



HAL
open science

Etude de l'oxydation à chaud d'échantillons en alliage TA6V élaborés par fabrication additive. Conséquences sur les propriétés mécaniques.

Antoine Casadebaigt

► To cite this version:

Antoine Casadebaigt. Etude de l'oxydation à chaud d'échantillons en alliage TA6V élaborés par fabrication additive. Conséquences sur les propriétés mécaniques.. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2020. Français. NNT : 2020INPT0103 . tel-04171522

HAL Id: tel-04171522

<https://theses.hal.science/tel-04171522>

Submitted on 26 Jul 2023

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. ANTOINE CASADEBAIGT

le mardi 3 novembre 2020

Titre :

Etude de l'oxydation à chaud d'échantillons en alliage TA6V élaborés par fabrication additive. Conséquences sur les propriétés mécaniques.

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse :

M. DANIEL MONCEAU

M. JONATHAN HUGUES

Rapporteurs :

M. JÉRÔME CREPIN, MINESPARISTECH

M. SÉBASTIEN CHEVALIER, UNIVERSITE DE BOURGOGNE

Membre(s) du jury :

Mme FLORENCE PETTINARI-STURMEL, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. DANIEL MONCEAU, CNRS TOULOUSE, Membre

M. ERIC HUG, UNIVERSITE DE CAEN, Membre

M. JONATHAN HUGUES, IRT SAINT-EXUPERY, Membre

M. SANDY BLANC, SAFRAN SA, Membre

M. YANNICK CADORET, AIRBUS FRANCE, Membre

Remerciements

Tout d'abord merci aux membres du jury d'être là et de m'avoir permis de soutenir malgré les conditions difficiles. Merci Eric, Yannick et Sandy pour l'intérêt que vous avez porté à mon travail et pour les discussions enrichissantes que l'on a eu. Merci Jérôme et Sébastien d'avoir accepté d'être rapporteurs, heureusement qu'on avait fixé une limite à 150 pages initialement ! Et enfin merci Florence, d'être présente, sans qui j'aurais passé ma soutenance seul dans cet amphithéâtre. Merci aussi de m'avoir suivi pendant 3 ans, c'était toujours un plaisir de venir faire le bilan de chaque année au CEMES, même si, heureusement pour moi, il n'y avait pas de problèmes à discuter. Merci Jonathan, de m'avoir fait confiance, pour le stage et ensuite pour la thèse. De m'avoir permis de réaliser ce travail pendant 3 ans et de m'avoir permis d'évoluer. J'imagine que ça va te manquer de ne plus avoir 15 mails le matin de ma part avec trois phrases à chaque fois pour éviter d'oublier ce que je voulais te dire. Un peu de repos pour toi à ce niveau là ! Et enfin, merci à Daniel pour ces trois ans de m'avoir appris tant de choses, surtout cette merveilleuse loi parabolique. Et surtout merci à tous les deux de m'avoir permis d'aller faire plein de conférences, surtout aux Etats-Unis, la Gordon 2019, je m'en souviendrai toujours, mon premier tournoi de golf, une finale au tournoi de ping pong et ma première retournée acrobatique au foot, Merci Tom !

Bon, j'ai quand même un peu bossé pendant cette thèse et je voulais remercier tous ceux qui m'ont accompagné, Sophie, Philippe, Arnaud et Claudie de l'UMS Castaing, Julien et Jean-Baptiste de Midival et Ronan au CIRIMAT. Merci aussi à Alex grâce à qui j'ai pu faire des heures et des heures de polissage en musique !

Polissage que je n'ai pas souvent fait seul, merci aux doctorants et post-doc du CIRIMAT et aussi aux anciens pour tous les bons moments passés ensemble, au labo comme dehors.

En parlant de bons moments, j'ai eu la chance de vivre ces trois années de thèse dans le bureau de l'HyperEspace ! Rémi, Nathan, Adri, mystères, pièges et batailles sont les trois mots que je retiendrai ! Et Kamelott aussi ! Merci !

Merci à mes colocs, Tom et Adri, qui m'ont supporté pendant 2 ans, même si, à la première occasion ils m'ont remplacé par Sylvia pendant le confinement ! Merci à tous les trois, vraiment !

Merci aux 5 fantastiques, Ludo, Zven, Zouf et Alba, les tongiennes et le Macdo du mardi soir me manqueront !

Merci aux OA7, grâce à qui j'ai passé 3 magnifiques années d'école d'ingénieur. Je suis vraiment heureux de tous vous avoir rencontrés et j'espère qu'on pourra encore fêter une super année ensemble. Elise, Dany et Carole, je pense fort à vous. Merci à tous les crocos aussi.

Merci beaucoup aussi à Kalou, Peio, mimi et Margot qui m'ont accueilli pendant ce dernier moi de sprint avant la soutenance et qui m'ont permis de soutenir sereinement.

Merci aussi à Anne Claire, Jean-luc, Jb, Coralie, Zinara qui doivent aussi me supporter depuis plus de 5ans, merci

Et ma famille, Papa Maman, Hugo, Mamau, même si tu ne me vois pas en ce moment, j'espère que vous êtes fiers de moi.

Max, merci à toi de m'avoir accompagné à Berlin où on a pu créer cette amitié. Je n'ai pas les mots comme tu as su les trouver sur cette scène en 2017 lors de notre RDD. Mais je sais que j'ai trouvé mon âme frère.

Et enfin, Alexia, merci d'être à mes côtés depuis 5 ans déjà, tu m'as soutenu sans relâche, à distance, pendant ces trois années de thèse. Merci pour ta patience. Merci pour ta présence et tout ce que tu as fait.

Je voudrais finir avec un proverbe africain :

« Seul on va plus vite, ensemble on va plus loin »

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Etude Bibliographique	7
I.I. Le titane pur et ses alliages.....	7
I.I.I. Métallurgie du titane pur.....	7
I.I.I.1. Cristallographie du titane pur.....	7
I.I.I.2. Propriétés physiques du titane pur.....	8
I.I.I.3. Propriétés mécaniques du titane pur.....	8
I.I.II. Les alliages de titane.....	10
I.I.II.1. Les éléments d’alliage du titane.....	10
I.I.II.2. Les différents types et propriétés des alliages de titane commerciaux.....	15
I.I.II.III. Microstructure des alliages de titane.....	17
I.I.II.IV. L’alliage à base de titane TA6V.....	20
I.I.II.IV.1. Caractéristiques de la microstructure du TA6V.....	20
I.II. Procédé de fabrication additive d’alliages métalliques.....	29
I.II.I. Procédé de fabrication des poudres pour les procédés Laser et Electron Beam Melting.....	29
I.II.II. Procédés de fabrication additive par fusion de lits de poudre.....	30
I.II.III. Défauts issus des procédés LBM et EBM.....	33
I.III. Oxydation à haute température du titane et de l’alliage TA6V.....	48
I.III.I. Oxydation à haute température du titane et de ses alliages.....	49
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales	67
II.I. Matériaux de l’étude.....	67
II.II. Caractérisation de la microstructure.....	69
II.III. Caractérisation de l’état de surface.....	72
II.IV. Caractérisation du comportement en oxydation.....	72
II.V. Caractérisation des propriétés mécaniques en traction à température ambiante....	82
Chapitre III : Caractérisation de l’état métallurgique et de l’état de surface issus de fabrication additive	87
III.I. Microstructure du TA6V laminé et du TA6V forgé.....	87
III.II. Microstructure du <i>TA6V-LBM</i>	89
III.III. Microstructure du <i>TA6V-EBM</i>	94
III.V. Etats de surface bruts LBM et EBM et état poli P600.....	110
Chapitre IV : Etude du comportement en oxydation entre 400 et 600 °C	117
IV.I. Cinétique d’oxydation.....	117

IV.I.I.	Influence de la température sur les cinétiques d'oxydations : intérêt de l'ATG anisotherme	117
IV.I.II.	Influence de l'état de surface sur le gain de masse.....	119
IV.I.III.	Influence de la microstructure sur le gain de masse.....	124
IV.II.	Caractérisation de la couche d'oxyde	130
IV.II.I.	Influence de l'état de surface et la microstructure sur l'épaisseur de la couche d'oxyde	130
IV.II.II.	Caractérisation de la nature de la couche d'oxyde	132
IV.III.	Caractérisation de la zone de diffusion de l'oxygène	140
IV.III.I.	Influence de l'état de surface sur la diffusion de l'oxygène dans le TA6V .	140
IV.III.II.	Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le TA6V	141
IV.IV.	Discussion.....	149
Chapitre V : Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante.....		163
V.I.	Caractérisation des propriétés mécaniques en traction à température ambiante du <i>TA6V-forgé, -EBM et -LBM-détendu</i> non oxydé	163
V.II.	Influence de l'état de surface sur les propriétés mécaniques en traction du <i>TA6V-EBM et -LBM-détendu</i>	169
V.III.	Influence du traitement CIC sur les propriétés du <i>TA6V-EBM et -LBM-détendu</i>	173
V.IV.	Influence de l'angle de fabrication sur les propriétés mécaniques en traction du <i>TA6V-EBM et -LBM-détendu</i>	177
V.V.	Influence de l'oxydation sur le comportement en traction	184
V.V.I.	Modification du mode de rupture dans la zone enrichie en oxygène.....	185
V.V.II.	Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du <i>TA6V-forgé</i>	202
V.V.III.	Influence de l'oxydation sur les propriétés du <i>TA6V-LBM-détendu et LBM-détendu-CIC</i>	203
V.V.IV.	Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du <i>TA6V-EBM et -EBM-CIC</i>	207
V.V.V.	Propriétés mécaniques du <i>TA6V-LBM-détendu-vieilli</i> à 500, 538 et 600 °C	212
Conclusions et perspectives		225
Annexes	233	
Références bibliographiques		253

Liste des figures

Figure 1 Optimisation topologique d'une patte de fixation en TA6V usiné (gauche) et par FA (droite) permettant un gain de masse de 40 % [6].	2
Figure I. 1 Structures cristallines du titane [18].	7
Figure I. 2 Relations cristallographiques entre les phases cubique centrée et hexagonale pseudo-compacte suivant les relations de burgers [20].	8
Figure I. 3 Evolution du module d'Young en fonction de l'angle γ entre l'axe c de la maille α et la direction des contraintes [22].	9
Figure I. 4 Plans et directions de glissement de la phase hexagonale α du titane [11].	9
Figure I. 5 Localisation des sites interstitiels de la maille hexagonale	10
Figure I. 6 Influence des éléments d'alliage sur la stabilité des phases des alliages de titane [11].	11
Figure I. 7 Diagramme de phases du binaire Ti-Al [29].	12
Figure I. 8 Diagramme de phases du binaire Ti-O [31].	13
Figure I. 9 Evolution de la fraction volumique de phase β en fonction de la concentration en oxygène dans l'alliage (a) [32]; (b) [33].	13
Figure I. 10 Propriétés mécaniques en traction et dureté Vickers d'alliages de titane binaires Ti-O et Ti-N [16].	14
Figure I. 11 Diagramme de phases du binaire Ti-V [36].	15
Figure I. 12 Représentation des différents alliages de titane en fonction de la teneur en éléments β -gènes [18].	16
Figure I. 13 Diagramme TRC de l'alliage TA6V [20].	18
Figure I. 14 Image en microscopie optique des différentes morphologies de phases α existantes, au sein de l'alliage TA6V [18].	19
Figure I. 15 Schéma représentatif de la germination et de la croissance de la phase α WGB et α WI dans un alliage TA6V [39].	19
Figure I. 16 Image en microscopie électronique à balayage de lamelles de martensites α' de l'alliage TA6V [40].	20
Figure I. 17 Evolution de la fraction volumique de phase β en fonction de la température dans l'alliage TA6V [41].	21
Figure I. 18 Propriétés physiques du TA6V [46].	23
Figure I. 19 Schémas des étapes de mise en forme et micrographies d'une microstructure lamellaire (a), d'une microstructure bimodale (b) et d'une microstructure équiaxe (c) d'un alliage de titane $\alpha+\beta$ [47].	24
Figure I. 20 Influence de l'oxygène a) sur les propriétés mécaniques d'alliage de titane (m.%) [49] et b) sur le module d'Young de l'alliage TA6V traité thermiquement [32].	26
Figure I. 21 Rupture intergranulaire ductile de l'alliage TA6V [50].	27
Figure I. 22 Mode de rupture ductile avec présence de cupules d'un alliage TA6V ELI [51], b) présence de facettes quasi-clivées d'un alliage TA6V [52] et c) rupture fragile le long des lamelles α de l'alliage TA6V.	27
Figure I. 23 Procédé d'atomisation plasma [53].	29
Figure I. 24 a) Schéma de procédé Laser Beam Melting [56] et b) fusion d'un lit de poudre en Laser Beam Melting [57].	30

Figure I. 25 Vue en coupe transverse (gauche) et longitudinale (droite) du profil de température (K) simulé autour du bain de fusion [62].	31
Figure I. 26 Schéma de fonctionnement du procédé EBM [60].	33
Figure I. 27 Observations en microscopie électronique à balayage a) et b) de l'état de surface d'un alliage TA6V fabriqué par EBM [81, 82], c) vue en coupe d'un échantillon en TA6V fabriqué par EBM [81] et d) observation en microscopie électronique à balayage d'un alliage TA6V fabriqué par LBM [66].	34
Figure I. 28 Schéma représentant l'effet de bord [68].	35
Figure I. 29 Schéma a) du principe de l'effet escalier [4] et b) vues schématiques du flux de chaleur pendant le procédé EBM pour différentes orientations 0, 45 et 90° [85]. Les flèches violettes indiquent la direction du flux de chaleur.	35
Figure I. 30 Influence de l'épaisseur de couche de poudre sur la rugosité d'un alliage TA6V LBM fabriqué à 400 W et 2400 mm·s ⁻¹ [66].	36
Figure I. 31 a) Réduction de la section portante à cause de la rugosité, b) influence de la rugosité sur les propriétés mécaniques en traction d'une éprouvette de titane TA6V et correction des courbes de traction en considérant la section portante réelle [87], c) cylindre équivalent « mécaniquement efficace » calculé numériquement à partir de résultats de tomographie X [85].	37
Figure I. 32 a) Pore dû à un manque de fusion et b) Pore sphérique lié à l'emprisonnement de gaz [92].	38
Figure I. 33 Création de manques de fusion à cause d'une distance entre deux passages du laser trop importante par rapport à la largeur du bain de fusion [69].	38
Figure I. 34 Observation en microscopie électronique à balayage d'un faciès de rupture présentant des pores de manque de fusion d'un alliage TA6V EBM [92].	38
Figure I. 35 Répartition a) des températures et b) des contraintes résiduelles selon la direction de fabrication [63].	40
Figure I. 36 Modélisation de la déformation d'un pont due à la présence de contraintes résiduelles [64].	40
Figure I. 37 Microstructure martensitique α' de poudres atomisées en TA6V avec la présence de pores sphériques [94].	41
Figure I. 38 Vue de côté (côté) d'anciens grains β allongés dans la direction de fabrication d'un échantillon de TA6V élaboré par LBM [91].	41
Figure I. 39 Observations en microscopie électronique à balayage d'un TA6V LBM, b) et c) zones zoomées indiquées par les boîtes contour blancs dans a) [95].	42
Figure I. 40 Schéma des cycles de formation des aiguilles α' primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire du TA6V LBM [95].	43
Figure I. 41 Variation de la microstructure de Widmanstätten de l'alliage TA6V élaboré par EBM en fonction des paramètres de fabrication [77].	44
Figure I. 42 Observation par microscopie optique de l'alliage TA6V a) EBM, b) EBM traité CIC, c) LBM et d) LBM traité CIC [100].	45
Figure I. 43 Modèle de Wagner (Wagner cité dans Béranger [108]).	49
Figure I. 44 Cinétiques d'oxydation linéaire et parabolique [116].	51
Figure I. 45 Diagramme d'Ellingham [124].	53
Figure I. 46 Schéma du mécanisme d'oxydation de l'alliage TA6V entre 650 et 850 °C [118].	54
Figure I. 47 Mécanismes de rupture et stratification de la couche d'oxyde [126].	54
Figure I. 48 Caractérisation de la zone blanche révélée par attaque chimique [127].	55

