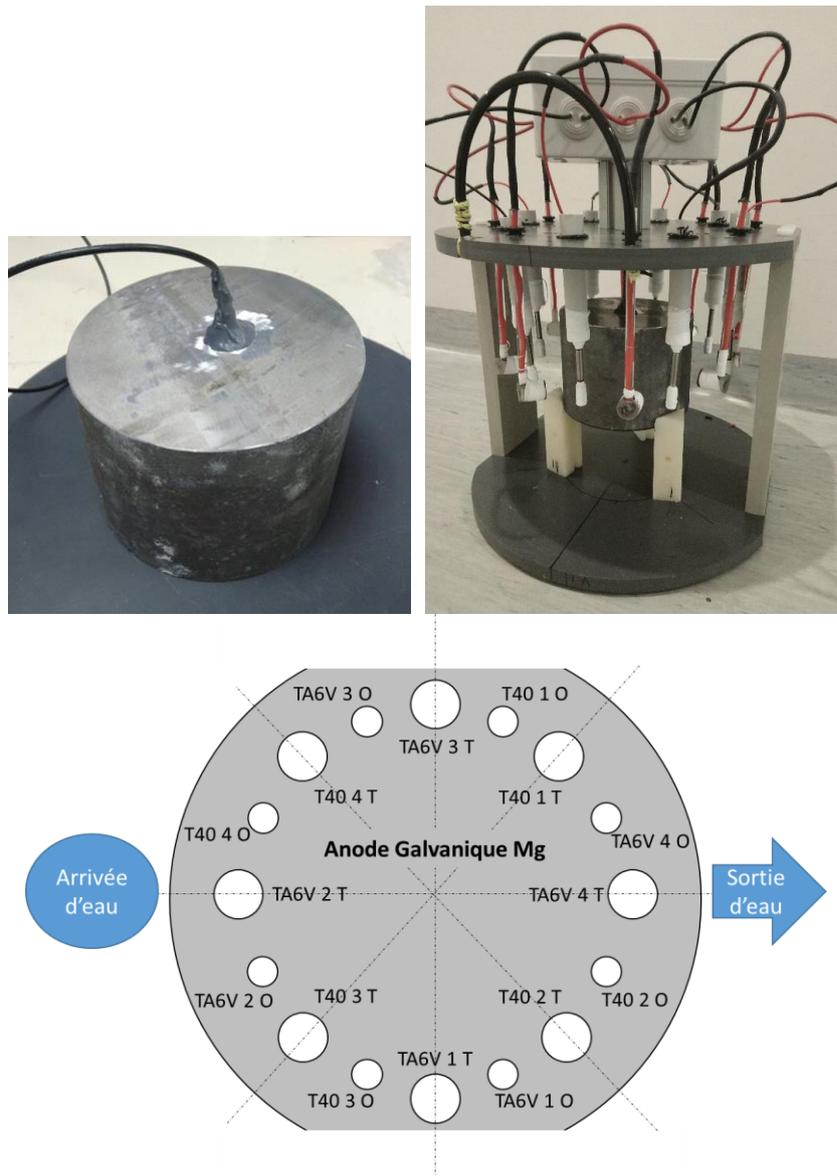


Figure A-6 : Montage du couplage galvanique avec une anode de Magnésium.

Tableau A-2 : Tableau récapitulatif des conditions de chargement longue durée (100 à 400 jours).

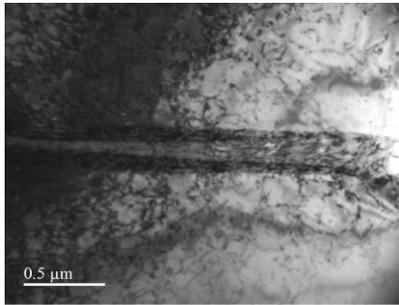
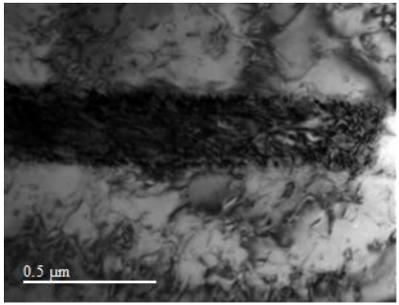
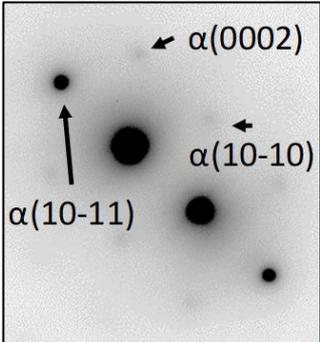
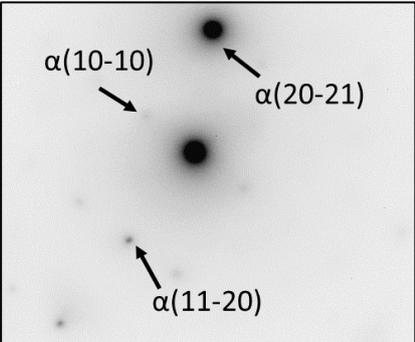
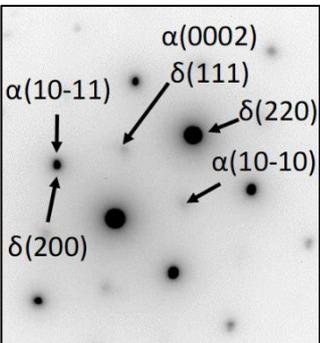
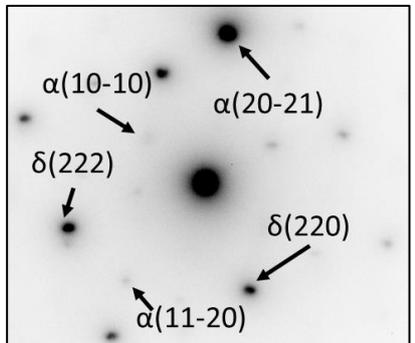
Forme	Matériau	Potentiel (mV/ECS)	100 jours	200 jours	300 jours	400 jours	Totaux	
Parallélépipèdes à observer	T40	-1100	1	1	1	1	4	8
		-1500	1	1	1	1	4	
	TA6V ELI	-1100	1	1	1	1	4	8
		-1500	1	1	1	1	4	
Eprovettes de traction	T40	-1100	1	1	1	1	4	8
		-1500	1	1	1	1	4	
	TA6V ELI	-1100	1	1	1	1	4	8
		-1500	1	1	1	1	4	
-1100 mV/ECS → Anode Al-Zn-In / -1500mV/ECS → Anode Mg								32

### Annexe 3. Méthode de détermination des relations d'orientation

Pour déterminer les OR entre un hydrure et sa matrice, deux méthodes peuvent être suivies par microscopie électronique en transmission. La première consiste en l'analyse des diffractions de la matrice et de l'hydrure simultanément en axe de zone. La seconde consiste en l'analyse de plusieurs clichés de diffraction avec l'objectif de construire la projection stéréographique de la matrice et de l'hydrure. Nous avons suivi la seconde méthode qui nécessite plusieurs étapes :

- Deux diffractions au moins par phase selon des angles différents.
- L'indexation de chaque spot de diffraction à son plan associé, par comparaison avec la fiche JCPDS de la phase. Le type d'hydrure est déterminé durant cette étape.
- L'analyse de l'emplacement des plans (des angles) dans l'espace réciproque.
- La construction des projections stéréographiques en reportant les pôles projetés sur le plan équatorial à la structure.

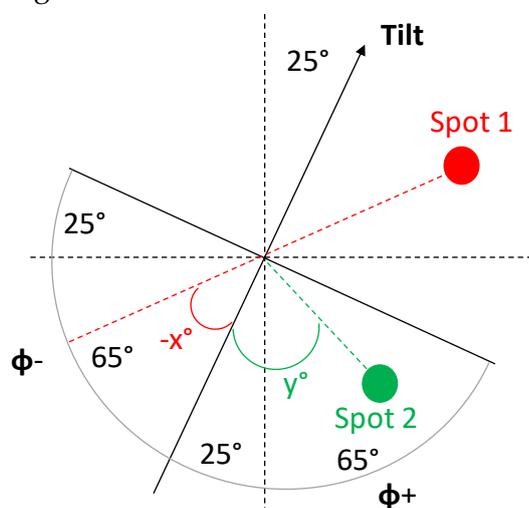
Voici un exemple de construction de projection stéréographique avec un hydrure  $\delta$  en OR2 :

	Tilt (angle de rotation) $16^\circ$	Tilt (angle de rotation) $-16^\circ$
Champ clair d'un hydrure		
Diffraction matrice $\alpha$ et indexation		
Diffraction hydrure $\delta$ + matrice $\alpha$ et indexation		
Mesure de l'angle entre l'horizontale et la droite reliant le spot central et le plan	$\alpha(0002) \rightarrow 84,5^\circ$ $\alpha(10-11) \rightarrow 43^\circ$ $\delta(111) \rightarrow 82,5^\circ$	$\alpha(10-10) \rightarrow 37^\circ$ $\alpha(11-20) \rightarrow 53^\circ$ $\alpha(20-21) \rightarrow 82^\circ$

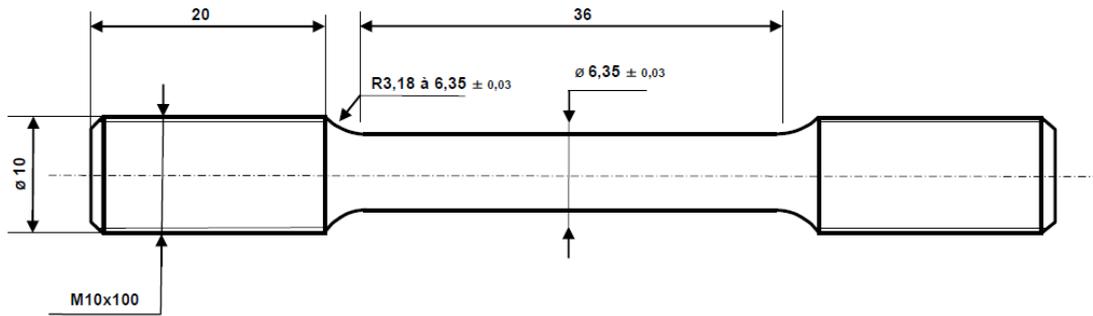
	$\delta$ (220) $\rightarrow$ 47° $\delta$ (200) $\rightarrow$ -43,5°	$\delta$ (220) $\rightarrow$ 68° $\delta$ (222) $\rightarrow$ 19°
Passage des angles de Wulf aux coordonnées polaires	$\alpha$ (0002) $\rightarrow$ (16°,19.5°)w $\rightarrow$ (84,5°,19°)pol $\alpha$ (10-11) $\rightarrow$ (16°,72°)w $\rightarrow$ (75°,71°)pol $\delta$ (111) $\rightarrow$ (16°,17.5°)w $\rightarrow$ (85°,17°)pol $\delta$ (220) $\rightarrow$ (16°,-18°)w $\rightarrow$ (85°,162.5°)pol $\delta$ (200) $\rightarrow$ (16°,71.5°)w $\rightarrow$ (75°,71°)pol	$\alpha$ (10-10) $\rightarrow$ (-16°, 78°)w $\rightarrow$ (74,5°,-102,5°)pol $\alpha$ (11-20) $\rightarrow$ (-16°, 12°)w $\rightarrow$ (86,5°,-168,5°)pol $\alpha$ (20-21) $\rightarrow$ (-16°, 17°)w $\rightarrow$ (85.5°,-163.5°)pol $\delta$ (220) $\rightarrow$ (-16°, 47°)w $\rightarrow$ (78,5°,-134°)pol $\delta$ (222) $\rightarrow$ (-16°, -46°)w $\rightarrow$ (78,5°,-45°)pol
Construction des projections stéréographiques en reportant les points selon leurs coordonnées polaires sur le logiciel « CaRIne Crystallography »  Deux points connus sont suffisants pour orienter une projection mais un plus grand nombre permet de confirmer le résultat.		
Détermination des plans parallèles (rouge) et des axes de zone (vert).	Phase $\alpha$ Hexagonale	Hydrure $\delta$ Cubique FCT en OR2

Notons que les images MET sont pivotées de 25° dans le sens horaire en raison du tilt d'observation. Les projections stéréographiques sont construites à 0° et doivent être tournées de 25° pour correspondre exactement à l'image MET.

Les angles de Wulf sont composés en premier lieu du tilt d'observation et ensuite de l'angle mesuré sur la diffraction, corrigé selon la méthode ci-dessous :

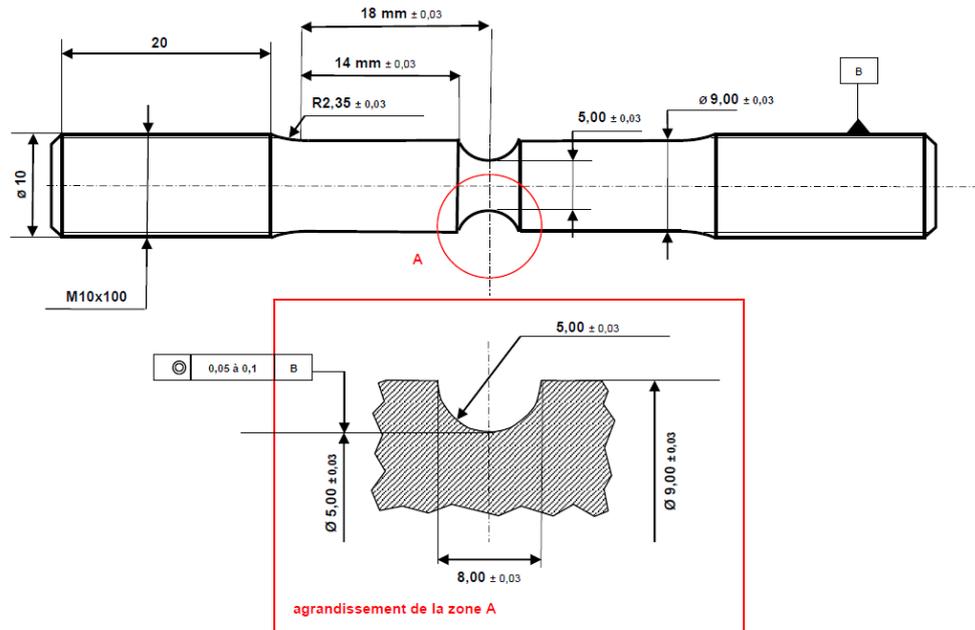


## Annexe 4. Plans des éprouvettes de traction



Rugosité de surface : Ra < 0,3

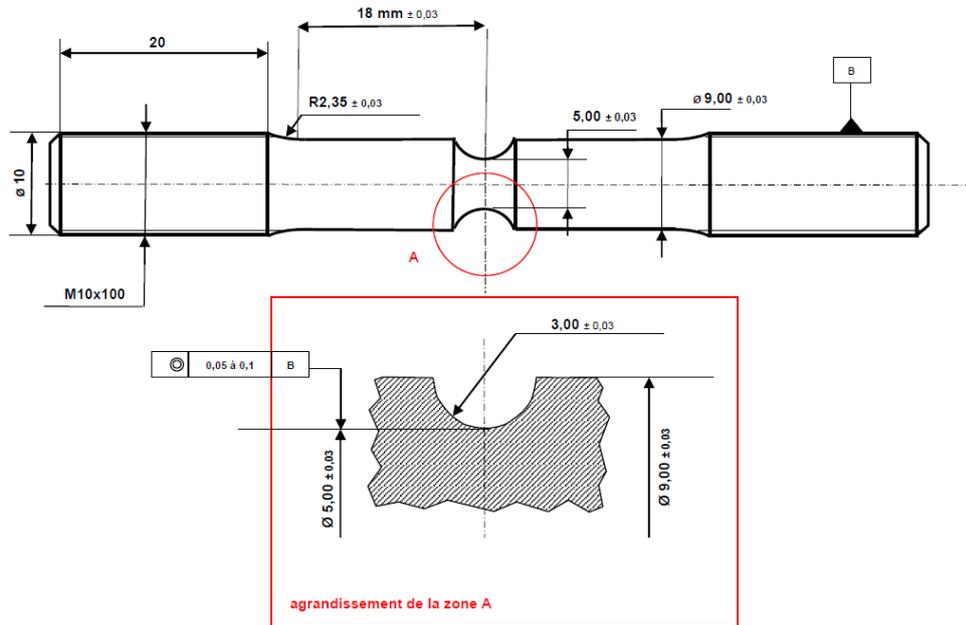
		MATIERE : de notre fourniture	NOMBRE : 90
Epreuve de traction axisymétrique		Stéphane COHENDOZ Tél : 05 46 45 86 10 – Fax : 05 46 45 82 41 Pôle Science et Technologie - LaSIE Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1	



Rugosité de surface : Ra < 0,3



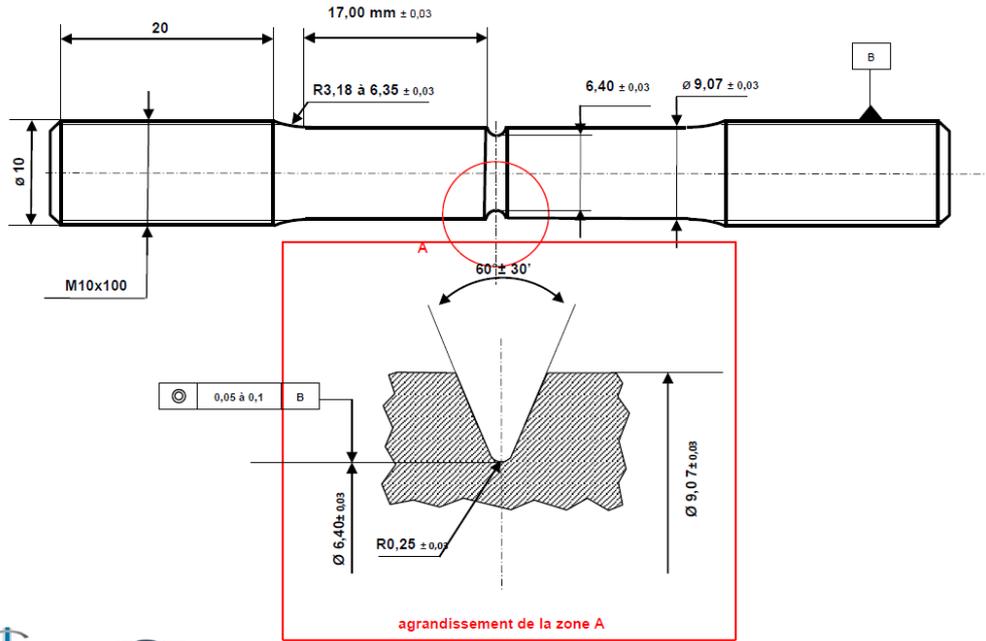
	ECHELLE : 2:1	MATIERE : de notre fourniture	NOMBRE : 12
<p>Eprouvette de traction axisymétrique entaillée en U5</p>		<p>Stéphane COHENDOZ Tél : 05 46 45 86 10 – Fax : 05 46 45 82 41 Pôle Science et Technologie - LaSIE Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1</p>	