Figure I. 49 Profil de concentration du titane, du vanadium, de l'hydrogène et de l'oxygène de l'alliage TA6V obtenus par analyses SIMS [129].	56
Figure I. 50 Profil de microdureté de la surface au cœur d'un échantillon en TA6V oxydé 500 h à 700 °C. Une image par microscopie optique de l'échantillon correspondant montrant l' α -case (zone blanche) est incluse [141].	57
Figure I. 51 Fissures en surface d'éprouvettes de traction en alliage TA6V oxydées à 900 °C a) 1 h et b) 22 h et c) schématisées [137].	57
Figure I. 52 Facies de rupture d'éprouvettes de traction en alliage Ti60 (a,b) non oxydée et (c,d) oxydées [138].	58
Figure I. 53 Propriétés mécaniques en traction de l'alliage Ti60 avant et après une oxydation 100 h à 600 °C [138].	59
Figure I. 54 Comparaison de l' α -case, du profil de concentration en oxygène mesuré par microsonde de Castaing (ronds et ligne pleine) et du profil de microdureté (croix et ligne pointillée) de l'alliage de titane TA6V fondu et revêtu de ZrO ₂ [146].	60
Figure I. 55 Gain de masse par unité de surface d'un alliage TA6V conventionnel à 600, 650 et 700 °C [123].	61
Figure I. 56 Profils de microdureté de la zone de diffusion de l'oxygène pour l'alliage TA6V avec une microstructure équiaxe normale et une microstructure équiaxe fine [149].	61
Figure I. 57 a) Gain de masse par unité de surface des alliages TA6V et Ti6242 oxydés à 593 °C, b) et c) Observations par microscopie optique des alliages Ti6242 et TA6V oxydés 200 h à 593 °C montrant la couche d'oxyde et la zone enrichie en oxygène [141].	62
Figure I. 58 Gain de masse par unité de surface à 700 °C de l'alliage de titane Ti-5,5Al-3,4Sn-3,0Zr-0,7Mo-0,3Si-0,4Nb-0,35Ta fabriqué par fonderie et par LBM [158].	63
Figure I. 59 Gain de masse par unité de surface de l'alliage de titane TA6V SLS oxydé 400 h à 600 °C comparé avec les données de la littérature [159].	64
Figure II. 1 Plateaux des échantillons fabriqués par LBM et EBM.	68
Figure II. 2 Angle par rapport à la direction de fabrication.	68
Figure II. 3 Géométrie des éprouvettes de traction.	68
Figure II. 4 Mesure de la rugosité 1D sur une coupe transversale.	72
Figure II. 5 a) Suspension des coupons dans le four et b) thermocouple soudé sur un coupon suspendu à une barre en alumine.	73
Figure II. 6 Coupe-transverse d'un alliage TA6V EBM oxydé 500 h à 550 °C faite au FIB.	75
Figure II. 7 Schéma du profil de diffusion de l'oxygène.	76
Figure II. 8 Correction des profils microsonde de Castaing.	77
Figure II. 9 Détermination visuelle de la ZDO _{EPMA} .	78
Figure II. 10 Modélisation du profil de concentration en oxygène expérimental de microsonde de Castaing et détermination de l'épaisseur enrichie en oxygène avec le critère $4\sqrt{(D\cdot t)}$.	78
Figure II. 11 Mesure de la ZAO _{FR} d'une éprouvette de traction <i>EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C</i> rompue.	80
Figure II. 12 Méthode de mesure de la ZAO _{Fiss} sur un fût d'éprouvette de traction <i>EBM-P600-oxydé-500h-600 °C</i> rompu.	81
Figure II. 13 Essai de traction et interprétation de la courbe de traction.	84
Figure II. 14 Construction des courbes de traction lorsque la rupture est proche ou en dehors des couteaux de l'extensomètre.	85

Figure III. 1 Analyse par DRX de l'alliage <i>TA6V-laminé-recuit-β</i> .	88
Figure III. 2 Analyse par DRX de l'alliage <i>TA6V-forgé-recuit-β</i> .	88
Figure III. 3 Micrographies en microscopie optique a) du <i>TA6V-laminé-recuit-β</i> , b) du <i>TA6V-forgé-recuit-β</i> et micrographies en microscopie optique zoomée sur la phase α_{GB} c) du <i>TA6V-laminé-recuit-β</i> et d) <i>forgé-recuit-β</i> .	89
Figure III. 4 Analyse par DRX de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> , <i>-CIC</i> et <i>-détendu</i> .	90
Figure III. 5 Cartographie en contraste de bandes et de phases en EBSD de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> .	90
Figure III. 6 a) Pore liés à un manque de fusion et b) pores sphériques liés à l'emprisonnement de gaz dans un échantillon en <i>TA6V-LBM</i> .	91
Figure III. 7 Micrographies en microscopie optique (MO) et en microscopie électronique à balayage (MEB) de l'alliage <i>TA6V</i> fabriqué par LBM avant et après traitements thermiques.	92
Figure III. 8 Image MET en champ clair de lamelles α' du <i>TA6V-LBM-Brut</i> .	93
Figure III. 9 Analyse par DRX de l'alliage <i>TA6V-EBM-Brut</i> et <i>-CIC</i> .	94
Figure III. 10 Cartographies EBSD de l'alliage <i>TA6V-EBM-Brut</i>	95
Figure III. 11 Micrographie en microscopie optique (MO) a) et b) et en microscopie électronique à balayage (MEB), c) et d) de l'alliage <i>TA6V-EBM</i> avant et après traitement CIC et e) microscopie électronique à balayage de l'échantillon <i>TA6V-EBM-CIC</i> avec présence de la phase α_{GB} .	96
Figure III. 12 Observation au MEB de a) pores liés à un manque de fusion et de b) pores sphériques liés à l'emprisonnement de gaz dans un échantillon en <i>TA6V-EBM</i> .	96
Figure III. 13 Cartographies EBSD de l'alliage <i>TA6V-EBM-CIC</i> .	97
Figure III. 14 Teneur en V et Al dans les phases α et β de l'alliage <i>TA6V</i> calculé avec la base de donnée TCTI 1 de Thermo-Calc.	98
Figure III. 15 Analyses DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> après un traitement thermique à 500 °C.	101
Figure III. 16 Analyses MEB de l'évolution de la microstructure de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> avant traitement thermique pendant un traitement thermique à 500 °C avec les lamelles α en gris et les nodules nanométriques β en blanc.	102
Figure III. 17 Evolution de la taille des nodules β de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> pendant les traitements thermiques.	103
Figure III. 18 Evolution de la fraction surfacique de phase β de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> pendant les traitements thermiques et fraction volumique de phase β calculée avec la base de données Thermocalc TCTI 1.	103
Figure III. 19 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> après un traitement thermique à 538 °C.	104
Figure III. 20 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage <i>TA6V-LBM-Brut</i> après un traitement thermique à 600 °C.	104
Figure III. 21 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage <i>TA6V-EBM-Brut</i> après un traitement thermique à 500 °C.	105
Figure III. 22 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage <i>TA6V-EBM-Brut</i> après un traitement thermique à 538 °C.	105
Figure III. 23 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage <i>TA6V-EBM-Brut</i> après un traitement thermique à 600 °C.	105
Figure III. 24 Evolution de la taille des nodules β de l'alliage <i>TA6V-EBM-Brut</i> pendant les traitements thermiques.	106

Figure III. 25 Evolution de la fraction surfacique de phase β de l'alliage <i>TA6V-EBM-Brut</i> pendant les traitements thermiques et fraction volumique de phase β calculée avec la base de données Thermocalc TCTI 1.	107
Figure III. 26 Evolution de la taille des nodules β de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu</i> pendant les traitements thermiques.	107
Figure III. 27 Evolution de la fraction surfacique de phase β de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu</i> pendant les traitements thermiques et fraction volumique de phase β calculée avec la base de données Thermocalc TCTI 1.	108
Figure III. 28 Morphologie de surface à l'état brut d'alliages TA6V fabriqués par LBM et EBM observée en microscopie électronique à balayage avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés.	110
Figure III. 29 Caractérisation de la rugosité de surface par microscopie confocale de l'alliage TA6V avant et après polissage.	112
Figure III. 30 Influence de l'angle de fabrication sur la rugosité du TA6V LBM et EBM.	113
Figure III. 31 Sous-estimation de l'aire de la surface réelle (S_{dar}) déterminée par microscopie confocale.	114
Figure IV. 1 ATG anisotherme de 450 à 1000 °C d'un échantillon <i>TA6V-laminé-P600</i> .	118
Figure IV. 2 Diagramme d'Arrhenius comparant les cinétiques d'oxydation en gain de masse, obtenues lors de l'ATG anisotherme effectuée de 450 à 1000 °C sur du <i>TA6V-laminé-P600</i> avec une rampe de montée et une rampe de descente en température avec les cinétiques d'oxydation issues de la littérature [118, 121, 123, 127, 129, 130, 134, 141, 147, 148, 151].	119
Figure IV. 3 Influence de l'état de surface sur les gains de masse par unité d'aire de surface projetée, d'échantillons en <i>TA6V-LBM</i> et <i>-EBM</i> oxydés à 500, 538 et 600 °C.	121
Figure IV. 4 Evolution des ratios de gain de masse d'un échantillon brut sur le gain de masse d'un échantillon poli pour les échantillons EBM et LBM oxydés à 500, 538 et 600 °C.	122
Figure IV. 5 Gains de masse par unité de surface projetée des échantillons bruts et polis. Gains de masse d'une poudre de TA6V ELI grade 23 de granulométrie 20 – 45 μm 1100 h à 600 °C par unité de surface projetée des échantillons <i>LBM-Brut</i> (60 000 grains de poudre par cm^2).	123
Figure IV. 6 Poudre TA6V ELI grade 23 oxydée 1100 h à 600 °C. Eclatement des grains lié à la croissance anionique de la couche d'oxyde et du grand PBR du titane.	124
Figure IV. 7 Influence de la microstructure sur le gain de masse d'échantillons en <i>TA6V-LBM</i> et <i>-EBM</i> oxydés à 400, 442 °C.	125
Figure IV. 8 Influence de la microstructure sur le gain de masse d'échantillons en <i>TA6V-LBM</i> et <i>-EBM</i> oxydés à 500, 538 et 600 °C.	126
Figure IV. 9 Diagramme d'Arrhenius des cinétiques d'oxydation de l'alliage TA6V. Les constantes paraboliques apparentes ($\Delta mS = kp \cdot t$) sont calculées à partir des gains de masse finaux des expériences de ce travail ou de la littérature [118, 121, 123, 127, 129, 130, 134, 141, 147, 148, 151].	128
Figure IV. 10 Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps et de la température.	131
Figure IV. 11 Morphologie des couches d'oxyde formées sur les échantillons a) <i>LBM-P600-oxydé-500h-500 °C</i> , b) <i>EBM-P600-oxydé-500h-500 °C</i> , c) <i>LBM-P600-oxydé-500h- 538 °C</i> , d)	

<i>EBM-P600-oxydé-500h- 538 °C</i> , e) <i>LBM-P600-oxydé-500h-600 °C</i> et f) <i>EBM-P600-oxydé-500h-600 °C</i> .	132
Figure IV. 12 Coupe FIB d'un a) <i>LBM-P600-oxydé-500h-500 °C</i> (0,05 mg·cm ⁻²), b) <i>EBM-P600-oxydé-500h-500 °C</i> (0,06 mg·cm ⁻²), c) <i>LBM-P600-oxydé-2 000h- 500 °C</i> (0,11 mg·cm ⁻²), d) <i>EBM-P600-oxydé-2 000h- 500 °C</i> (0,12 mg·cm ⁻²), e) <i>LBM-P600-oxydé-500h- 538 °C</i> (0,31 mg·cm ⁻²), f) <i>EBM-P600-oxydé-500h- 538 °C</i> (0,32 mg·cm ⁻²), g) <i>LBM-P600-oxydé-500h-600 °C</i> (1,07 mg·cm ⁻²) et h) <i>EBM-P600-oxydé-500h-600 °C</i> (1,38 mg·cm ⁻²).	133
Figure IV. 13 Couche d'oxyde d'un échantillon <i>LBM-P600-oxydé-1000h-600 °C</i> avec un gain de masse de 1,7 mg·cm ⁻² .	134
Figure IV. 14 Analyses DRX des couches d'oxyde formée sur les échantillons LBM et EBM oxydés à 500, 538 et 600 °C pour différentes durées.	135
Figure IV. 15 Analyses EDS de la couche d'oxyde d'échantillons <i>LBM-P600-oxydé-500h-600 °C</i> et <i>EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C</i> .	136
Figure IV. 16 Analyses RAMAN par photoluminescence des échantillons <i>LBM-oxydé-500h-600 °C</i> et <i>EBM-oxydé-500h- 600 °C</i> avec référence de l'alumine corindon R060020 du site Ruff.	137
Figure IV. 17 a) Surface oxydée de l'échantillon <i>EBM-oxydé-2 000h- 500 °C</i> et b) couche d'oxyde de l'échantillon <i>EBM-P600-oxydé-1 000h-500 °C</i> .	138
Figure IV. 18 Profils modélisés de diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 500 h à 600 °C.	141
Figure IV. 19 Caractérisation de la ZDO _{blanche} après attaque chimique au réactif de Kroll et 500 h d'oxydation à 600 °C de l'échantillon a) <i>LBM-P600</i> , b) <i>EBM-P600</i> , c) <i>LBM-CIC-P600</i> et d) <i>EBM-CIC-P600</i> et e) caractérisation de la diminution de la taille des grains β proches de la surface dans la zone enrichie en oxygène d'un échantillon <i>LBM-Brut-oxydé-500h- 600 °C</i> .	142
Figure IV. 20 Observation en microscopie optique de la microstructure d'un échantillon <i>EBM-CIC-oxydé-500h- 600 °C</i> après une attaque chimique 5 et 90 secondes au réactif de Kroll.	143
Figure IV. 21 Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 500 h à 600 °C.	144
Figure IV. 22 Micrographies pas microscopie électronique à balayage des échantillons <i>TA6V-LBM-Brut</i> , <i>-EBM-Brut</i> , <i>-LBM-CIC</i> et <i>-EBM-CIC</i> .	145
Figure IV. 23 Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 2000 h à 538 °C.	146
Figure IV. 24 Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 2000 h à 500 °C.	146
Figure IV. 25 Diagramme d'Arrhénius des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alliage TA6V obtenus par modélisation de profils de dureté de la littérature par Vaché et al [171], et par cette étude en utilisant le modèle [105, 123, 144, 173-175], données issues de mesures par SIMS par Poquillon <i>et al.</i> [129], données dans le titane alpha de la revue de Liu et Welsch [172] et résultats expérimentaux de cette thèse à partir de profils EPMA et SIMS.	147
Figure IV. 26 Mécanismes de rupture d'une couche d'oxyde [126].	151
Figure IV. 27 Diagramme d'Arrhenius de la cinétique d'oxydation globale de l'alliage TA6V avec les gains de masse finaux associés.	153
Figure IV. 28 Observation au microscope optique de la couche d'oxyde de l'échantillon laminé oxydé en ATG anisotherme avec des paliers de 450 à 1000 °C.	154