Rugosité de surface : Ra < 0,3

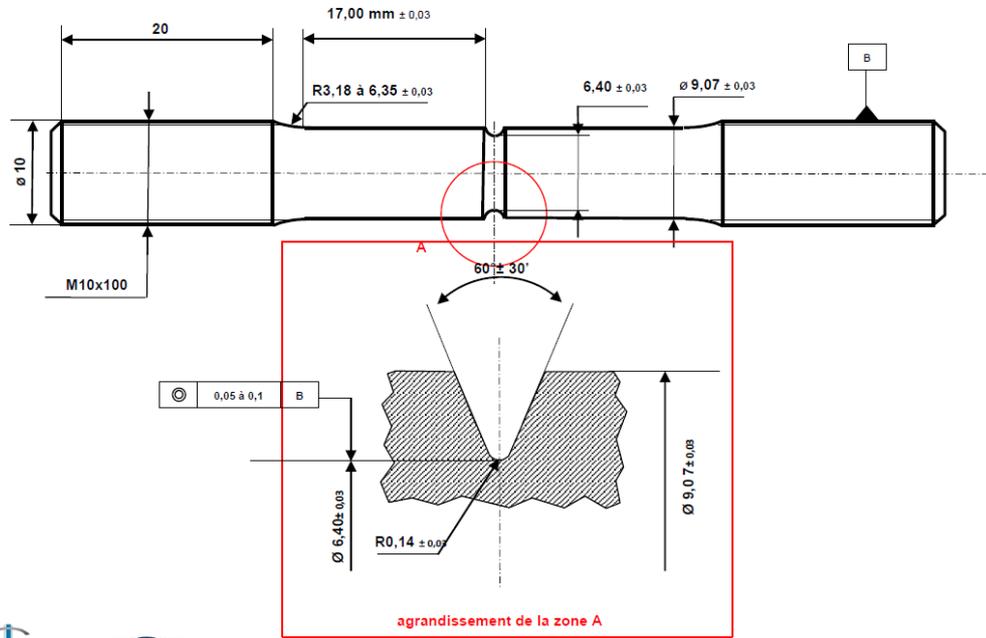


	ECHELLE : 2:1	MATIERE : de notre fourniture	NOMBRE : 8
<p>Eprouvette de traction axisymétrique entaillée en U3</p>		<p>Stéphane COHENDOZ Tél : 05 46 45 86 10 – Fax : 05 46 45 82 41 Pôle Science et Technologie - LaSIE Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1</p>	



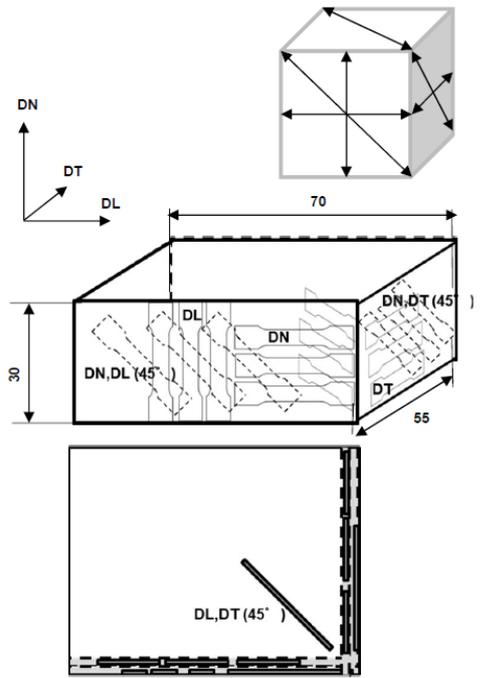
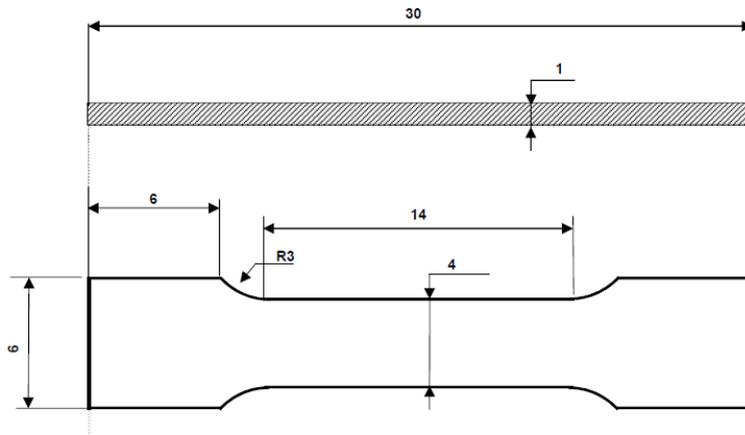
Rugosité de surface :  $R_a < 0,3$

	ECHELLE : 2:1	MATIERE : de notre fourniture	NOMBRE : 12
Epreuve de traction axisymétrique entaillée en V0,25		Stéphane COHENDOZ Tél : 05 46 45 86 10 – Fax : 05 46 45 82 41 Pôle Science et Technologie - LaSIE Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1	

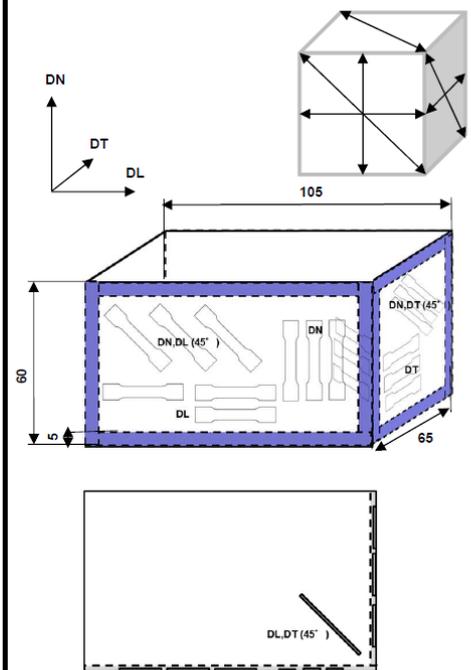
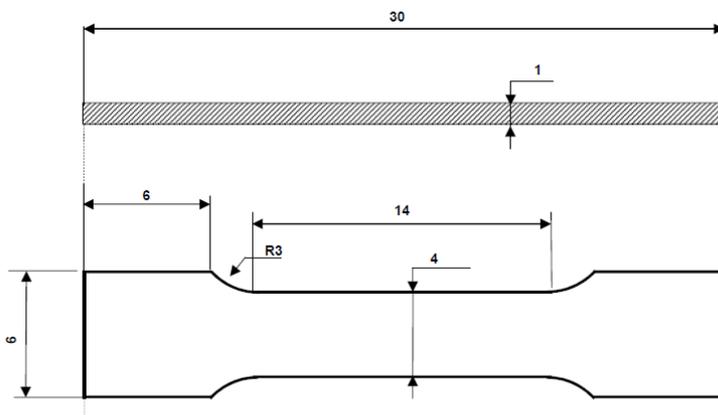


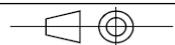
Rugosité de surface :  $R_a < 0,3$

	ECHELLE : 2:1	MATIERE : TITANE de notre fourniture	NOMBRE : 4
Epreuve de traction axisymétrique entaillée en V0,14		Stéphane COHENDOZ Tél : 05 46 45 86 10 – Fax : 05 46 45 82 41 Pôle Science et Technologie - LaSIE Université de La Rochelle Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1	



	MATIERE : T40	NOMBRE : 18 = (3x6)
Mini-éprouvettes de traction (plates) dans les 6 directions de l'espace		Alexandre POLONI - 05 46 45 86 06 – 06 62 39 02 78 Stéphane COHENDOZ - 05 46 45 86 10 Pôle Science et Technologie - LaSIE La Rochelle Université Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1



	MATIERE : TA6V ELI	NOMBRE : 18 = (3x6)
Mini-éprouvettes de traction (plates) dans les 6 directions de l'espace		Alexandre POLONI - 05 46 45 86 06 – 06 62 39 02 78 Stéphane COHENDOZ - 05 46 45 86 10 Pôle Science et Technologie - LaSIE La Rochelle Université Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle Cédex 1

## Annexe 5. Approche locale de la rupture

### A2.1. Profils limites de l'endommagement

Afin de déterminer les limites de l'endommagement en termes de contrainte hydrostatique et de déformation plastique équivalente, des coupes longitudinales des éprouvettes rompues ont été effectuées. Les cavités les plus éloignées de la fracture ont été localisées pour déterminer une limite de premier endommagement. La limite déterminée dans le TA6V ELI est représentée sur la [Figure A-7](#) et les limites des deux orientations du T40 sont présentées sur la [Figure A-8](#) et la [Figure A-9](#). La modélisation permet d'associer un couple contrainte hydrostatique et déformation plastique équivalente à chaque cavité et ainsi de déterminer la limite d'endommagement en terme de « caractéristique matériau ». Pour minimiser le nombre de profils présentés, les éprouvettes non chargées et celles chargées en hydrogène correspondant sont représentées ensemble. Il est à noter que les éprouvettes chargées ont rompu plus tôt (pour des  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  plus faibles). Leur limite d'endommagement est représentée sur les mêmes graphiques par souci de synthèse, mais une même zone correspond à des  $\sigma_m$  et  $\varepsilon_{peq}$  différents selon que l'on considère les éprouvettes chargées ou non. De plus, les dimensions des quarts d'éprouvettes représentées correspondent aux modélisations des éprouvettes non chargées au moment de la rupture.

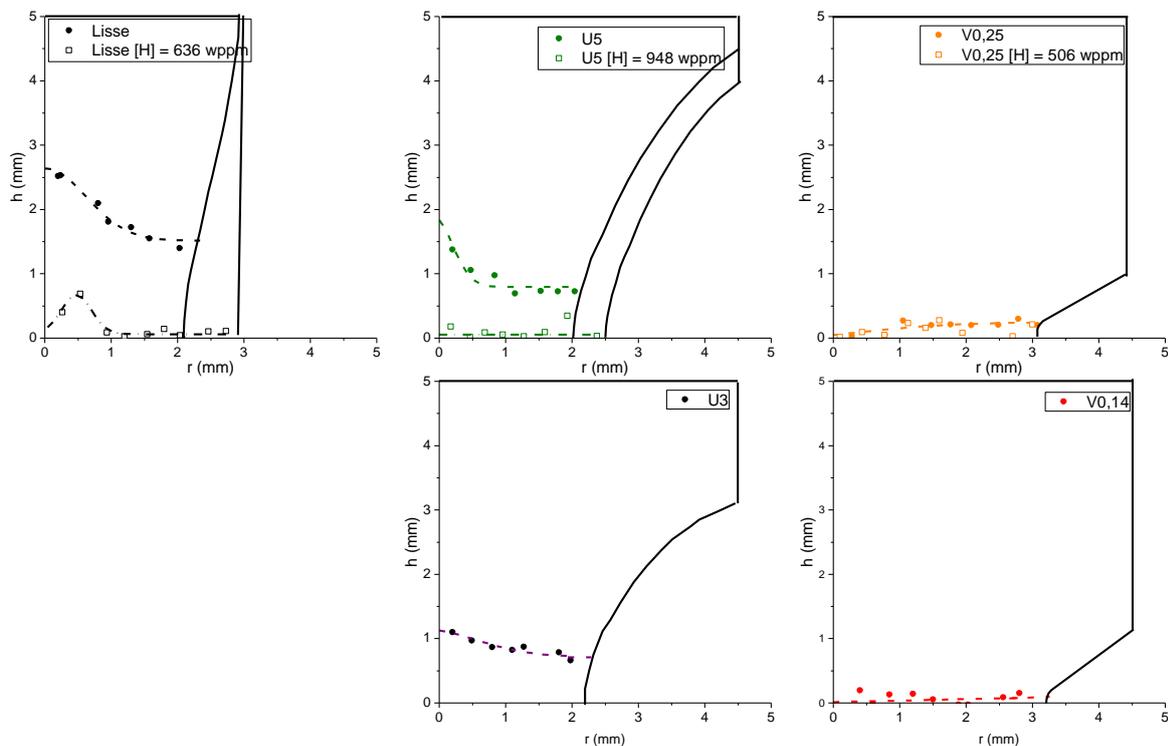


Figure A-7 : Profil d'endommagement de chaque type d'éprouvette du TA6V ELI.

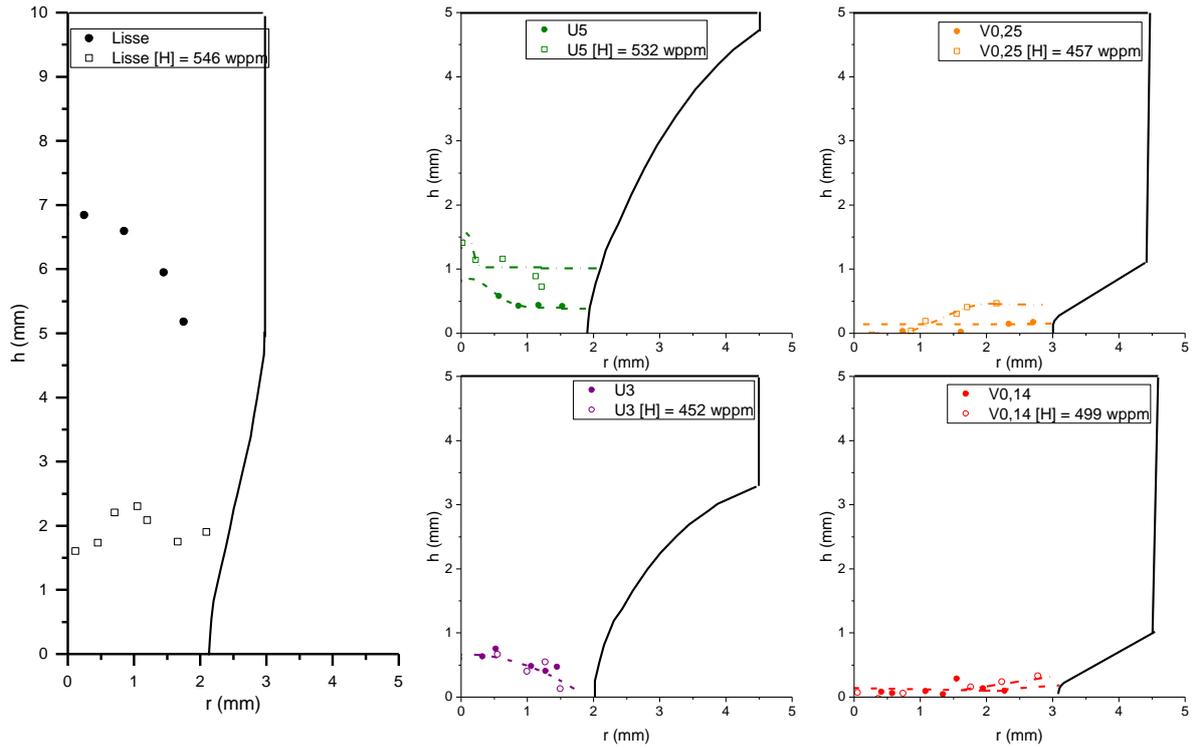


Figure A-8 : Profil d'endommagement de chaque type d'éprouvette du T40 DT avant et après chargement d'environ 500 wppm d'hydrogène. L'éprouvette lisse non chargée a été sujette à une double striction.

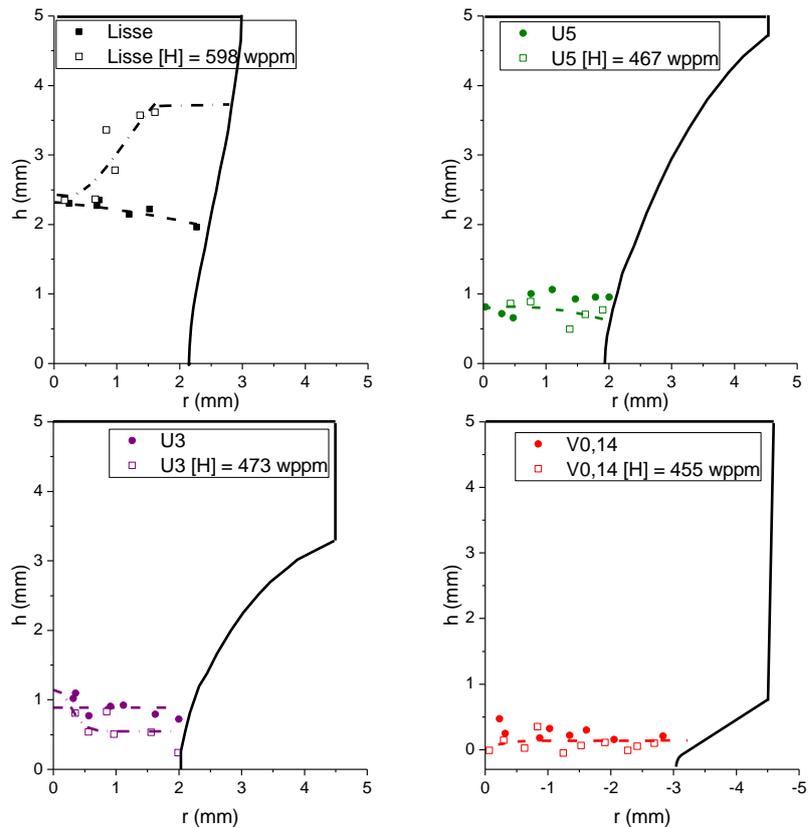


Figure A-9 : Profil d'endommagement de chaque type d'éprouvette du T40 DL avant et après chargement d'environ 500 wppm d'hydrogène.

## A2.2. Simulation des comportements des éprouvettes de traction

### T40 perpendiculaire au sens de laminage

Les [Figures A-10 à A-14](#) présentent la courbe de traction conventionnelle simulée respective des éprouvettes de T40 lisse, U5, U3, V0,25 et V0,14 perpendiculaires au sens de laminage.

Les évolutions des caractéristiques mécaniques du T40 en fonction de la teneur en hydrogène ou de la position dans l'éprouvette sont illustrées par différentes représentations :

- La courbe modélisée de la variation du diamètre final de l'éprouvette en fonction de l'allongement couplée aux diamètres à rupture expérimentaux sans chargement et avec chargements en hydrogène.
- Les profils modélisés des contraintes hydrostatiques et des déformations plastiques équivalentes avec le rayon ( $r$ ) sans chargement en hydrogène.
- Les iso-valeurs des contraintes hydrostatiques ( $\sigma_m$ ) et déformation plastique équivalente ( $\epsilon_{peq}$ ) sur le quart de section de l'éprouvette non chargée.

La zone maximale en contrainte présente sur les courbes des éprouvettes lisse, U5 et U3 est assez atypique et n'a pas pu être modélisée. De plus, cette modélisation ne prend pas en compte l'endommagement ou d'éventuelles anisotropies des variables d'érouissage. La fin de la courbe lisse correspondant à la chute avant rupture a été omise car elle entraînait des contraintes hydrostatiques qui ne correspondaient pas à la loi matériau corrélée avec les autres types d'éprouvettes.

Les éprouvettes en V présentent une rupture en surface ductile puis une rupture fragile à cœur. Nous avons choisi de ne modéliser la courbe que jusqu'à la première rupture pour obtenir les conditions locales à l'amorçage. Pour cela, les courbes de modélisation s'arrêtent dès la contrainte maximale atteinte. En effet, la chute de contrainte qui suit est provoquée par l'ouverture progressive de la fissure. Le diamètre expérimental évolue aussi pendant ce laps de temps donc nous pouvons voir que l'évolution modélisée de ce diamètre s'arrête plus tôt.