Figure IV. 29 Relation entre la cinétique d'oxydation et le gain de masse maximal pour des alliages TA6V oxydés de 600 à 800 °C.	155
Figure IV. 30 Courbes de niveaux des gains de masse finaux utilisés pour déterminer les constantes paraboliques apparentes.	156
Figure IV. 31 Épaisseur de la couche d'oxyde a) et b) et épaisseur de la zone blanche c) et d) d'échantillons en <i>TA6V-LBM-oxydé-500h- 600 °C</i> dans un four Nabertherm à convection forcée a) et c) et dans un four Carbolite à convection forcée b) et d).	158
Figure IV. 32 Distribution du gain de masse total entre la couche d'oxyde et la ZDO _{EPMA} pour des échantillons <i>LBM-</i> et <i>EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C</i> et <i>-2 000h-500 °C</i> .	160
Figure V. 1 Courbe de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-forgé-recuit β P600, EBM-P600</i> et <i>LBM-détendu-P600</i> . Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.	164
Figure V. 2 Faciès de rupture des éprouvettes en <i>TA6V</i> a) forgé, d) <i>EBM</i> et g) <i>LBM-détendu</i> observés en BSE au MEB avec des vues agrandies b) et c) du <i>TA6V</i> forge, e) et f) du <i>TA6V EBM</i> et h) et i) du <i>TA6V-LBM-détendu</i> montrant les modes de rupture et la présence de pores sur le faciès de rupture.	166
Figure V. 3 Faciès de rupture de d'éprouvettes <i>TA6V-EBM-P600</i> présentant des manques de fusion observés en BSE au MEB.	167
Figure V. 4 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-EBM</i> et <i>LBM-détendu</i> avec un état de surface brut et P600. Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.	169
Figure V. 5 Faciès de rupture des éprouvettes <i>EBM-0°-Brut</i> et <i>LBM-détendu-0°-Brut</i> observés en BSE au MEB.	170
Figure V. 6 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-EBM, -EBM-CIC, LBM-détendu</i> et <i>LBM-détendu-CIC</i> avec un état de surface poli au papier SiC P600. Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.	173
Figure V. 7 Faciès de rupture des éprouvettes <i>EBM-CIC-0°-P600</i> et <i>LBM-détendu-CIC-0°-P600</i> observés en BSE au MEB.	174
Figure V. 8 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu</i> fabriqué à 0, 45 et 90 ° par rapport à la direction de fabrication, avec et sans traitement CIC	178
Figure V. 9 Faciès de rupture des éprouvettes <i>LBM-détendu</i> fabriquées à 0, 45 et 90° par rapport à la direction de fabrication	178
Figure V. 10 Exemples de profils de rupture d'éprouvettes de traction en <i>TA6V</i> fabriquées a) verticalement et b) horizontalement par <i>LBM</i> . Les vues agrandies montrent une rupture intergranulaire le long de α et des anciens grains β [181].	179
Figure V. 11 Schéma de l'orientation des anciens grains β par rapport à la direction de sollicitation mécanique en fonction de l'angle de fabrication.	180
Figure V. 12 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-EBM</i> fabriqué à 0, 45 et 90 ° par rapport à la direction de fabrication avec et sans traitement CIC. Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.	180

Figure V. 13 Faciès de rupture des éprouvettes <i>EBM</i> fabriquées à 0, 45 et 90° par rapport à la direction de fabrication. <i>Les pores de manque de fusion sont entourés en rouge</i>	182
Figure V. 14 Schéma de l'orientation des pores de manque de fusion par rapport à la direction de sollicitation mécanique en fonction de l'angle de fabrication	182
Figure V. 15 Schéma de la section d'une éprouvette oxydée composée de la couche d'oxyde, la zone de diffusion de l'oxygène (ZDO) et du métal à cœur.	184
Figure V. 16 Transition ductile/fragile du mode de rupture pour les éprouvettes <i>TA6V-EBM</i> , - <i>forgé</i> - et <i>LBM-oxydé-500h-600 °C</i>	186
Figure V. 17 Influence de la température et du temps sur les ZAO_{FR} déterminées à partir des faciès de rupture d'éprouvettes <i>LBM P600</i> .	187
Figure V. 18 Influence de la microstructure sur la profondeur de ZAO_{FR} d'éprouvettes en <i>TA6V</i> oxydées 500 h à 600 °C rompues.	187
Figure V. 19 Vue en coupe du fût d'une éprouvette de traction rompue <i>EBM P600</i> oxydée 500 h à 600 °C	188
Figure V. 20 Vue inclinée faite au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette <i>TA6V-EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C</i>	188
Figure V. 21 Formation des fissures dans la ZAO d'un alliage <i>TA6V-forgé-oxydé-500h-600°C</i> . Images à 0,3, 0,5 et 1% de déformation.	190
Figure V. 22 Influence de la température et du temps sur la ZAO_{Fiss} d'éprouvettes <i>LBM-détendu-P600</i> oxydées rompues.	191
Figure V. 23 Influence la microstructure sur la ZAO_{Fiss} d'éprouvettes de <i>TA6V</i> oxydées 500 h à 600 °C rompues.	191
Figure V. 24 Espacement des fissures dans la ZAO_{Fiss} des éprouvettes <i>LBM-détendu-P600</i> oxydées 500 h à 500 °C, 1000 h à 538 °C et 500 h à 600 °C.	192
Figure V. 25 Relation entre l'espace entre les fissures et leur profondeur	192
Figure V. 26 Comparaison des profondeurs fragiles mesurées sur les faciès de rupture et des profondeurs de fissures mesurées sur les fûts des éprouvettes de traction rompues.	193
Figure V. 27 Comparaison des profondeurs de fissures mesurées sur les fûts des éprouvettes de traction rompues et des profondeurs des ZDO mesurées par microsonde de Castaing et déterminées avec le facteur $4 \cdot \sqrt{(D \cdot t)}$.	194
Figure V. 28 Comparaison des profondeurs fragiles mesurées sur les faciès de rupture et des profondeurs des ZDO mesurées par microsonde de Castaing et déterminées avec le facteur $4 \cdot \sqrt{(D \cdot t)}$.	194
Figure V. 29 Comparaison des ZDO et ZAO caractérisées par microscopie optique, microsonde de Castaing, observation de faciès de rupture et mesure de fissures de l'échantillon <i>EBM P600</i> oxydé 500 h à 600 °C.	195
Figure V. 30 Schéma d'une éprouvette de traction oxydée avec deux fissures dans la zone de diffusion en oxygène.	198
Figure V. 31 Fissuration de la zone enrichie en oxygène d'une éprouvette <i>EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C</i> .	199
Figure V. 32 Courbe de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-forgé-recuit β-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé-500h-600 °C</i> .	202
Figure V. 33 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé</i> et <i>oxydé-600 °C</i> .	204
Figure V. 34 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé- 538 °C</i> .	205

Figure V. 35 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé-500 °C</i> .	205
Figure V. 36 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-CIC-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé</i> à 500, 538 et 600 °C.	206
Figure V. 37 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-EBM-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé- 600 °C</i> .	207
Figure V. 38 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-EBM-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé- 538 °C</i> .	208
Figure V. 39 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-EBM-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé-500 °C</i> .	208
Figure V. 40 Manques de fusion présents sur les faciès de rupture d'éprouvettes <i>EBM</i> oxydées 500 h à 600 °C et 2 000 h à 538 °C.	209
Figure V. 41 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-EBM-CIC-P600-non-oxydé</i> et <i>-oxydé</i> à 500, 538 et 600 °C.	210
Figure V. 42 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé</i> et <i>-vieilli-600 °C</i> .	213
Figure V. 43 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-P600-non-oxydé</i> et <i>-vieilli-538 °C</i> .	213
Figure V. 44 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé</i> et <i>-vieilli-500 °C</i> .	214
Figure V. 45 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé</i> , <i>-oxydé-200h- 600 °C</i> et <i>-vieilli-200h-600 °C</i>	217
Figure V. 46 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage <i>TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé</i> , <i>-oxydé-100h-et-500h-600°C</i> et <i>-vieilli-100h-et-500h- 600 °C</i>	217
Figure V. 47 Synthèse graphique	224
Figure VI. 1 Poire d'interaction de la microsonde de Castaing d'un échantillon de titane contaminé	233
Figure VI. 2 Calibration du fond continu en oxygène.	234
Figure VI. 3 Correction des profils microsonde de Castaing en utilisant les 20 derniers points pour calibrer le fond continu.	234
Figure VI. 4 Programme des essais de traction contrôlé par l'évolution de la force en fonction du temps et de la vitesse de déformation.	236
Figure VI. 5 Sous-estimation de la surface réelle (S _{dar}) déterminée par microscopie confocal.	237
Figure VI. 6 Schema des surfaces mesurées par microscope confocal d'un grain de poudre sur une surface plane.	238
Figure VI. 7 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM Brut oxydé 500 h à 600 °C.	243
Figure VI. 8 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM P600 oxydé 500 h à 600 °C.	244
Figure VI. 10 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM Brut oxydé 500 h à 600 °C.	245
Figure VI. 11 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM P600 oxydé 500 h à 600 °C.	246

Figure VI. 13 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM P600 oxydé 2000 h à 538 °C.	246
Figure VI. 15 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM P600 oxydé 2000 h à 538 °C.	247
Figure VI. 17 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon Laminé P600 oxydé 2000 h à 538 °C.	247
Figure VI. 19 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM P600 oxydé 2000 h à 500 °C.	248
Figure VI. 21 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM P600 oxydé 2000 h à 500 °C.	248
Figure VI. 23 Profils en oxygène par SIMS d'un échantillon EBM P600 oxydé 500 h à 500 °C.	249
Figure VI. 24 Profils en oxygène par SIMS d'un échantillon EBM P600 oxydé 100 h à 500 °C et d'un échantillon LBM P600 oxydé 500 h à 500 °C.	249

Liste des tableaux

Tableau I. 1 Systèmes de glissement de la phase hexagonale α du titane [23, 24].	10
Tableau I. 2 Rayon des sites interstitiels dans la maille hexagonale.	11
Tableau I. 3 Rayons atomiques d'éléments chimiques.	11
Tableau I. 4 Alliages commerciaux les plus utilisés [11].	16
Tableau I. 5 Composition chimique du TA6V grade 5 et grade 23 selon la norme ASTM-B265/348.	21
Tableau I. 6 Comparaison des paramètres de maille entre Ti « pur » et l'alliage TA6V [42].	22
Tableau I. 7 Comparaison des propriétés en traction des TA6V-LBM et -EBM avec et sans traitement thermique avec le norme AMS 4928W pour l'alliage TA6V-forgé.	46
Tableau II. 1 Compositions chimiques des alliages TA6V étudiés (mesurés par IGA (Instrumental Gaz Analysis) pour O, H et N et C et ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) pour AL, V, Fe, Cr et Ti).	69
Tableau II. 2 Matrice des pesées des oxydations discontinues avec le nombre d'échantillons pesés pour chaque couple durée-température.	74
Tableau II. 3 Matrice d'essais de traction et nombre de facies de rupture observés pour chaque condition.	80
Tableau III. 1 Paramètres de maille de l'alliage TA6V déterminés par analyses DRX à $\pm 0,01$ Å.	88
Tableau III. 2 Paramètres de mailles et fractions volumiques des phases α et β obtenus par analyses DRX faites avec un faisceau de haute énergie au synchrotron.	90
Tableau III. 3 Synthèse des résultats de caractérisation des microstructures de l'alliage TA6V	100
Tableau III. 4 Rapport L_r/L_p et ratio Spar/Sdar de murs verticaux en TA6V fabriqués par LBM et EBM d'épaisseur 1, 2 et 5 mm.	111
Tableau IV. 1 Mesure de la ZDO_{blanche} pour des échantillons en TA6V oxydés 500 h à 600 °C.	143
Tableau IV. 2 Coefficients de diffusion de l'oxygène dans le métal et ZDO_{SIMS} mesurés par SIMS.	146
Tableau IV. 3 Influence du four sur le gain de masse, l'épaisseur de la couche d'oxyde et l'épaisseur de la ZDO_{blanche} d'échantillons en TA6V-LBM-oxydé-500h-600 °C et en TA6V-laminé-oxydé-2-et-6 h-750 °C.	157
Tableau V. 1 Erreurs de mesures des contraintes et allongements en traction.	163
Tableau V. 2 Comparaison entre les valeurs des ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} expérimentales et celles calculées par les modèles Équation V. 1, 2, 6, 7, 8 et 9.	197
Tableau V. 3 Propriétés mécaniques et évolution des propriétés mécaniques des éprouvettes LBM détendu oxydées et vieilles à 500 et 538 °C par rapport aux éprouvettes LBM détendu non oxydées.	220

Tableau VI. 1 Tableau récapitulatif des concentrations en oxygène à l'interface metal/oxyde (Cs), du coefficient effectif de diffusion de l'oxygène dans le métal (D) et de la profondeur de la zone de diffusion de l'oxygène déterminée avec le critère $4\sqrt{(D\cdot t)}$. _____ 251

Introduction

L'un des enjeux technologiques majeurs dans de nombreux secteurs industriels tels que l'aéronautique, l'aérospatial, le médical ou l'énergie, est la réduction des coûts de production des pièces. De nos jours, de nombreux procédés de mise forme du titane et de ses alliages existent tels que le forgeage, le matriçage, la fonderie, le laminage ou l'extrusion. Le laminage et l'extrusion permettent d'obtenir des pièces sous forme de tôles, de lingots ou de tubes ou autres produits extrudés avec différentes formes de sections. Le forgeage et le matriçage permettent d'obtenir des pièces à géométries un peu plus complexes à partir d'un lopin ou d'un lingot de titane. La fonderie permet aussi d'obtenir des géométries plus complexes que le laminage et l'extrusion ainsi que des pièces aux côtes. Cependant, le forgeage, le matriçage et la fonderie sont limités par l'écoulement de la matière qu'il soit à l'état solide ou liquide. Ces procédés sont généralement utilisés pour mettre en forme des pièces de géométries simples ou des ébauches qui sont ensuite usinées pour donner la géométrie finale à la pièce [1].

Deux objectifs principaux des industriels des secteurs aéronautique et spatial sont de réduire le coût de fabrication des pièces ainsi que leur masse en vol afin d'alléger les appareils.

L'une des solutions pour réduire le coût d'une pièce est de réduire son « ratio buy to fly » qui représente le ratio entre la quantité de matière initiale nécessaire pour fabriquer une pièce et la quantité de matière finale de la pièce en vol. Certaines pièces, qui nécessitent une étape d'usinage, peuvent voir jusqu'à 95 % de leur matière initiale enlevée durant l'usinage [2].

Le développement de la métallurgie des poudres a permis de mettre directement en forme des pièces de géométrie plus complexe. Les étapes d'usinage, nécessaires après une mise en forme par métallurgie des poudres, ont été réduites drastiquement par rapport aux procédés plus conventionnels présentés ci-dessus [3].

Depuis plusieurs dizaines d'années, la fabrication additive est une famille de procédés qui a permis de débloquent de nombreux verrous technologiques liés aux procédés conventionnels. Elle a notamment apporté une plus grande liberté de design des pièces. Contrairement à l'usinage, la fabrication additive permet d'obtenir la géométrie finale d'une pièce par ajout de matière, plutôt que par enlèvement de matière, avec une importante diminution du ratio buy to fly [3, 4]. La liberté de design accessible avec la fabrication additive permet aussi d'optimiser topologiquement la géométrie de pièces déjà existantes vis à vis de critères fonctionnels. La Figure 1 présente une patte de fixation en TA6V usinée et fabriquée par FA. Un gain de masse de 40 % a été obtenu en modifiant la géométrie de la pièce tout en conservant les parties fonctionnelles pour assembler la pièce avec le reste de la structure. De plus, la FA peut permettre de rassembler plusieurs corps de pièces en un seul élément afin de limiter les étapes d'assemblage, ce qui permet de réduire la masse de la pièce, le temps de fabrication et donc le coût [5].



Figure 1 Optimisation topologique d'une patte de fixation en TA6V usiné (gauche) et par FA (droite) permettant un gain de masse de 40 % [6].

A ce jour, des pièces fabriquées par FA sont déjà présentes dans les derniers modèles d'aéronefs. Par exemple, en 2015, Safran Helicopter Engine a intégré un injecteur de carburant fabriqué par fabrication additive au sein du moteur Arrano [7]. Grâce à la fabrication additive, cet injecteur passe d'un assemblage de douze pièces à une seule pièce. En 2017, Airbus a effectué un vol d'essai d'un A380 avec un bloc vannes d'actionneur de spoiler en alliage de titane élaboré par fabrication additive par Liebherr [8]. L'utilisation de la fabrication additive a permis une diminution de 35 % de la masse.

Dans le secteur de la fabrication d'implants orthopédiques, il est aussi intéressant d'utiliser la fabrication additive pour mettre en œuvre plusieurs implants de patients différents en une seule fois, comme des implants de clavicule, de sternum ou de mâchoire [9]. Actuellement, ces implants sont fabriqués à l'aide de moules à usage unique pour chaque patient. Les moules n'étant pas réutilisables, le coût de fabrication de l'implant est important [10].

La fabrication additive des métaux rassemble de nombreux procédés tels que le Laser Beam Melting (LBM), l'Electron Beam Melting (EBM), le Laser Metal Deposition (LMD), le Selective Laser Sintering (SLS) ou le Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM). Cependant, tous ces procédés de fabrication ne sont pas adaptés à la mise en œuvre de tous les matériaux, cela en raison des propriétés très différentes des différents matériaux, par exemple leur température de fusion.

Les Instituts de Recherche Technologique (IRT) sont des centres de recherche technologique permettant d'établir un lien entre la recherche académique et le développement de technologies à l'échelle industrielle. La recherche académique se situe sur des niveaux de maturité technologique (Technology Readiness Level - TRL) de 1 à 3 qui correspondent à l'étude fondamentale des principes de base, des concepts et de la preuve caractéristique d'un concept. L'industrie se situe à un TRL de 6 à 9 correspondant à la démonstration d'une technologie ou d'un prototype, la réalisation du système réel et sa qualification. L'IRT se focalise, quant à lui, sur les TRL 4 à 6 qui concernent le développement de concepts issus du monde académique afin de les faire monter en maturité jusqu'à l'échelle préindustrielle. Des preuves de concept peuvent être ainsi mises en œuvre.

L'IRT Saint-Exupéry (SE), situé à Toulouse, France, est un IRT de filière se focalisant principalement sur les secteurs aéronautique et spatial. A travers des projets proposés par l'IRT

Introduction

et basés sur un partenariat public-privé, l'IRT Saint-Exupéry participe activement au développement de la recherche dans ses secteurs de prédilection. L'IRT SE se compose de quatre pôles de recherche : les aéronefs plus électriques, l'ingénierie système et modélisation, les systèmes intelligents et communications et les matériaux multifonctionnels à haute performance. Dans ce dernier pôle, l'un des axes de recherche principal est l'usage des procédés de fabrication additive, notamment à travers les deux projets AnDDurO (ANalysis of Defects and Durability Optimisation) et DePÔz. Cette thèse faisant partie intégrante du projet AnDDurO, seul ce projet est présenté ci-dessous.

Le projet AnDDuro a été lancé en novembre 2016 pour une durée de 54 mois afin d'étudier principalement trois alliages métalliques, l'alliage de titane TA6V, le superalliage à base de nickel 718 et l'alliage d'aluminium AS7G06, élaborés par fabrication additive. D'autres alliages d'aluminium en développement et d'autres alliages à base de nickel font aussi partie de l'étude. Le projet AnDDurO compte 16 partenaires industriels (Airbus Defence & Space, Airbus, Altran, Daher, Element, Fusia, Latécoère, Lauak, Liebherr, Lisi Aerospace Additive Manufacturing, Mecaprotec, Oerlikon, Prismadd, Safran, Satys, et Stelia), 3 partenaires académiques (Cirimat, I2M et LGP). La région Occitanie participe aussi activement à l'effort de recherche de ce projet.

Le projet AnDDurO se focalise sur les deux procédés dits par fusion de lit de poudre que sont le Laser Beam Melting (LBM) et l'Electron Beam Melting (EBM). Ces procédés utilisent une matière première sous forme d'une poudre à granulométrie, chimie et forme contrôlées, fusionnée par une source d'énergie, laser ou faisceau d'électrons. Le projet AnDDurO se propose d'augmenter les connaissances sur les matériaux élaborés par ces deux technologies. Pour cela, des travaux ont été entrepris sur la comparaison des microstructures et des propriétés mécaniques d'un même alliage élaboré par différentes machines. L'optimisation des traitements thermiques appliqués à ces matériaux fait aussi partie intégrante du projet. Enfin, la durabilité, comprenant les aspects mécaniques, la nocivité des défauts, et le vieillissement longue durée des matériaux sont le cœur du projet de recherche, afin d'apporter des données aux bureaux d'étude pour le dimensionnement de pièces réalisées par ces technologies.

Cette thèse a été initiée par l'IRT SE, et réalisée en collaboration avec le CIRIMAT. Elle a pour objectif d'étudier le comportement en oxydation à haute température de l'alliage de titane TA6V fabriqué par LBM et EBM et d'étudier l'influence de cette oxydation sur les propriétés mécaniques du TA6V en traction. Le très fort potentiel de la FA associé aux propriétés mécaniques spécifiques élevées des alliages de titane, la pertinence de la FA du titane vu les coûts d'usinage élevés de ce dernier, et le manque de données bibliographiques sur le comportement en oxydation à haute température des alliages de Ti avec les conséquences de l'oxydation sur la ductilité, ont donc motivé le lancement de cette thèse.

Les alliages de titane sont présents sur le marché mondial depuis les années 1950 et sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique, l'aérospatial, le biomédical ou l'énergie grâce à leurs très bonnes propriétés spécifiques. Ils allient une bonne tenue mécanique et une faible densité par rapport à d'autres alliages, mais leur mise en œuvre est coûteuse de par leur haute dureté, mauvaise usinabilité et leur grande réactivité avec l'oxygène. L'utilisation de

Introduction

ces alliages est généralement limitée à 600°C [11]. Cette température dépend néanmoins de la nuance employée. L'alliage de titane le plus utilisé est le Ti-6Al-4V, communément appelé TA6V, qui est un alliage utilisé à froid ou en température en dessous de 300 – 400 °C [12]. Par exemple, il est utilisé dans les parties froides des étages 4-5 du compresseur du moteur 4084 de Pratt et Whitney pour des températures allant jusqu'à 315 °C [13]. Cette limitation en température est essentiellement due à une résistance au fluage insuffisante à haute température et à la fragilisation par l'oxygène induite par l'oxydation [14].

Dans un environnement à haute température, les alliages métalliques forment une couche d'oxyde à leur surface. Cependant, la grande solubilité de l'oxygène dans les alliages de titane, de zirconium et d'hafnium induit la formation d'une zone de diffusion de l'oxygène dans le métal sous la surface [15], qui peut être plus nocive que la couche d'oxyde externe. Cette zone de diffusion de l'oxygène augmente la résistance mécanique en traction, mais diminue la ductilité [16, 17].

Dans ces travaux, le comportement en oxydation à haute température de l'alliage TA6V fabriqué par LBM et EBM a été étudié de 400 à 600 °C, pour des durées de 25 à 10 000 h. Des corrélations ont été recherchées entre les caractéristiques des alliages produits (microstructure, surface et défauts) et leur comportement en oxydation. A ce jour, les pièces issues de LBM et EBM sont soumises à un traitement thermique de compaction isostatique à chaud (CIC) lors d'applications industrielles. Pour le *TA6V-LBM* comme pour l'EBM, l'influence du traitement CIC, effectué à 920 °C, sous 1 000 bar pendant 2 h, a aussi été étudié. Des échantillons d'alliage *TA6V-laminé-recuit-β* et *-forgé-recuit-β* ont été ajoutés à l'étude afin de servir de référence, ils représentent les alliages TA6V fabriqués par procédés conventionnels. La microstructure avant et après les traitements thermiques d'oxydation a été caractérisée afin de mieux interpréter les mécanismes d'oxydation. Des observations par microscopie optique, électronique à balayage et transmission ont été effectuées ainsi que des analyses de diffraction des rayons X de laboratoire et en utilisant un faisceau synchrotron, ainsi que de la diffraction des électrons avec l'EBSD (Electron Backscattered Diffraction). L'état de surface issu des procédés LBM et EBM étant spécifique, avec la présence de grains de poudre partiellement fondus à la surface, il a été caractérisé par microscopie optique et confocale. Ces caractérisations ont été corrélées avec les cinétiques d'oxydation de l'alliage *TA6V-LBM* et *-EBM*. Enfin, l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante du *TA6V-LBM* et *-EBM* a été caractérisée sur des éprouvettes de traction plates de 1,3 mm d'épaisseur pour des températures d'oxydation de 500 à 600 °C et des durées d'oxydation de 100 à 2 000 h. Les propriétés mécaniques en traction du *TA6V-LBM* et *-EBM* non oxydé ont bien sûr aussi été caractérisées, ainsi que l'influence de l'état de surface et de l'angle de fabrication sur les propriétés mécaniques en traction de ces éprouvettes non oxydées.

Cette thèse est ainsi composée d'un premier chapitre présentant une revue bibliographique sur les alliages de titane et plus précisément l'alliage TA6V. Une section porte sur les procédés de fabrication additive LBM et EBM. Enfin, la dernière partie porte sur le comportement en oxydation à haute température du titane et de ses alliages et résume les quelques études qui ont traitées l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction d'alliages de titane.

Introduction

Le travail qui a été réalisé est présenté dans les chapitres suivants. Le deuxième chapitre reprend les méthodes expérimentales et les analyses des compositions chimiques des matériaux d'études. Les chapitres 3, 4 et 5 présentent les résultats obtenus, respectivement pour la caractérisation de la microstructure et de l'état de surface, pour la caractérisation du comportement en oxydation et pour l'étude de l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante du *TA6V-LBM* et *-EBM*. Pour finir, une conclusion sur l'ensemble des travaux ainsi que les perspectives envisagées pour approfondir les différents résultats obtenus est présentée.

Chapitre I: Etude Bibliographique

Trois sujets principaux sont traités dans cette étude bibliographique, la métallurgie du titane et de ses alliages, la fabrication additive et plus particulièrement les procédés Laser et Electron Beam Melting, et enfin l'oxydation du titane et de ses alliages. Pour chacun de ces sujets, un lien est fait avec les propriétés mécaniques en traction et une étude plus poussée sur l'alliage de titane TA6V est donnée. A travers cette étude bibliographique, non exhaustive, l'objectif est de donner les informations nécessaires pour comprendre au mieux les différents travaux ainsi que l'interprétation des résultats développés durant cette thèse.

I.I. Le titane pur et ses alliages

I.I.I. Métallurgie du titane pur

Le titane est le quatrième métal le plus abondant sur Terre après l'aluminium, le fer et le magnésium. Il a été découvert en 1790 par Mac Grégor et se trouve dans la plupart des cas sous forme de deux minerais, le rutile ($\text{TiO}_2 \approx 97\text{-}98\%$) ou l'ilménite (FeTiO_3). Le titane a été purifié en laboratoire vers les années 1910 par Hunter, mais ce n'est qu'à partir des années 1930 que le procédé de purification industrielle est développé par Guillaume Kroll.

I.I.I.1. Cristallographie du titane pur

Le titane pur peut cristalliser sous deux phases, la phase β présentant une maille cubique centrée et la phase α présentant une maille hexagonale pseudo-compacte, toutes deux présentées dans la Figure I. 1. Cette figure montre aussi qu'au-delà de 1670°C , le titane pur est à l'état liquide. Lorsque la température passe en dessous de 1670°C , le titane passe de l'état liquide à solide en cristallisant sous la forme de phase β . Une seconde transformation, intervient à 882°C lors du refroidissement. C'est la transformation allotropique du titane de la phase β en phase α . Cette température de transformation s'appelle la température de transus β (T_β).

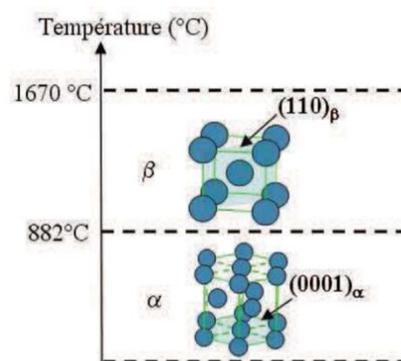


Figure I. 1 Structures cristallines du titane [18].

La transformation allotropique du titane est une transformation displacive, de type martensitique. Il n'y a pas de diffusion à longue distance des atomes, mais seulement un réarrangement des atomes sur une faible distance, suivant un mécanisme proposé par Burgers présenté dans la Figure I. 2. Cette transformation se fait par cisaillement avec une germination

athermique et est accompagnée d'une rotation du réseau. Cependant, dans certains cas, la croissance de la phase α peut se faire par diffusion thermique [19].

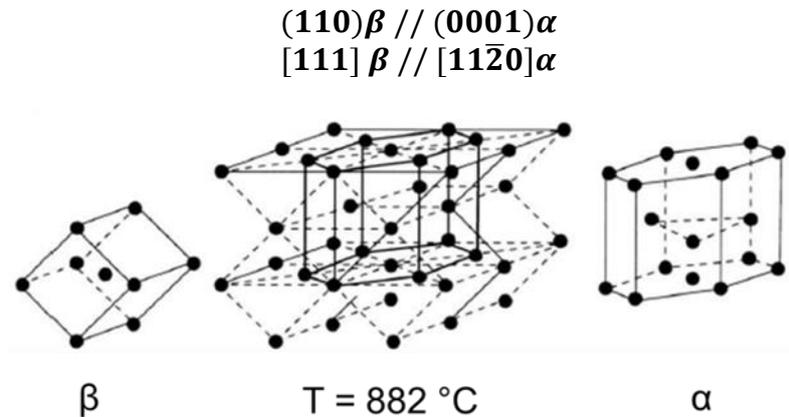


Figure I. 2 Relations cristallographiques entre les phases cubique centrée et hexagonale pseudo-compacte suivant les relations de burgers [20].

La phase β présente un paramètre de maille $a = 3,32 \text{ \AA}$ et la phase α , de maille hexagonale pseudo-compacte, un paramètre $a = 2,95 \text{ \AA}$ associé à un paramètre $c = 4,68 \text{ \AA}$, conférant un rapport $c/a = 1.587$ [11]. Pour une maille hexagonale compacte, le rapport c/a est de 1,63.

I.I.I.2. Propriétés physiques du titane pur

L'un des principaux avantages du titane est qu'il possède une grande résistance mécanique spécifique [11]. Il présente, cependant, une faible conductivité thermique ($\sigma_{th} \approx 22 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) qui amène d'importants gradients thermiques lors de sa mise en œuvre, contrairement au fer ($\sigma_{th} \approx 75 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ou à l'aluminium ($\sigma_{th} \approx 220 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Un autre avantage du titane est son faible coefficient de dilatation linéaire à 25°C ($\alpha \approx 8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) qui se rapproche des coefficients de dilatation linéaire de certains matériaux composites comme les composites carbone/epoxy ($\alpha \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Pour comparaison, l'aluminium présente un coefficient de dilatation linéaire plus important ($\alpha \approx 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$), ce qui est un inconvénient pour un assemblage aluminium/composite carbone/epoxy [21].

I.I.I.3. Propriétés mécaniques du titane pur

A température ambiante, le titane pur est cristallisé sous forme α . La maille hexagonale pseudo-compacte de la phase α présente des propriétés mécaniques anisotropes, différentes selon l'axe a et l'axe c . Zarkades a montré l'évolution des propriétés élastiques de la maille en fonction de l'angle γ entre l'axe c et la direction de la contrainte appliquée, Figure I. 3. Le module d'Young (E) varie de 100 GPa, suivant la direction perpendiculaire à l'axe c , à 145 GPa, suivant l'axe c [22].