• Éprouvette axisymétrique lisse de T40 perpendiculaire au sens de laminage

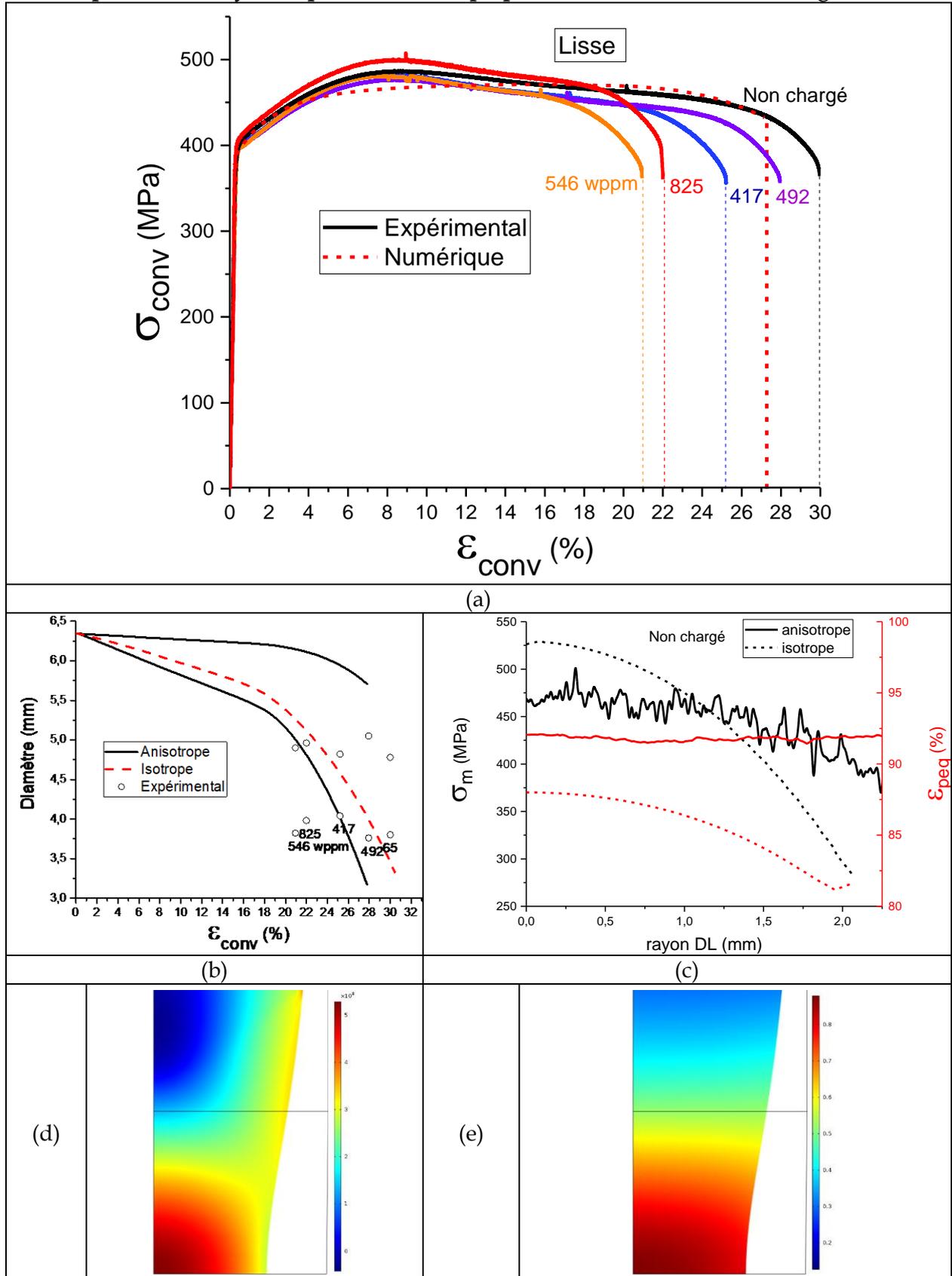


Figure A-10 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction lisse de T40 perpendiculaire au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=4,89$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique U5 de T40 perpendiculaire au sens de laminage

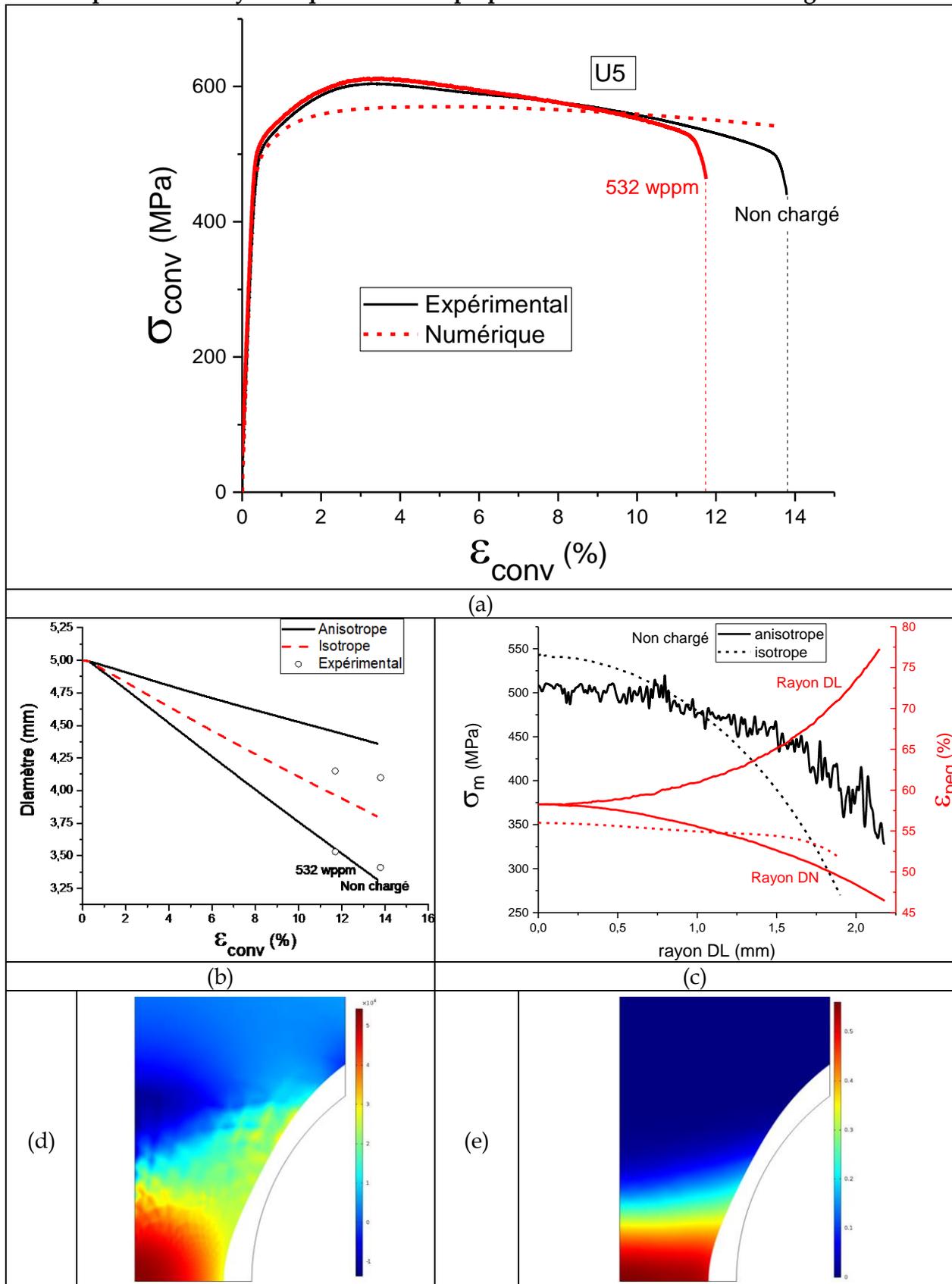


Figure A-11 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction U5 de T40 perpendiculaire au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,7$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

• Éprouvette axisymétrique U3 de T40 perpendiculaire au sens de laminage

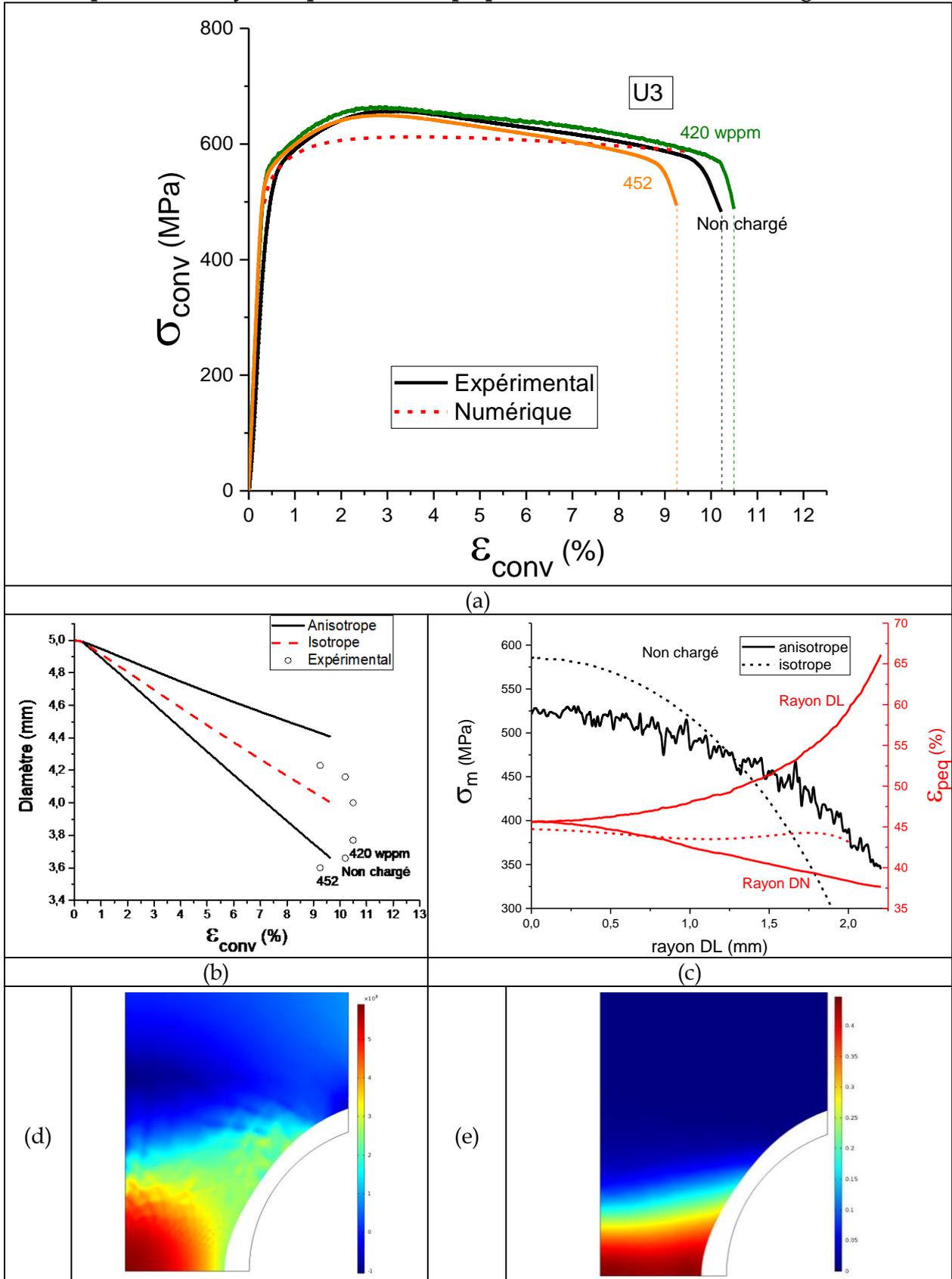


Figure A-12 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction U3 de T40 perpendiculaire au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,5$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique V0,25 de T40 perpendiculaire au sens de laminage

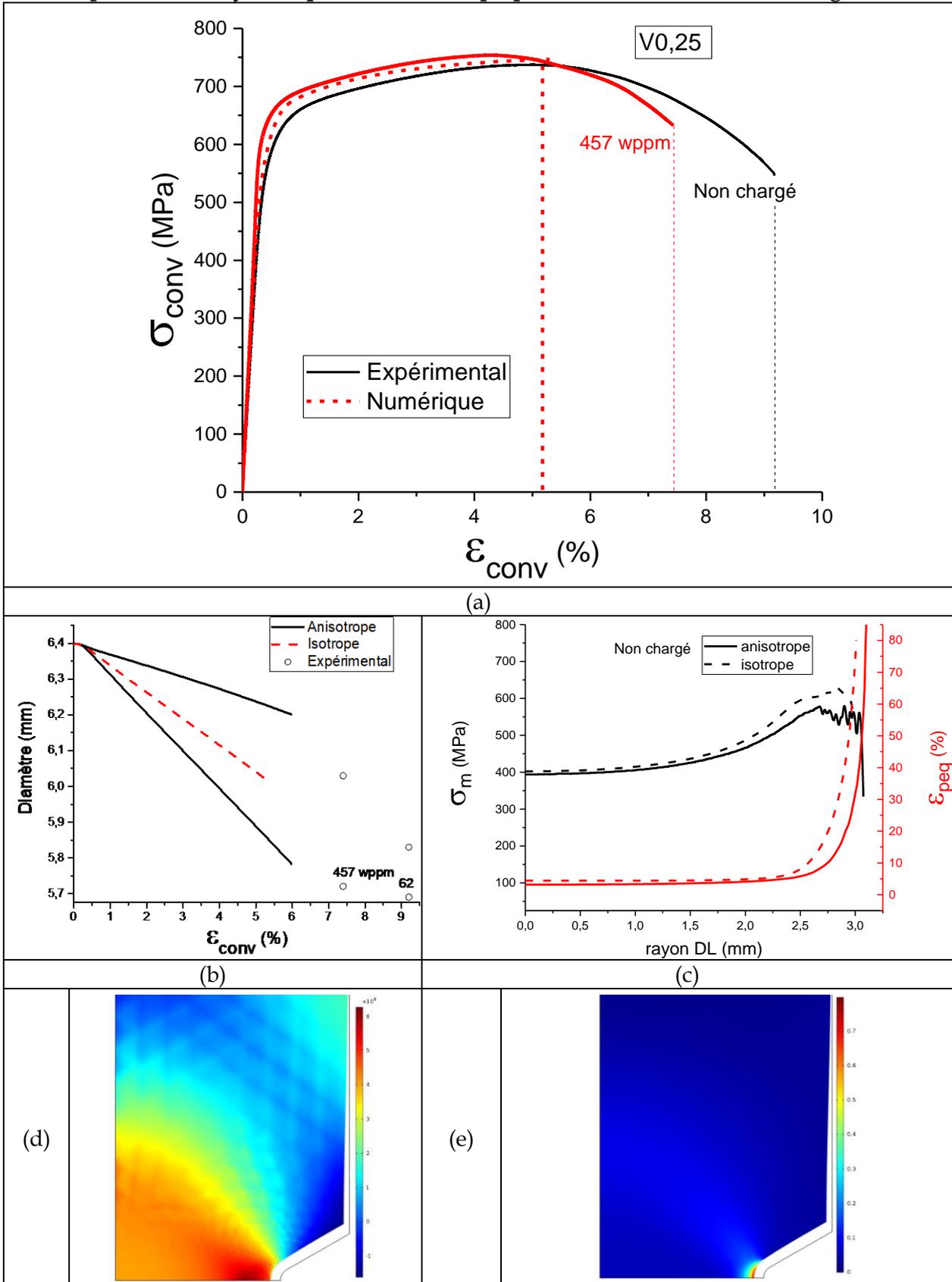


Figure A-13 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction V0,25 de T40 perpendiculaire au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,34$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique V0,14 de T40 perpendiculaire au sens de laminage

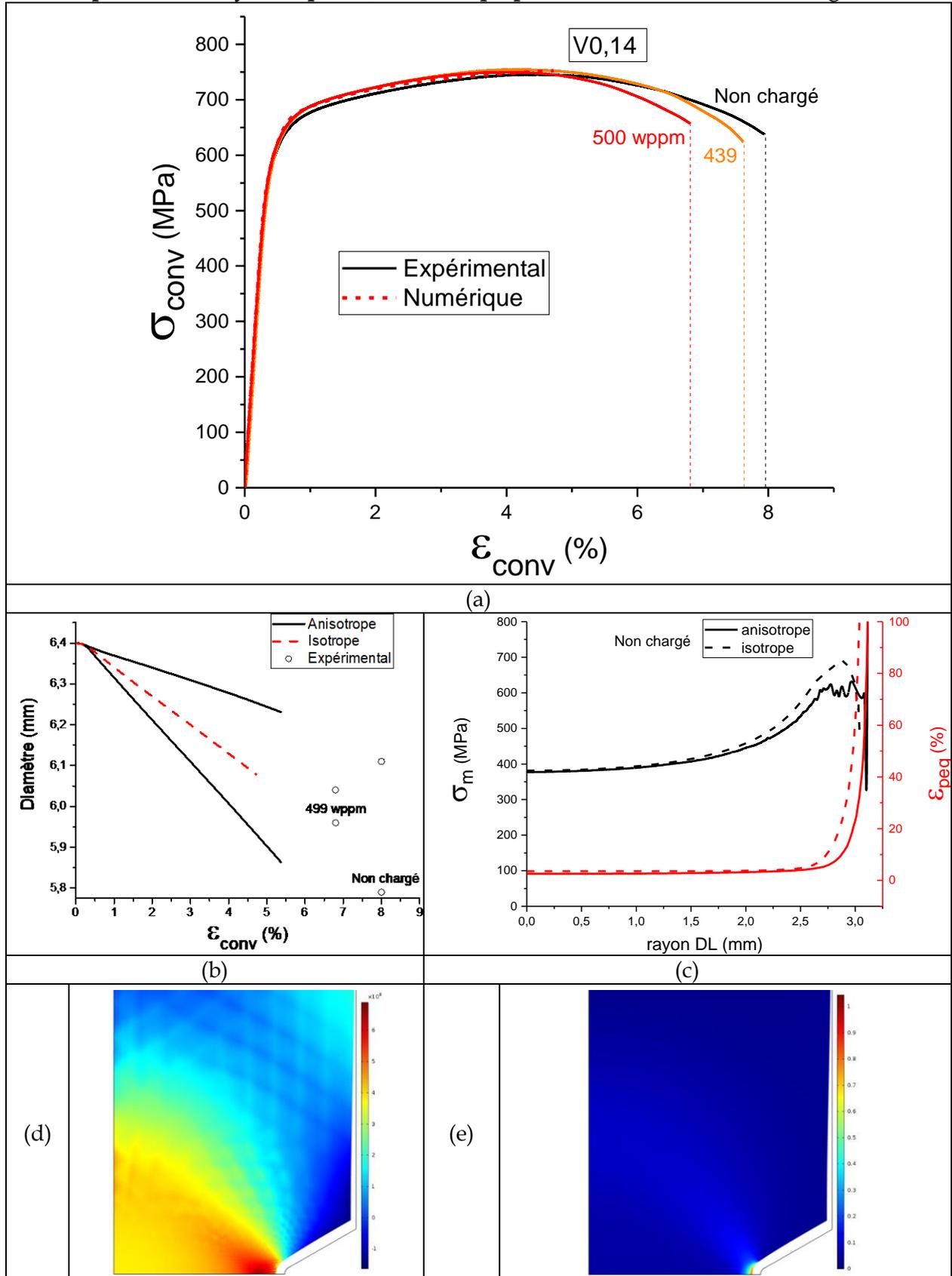


Figure A-14 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction V0,14 de T40 perpendiculaire au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,31$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

## T40 parallèle au sens de laminage

Les [Figures A-15 à A-18](#) présentent la courbe de traction conventionnelle simulée respective des éprouvettes de T40 lisse, U5, U3, V0,25 et V0,14 parallèles au sens de laminage.