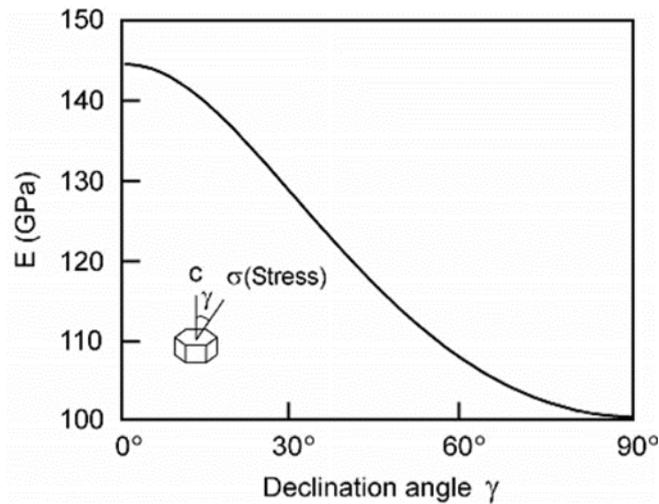


Figure I. 3 Evolution du module d'Young en fonction de l'angle γ entre l'axe c de la maille α et la direction des contraintes [22].

Une fois que la limite d'élasticité du matériau est dépassée, le matériau se déforme plastiquement pour accommoder la contrainte. La déformation plastique de la maille α du titane à température ambiante peut se faire par glissement des dislocations ou par maclage [11]. Les différents plans et directions de glissement sont présentés dans la Figure I. 4. La famille des directions principales de glissement est la famille $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$. Les trois plans contenant ces directions de glissement sont le plan basal, $(0002)_{\alpha}$, les trois plans prismatiques, $\{10\bar{1}0\}_{\alpha}$, et les six plans pyramidaux, $\{10\bar{1}1\}_{\alpha}$, représentés dans la Figure I. 4. Les relations de Burgers entre les phases α et β , présentées dans le paragraphe Cristallographie du titane pur, permettent de visualiser que les directions de glissement $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$ correspondent aux directions denses $\langle 111 \rangle$ de la phase β . Pour la seule famille de direction de glissement $\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$, 12 systèmes de glissements existent, ils sont listés dans le Tableau I. 1 [23, 24]. Cependant, si la contrainte est appliquée parallèlement à l'axe c de la maille, les plans basaux et prismatiques ne peuvent pas être activés pour accommoder la déformation. Il existe donc une autre famille de directions de glissement, $\langle 11\bar{2}3 \rangle_{\alpha}$ (Figure I. 4) avec le glissement suivant les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}_{\alpha}$ et les plans $\{11\bar{2}2\}_{\alpha}$ [11].

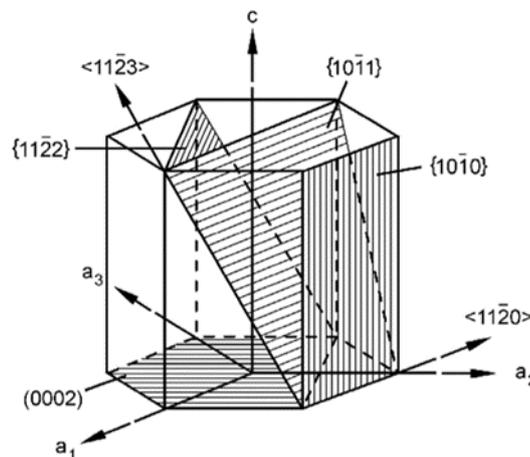


Figure I. 4 Plans et directions de glissement de la phase hexagonale α du titane [11].

Système de glissement	Vecteur de Burger	Directions de glissement	Plans de glissement	Nombre de systèmes de glissement
1	\vec{a}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$	$(0002)_\alpha$	3
2	\vec{a}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$	$\{10\bar{1}0\}_\alpha$	3
3	\vec{a}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$	$\{10\bar{1}1\}_\alpha$	6
4	$\vec{c} + \vec{a}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_\alpha$	$\{10\bar{1}1\}_\alpha$	6
5	$\vec{c} + \vec{a}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle_\alpha$	$\{11\bar{2}2\}_\alpha$	6

Tableau I. 1 Systèmes de glissement de la phase hexagonale α du titane [23, 24].

I.I.II. Les alliages de titane

I.I.II.1. Les éléments d'alliage du titane

De nombreux éléments d'alliage sont utilisés afin d'améliorer les propriétés du titane pur. Ils peuvent se classer en deux catégories. La première catégorie rassemble les éléments qui se placent en substitution des atomes de titane dans la maille cristallographique. Ces éléments ont en général des rayons atomiques assez élevés. La seconde catégorie rassemble les éléments plus petits qui se placent dans des sites interstitiels des mailles du titane. Il existe deux types de sites interstitiels pour la maille hexagonale: les sites tétraédriques et les sites octaédriques, Figure I. 5. La taille des sites peut être calculée pour des mailles présentant un rapport de compacité c/a différent du rapport de compacité maximal. Les résultats sont donnés dans le Tableau I. 2. Ce tableau montre que pour la phase α du titane pur, le rayon des sites interstitiels octaédriques est de 0,62 Å, alors que le rayon des sites interstitiels tétraédriques est de 0,34 Å. En fonction du volume disponible dans chaque site et du rayon atomique des atomes, Tableau I. 3, il est possible d'avoir une première idée sur le fait qu'un atome est plutôt en position de substitution ou bien dans un site interstitiel. Mais les rayons atomiques des atomes dépendent de leur environnement chimique, et le positionnement des atomes dépend des interactions de ces éléments d'alliages avec les atomes de titane. Des calculs de DFT (Théorie Fonctionnelle de la Densité) permettent des prévisions beaucoup plus précises [25].

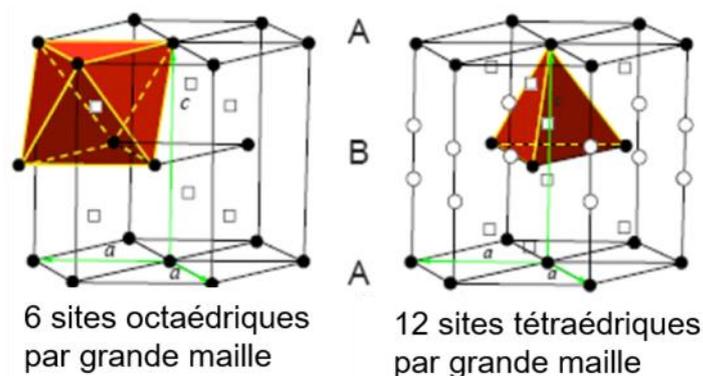


Figure I. 5 Localisation des sites interstitiels de la maille hexagonale

Chapitre I: Etude Bibliographique

Type de site interstitiel	Rayon du site interstitiel en fonction de c/a pour c/a < 1,633	Valeur pour la phase α du titane pur
Tétraédrique	$\frac{a}{2\sqrt{3}} \times \left(\sqrt{4 + \frac{3}{4} \left(\frac{c}{a}\right)^2} - \sqrt{1 + \frac{3}{4} \left(\frac{c}{a}\right)^2} \right)$	0,34 Å
Octaédrique	$\frac{a}{2\sqrt{3}} \times \left(\sqrt{2 + \frac{4}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{c}{a}\right)^2} - \sqrt{1 + \frac{3}{4} \left(\frac{c}{a}\right)^2} \right)$	0,62 Å

Tableau I. 2 Rayon des sites interstitiels dans la maille hexagonale

Eléments chimiques	H	O	N	C	Al	V
Rayon (Å)	0,46	0,60	0,71	0,77	1,21	1,53

Tableau I. 3 Rayons atomiques d'éléments chimiques

Les Tableau I. 2 et Tableau I. 3 montrent que l'aluminium et le vanadium sont des éléments placés en substitution car leur rayon atomique est nettement supérieur au rayon des sites interstitiels. Au contraire, l'hydrogène et l'oxygène sont suffisamment petits pour s'insérer dans les sites octaédriques de la maille hexagonale. Lorsque ces éléments s'insèrent dans la maille hexagonale, les paramètres de maille changent. Montanari *et al.* ont observé une augmentation des paramètres de maille a et c, passant de 0,29340 nm à 0,29402 nm et de 0,46810 à 0,47010 nm, respectivement, et du ratio c/a, passant de 1,5954 à 1,5989, pour la phase α de l'alliage TA6V, après un traitement thermique où l'oxygène et l'azote ont diffusé dans l'alliage [26]. L'augmentation du rapport c/a indique que la présence d'oxygène et d'azote augmente plus le paramètre de maille c que le paramètre de maille a.

En fonction de leur influence sur la température du transus β , les éléments d'alliage dans le titane sont classés selon trois catégories, les éléments α -gènes, les éléments β -gènes et les éléments neutres présentés dans la Figure I. 6.

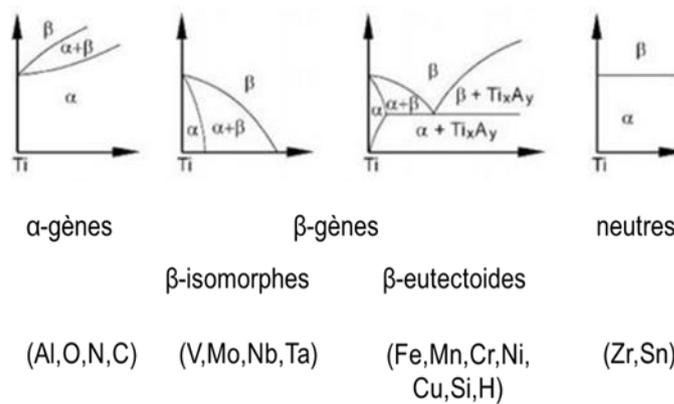


Figure I. 6 Influence des éléments d'alliage sur la stabilité des phases des alliages de titane [11].

Les éléments α -gènes augmentent le domaine de stabilité de α et donc la température de transus β . Ces éléments permettent aussi l'apparition d'un domaine biphasé $\alpha + \beta$, Figure I. 6. Les éléments stabilisant le domaine α sont essentiellement Al, O, N et C.

L'aluminium se trouve en substitution des atomes de titane. D'autres éléments α -gènes de substitution existent tel que le gallium, mais ceux-ci sont moins solubles que l'aluminium dans les deux phases α et β . L'aluminium est soluble dans la phase α , mais sa teneur est souvent limitée à 6 m.% afin d'éviter de précipiter l'intermétallique Ti_3Al (Figure I. 7) qui fragilise le matériau [27]. Les éléments d'alliages ont une influence directe sur les propriétés du matériau. Par exemple, Chaze *et al.* ont étudié l'effet de l'aluminium sur le comportement en oxydation d'alliage modèles Ti-Al (1,65 m.% Al et 10 m.% Al) entre 550 et 750 °C et ont vu que plus la concentration en aluminium était importante, plus la cinétique d'oxydation diminuait. L'aluminium pourrait agir sur différents phénomènes et le plus probable, d'après Chaze *et al.*, serait que l'aluminium se place en position interstitiel dans le rutile ce qui réduirait la concentration en lacunes d'oxygène et donc ce qui réduirait la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde, diminuant ainsi la cinétique d'oxydation de l'alliage [28].

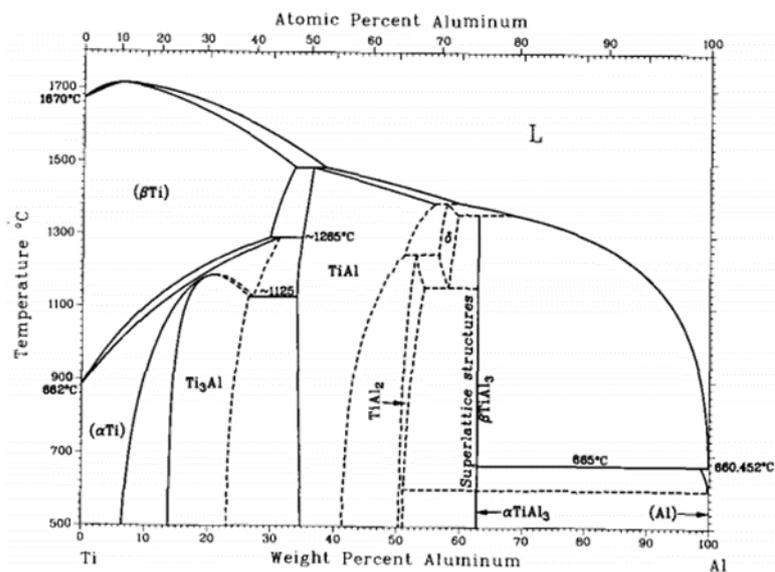


Figure I. 7 Diagramme de phases du binaire Ti-Al [29].

L'oxygène, est un élément α -gène qui se place dans les sites interstitiels de la maille hexagonale, provoquant une augmentation de taille de la maille cristalline. La solubilité maximale de l'oxygène est nettement supérieure dans la phase α du titane que dans la phase β comme le montre le diagramme de phases du binaire Ti-O, Figure I. 8. De la température ambiante à 882 °C, la solubilité de l'oxygène dans la phase α est d'environ 33 at.%. L'oxygène est aussi un élément α -gène à haute température qui stabilise la phase α . La solubilité de l'oxygène dans la phase β augmente de 0 % au transus bêta à 8 at% maximum à 1743°C.

L'oxygène facilite aussi la formation de α_2-Ti_3Al lors de traitements thermiques à 550°C [30].

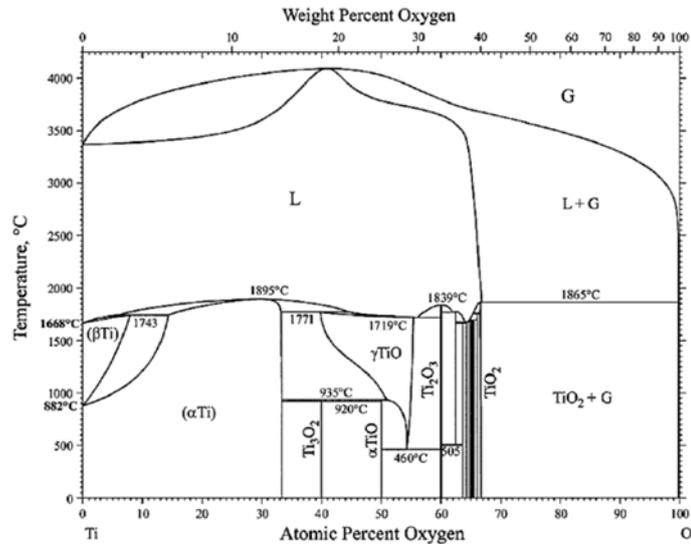


Figure I. 8 Diagramme de phases du binaire Ti-O [31].

Plusieurs recherches se sont focalisées sur l'effet de l'oxygène sur le titane et ses alliages [32-35]. Kahveci & Welsch ont observé une dépendance directe de la température de transus T_{β} , de l'alliage TA6V, avec l'oxygène, présenté par l'Équation I. 1:

$$T_{\beta}(\text{°C}) = 937 + 243 \cdot [\text{O}] \quad \text{Équation I. 1}$$

où [O] est la concentration en oxygène en m.%. Cependant, Kahveci et Welsch ont comparé leurs données avec celles de la littérature et ont remarqué une grande dispersion des valeurs de T_{β} en fonction de la concentration en oxygène.

Deux études de Welsch *et al.* [32, 33] ont quantifié le rôle alpha-gène de l'oxygène dans l'alliage de titane TA6V, Figure I. 9.

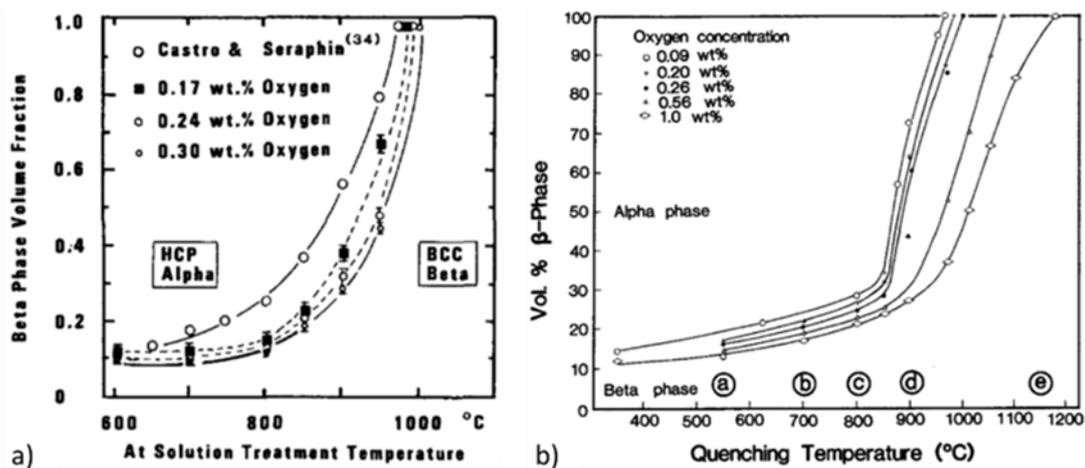


Figure I. 9 Evolution de la fraction volumique de phase β en fonction de la concentration en oxygène dans l'alliage (a) [32]; (b) [33].

Une étude de Finlay *et al.* a aussi montré l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques d'alliages de titane binaires Ti - O, Figure I. 10 [16]. Lorsque la concentration en oxygène augmente, la résistance en traction et la dureté augmentent et la ductilité diminue.

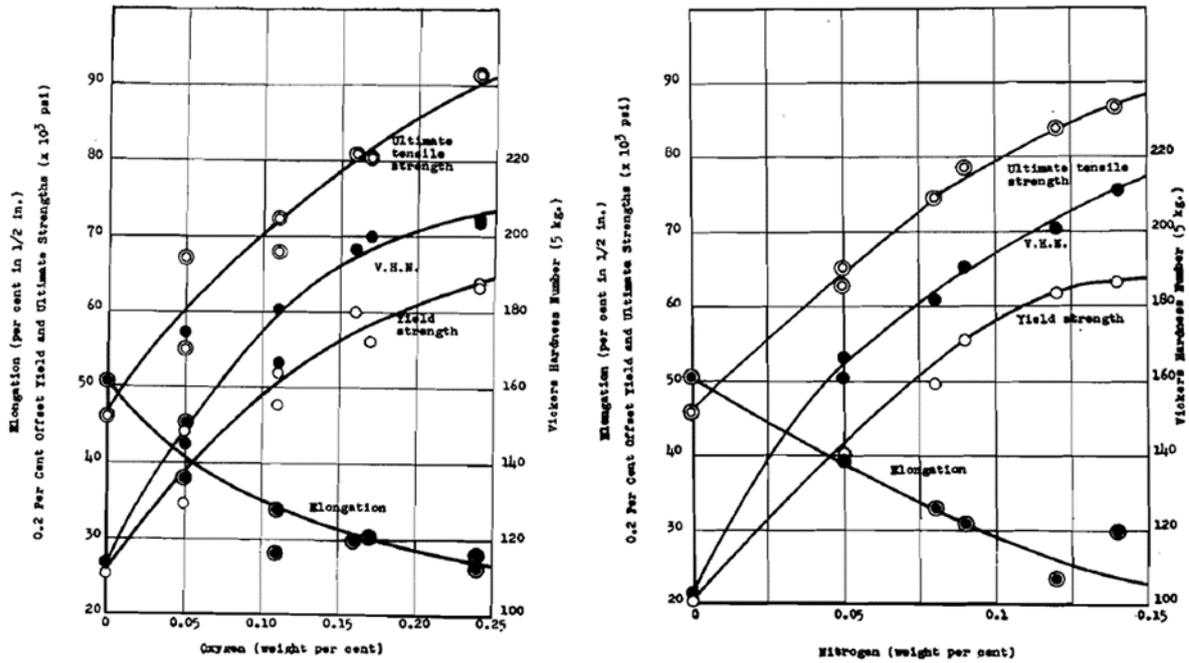


Figure I. 10 Propriétés mécaniques en traction et dureté Vickers d'alliages de titane binaires Ti-O et Ti-N [16].

L'azote est aussi un élément qui stabilise la phase α . Cependant, il est généralement considéré comme une impureté pouvant précipiter sous forme de nitrures fragilisants. Comme pour l'oxygène, l'azote augmente la résistance mécanique en traction et la dureté, et réduit la ductilité, comme présenté dans la Figure I. 10.

Pour des raisons pratiques, il est utile de regrouper les éléments alpha-gène sous une notion d'aluminium équivalent selon la relation présentée par l'Équation I. 2 [11]. On voit ici que Zr et Sn ont un petit effet d'élément alpha-gène, alors que les mêmes auteurs ont défini Zr et Sn comme des éléments « neutres », Figure I. 6.

$$[Al_{eq}] (\% \text{massique}) = [Al] + \frac{1}{6} \cdot [Zr] + \frac{1}{3} \cdot [Sn] + 10 \cdot [O] \quad \text{Équation I. 2}$$

Les éléments β -gènes augmentent quant à eux le domaine de stabilité de la phase β vers les températures plus basses, pouvant aller jusqu'à la température ambiante, et abaissent donc T_β , comme représenté dans la Figure I. 11. Les principaux éléments β -gènes, dits isomorphes (Figure I. 6), sont le vanadium (V), le molybdène (Mo) et le niobium (Nb). Lorsqu'il est présent en solution dans la phase α , à hauteur de 3 m.% maximum, le vanadium réduit le rapport c/a [11]. Il est souvent utilisé dans les alliages riches en aluminium pour réduire leur tendance à la fragilisation. La teneur en vanadium est limitée à 20 m.% pour éviter de stabiliser complètement la phase β , sachant qu'une concentration de 15 m.% est nécessaire pour stabiliser localement la phase β métastable par trempe.

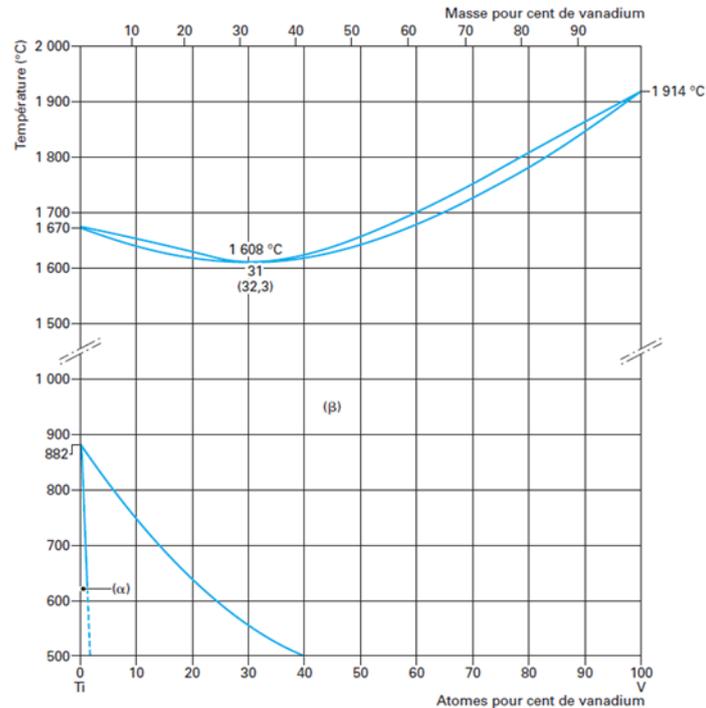


Figure I. 11 Diagramme de phases du binaire Ti-V [36].

D'autres éléments β -gènes, dits eutectoïdes (Figure I. 6), tels que le chrome (Cr), le fer (Fe) et le silicium (Si) sont couramment utilisés dans les alliages de titane. Il existe de nombreux autres éléments β -gènes eutectoïdes mais certains ne sont pas encore utilisés dans des applications industrielles.

Une concentration en molybdène équivalent, déterminée d'après des observations de conservation de la phase β à l'état métastable après trempe en fonction des teneurs minimales des éléments dans les alliages binaires, a été ajustée et est donnée dans l'Équation I. 3 [11]:

$$\begin{aligned}
 [Mo_{eq}] (\% \text{massique}) & \qquad \qquad \qquad \text{Équation I. 3} \\
 &= [Mo] + 0,2[Ta] + 0,28[Nb] + 0,4[W] \\
 &+ 0,67[V] + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Co] \\
 &+ 1,7[Mn] + 2,5[Fe]
 \end{aligned}$$

I.I.II.2. Les différents types et propriétés des alliages de titane commerciaux

En fonction des différentes phases présentes à température ambiante, les alliages de titane sont classés en trois catégories : les alliages α et quasi- α , les alliages $\alpha + \beta$ et les alliages β et quasi- β . Ces classifications se basent sur les phases en présence à température ambiante, présentées dans la Figure I. 12 et dépendent des concentrations massiques équivalentes de molybdène et d'aluminium présentées par les Équation I. 2 et 3. Ces différents alliages présentent des propriétés mécaniques spécifiques et des microstructures variées. Les alliages les plus fréquemment utilisés sont récapitulés dans le Tableau I. 4.

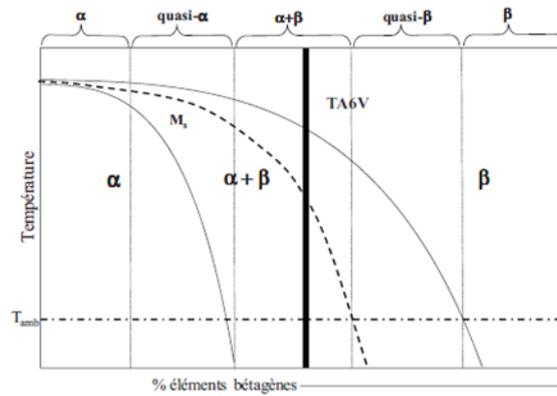


Figure I. 12 Représentation des différents alliages de titane en fonction de la teneur en éléments β -gènes [18].

Common Name	Alloy Composition (wt%)	T_{β} (°C)
α Alloys and CP Titanium		
Grade 1	CP-Ti (0.2Fe, 0.18O)	890
Grade 2	CP-Ti (0.3Fe, 0.25O)	915
Grade 3	CP-Ti (0.3Fe, 0.35O)	920
Grade 4	CP-Ti (0.5Fe, 0.40O)	950
Grade 7	Ti-0.2Pd	915
Grade 12	Ti-0.3Mo-0.8Ni	880
Ti-5-2.5	Ti-5Al-2.5Sn	1040
Ti-3-2.5	Ti-3Al-2.5V	935
$\alpha+\beta$ Alloys		
Ti-811	Ti-8Al-1V-1Mo	1040
IMI 685	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	1020
IMI 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C	1045
Ti-6242	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	995
Ti-6-4	Ti-6Al-4V (0.20O)	995
Ti-6-4 ELI	Ti-6Al-4V (0.13O)	975
Ti-662	Ti-6Al-6V-2Sn	945
IMI 550	Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si	975
β Alloys		
Ti-6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890
SP-700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	900
Beta-CEZ	Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	890
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	800
Beta 21S	Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si	810
Ti-LCB	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	810
Ti-15-3	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	760
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	730
B120VCA	Ti-13V-11Cr-3Al	700

Tableau I. 4 Alliages commerciaux les plus utilisés [11].

Les alliages de titane α sont composés majoritairement d'une phase hexagonale pseudo compacte à la température ambiante. Ils présentent des propriétés mécaniques plus faibles que les alliages des autres classes. Par exemple, la contrainte d'écoulement du Titane CP Grade 1 est d'environ 170 MPa alors que celles des alliages IMI 834, TA6V et Ti-6242, alliages $\alpha+\beta$, sont supérieures à 800 MPa [11]. L'aluminium est l'élément d'addition de base, présent dans la plupart des alliages. Pour les alliages quasi- α , l'ajout d'éléments β -gènes permet de conserver

un peu de phase β à température ambiante, améliorant la ductilité par rapport aux alliages α [37].

Les alliages $\alpha + \beta$ présentent une structure biphasée $\alpha + \beta$ à température ambiante ou martensitique, si le matériau subit une trempe à partir d'une température supérieure à la température de début de transformation martensitique, appelée M_s [20]. En fonction du traitement thermique, ces alliages peuvent présenter une multitude de microstructures, qui influenceront directement leurs propriétés mécaniques [11].

Les alliages β sont des alliages métastables. L'expression « alliage β » est communément utilisée pour ces alliages. La particularité des alliages β est qu'ils ne présentent pas de transformation martensitique lors de refroidissements rapides [11]. La concentration importante en éléments β -gènes fait chuter la température de début de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. Les alliages β présentent une microstructure biphasée $\alpha + \beta$. Les alliages quasi- β sont quant à eux obtenus par trempe rapide à partir d'une température supérieure à T_β permettant de conserver une phase β métastable à température ambiante.

I.I.III. Microstructure des alliages de titane

Le type de microstructure est contrôlé par les traitements thermomécaniques imposés à l'alliage lors de sa mise en forme pour une composition chimique donnée. Les températures auxquelles les traitements sont effectués ainsi que les vitesses de refroidissement utilisées pour chaque étape sont les paramètres de premier ordre. Ainsi, une grande variété de microstructures sont accessibles.

I.I.III.1. Morphologie des phases α et β

Par convention dans le domaine de la métallurgie des alliages de titane, plusieurs types de phases β sont distinguées en fonction de leur domaine de stabilité, de leur composition chimique ou de leur voie d'obtention.

La phase β primaire, β_p , est la phase β stable lorsque la température est supérieure à T_β . Lorsque la température passe en dessous de T_β , la phase β_p n'est plus stable et se transforme en phase α . Cependant, ces grains β_p sont toujours visibles et sont appelés « anciens » ou « ex grains β ».

Lors de refroidissements lents ou moyennement lents, la phase β peut être conservée en dessous du transus T_β avec la composition chimique locale proche de la composition chimique de la phase β_p . Cette phase β est métastable, β_m , et peut être transformée lors de traitements thermiques.

Le troisième type de phase β est la phase β stable, β_s , stabilisée à température ambiante, après un refroidissement lent, grâce à une composition chimique locale présentant une concentration supérieure à 15 m.% en éléments β -gènes [11]. Cette concentration importante en éléments β -gènes est obtenue suite à la diffusion des éléments α -gènes vers la phase α et des

éléments β -gènes vers la phase β lors du refroidissement. Contrairement à β_m , β_s ne peut pas être transformée par traitement thermique en dessous du transus T_β .

Le dernier type de phase β est la phase β transformée, β_t , correspondant à des grains biphasés obtenus lors d'un traitement thermomécanique dans le domaine $\alpha + \beta$.

Notons que « ex- β » ou « β transformée » sont un jargon métallurgique rappelant l'origine de la phase β et facilitant la description des microstructures.

Comme pour la phase β , il existe plusieurs types de phases α en fonction de leur voie d'obtention et de leur composition chimique. La phase α primaire, α_p , se forme lors d'un traitement de remise en solution dans le domaine $\alpha + \beta$, alors que la phase secondaire, α_s , vient de la transformation de la phase β durant un refroidissement à partir du domaine $\alpha + \beta$. La phase α_s présente une relation d'épitaxie avec la phase β initiale. La phase martensitique est obtenue à partir de refroidissements rapides (trempes), à partir d'une température supérieure à M_s . Les lignes M_s et M_f sur le diagramme de transformation à refroidissement continu, Figure I. 13, représentent les températures de début et de fin de transformation martensitique. Pour obtenir la phase martensitique, il faut un refroidissement supérieur à $570 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ et il faut que la température descende en dessous de M_s [20]. La phase martensitique existe sous deux formes, α' , qui présente une structure hexagonale et α'' qui présente une structure orthorhombique. La transformation martensitique de la phase β à α' exclue la diffusion et est caractérisée par un déplacement des atomes inférieur à une distance interatomique. La phase α' présente donc la même composition chimique que la phase β dont elle est issue, mais avec la structure cristallographique de la phase α . La phase α'' se forme, quant à elle, à partir de la phase β_m lors d'une trempe dans les températures élevées du domaine $\alpha + \beta$. Il est également possible d'observer la phase ω de structure hexagonale simple qui se forme à partir de la phase β_m contenant au moins 15 m.% de vanadium, dans le cas du TA6V, lors de maintien en température entre 200 et 350°C ou bien la phase Ti_3Al , appelée α_2 , qui précipite lors de revenu entre 500 et 600°C [38].