Comme précédemment, les évolutions des caractéristiques mécaniques du T40 en fonction de la teneur en hydrogène ou de la position dans l'éprouvette sont illustrées par différentes représentations :

- La courbe modélisée de la variation du diamètre final de l'éprouvette en fonction de l'allongement couplée aux diamètres à rupture expérimentaux sans chargement et avec chargements en hydrogène.
- Les profils modélisés des contraintes hydrostatiques et des déformations plastiques équivalentes avec le rayon ( $r$ ) sans chargement en hydrogène.
- Les iso-valeurs des contraintes hydrostatiques ( $\sigma_m$ ) et déformation plastique équivalente ( $\epsilon_{peq}$ ) sur le quart de section de l'éprouvette non chargée.

Cette modélisation ne prend pas en compte l'endommagement ou d'éventuelles anisotropies des variables d'écrouissage. La fin de la courbe lisse correspondant à la chute avant rupture a été omise car elle entraînait des contraintes hydrostatiques qui ne correspondaient pas à la loi matériau corrélée avec les autres types d'éprouvettes.

Les éprouvettes en V présentent une rupture en surface ductile puis une rupture fragile à cœur. Nous avons choisi de ne modéliser la courbe que jusqu'à la première rupture pour obtenir les conditions locales à l'amorçage. Pour cela, les courbes de modélisation s'arrêtent dès la contrainte maximale atteinte. En effet, la chute de contrainte qui suit est provoquée par l'ouverture progressive de la fissure. Le diamètre expérimental évolue aussi pendant ce laps de temps donc nous pouvons voir que l'évolution modélisée de ce diamètre s'arrête plus tôt.

- Éprouvette axisymétrique lisse de T40 parallèle au sens de laminage

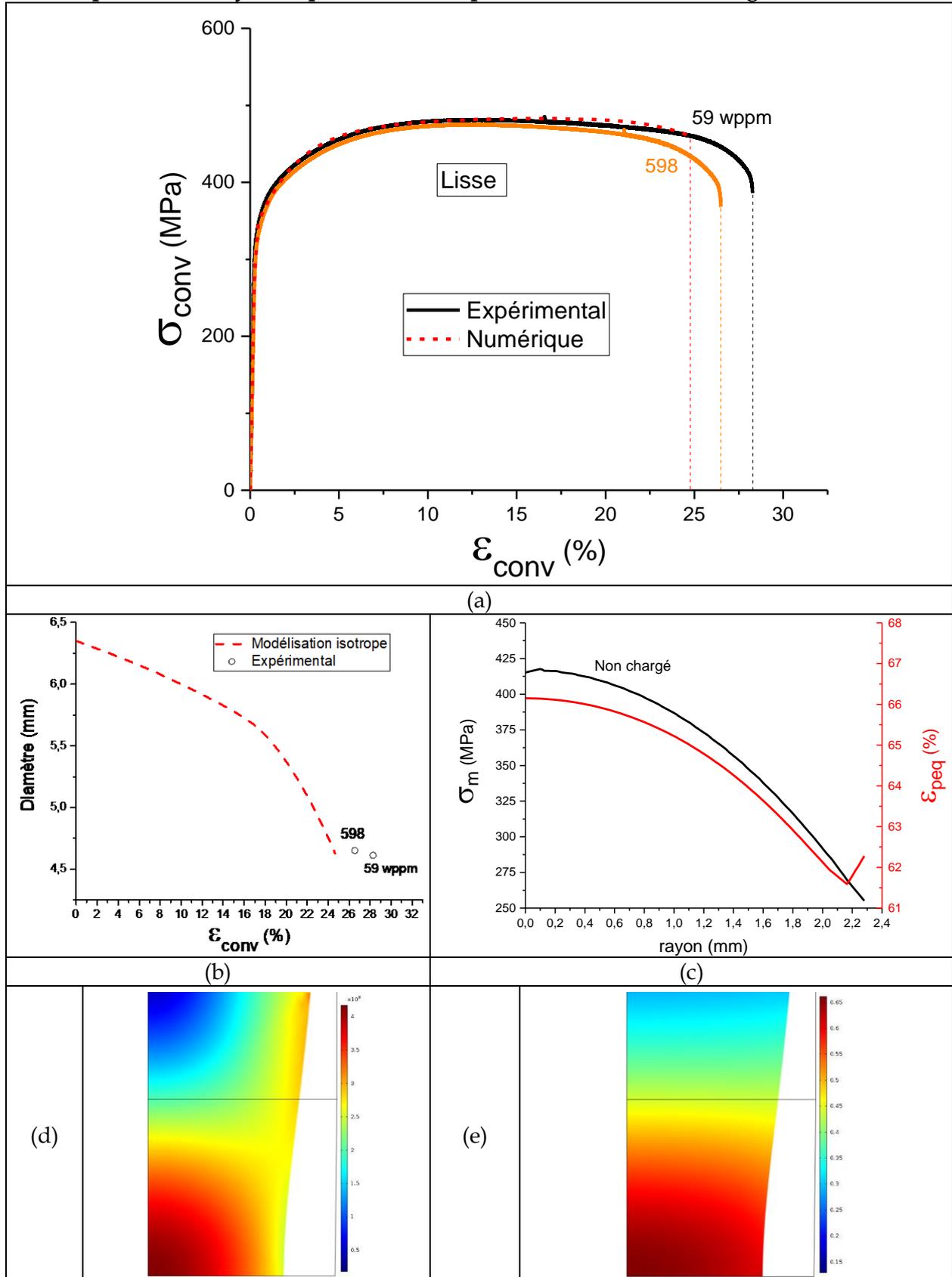


Figure A-15 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction lisse de T40 parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=4,44$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique U5 de T40 parallèle au sens de laminage

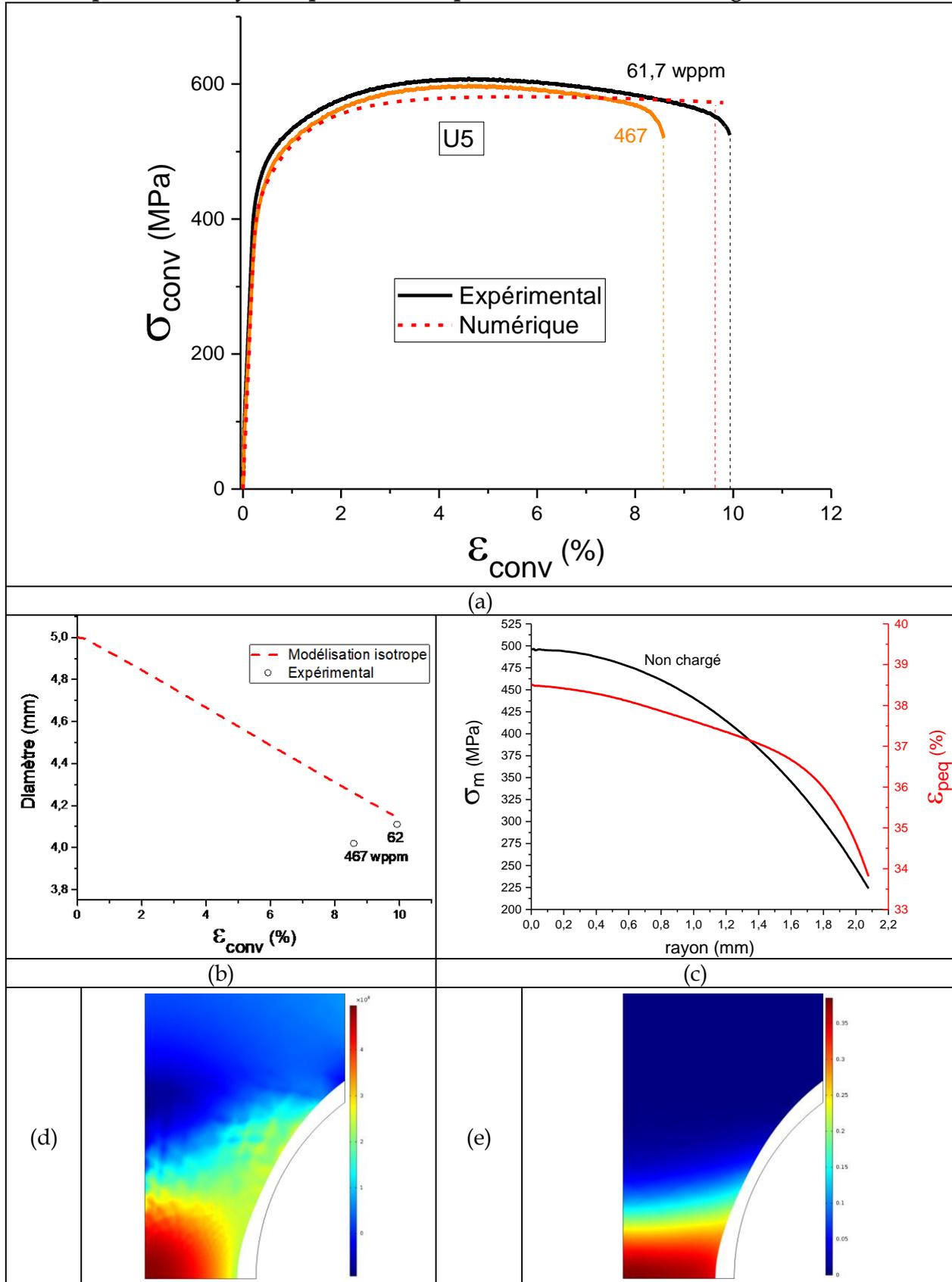


Figure A-16 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction U5 de T40 parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,51$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique U3 de T40 parallèle au sens de laminage

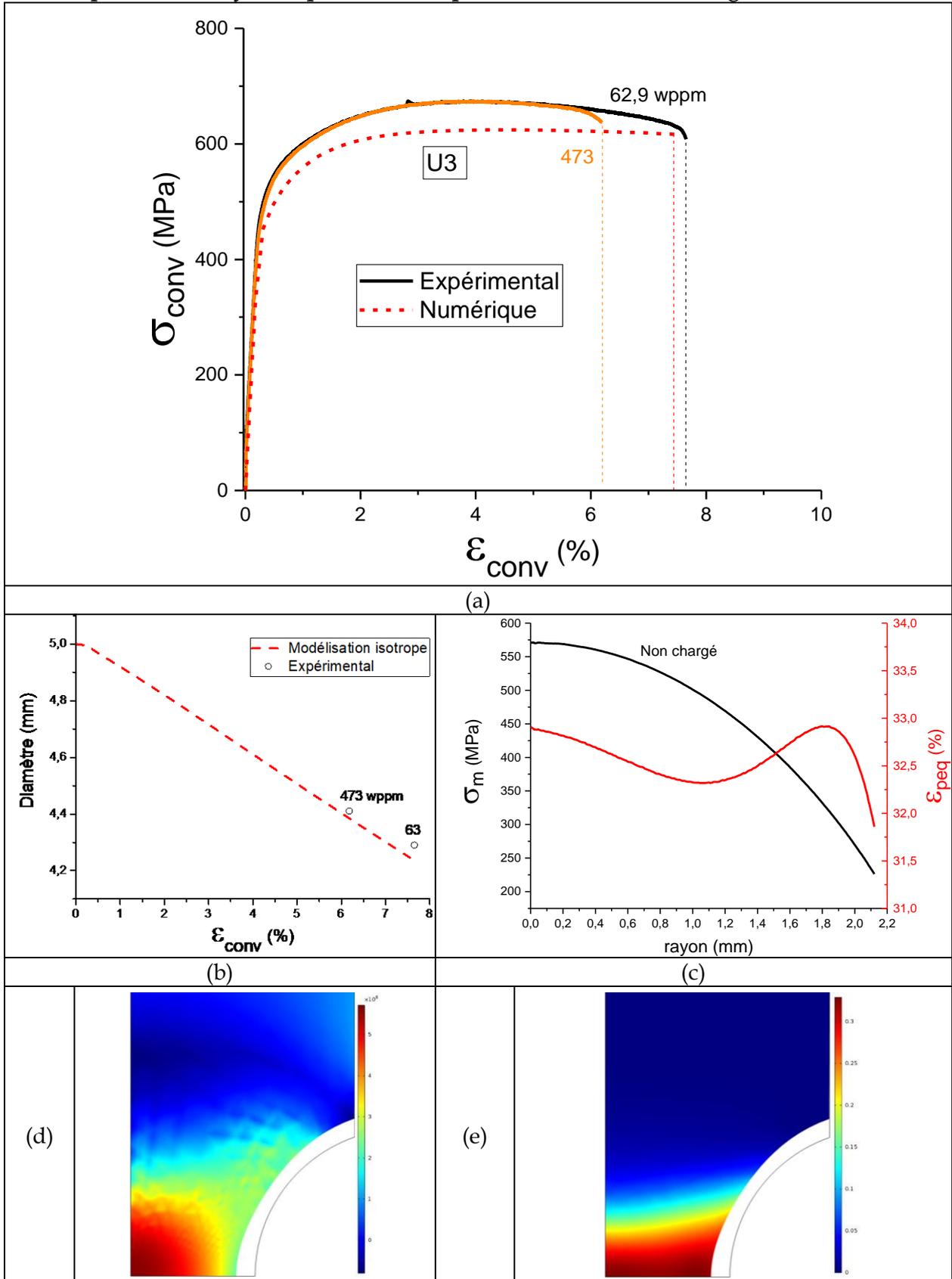


Figure A-17 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction U3 de T40 parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,4$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique V0,14 de T40 parallèle au sens de laminage

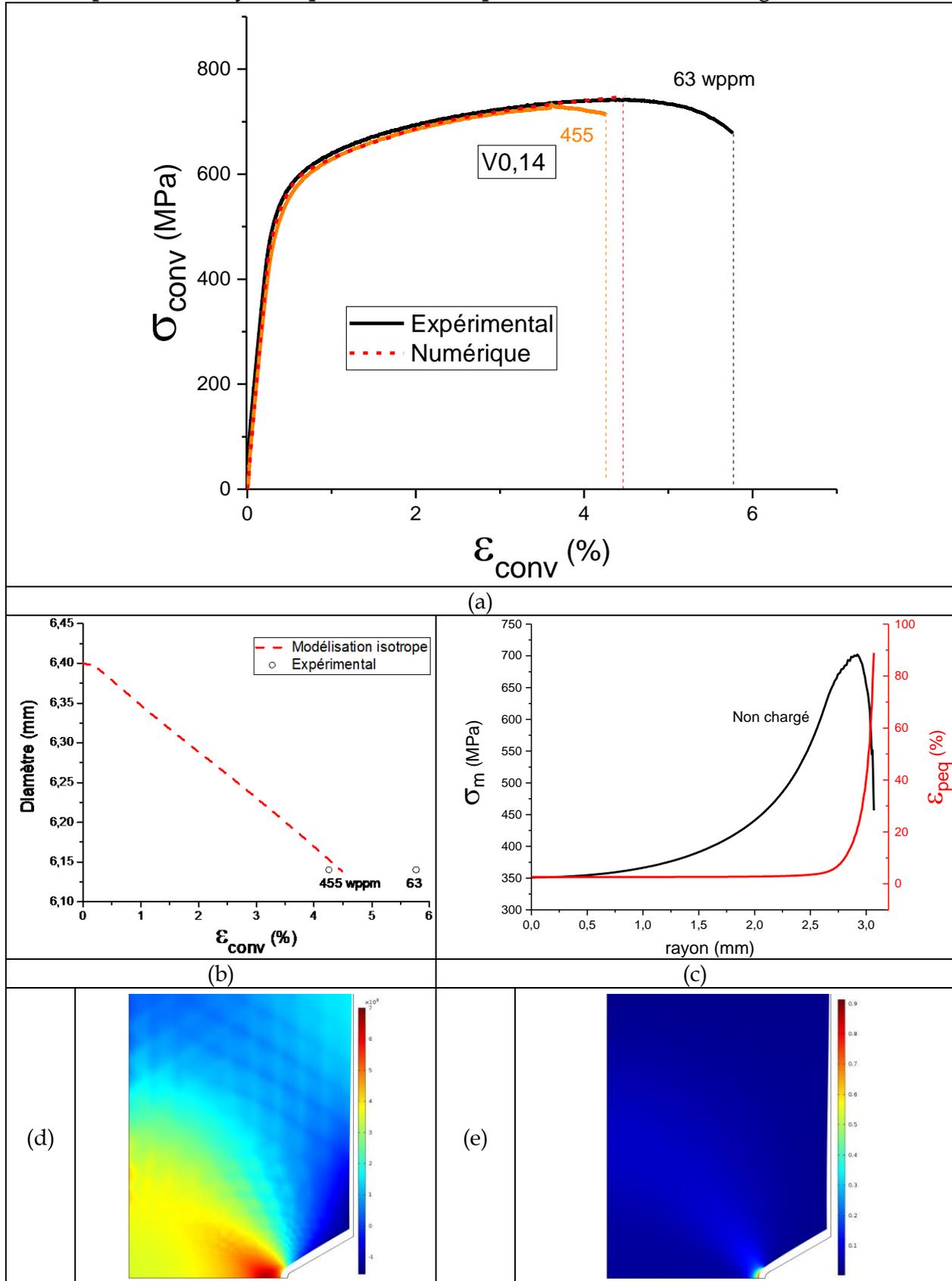


Figure A-18 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction V0,14 de T40 parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,37$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

---

## TA6V ELI

Les [Figures A-19](#) à [A-23](#) présentent la courbe de traction conventionnelle simulée respective des éprouvettes de TA6V ELI lisse, U5, U3, V0,25 et V0,14 parallèles au sens de laminage.

Comme précédemment, les évolutions des caractéristiques mécaniques du T40 en fonction de la teneur en hydrogène ou de la position dans l'éprouvette sont illustrées par différentes représentations :

- La courbe modélisée de la variation du diamètre final de l'éprouvette en fonction de l'allongement couplée aux diamètres à rupture expérimentaux sans chargement et avec chargements en hydrogène.
- Les profils modélisés des contraintes hydrostatiques et des déformations plastiques équivalentes avec le rayon ( $r$ ) sans chargement en hydrogène.
- Les iso-valeurs des contraintes hydrostatiques ( $\sigma_m$ ) et déformation plastique équivalente ( $\epsilon_{peq}$ ) sur le quart de section de l'éprouvette non chargée.

La modélisation des courbes de traction de l'éprouvette lisse et des éprouvettes en V correspond parfaitement à l'expérience. Pour autant, le diamètre final prédit par la modélisation correspond à l'intervalle formé par les mesures maximales et minimales de l'ellipse à la rupture expérimentale de l'éprouvette lisse est légèrement plus important sur les éprouvettes en V. Le diamètre prévu pour les éprouvettes en U correspond à l'expérience alors que les modélisations des courbes de traction présentent une légère déviation.

Rappelons que la loi d'écroutissage utilisée ne prend pas en compte l'endommagement ou d'éventuelles anisotropies des variables d'écroutissage.

- Éprouvette axisymétrique lisse de TA6V ELI

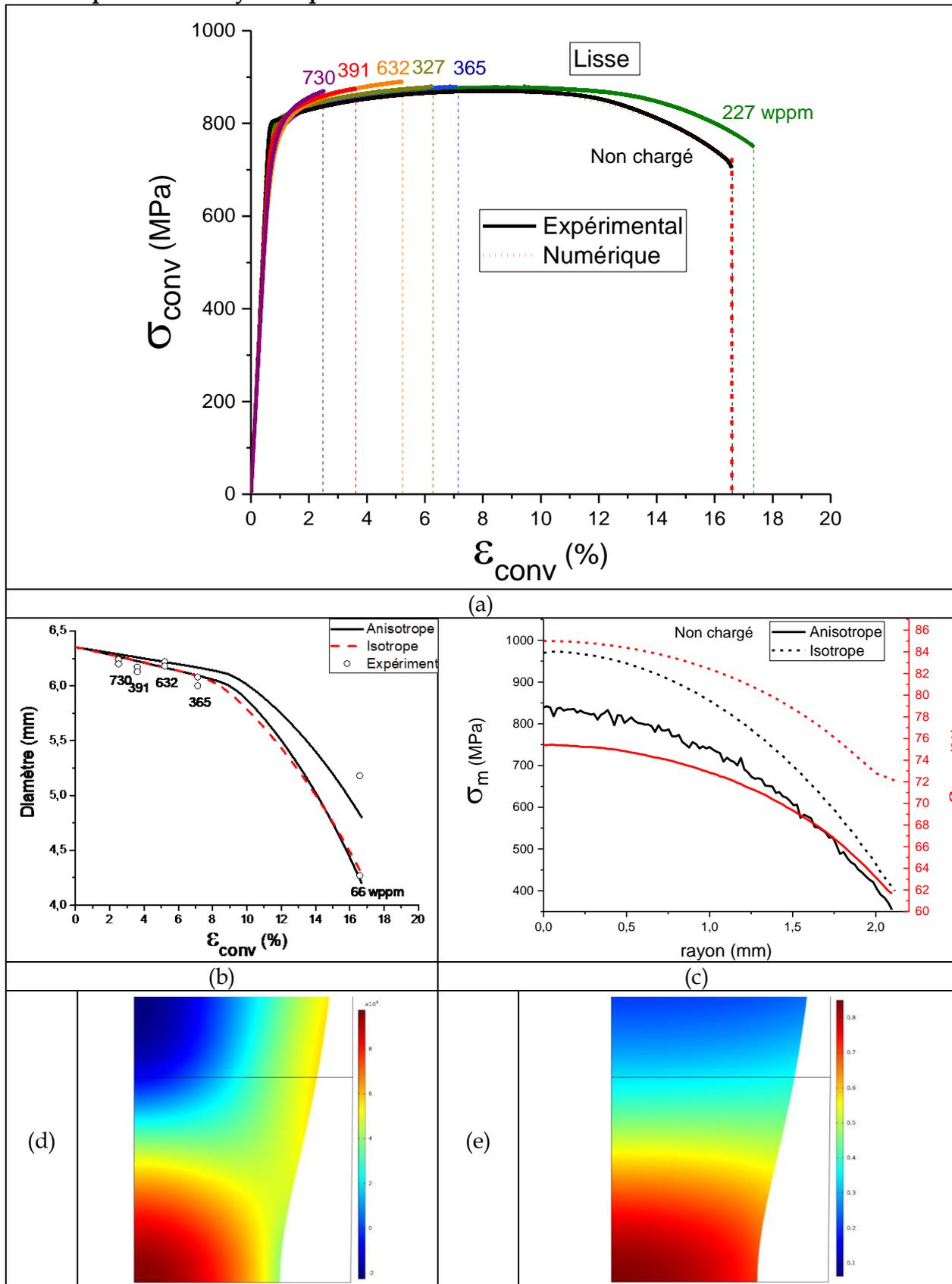


Figure A-19 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction lisse de TA6V ELI parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=3$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique U5 de TA6V ELI

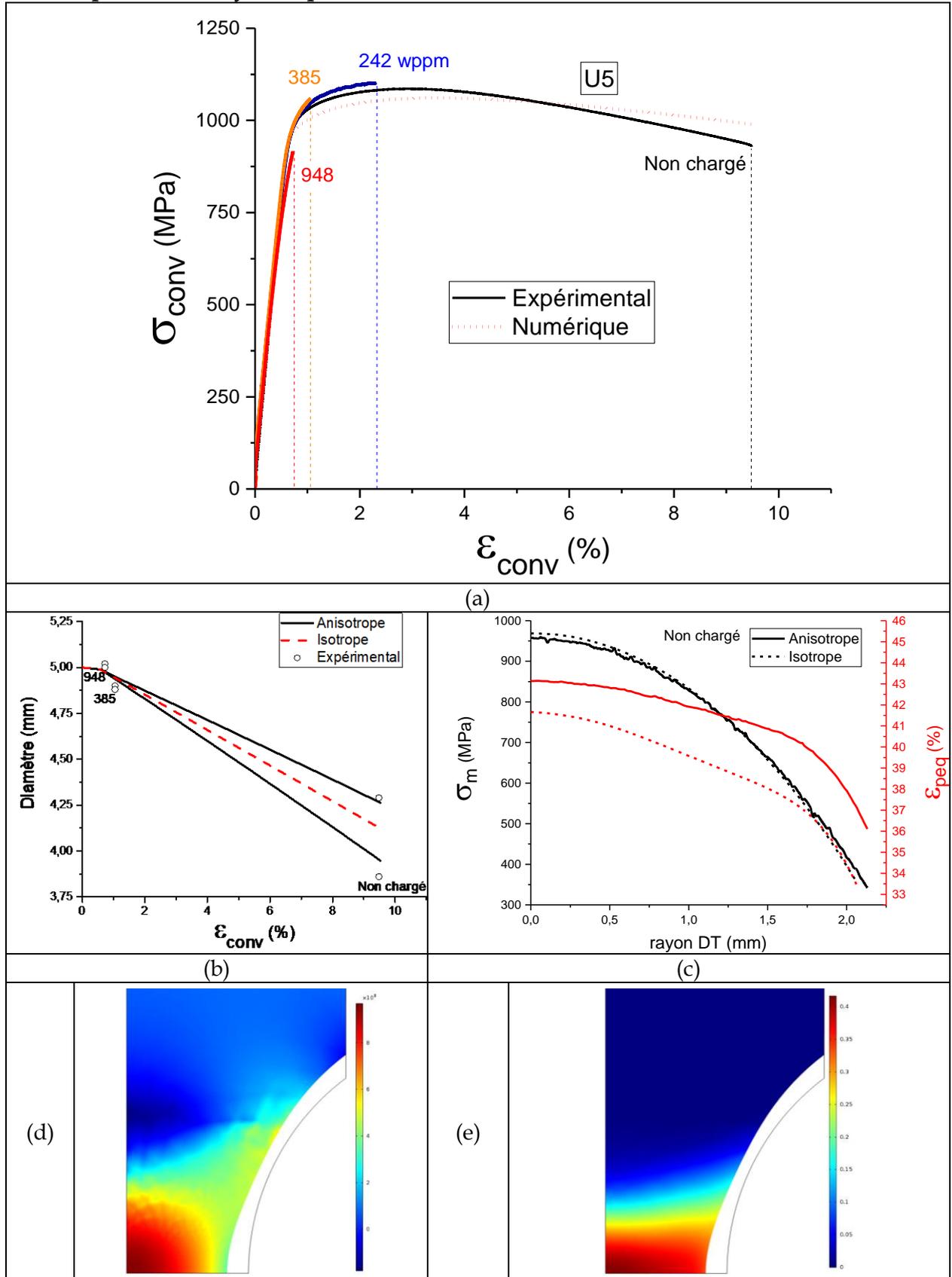


Figure A-20 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction U5 de TA6V ELI parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,51$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique U3 de TA6V ELI

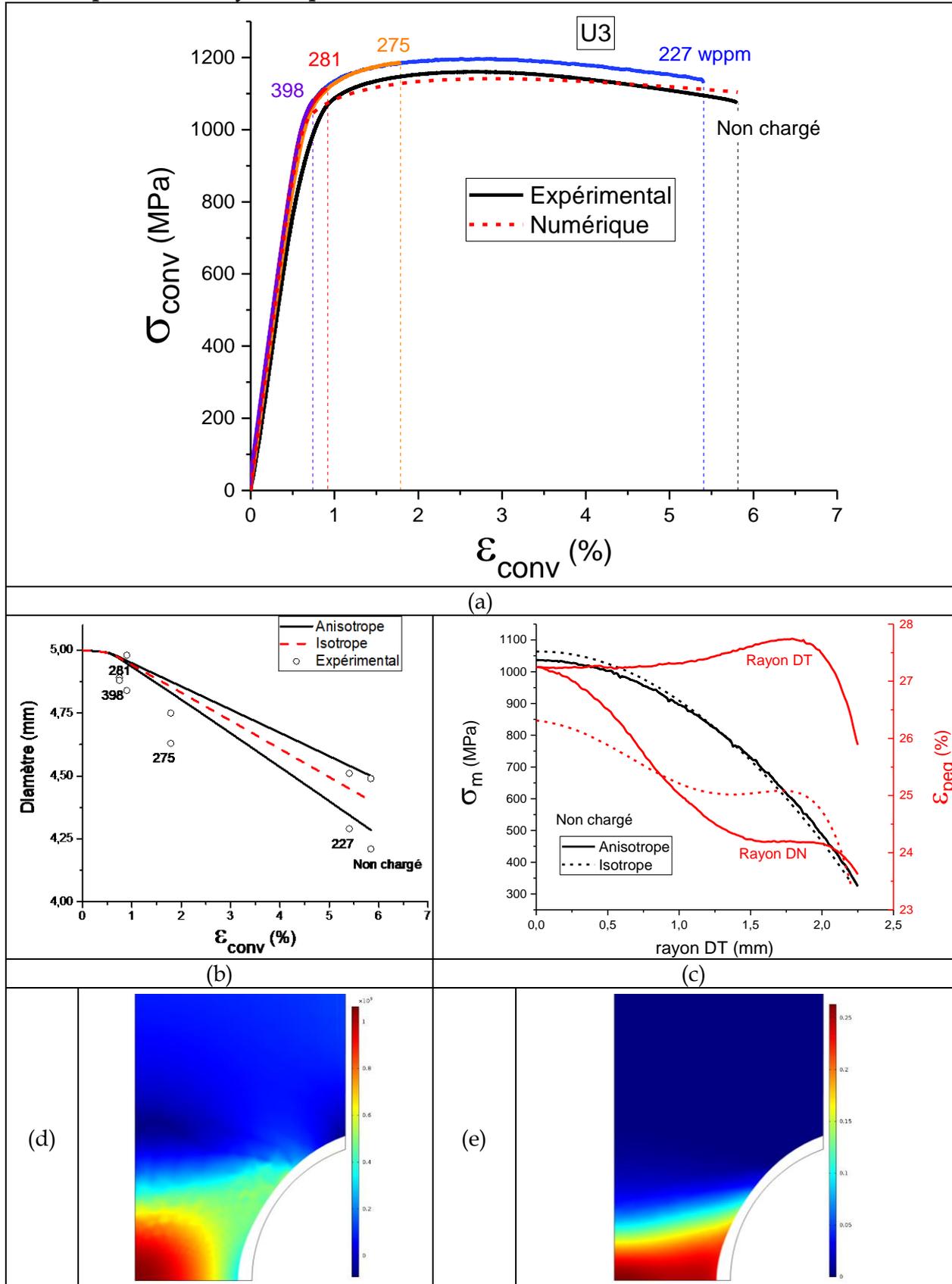


Figure A-21 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction U3 de TA6V ELI parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,33$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique V0,25 de TA6V ELI

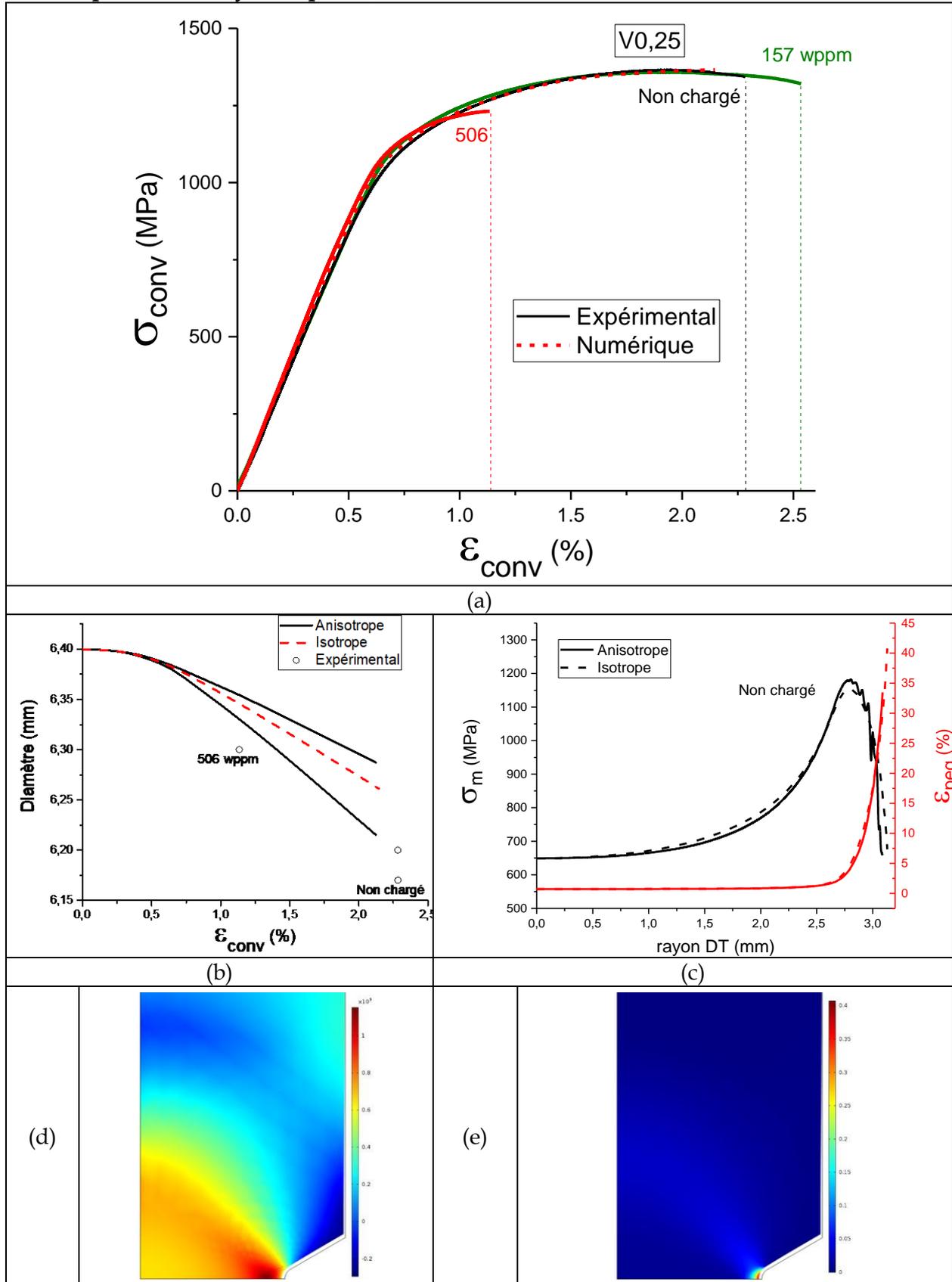


Figure A-22 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction V0,25 de TA6V ELI parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,19$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

- Éprouvette axisymétrique V0,14 de TA6V ELI

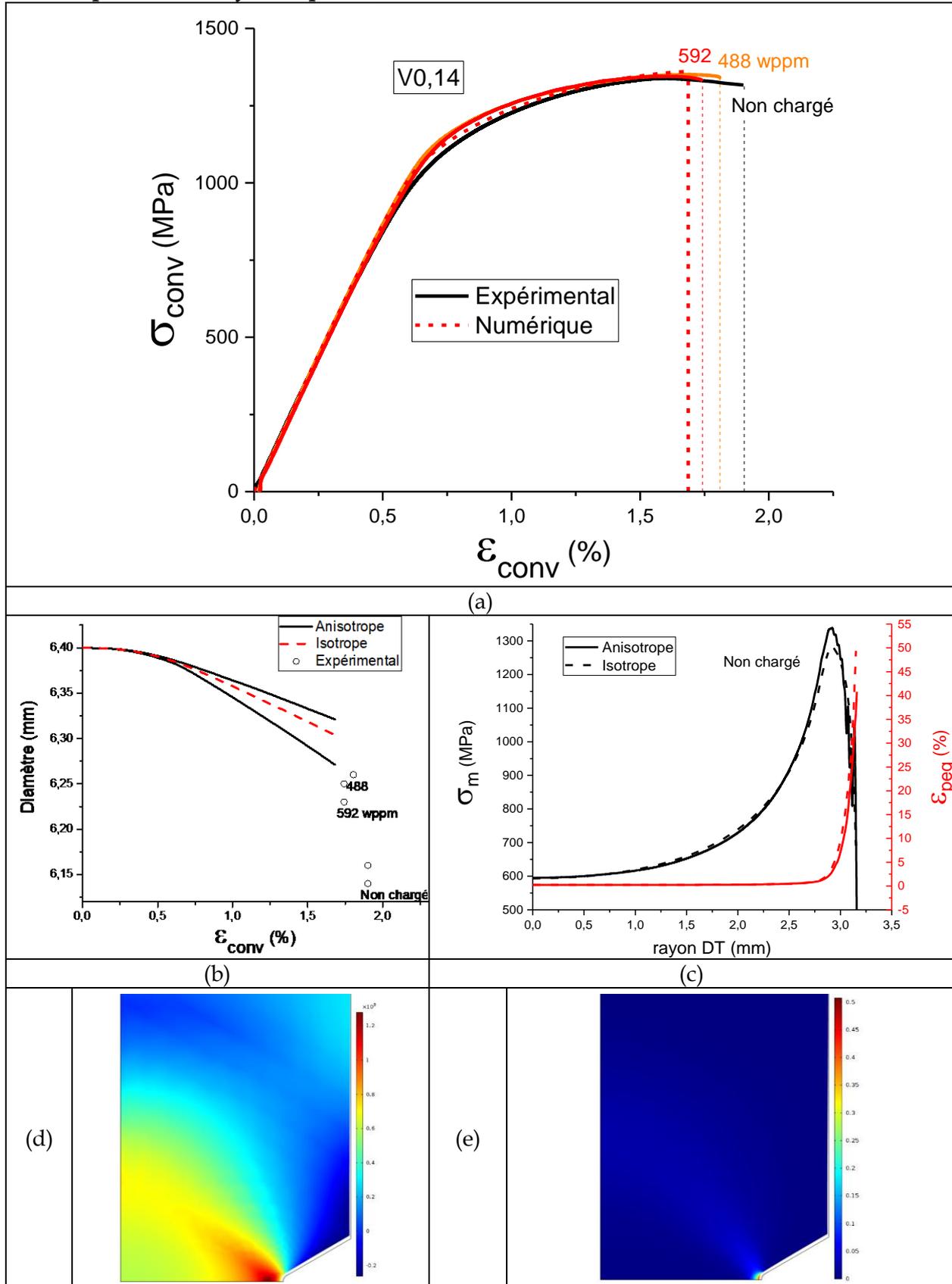
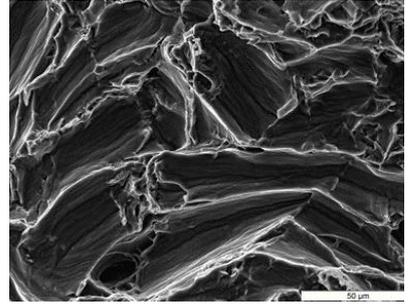
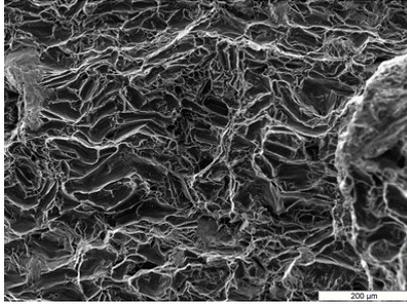
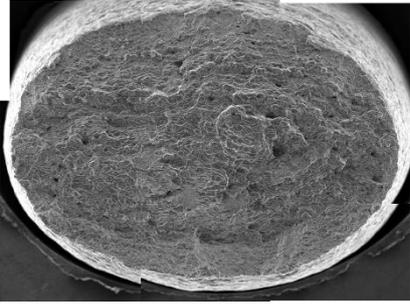


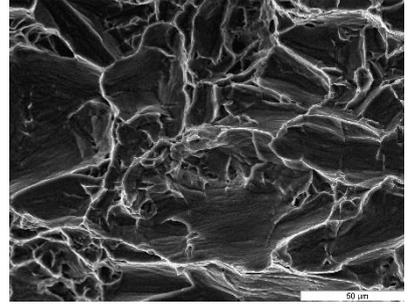
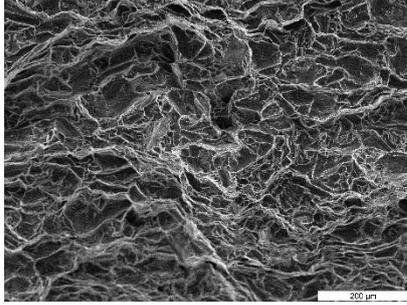
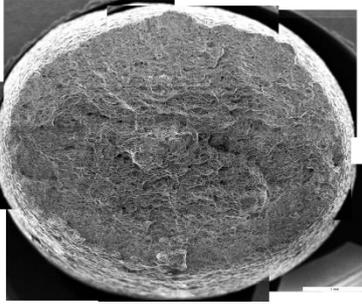
Figure A-23 : (a) Comportement d'une éprouvette de traction V0,14 de TA6V ELI parallèle au sens de laminage (expérimental et numérique). Modélisation numérique effectuée jusqu'à  $\delta=0,165$  mm. (b) Évolution modélisée du diamètre et valeurs expérimentales à rupture. (c) Profils modélisés de  $\sigma_m$  et  $\epsilon_{peq}$  en fonction du rayon dans l'éprouvette non chargée à rupture. (d)  $\sigma_m$  et (e)  $\epsilon_{peq}$  du modèle isotrope.