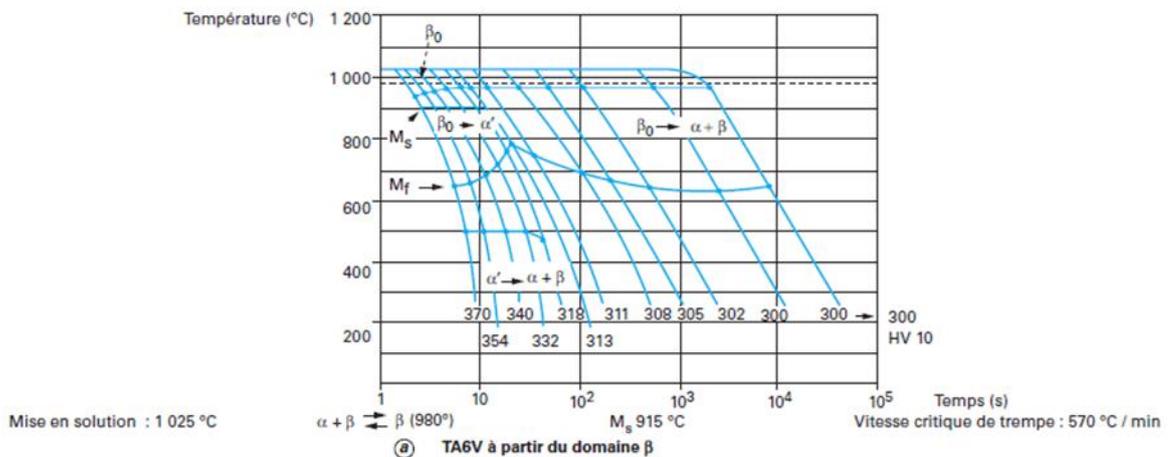


Figure I. 13 Diagramme TRC de l'alliage TA6V [20].

Chacune des phases α présentées précédemment peuvent être différenciées en fonction de son site de germination à partir de la phase β . La phase primaire, α_p , germe le long des joints de

grains β , lors d'un refroidissement lent ou modéré, et entoure le grain β jusqu'à former une zone continue. Cette phase est appelée α_{GB} et est présentée dans la Figure I. 14. La phase α_p peut aussi former des lamelles dites de Widmanstätten et est alors nommée α_{WGB} ou α_{WI} , comme présenté dans la Figure I. 14. Les lamelles α_{WGB} germent à partir des joints de grains de grains β , et croissent vers l'intérieur du grain, suivant les relations de Burgers avec la phase β , Figure I. 15. Lorsque ces lamelles se développent, les éléments β -gènes sont rejetés des lamelles α_{WGB} dans la matrice β . Dans les zones interlamellaires, la phase β s'enrichit fortement en éléments β -gènes jusqu'à atteindre une composition qui la stabilise à température ambiante. La phase β sera soit β_m soit β_s . Les lamelles α_{WI} se forment à l'intérieur des anciens grains β à partir de défauts tels que des dislocations. Les lamelles α_{WI} peuvent former des colonies de même orientation ou bien s'enchevêtrer avec des orientations privilégiées dans la totalité du grain pour former une structure « en panier tressé ». La taille des lamelles α est directement liée à la température et la durée du traitement thermique et aussi à la vitesse de refroidissement. La dernière morphologie de la phase α_p est sous forme de nodules, on la nomme α_{pn} , et elle est obtenue après l'application d'un traitement thermomécanique dans le domaine $\alpha + \beta$ qui permet de casser les lamelles α déjà formées. A la suite d'un traitement thermique, les débris de α recristallisent et coalescent sous forme de nodules et génèrent la phase α_{pn} .

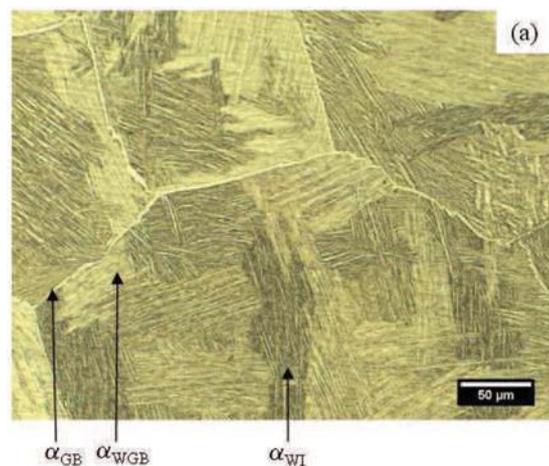


Figure I. 14 Image en microscopie optique des différentes morphologies de phases α existantes, au sein de l'alliage TA6V [18].

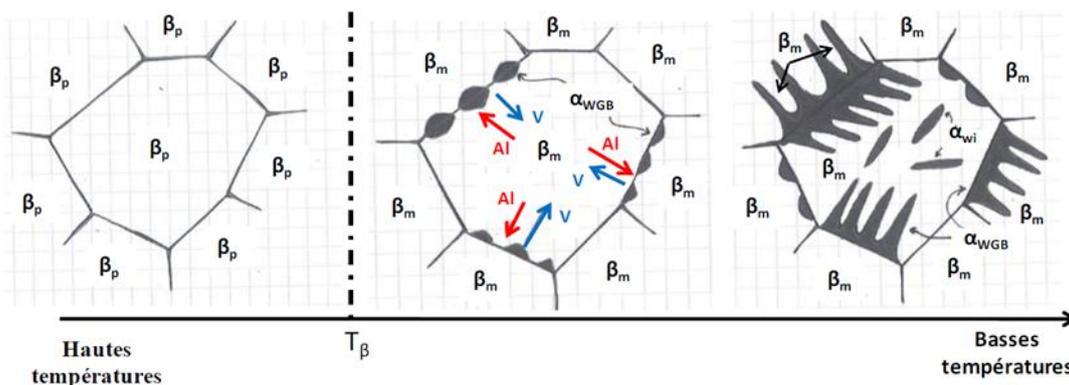


Figure I. 15 Schéma représentatif de la germination et de la croissance de la phase α_{WGB} et α_{WI} dans un alliage TA6V [39].

Chapitre I: Etude Bibliographique

La phase α secondaire (α_s) se forme suite à la décomposition de la phase β_m lors de refroidissements lents ou modérés. Elle prend la forme de lamelles plus ou moins larges en fonction de la vitesse de refroidissement.

La phase martensitique α' obtenue après un refroidissement très rapide, croît sous forme de très fines lamelles, présentées dans la Figure I. 16. Cette microstructure est généralement appelée « microstructure martensitique aciculaire ».

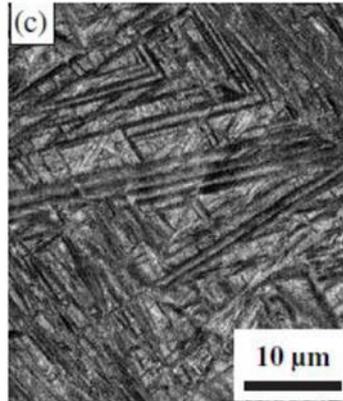


Figure I. 16 Image en microscopie électronique à balayage de lamelles de martensites α' de l'alliage TA6V [40].

I.I.IV. L'alliage à base de titane TA6V

I.I.IV.1. Caractéristiques de la microstructure du TA6V

Le TA6V est un alliage à base de titane $\alpha + \beta$ présentant une concentration en aluminium d'environ 6 m.% et une concentration en vanadium d'environ 4 m.%. La teneur en aluminium permet de stabiliser la phase α tout en évitant de faire précipiter la phase fragilisante Ti_3Al . Le vanadium permet quant à lui de conserver une proportion de phase β à température ambiante, ce qui facilite la mise en œuvre de l'alliage. La norme ASTM-B265/348 présente les teneurs minimales et maximales en éléments d'alliages acceptables pour l'alliage de titane grade 5 (TA6V) et grade 23 (TA6V Extra Low Interstitial), Tableau I. 5. La différence principale entre le TA6V grade 5 et grade 23 est la concentration maximale autorisée en oxygène qui est plus faible pour le grade 23.

Elément	C	Fe	N	O	Al	V	H(sheet)	H(bar)	H ₂ (billet)	Ti
Grade 5 & 23 Min (m.%)					5,5	3,5				Base
<i>at.%</i>					<i>9,25</i>	<i>3,1</i>				
Grade 5 Max (m.%)	<0,08	<0,4	<0,05	<0,2	6,75	4,5	<0,015	<0,0125	<0,011	Base
<i>at.%</i>	<i><0,19</i>	<i><0,32</i>	<i><0,16</i>	<i><0,56</i>	<i>11,3</i>	<i>4</i>	<i><0,67</i>	<i><0,56</i>	<i><0,5</i>	
Grade 23 Max (m.%)	<0,08	<0,25	<0,05	<0,13	6,5	4,5	<0,012			Base
<i>at.%</i>	<i><0,19</i>	<i><0,2</i>	<i><0,16</i>	<i><0,37</i>	<i>10,9</i>	<i>4,0</i>	<i><0,54</i>			

Tableau I. 5 Composition chimique du TA6V grade 5 et grade 23 selon la norme ASTM-B265/348.

La microstructure de l'alliage TA6V dépend essentiellement des traitements thermomécaniques que subit le matériau. La température et la durée de maintien, ainsi que la vitesse de refroidissement sont les paramètres majeurs qui dictent la morphologie de la microstructure finalement obtenue. La Figure I. 17 montre que la fraction volumique de phase β est nettement inférieure à la fraction volumique de phase α à température ambiante. En regardant les données expérimentales de la Figure I. 17, on voit que la fraction volumique des phases α et β ne change pas ou peu avec la température jusqu'à 600 - 700°C, puis augmente fortement de 700°C jusqu'à la température du transus béta. Ceci est en accord relatif avec les calculs effectués avec la base de données Ti-data du logiciel Thermo-Calc par Elmer *et al.* La modélisation montre une évolution légère de la fraction volumique en phase beta avec la température, qui devient observable à partir de 600°C et importante à partir de 700°C.

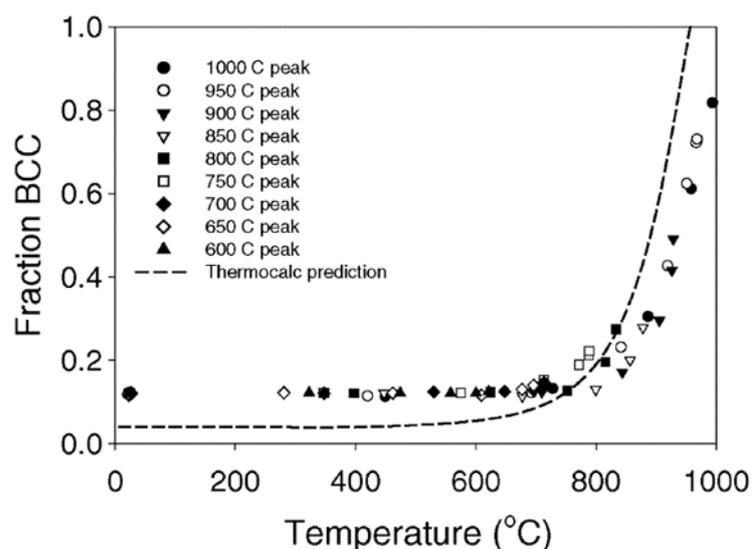


Figure I. 17 Evolution de la fraction volumique de phase β en fonction de la température dans l'alliage TA6V [41].

Le Tableau I. 6 présente des paramètres de mailles du TA6V. Ceux-ci sont légèrement inférieurs aux paramètres de mailles du titane pur. Cela est cohérent avec la vision simpliste

considérant la différence de rayon atomique entre le titane (0,140 Å) et ses deux principaux éléments d'alliage substitutionnels, l'aluminium (0,125 Å) et le vanadium (0,135 Å).

	a (en nm)	c (en nm)	c/a
Titane- α	0,295	0,468	1,587
TA6V- α	0,292	0,467	1,597
Titane- β	0,332	***	
TA6V- β	0,319	***	

Tableau I. 6 Comparaison des paramètres de maille entre Ti « pur » et l'alliage TA6V [42].

Dans la Figure I. 18 sont récapitulées les principales propriétés physiques et mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V. Les propriétés physiques et mécaniques indiquent les domaines d'applications dans lesquels les alliages sont utilisés. L'alliage TA6V, par exemple, est utilisé dans des applications où une masse faible est recherchée ($\rho \approx 4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) tout en ayant une bonne résistance mécanique ($R_{p0,2} \approx 1000 \text{ MPa}$). Dans certaines autres applications, les alliages d'aluminium sont préférés, le plus courant est l'alliage 2024, pour leur faible masse volumique ($\rho \approx 2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) [43]. Cependant, les résistances mécaniques de l'alliage 2024 peuvent être limitante ($R_{p0,2} \approx 200 - 500 \text{ MPa}$) [44]. Pour des applications en température ($>350 \text{ }^\circ\text{C}$), les alliages de titane Ti-6242 et IMI 834 sont préférés à l'alliage TA6V à cause de sa faible résistance au fluage à haute température [11]. Les alliages Ti-6242 et IMI 834 peuvent être utilisés jusqu'à des températures d'environ 500 et 550 $^\circ\text{C}$, respectivement [11]. Pour des applications nécessitant de bonnes résistances mécaniques à moindre coût, les aciers sont préférés. Cependant, leur masse volumique importante ($\rho \approx 7,8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) limite leur utilisation dans des applications telles que dans le domaine aéronautique où la masse est un facteur clé. A contrario, les superalliages à base de nickel qui présentent une masse volumique supérieure aux aciers ($\rho \approx 8,9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) sont fréquemment utilisés dans les moteurs d'avion pour les parties chaudes car leurs bonnes résistances mécaniques se conservent en température ($R_{p0,2} \geq 800 \text{ MPa}$ à 650 $^\circ\text{C}$) alors que l'alliage TA6V voit son $R_{p0,2}$ diminué jusqu'à 350 MPa à 600 $^\circ\text{C}$ [39, 45].

	Propriétés	Valeurs
T_{eb}	Température d'ébullition	3285°C
T_f	Température de fusion	1650-1675°C
T_β	Transus β	980-995°C
ρ_s	Masse volumique (20°C)	4520-4430 kg/m ³
ρ_L	Masse volumique (T= T_f)	4200 kg/m ³
M	Masse molaire	46,7 g/mol
C_{ps}	Capacité calorifique massique (20°C)	610 J/kg.K
C_{pL}	Capacité calorifique massique (T= T_f)	986 J/kg.K
α	Coefficient de dilatation thermique linéaire (20°C)	8-9 10 ⁻⁶ K ⁻¹
λ	Conductivité thermique	5,8-6,8-7,1 W/m.K
γ_{LV}	Tension de surface du liquide (T= T_f)	1,38 N/m
η	Viscosité dynamique du liquide (T= T_f)	5,2 10 ⁻³ N s/m ²
Ω_s	Résistivité électrique (20°C)	47,8-54,0 $\mu\Omega$.cm
Ω_L	Résistivité électrique (T= T_f)	168-171 $\mu\Omega$.cm
ν	Coefficient de Poisson	0,33
E	Module d'Young	106-114 GPa
$R_{p0,2}$	Limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique	990-1050 MPa
R_m	Résistance maximale à la traction	1050-1140 MPa
A	Allongement à la rupture	14-15%
σ_D	Limite d'endurance en traction (à 10 ⁷ cycles), % R_m	49%
HRC	Dureté	36
Izod	Résistance à l'impact (charpy)	10-20,3 J

Figure I. 18 Propriétés physiques du TA6V [46].