## Annexe 6. Fractographies du T40

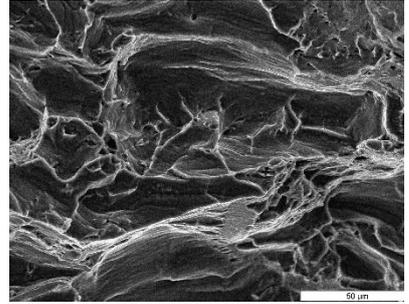
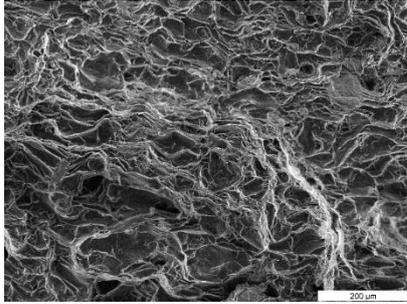
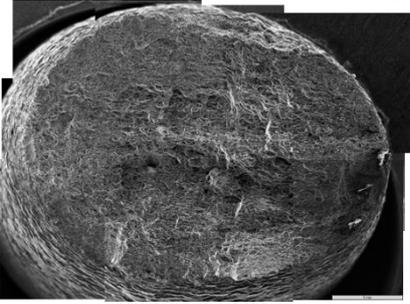
T40 Lisse (Kt=1) perpendiculaire à la direction de laminage



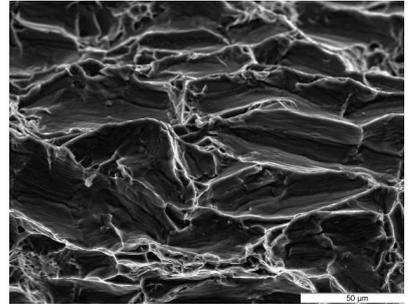
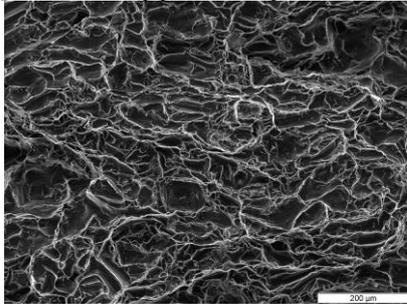
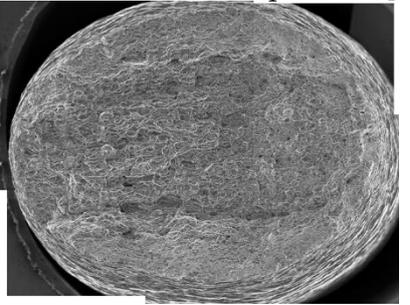
Tps=0s ; [H] = 64,7 wppm ; Rupture ductile en flûtes



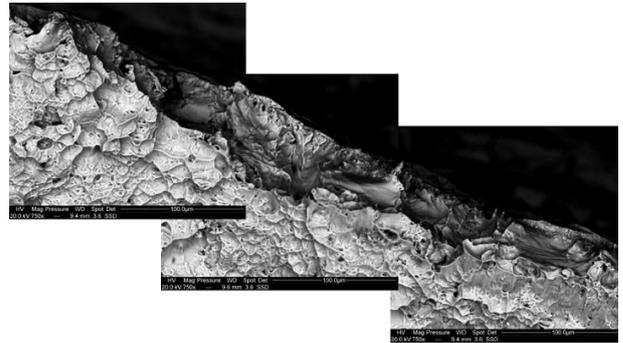
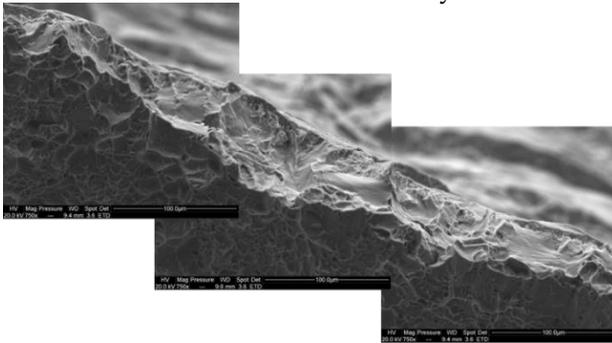
Tps=50h ; [H] = 416,6 wppm ; Rupture ductile en flûtes



Tps=72h ; [H] = 545,7 wppm ; Rupture ductile en flûtes



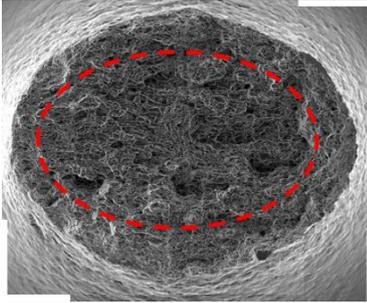
Tps=244h ; [H] = 825,2 wppm ; Rupture ductile en flûtes  
Couche d'hydrures en surface maculée de fissures



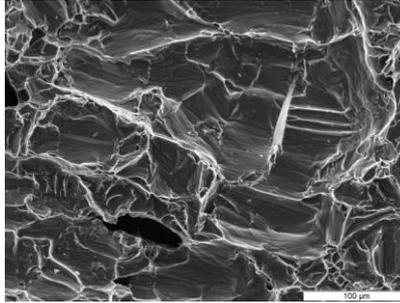
SE (couche d'hydrures en contraste topographique)

BSE (couche d'hydrures en contraste chimique)

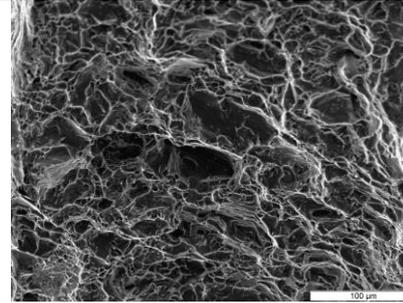
**T40 U5 (Kt=1,3) perpendiculaire à la direction de laminage**



Tps=0s ; [H] = 64,7 wppm

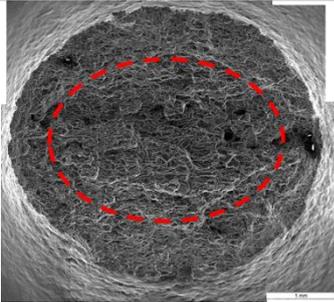


(1) Rupture à cœur en flûtes

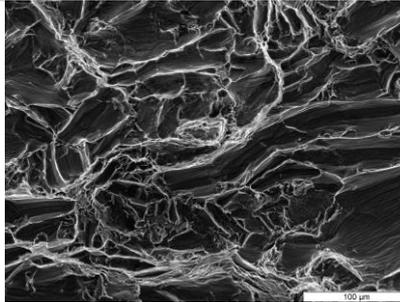


(2) Arrachement en bordure

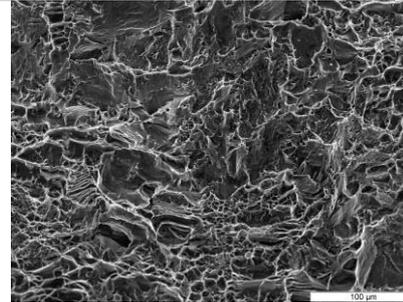
**T40 U3 (Kt=1,45) perpendiculaire à la direction de laminage**



Tps=0s ; [H] = 64,7 wppm

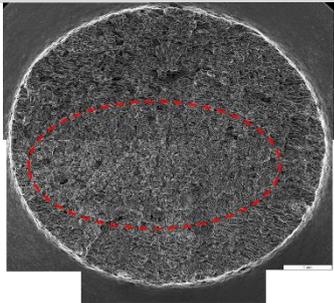


(1) Rupture à cœur en flûtes

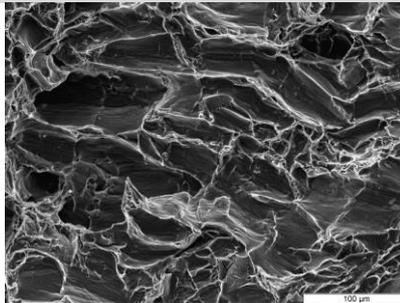


(2) Arrachement en bordure

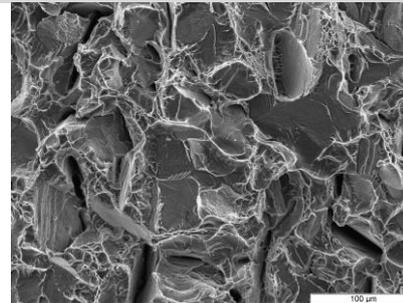
**T40 V0,25 (Kt=3,51) perpendiculaire à la direction de laminage**



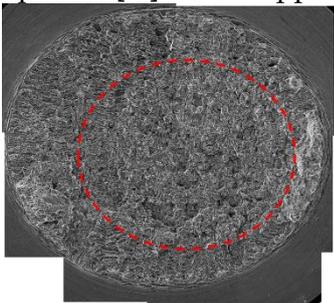
Tps=0s ; [H] = 61,6 wppm



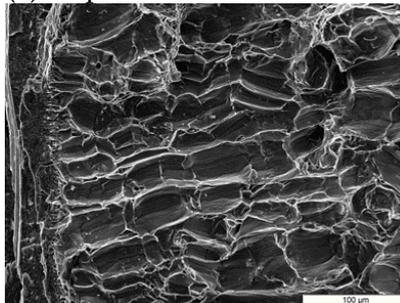
(1) Rupture de bordure flûtes



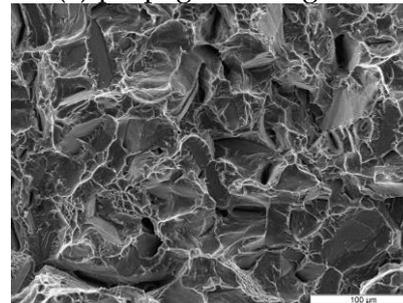
(2) propagation fragile



Tps=96h ; [H]= 456,7 wppm

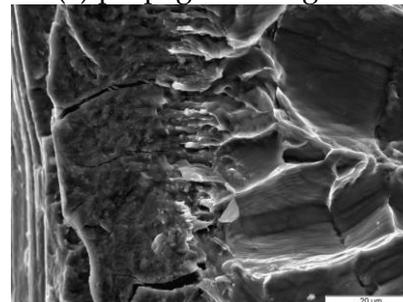
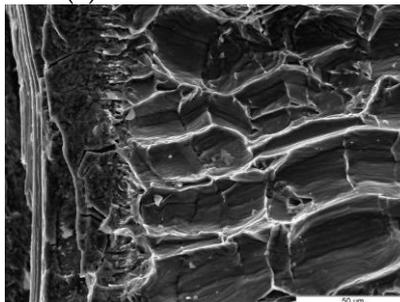


(2) flûtes en bordure

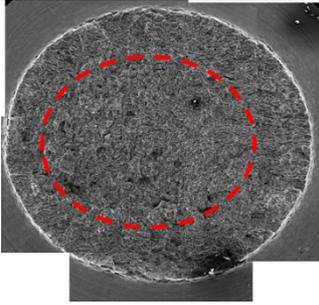


(3) propagation fragile

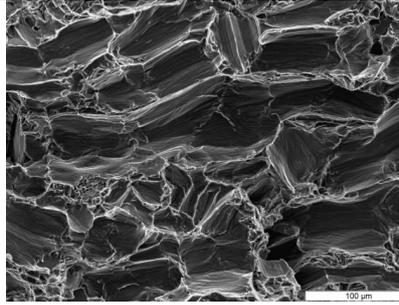
(1) Couche d'hydrures en surface



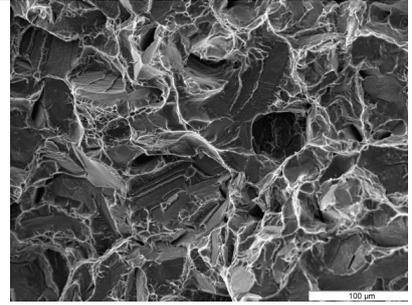
T40 V0,14 (Kt=4,41) perpendiculaire à la direction de laminage



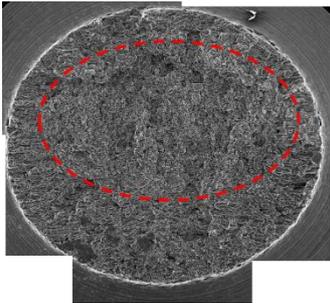
Tps=0s ; [H] = 64,7 wppm



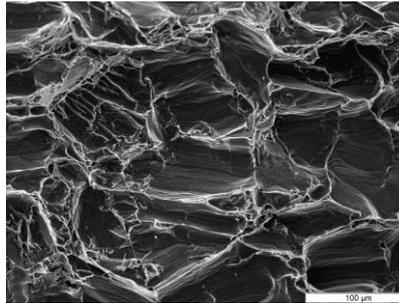
(1) Rupture de bordure flûtes



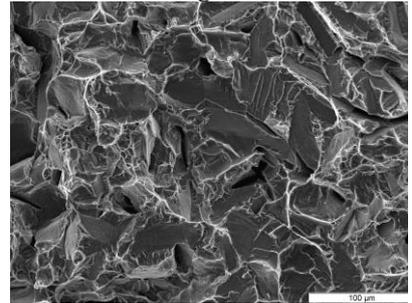
(2) propagation interne fragile



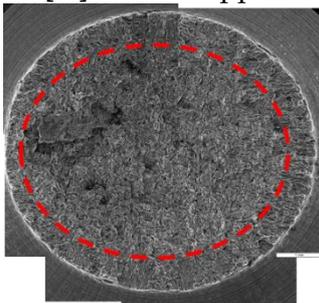
Tps=96h  
[H] = 439,1 wppm



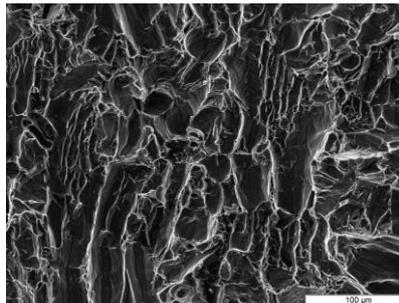
(1) Rupture de bordure flûtes



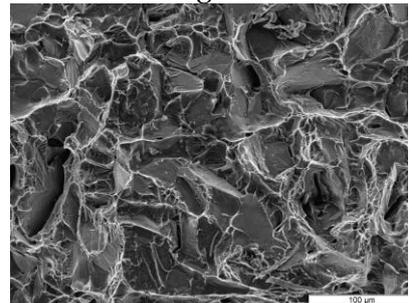
(2) propagation interne fragile



Tps=144h  
[H] = 499,2 wppm

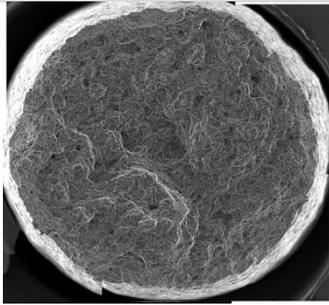


(1) Rupture de bordure flûtes

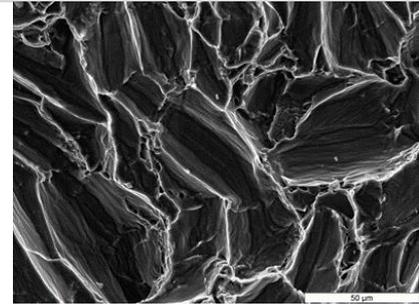
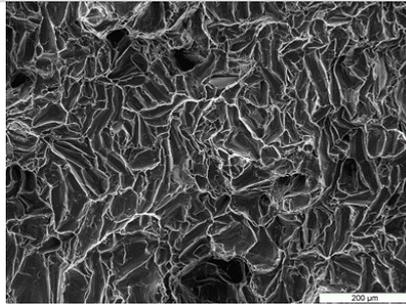


(2) propagation interne fragile

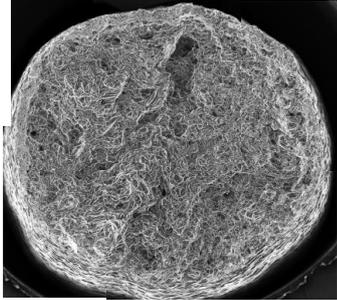
**T40 Lisse (Kt=1) parallèle à la direction de laminage**



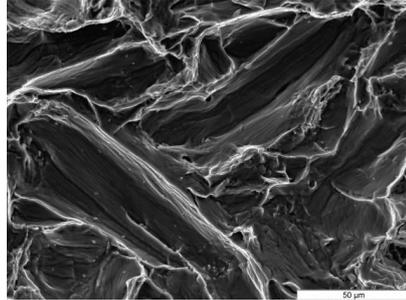
Tps=0s ; [H] = 60 wppm



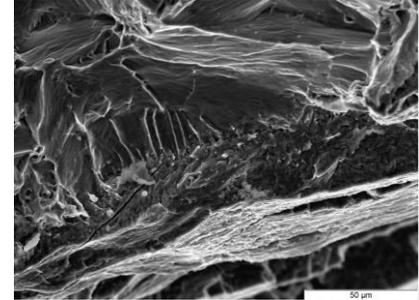
Rupture ductile en flûtes



Tps=100h  
[H] = 597,7 wppm

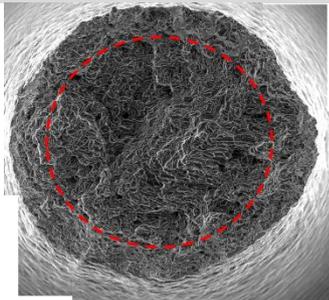


(1) Rupture ductile en flûtes

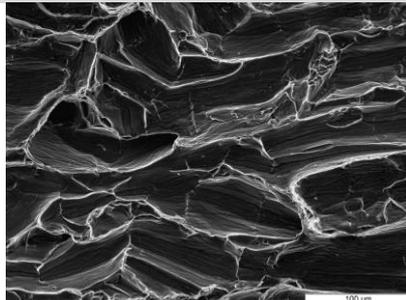


(2) couche d'hydrures

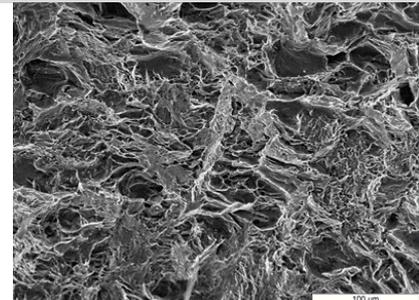
**T40 U5 (Kt=1,3) parallèle à la direction de laminage**



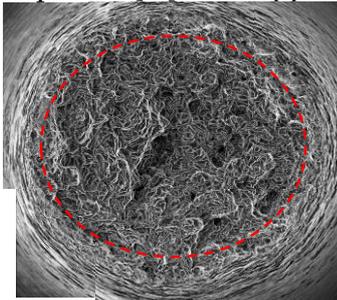
Tps=0s ; [H] = 60 wppm



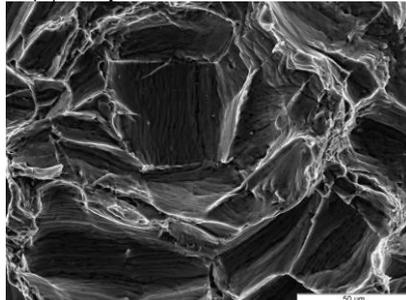
(1) Rupture à cœur en flûtes



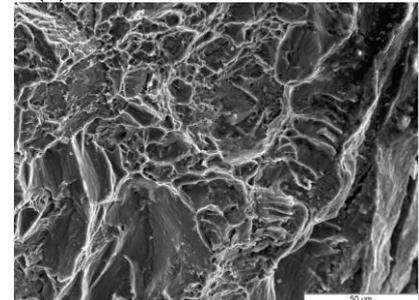
(2) Arrachement en bordure



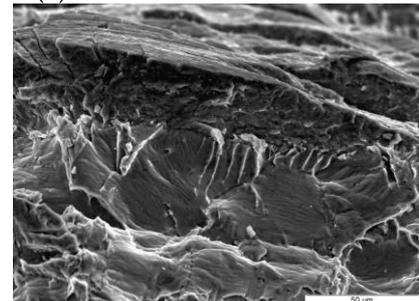
Tps=96hs ; [H]=467 wppm



(1) Rupture à cœur en flûtes

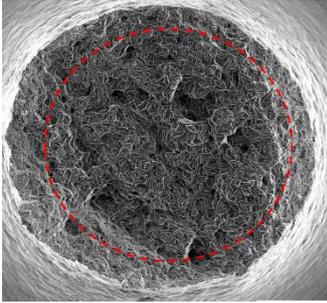


(2) Arrachement en bordure

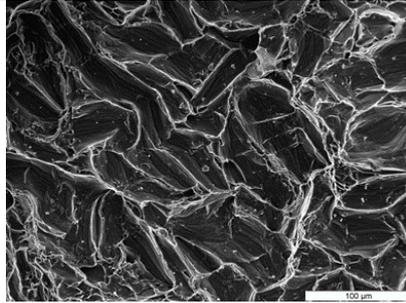


(3) Couche d'hydrures

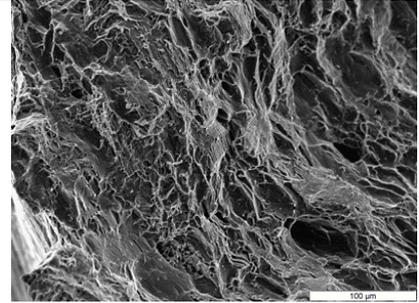
**T40 U3 (Kt=1,45) parallèle à la direction de laminage**



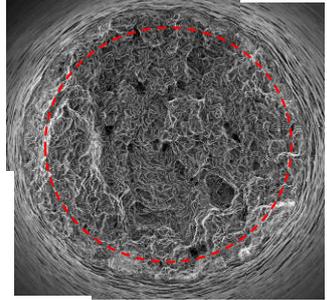
Tps=0s ; [H] = 60 wppm



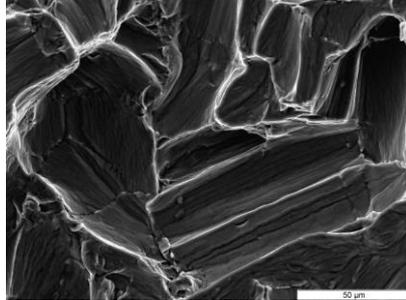
(1) Rupture à cœur en flûtes



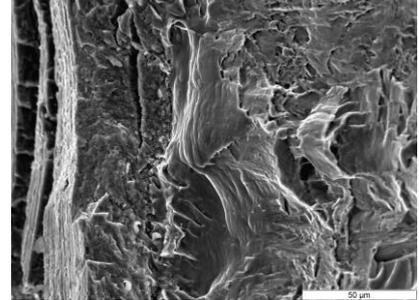
(2) Arrachement en bordure



Tps=96s ; [H] = 473 wppm

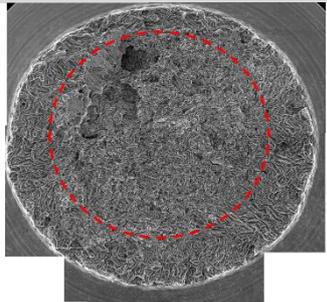


(1) Rupture à cœur en flûtes

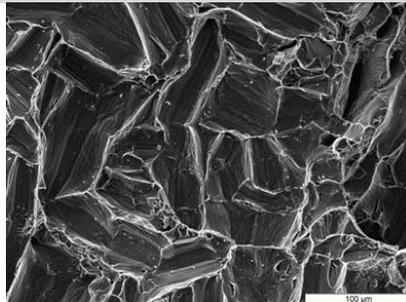


(2) Arrachement en bordure et  
couche d'hydrures

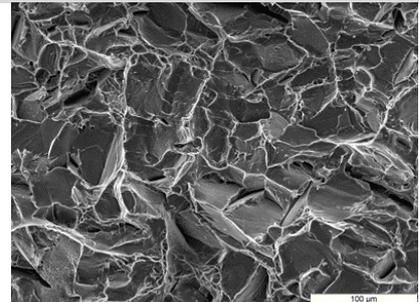
**T40 V0,14 (Kt=4,41) parallèle à la direction de laminage**



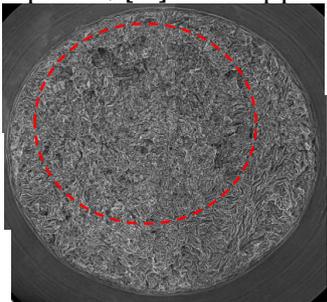
Tps=0s ; [H] = 60 wppm



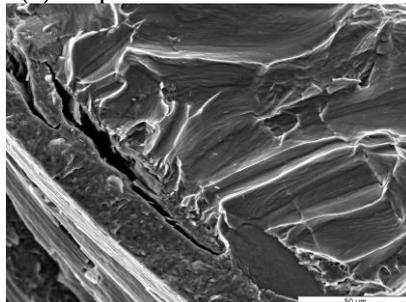
(1) Rupture de bordure flûtes



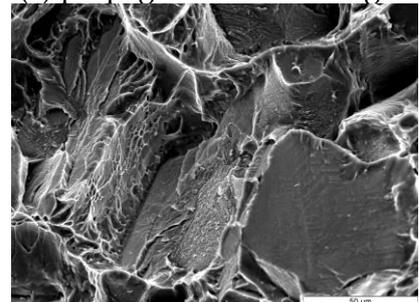
(2) propagation interne fragile



Tps=96s ; [H] = 455 wppm



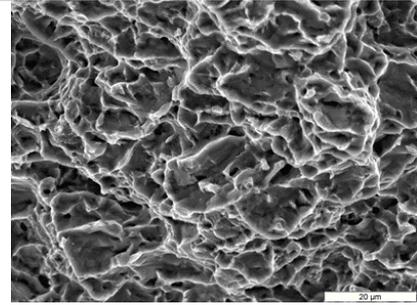
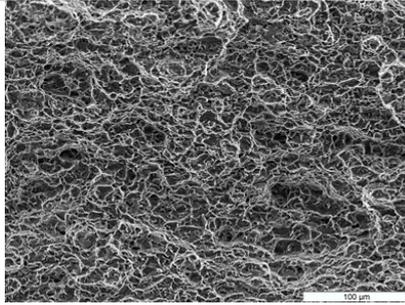
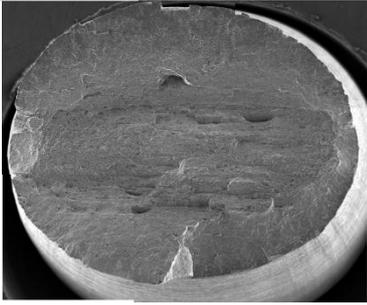
(1) Rupture de bordure flûtes  
et couche d'hydrures



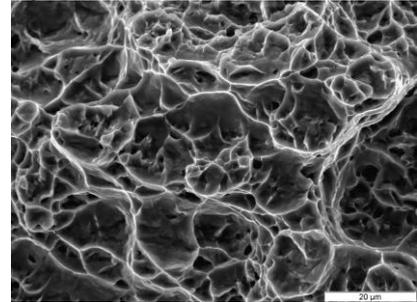
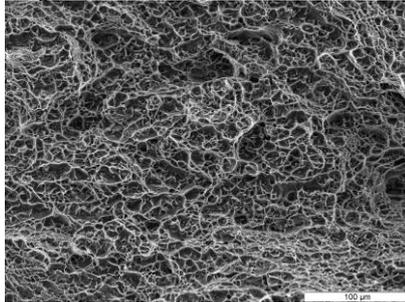
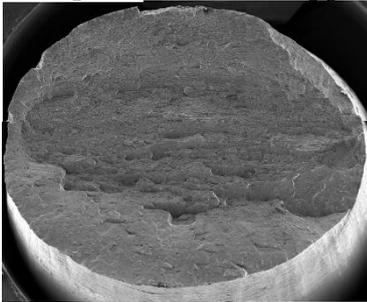
(2) propagation interne fragile

**Annexe 7. Fractographies du TA6V ELI**

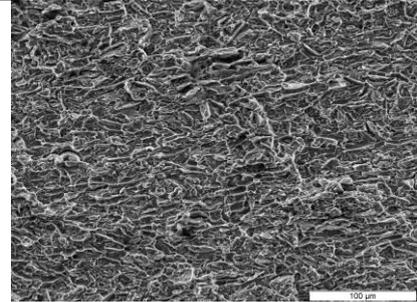
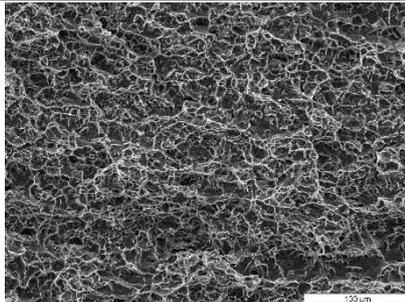
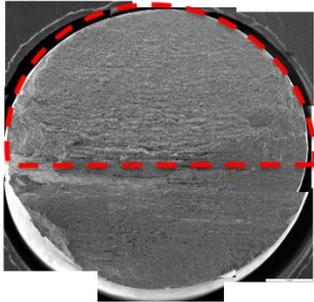
TA6V ELI Lisse (Kt=1) parallèle à la direction de laminage



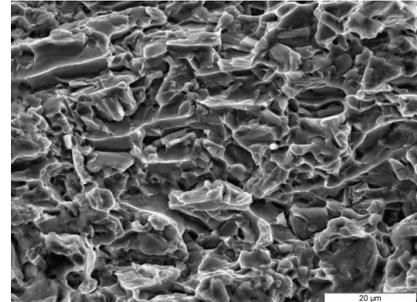
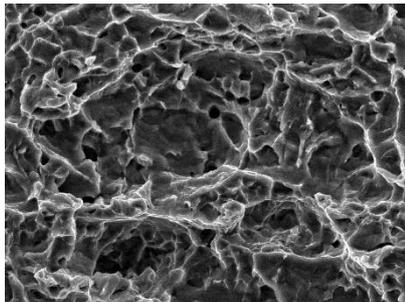
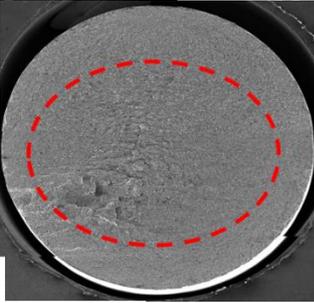
Tps=0s ; [H] = 66 wppm ; Rupture de la phase  $\alpha$  en flûtes et  $\beta$  ductile conventionnelle



Tps=50h ; [H] = 227 wppm ; Rupture de la phase  $\alpha$  en flûtes et  $\beta$  ductile conventionnelle



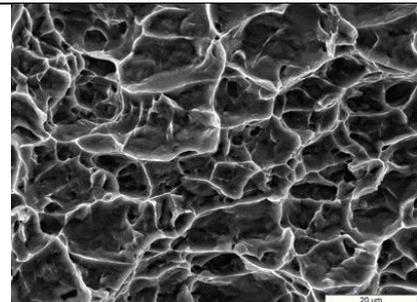
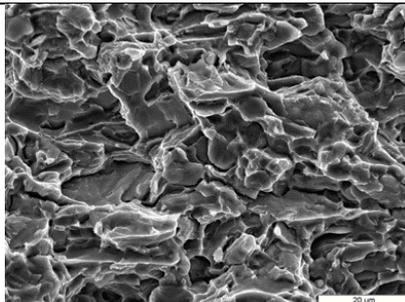
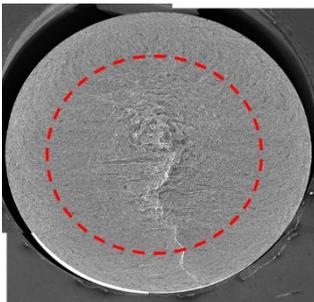
Tps=72h ; [H] = 327 wppm



Tps=96h ; [H]= 365,3 wppm

(1) Rupture fragile en surface

(2) propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile

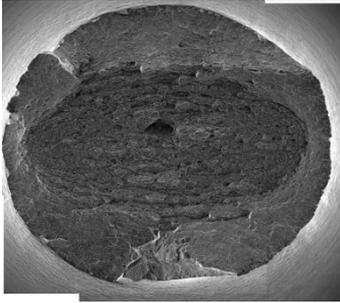


[H] = 730,3 wppm

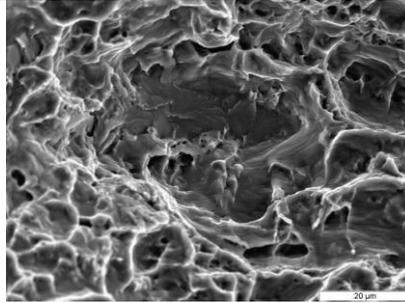
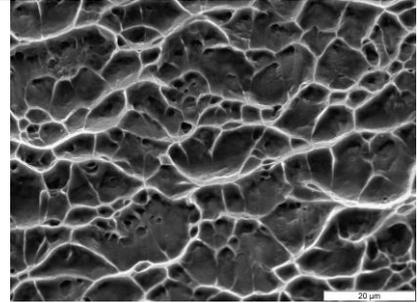
(1) Rupture fragile en surface

(2) propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile

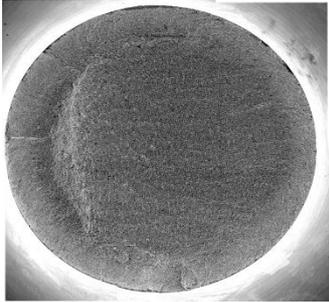
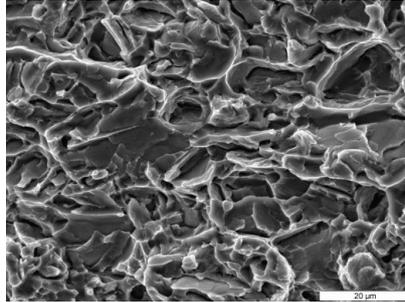
## TA6V ELI U5 (Kt=1,3) parallèle à la direction de laminage



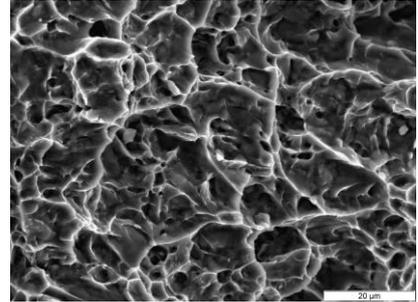
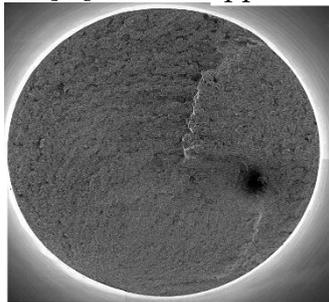
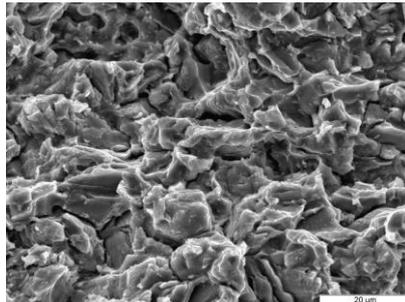
Tps=0s

(1) Rupture  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile à cœur

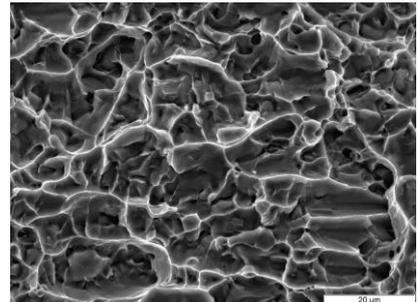
(2) Arrachement ductile

Tps= 28h  
[H] = 385,3 wppm

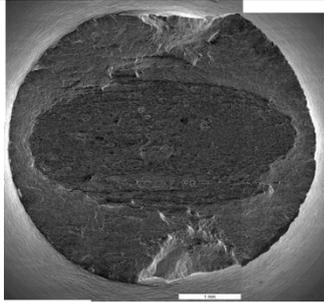
(1) Rupture fragile en bordure

(2) Propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductileTps= 72h  
[H] = 947,8 wppm

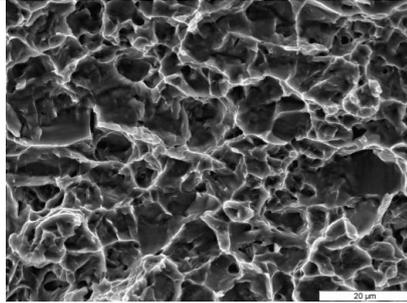
(1) Rupture fragile en bordure

(2) Centre  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile

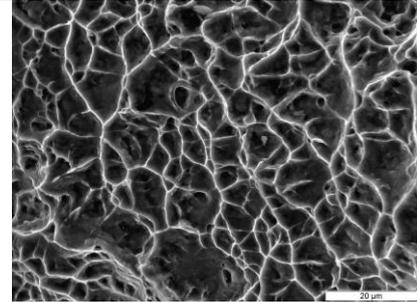
TA6V ELI U3 (Kt=1,45) parallèle à la direction de laminage



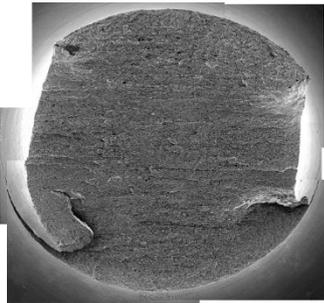
Tps=0s



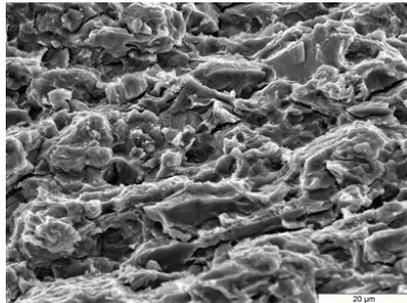
(1) Rupture  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile à cœur



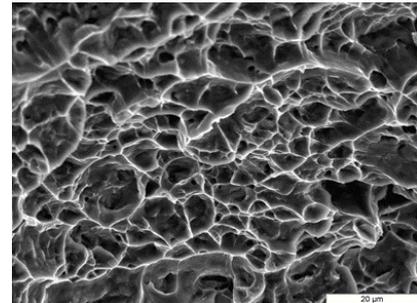
(2) arrachement ductile



Tps=24h ; [H] = 281 wppm

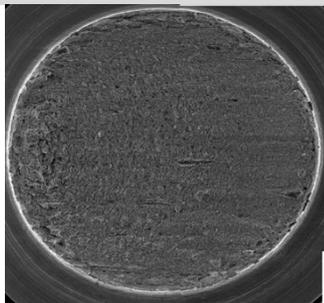


(1) Rupture fragile en bordure

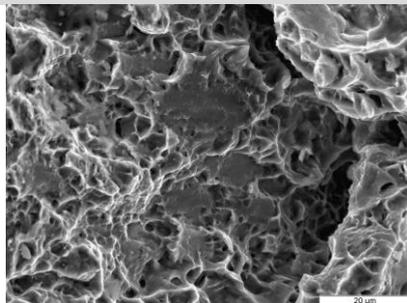


(2) arrachement ductile à 45°

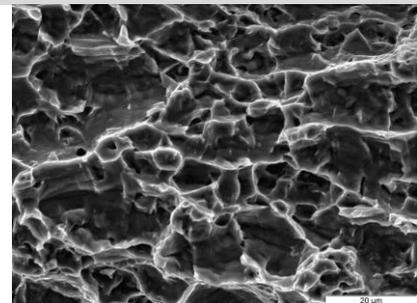
TA6V ELI V0,25 (Kt=3,51) parallèle à la direction de laminage



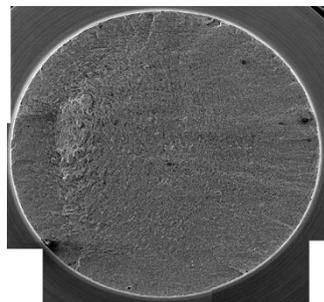
Tps=0s



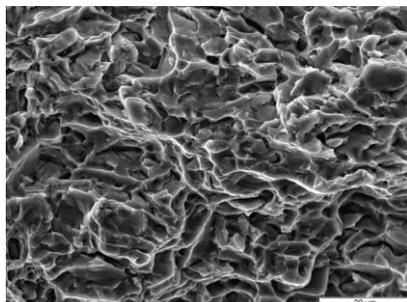
(1) Rupture



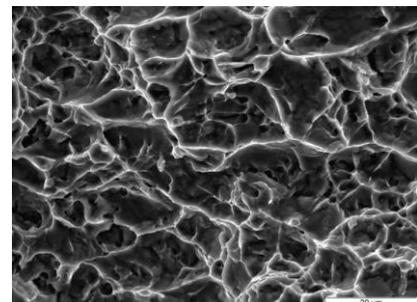
(2) propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile



Tps = 50h  
[H] = 506 wppm

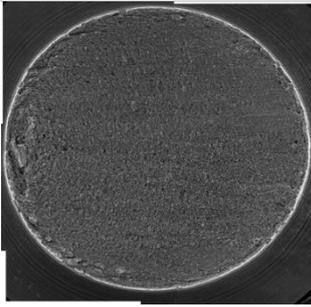


(1) Rupture fragile en surface

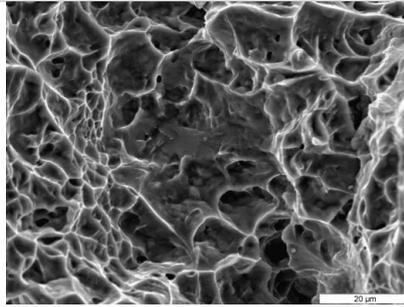


(2) propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile

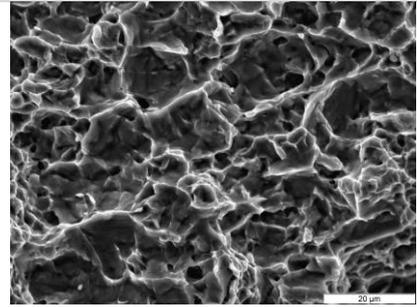
TA6V ELI V0,14 (Kt=4,41) parallèle à la direction de laminage



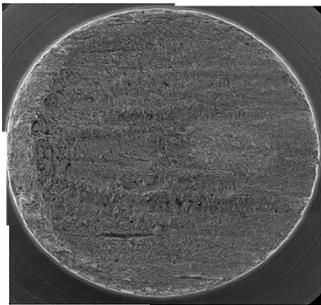
Tps=0s



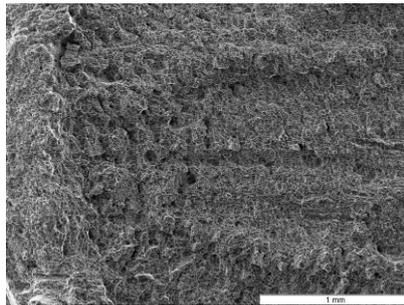
(1) Rupture



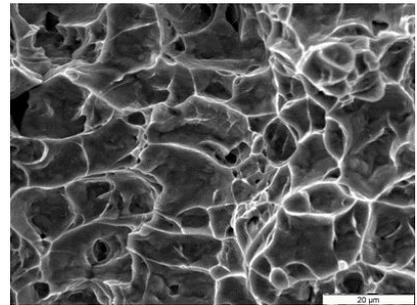
(2) propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile



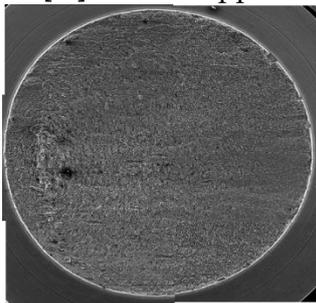
Tps= 50h  
[H] = 487,6 wppm



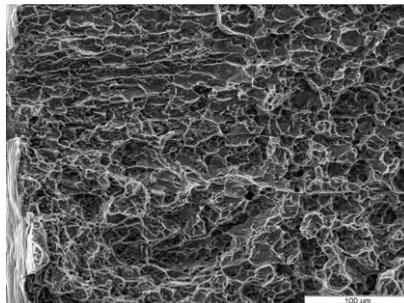
(1) Rupture



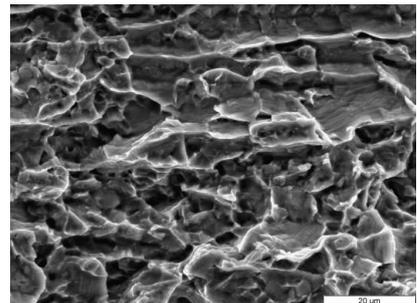
(2) propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile



Tps = 72h  
[H] = 592,1 wppm



(1) Rupture fragile en surface

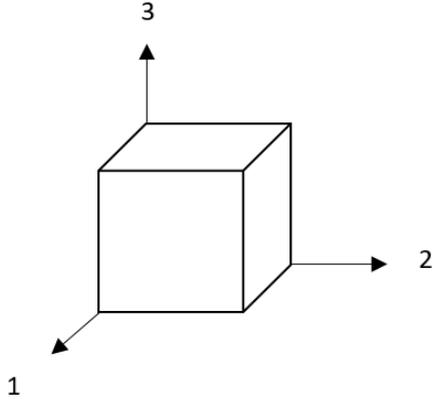


(2) propagation  $\alpha$  flûtes et  $\beta$  ductile

## Annexe 8. Critère de Hill

Nous cherchons à déterminer les expressions de chacun des coefficients du critère de Hill [Hill1948] :

$$F(\sigma_{22} - \sigma_{33})^2 + G(\sigma_{33} - \sigma_{11})^2 + H(\sigma_{11} - \sigma_{22})^2 + 2L\sigma_{23}^2 + 2M\sigma_{31}^2 + 2N\sigma_{12}^2 - 1 = 0 \quad (\text{A8.1})$$



### 1. Commençons par déterminer F, G et H

Pour une traction selon 1 =  $\sigma_{y11}$ , les autres composantes sont nulles :

$$F \times 0 + G\sigma_{y11}^2 + H\sigma_{y11}^2 + 0 + 0 + 0 = 1$$

$$G + H = \frac{1}{\sigma_{y11}^2} \quad (\text{A8.2})$$

De la même façon, nous montrons que :

$$F + G = \frac{1}{\sigma_{y33}^2} \quad (\text{A8.3})$$

$$F + H = \frac{1}{\sigma_{y22}^2} \quad (\text{A8.4})$$

$$(\text{A8.3}) - (\text{A8.2}) \Rightarrow F - H = \frac{1}{\sigma_{y33}^2} - \frac{1}{\sigma_{y11}^2} \quad (\text{A8.5})$$

$$(\text{A8.5}) + (\text{A8.4}) \Rightarrow 2F = \frac{1}{\sigma_{y22}^2} + \frac{1}{\sigma_{y33}^2} - \frac{1}{\sigma_{y11}^2} \quad (\text{A8.6})$$

$$F = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sigma_{y22}^2} + \frac{1}{\sigma_{y33}^2} - \frac{1}{\sigma_{y11}^2} \right) \quad (\text{A8.7})$$

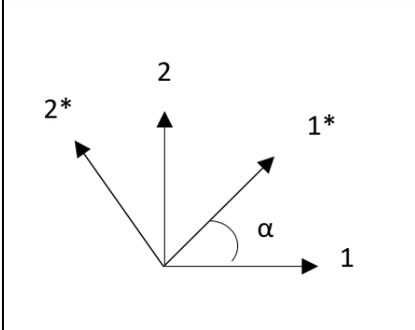
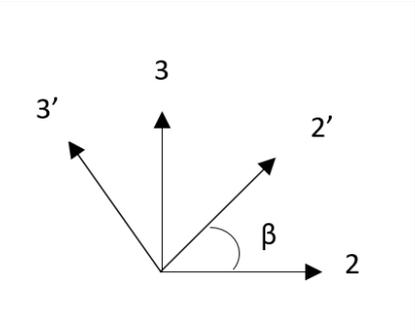
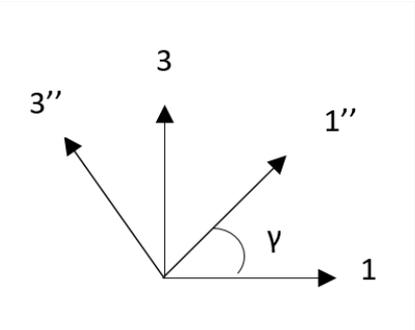
De même :

$$G = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sigma_{y11}^2} + \frac{1}{\sigma_{y33}^2} - \frac{1}{\sigma_{y22}^2} \right) \quad (\text{A8.8})$$

$$H = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sigma_{y11}^2} + \frac{1}{\sigma_{y22}^2} - \frac{1}{\sigma_{y33}^2} \right) \quad (\text{A8.9})$$

## 2. Continuons avec L, M et N

Des essais de traction ont été conduits dans les plans (12), (23) et (13) dans les directions 1\*, 2' et 1'' tel que :

		
$\alpha = 45^\circ$	$\beta = 45^\circ$	$\gamma = 45^\circ$
Traction selon 1*	Traction selon 2'	Traction selon 1''
$\bar{\sigma}_{(1^*, 2^*, 3^*)} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\bar{\sigma}_{(2', 3', 1')} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\bar{\sigma}_{(1'', 2'', 3'')} = \begin{pmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$

Pour une traction selon 1 :

Le tenseur  $\bar{\sigma}$  dans la base (1, 2, 3) est donné par :

$$\bar{\sigma}_{(1,2,3)} = {}^t P \bar{\sigma}_{(1^*, 2^*, 3^*)} {}^t P \quad (\text{A8.10})$$

où P est la matrice de passage de la base (1\*, 2\*, 3\*) à (1, 2, 3)

$$P = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow \bar{\sigma}_{(1,2,3)} = \begin{pmatrix} \sigma \cos^2\alpha & \sigma \cos\alpha \sin\alpha & 0 \\ \sigma \cos\alpha \sin\alpha & \sigma \sin^2\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A8.11})$$

Appliquons le critère de Hill pour la direction 1\* avec  $\sigma = \sigma_{y12}$  :

$$F(\sigma \sin^2\alpha)^2 + G(-\sigma \cos^2\alpha)^2 + H(\sigma \cos^2\alpha - \sigma \sin^2\alpha)^2 + 2N(\sigma \cos\alpha \sin\alpha)^2 = 1 \quad (\text{A8.12})$$

$$\frac{1}{\sigma_{y12}^2} = (F + H)\sin^4\alpha + (H + G)\cos^4\alpha + (2N - 2H)\sin^2\alpha \cos^2\alpha \quad (\text{A8.13})$$

De la même façon, pour les deux autres directions nous avons :

$$\frac{1}{\sigma_{y23}^2} = (G + F)\sin^4\beta + (F + H)\cos^4\beta + (2L - 2F)\sin^2\beta \cos^2\beta \quad (\text{A8.14})$$

$$\frac{1}{\sigma_{y13}^2} = (H + G)\sin^4\gamma + (G + F)\cos^4\gamma + (2M - 2G)\sin^2\gamma \cos^2\gamma \quad (\text{A8.15})$$

Pour  $\alpha = \beta = \gamma = 45^\circ$      $\sin 45 = \cos 45 = \frac{\sqrt{2}}{2}$

$$\frac{1}{\sigma_{y12}^2} = (F + G + 2H) \frac{1}{4} + (2N - 2H) \frac{1}{4} \quad (\text{A8.16})$$

$$\frac{4}{\sigma_{y12}^2} = F + G + 2N \quad (\text{A8.17})$$

De même :

$$\frac{4}{\sigma_{y23}^2} = G + H + 2L \quad (\text{A8.18})$$

$$\frac{4}{\sigma_{y13}^2} = F + H + 2M \quad (\text{A8.19})$$

Et nous obtenons :

$$L = \frac{2}{\sigma_{y23}^2} - \frac{G + H}{2} \quad (\text{A8.20})$$

$$M = \frac{2}{\sigma_{y13}^2} - \frac{F + H}{2} \quad (\text{A8.21})$$

$$N = \frac{2}{\sigma_{y12}^2} - \frac{F + G}{2} \quad (\text{A8.22})$$

Les expressions des 6 coefficients du critère de Hill sont maintenant déterminées. Chacun des  $\sigma_{xx}$  représente la limite d'élasticité selon la direction de traction xx que nous avons déterminée par des essais de traction.



## Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de deux alliages de titane, le T40 et le TA6V ELI, sous polarisation cathodique en eau de mer par une approche locale de la rupture.

### Résumé :

Les objectifs de cette étude sont de comprendre les mécanismes de pénétration de l'hydrogène dans le titane sous polarisation cathodique en milieu marin et d'en évaluer les risques afin de donner un certain nombre de recommandations pour l'ingénieur. Les alliages T40 monophasé  $\alpha$  et TA6V ELI biphasé  $\alpha/\beta$  ont été choisis afin d'interroger l'influence de chacune des phases ( $\alpha$  et  $\beta$ ) et de leur distribution sur les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. Pour différents potentiels cathodiques, les cinétiques d'absorption de l'hydrogène dans différents milieux et particulièrement en eau de mer artificielle ont été étudiées. Elles sont très comparables entre les deux types d'alliages bien que les mécanismes mis en jeu et les concentrations en hydrogène atteintes pour chacun soient différents. La localisation des hydrures influencée par la structure métallographique des alliages est questionnée. Celle-ci conditionne les évolutions des propriétés mécaniques étudiées au travers d'essais de traction pour différentes orientations de sollicitation, teneurs en hydrogène et rayons d'entaille. La modélisation par éléments finis de chacun des essais permet d'accéder à des critères locaux d'endommagement et de rupture (contrainte hydrostatique versus déformation plastique équivalente). L'ensemble des travaux nous a permis de proposer des abaques reliant les évolutions des propriétés mécaniques à la concentration en hydrogène. D'autre part, une comparaison des résultats des expériences en laboratoire avec ceux des essais par couplage galvanique avec des anodes sacrificielles en eau de mer naturelle nous a permis de valider un seuil de potentiel de couplage galvanique maximal utilisable de -1,1 V/ECS en eau de mer, dans le cadre des conditions d'étude.

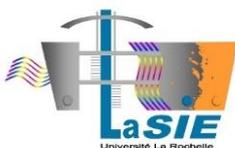
**Mots clefs :** Titane, Hydrogène, Hydrures, Eau de mer, Polarisation cathodique, Fragilisation par l'hydrogène, Approche locale, Endommagement, Rupture, Eléments finis

### Study of the sensitivity to hydrogen embrittlement of two titanium alloys, T40 and TA6V ELI, under cathodic polarization in seawater by a local approach to fracture.

### Abstract :

This study aims at understanding the hydrogen absorption mechanisms in titanium under cathodic polarization in seawater and then to provide risk assessments for engineers. The single-phase T40 and the two-phase TA6V ELI alloys were employed to study the influence of  $\alpha$  and  $\beta$  phases as well as their distribution on the hydrogen embrittlement mechanisms. Hydrogen absorption kinetics were studied for several cathodic potentials in artificial seawater, while other electrolytes were used to validate some hypothesis. These kinetics are observed to be similar between the two alloys despite the differences in the absorption mechanisms and the hydrogen concentration at saturation. Then, this work investigates the role of the metallographic structure on the localisation of hydrides. The evolutions of the mechanical properties were studied by tensile tests on various orientations of sollicitation, hydrogen concentrations and notches. As a result, these properties are observed to depend on the hydrogen concentration and the hydrides location. Models by finite elements were also used to determine local mechanical criterions of internal damage and fracture in term of hydrostatic stress and equivalent plastic strain. It allowed us to establish an abacus linking the evolutions of the mechanical properties to the hydrogen concentration. Moreover, this work also results in the determination of a maximum threshold of the cathodic potential at -1,1 V/SCE by comparing the laboratory results with those of on-site galvanic coupling by sacrificial anodes in natural seawater.

**Keywords :** Titanium, Hydrogen, Hydrides, Seawater, Cathodic polarization, Hydrogen embrittlement, Locale approach, Damage, Fracture, Finite elements model



Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement UMR-CNRS 7356  
Avenue Michel Crépeau  
17042 LA ROCHELLE CEDEX