Les propriétés mécaniques du TA6V dépendent du traitement thermique et thermomécanique que subit le matériau. Ces traitements ont une influence sur la morphologie de la microstructure ainsi que sur la distribution des phases α et β , qui sont présentées ci-dessous.

I.I.IV.2. Microstructure des alliages de titane TA6V conventionnels

L'alliage $\alpha + \beta$ TA6V peut présenter trois types de microstructures qui dépendent du traitement thermomécanique subi. Les Figure I. 19 a), b) et c) montrent respectivement les traitements thermomécaniques permettant d'obtenir une microstructure lamellaire, bimodale ou duplex, et équiaxe. Le type de microstructure est directement influencé par les étapes de déformation et de recristallisation, les températures auxquelles elles sont effectuées, ainsi que les températures et vitesses de refroidissement utilisées pour chacune des étapes. Pour l'étape de déformation, les procédés couramment utilisés sont le laminage ou le forgeage [1].

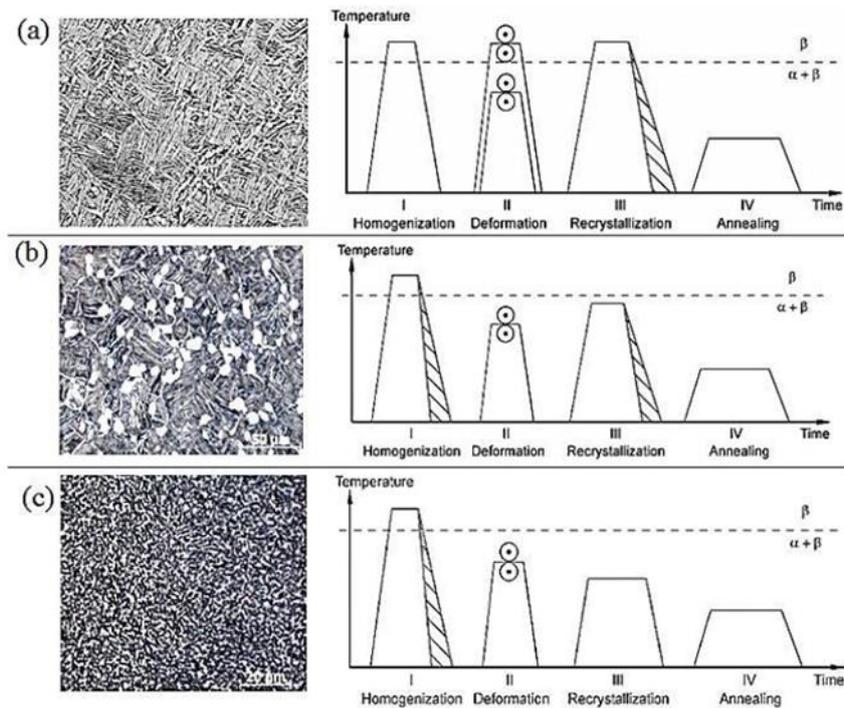


Figure I. 19 Schémas des étapes de mise en forme et micrographies d'une microstructure lamellaire (a), d'une microstructure bimodale (b) et d'une microstructure équiaxe (c) d'un alliage de titane $\alpha + \beta$ [47].

Pour obtenir la microstructure lamellaire, l'étape de déformation est d'abord faite dans le domaine β pour avoir de plus faibles contraintes d'écoulement, puis dans le domaine $\alpha + \beta$ pour limiter la croissance des grains β . Un vieillissement est ensuite effectué dans le domaine β en étape III. Le paramètre le plus important dans la mise en œuvre de cette microstructure est la vitesse de refroidissement à partir du domaine β , dans cette dernière étape. La vitesse de refroidissement détermine la taille des lamelles α , des colonies α et l'épaisseur de la phase α aux joints de grains β qui diminuent lorsque la vitesse de refroidissement augmente [11, 47].

Pour la microstructure bimodale, les quatre étapes sont présentées dans la Figure I. 19. Le paramètre important pour cette microstructure est la vitesse de refroidissement de l'étape I qui détermine la taille des lamelles α . Ces lamelles sont déformées plastiquement et non cassées dans l'étape II puis recristallisées dans l'étape III. Plus la vitesse de refroidissement est grande, plus la microstructure est fine avec des petits grains équiaxes α . La température de recristallisation dans l'étape III détermine, quant à elle, la fraction volumique de grains équiaxes α recristallisés.

La microstructure équiaxe peut être obtenue de deux façons. La méthode présentée dans la Figure I. 19 s'appuie sur une recristallisation à faible température pour avoir une fraction volumique de phase α élevée et former directement une microstructure entièrement équiaxe à partir des lamelles α déformées. Pour le TA6V, cette température est généralement aux alentours de 800 - 850 °C [11]. Le paramètre nécessaire pour obtenir une microstructure équiaxe est d'avoir une vitesse de refroidissement importante lors de l'étape I dans le domaine β . Durant l'étape IV, des lamelles α secondaires peuvent se former à partir de la phase β en fonction de l'écart entre la température de l'étape III et de l'étape IV.

Une dernière microstructure aciculaire métastable composée de très fines lamelles de martensite α' peut être obtenue lors de refroidissements très rapides ($570\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Dans le cas du TA6V, la température de début de transformation martensitique à 915°C est proche du transus T_β [1].

I.I.IV.3. Propriétés mécaniques de l'alliage TA6V

Propriétés élastiques

Le module de Young de l'alliage TA6V dépend des fractions volumiques des phases α et β ainsi que de leurs modules respectifs. Il dépend donc des traitements thermiques appliqués et aussi de la texture cristallographique, du fait de l'anisotropie des propriétés élastiques de la maille α du titane (Figure I. 3). Il varie généralement entre 105 et 110 GPa à température ambiante [32]. Dans un alliage sans texture particulière, le TA6V présente un coefficient de Poisson entre 0,26 et 0,36. Comme le module de Young, ce coefficient de Poisson dépend du traitement thermique et des phases en présence. Pour une microstructure $\alpha + \beta$, le coefficient de Poisson est d'environ 0,27 alors que pour une microstructure martensitique α' , le coefficient de Poisson est proche de 0,35 [48]. Comme l'alliage de titane TA6V est utilisé avec diverses microstructures, lamellaires, équiaxes et duplex, celles-ci peuvent induire des propriétés mécaniques différentes.

Influence de la microstructure et de la concentration en oxygène sur les propriétés mécaniques

Plusieurs éléments de la microstructure contrôlent les propriétés mécaniques de l'alliage TA6V comme la taille des colonies de lamelles α , la taille des lamelles α ou la présence de la phase α aux joints de grains, notamment pour des sollicitations en traction, fatigue ou fluage.

Pour une microstructure $\alpha + \beta$ lamellaire présentant des colonies de lamelles α , plus la vitesse de refroidissement est importante, plus la taille des colonies est petite, ce qui induit des distances de glissement faibles. Une distance de glissement plus petite se traduit par une augmentation de la résistance en traction du matériau et de la résistance à la propagation des fissures, suivant la loi de Hall et Petch.

$$\sigma_c = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

avec σ_c la contrainte critique, d la taille des cristallites et σ_0 et k des constantes.

Pour une microstructure $\alpha + \beta$ lamellaire, ne présentant pas de colonies de lamelles α , la taille des lamelles α et la présence ou non de la phase α aux joints de grains sont les paramètres principaux qui contrôlent la résistance en traction du matériau. La taille des lamelles α est contrôlée lors de la fabrication, par la vitesse de refroidissement. Plus la vitesse de refroidissement est grande, plus les lamelles sont fines et plus la résistance en traction du matériau à la propagation des défauts est grande [11].

Pour une microstructure duplex, l'élément caractéristique des propriétés mécaniques est la taille des colonies de lamelles α . Plus la taille des grains β est petite, plus la taille des colonies de lamelles α est petite et donc la résistance en traction du matériau est grande.

Pour une microstructure équiaxe, la taille des grains α est déterminante pour les propriétés mécaniques. Comme pour les autres microstructures, des grains α plus petits induisent des distances de glissement plus faibles et donc une meilleure résistance en traction du matériau.

Dès 1955, une étude de Jaffee et Ogden a montré l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques d'alliages de titane, Figure I. 20 a) [49]. Lorsque la concentration en oxygène augmente, la résistance en traction augmente et la ductilité diminue. Comme pour la résistance mécanique, la Figure I. 20 b) montre que le module d'Young de l'alliage TA6V augmente lorsque la concentration en oxygène augmente [32].

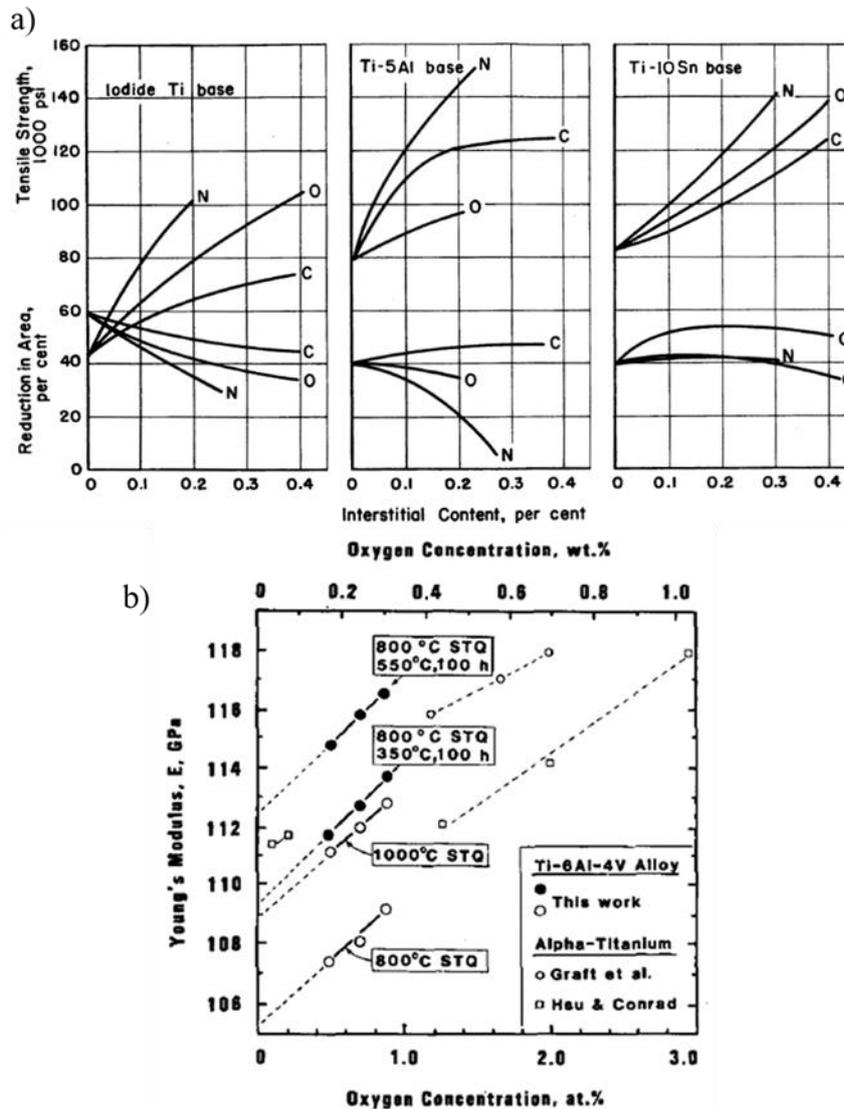


Figure I. 20 Influence de l'oxygène a) sur les propriétés mécaniques d'alliage de titane (m.%) [49] et b) sur le module d'Young de l'alliage TA6V traité thermiquement [32].

Modes de rupture

Les différents éléments caractéristiques de la microstructure de l'alliage TA6V, présentés ci-dessus, ont aussi une influence sur le mode de rupture du matériau. Par exemple, en traction, la présence de la phase α aux joints de grains est un chemin préférentiel pour la propagation des

fissures et la rupture se fait plus facilement à l'interface entre cette phase et les lamelles α , comme présenté dans la Figure I. 21 [50]. La rupture est ici qualifiée d'intergranulaire. Pour une microstructure lamellaire sans phase α aux joints de grains, la rupture se fait à travers les lamelles α . Cette rupture est qualifiée de transgranulaire.

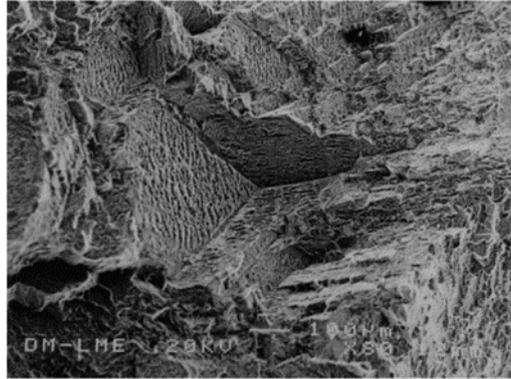


Figure I. 21 Rupture intergranulaire ductile de l'alliage TA6V [50].

Plusieurs modes de ruptures peuvent être présents sur un même facies de rupture. Par exemple, la présence de cupules, présentées dans la Figure I. 22 a), indique une rupture ductile [51]. Les Figure I. 22 b) et c) montrent, quant à elles, des zones sur le facies de rupture où le mode de rupture est quasi-clivage [52]. Le clivage est caractéristique d'un mode de rupture fragile. Les Figure I. 22 b) et c) montrent aussi que, sur le facies de rupture de ce TA6V, la rupture est ductile dans certaines zones et fragile dans d'autres.

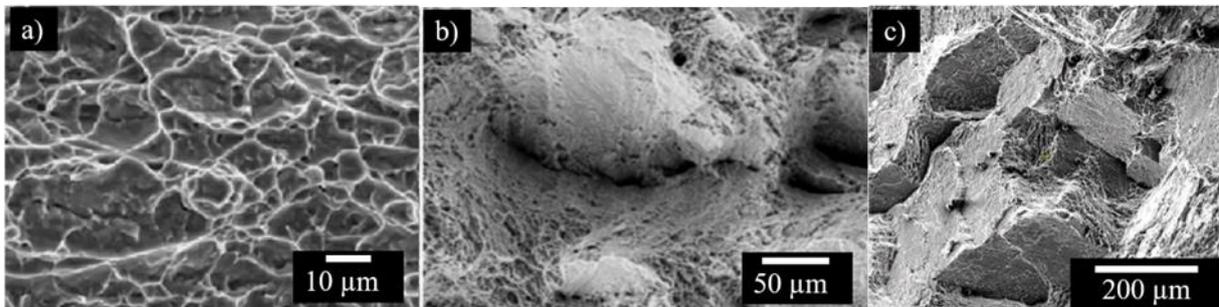


Figure I. 22 Mode de rupture ductile avec présence de cupules d'un alliage TA6V ELI [51], b) présence de facettes quasi-clivées d'un alliage TA6V [52] et c) rupture fragile le long des lamelles α de l'alliage TA6V.

Synthèse :

Le titane pur à l'équilibre est cristallisé sous forme β à haute température et α à basse température. Grâce à l'addition d'éléments d'alliages, la phase β peut être stabilisée à température ambiante ou le domaine de stabilité de la phase α peut être augmenté. En fonction des phases présentes à température ambiante, les alliages sont séparés en trois familles α et quasi- α , $\alpha + \beta$ ou β . Les alliages de titane $\alpha + \beta$ peuvent présenter trois types de microstructure, équiaxe, bimodale et lamellaire.

L'alliage de titane TA6V est un alliage comportant 6 m.% d'aluminium et 4 m.% de vanadium comme éléments d'alliages principaux. Il existe selon deux normes, TA6V grade 5 et grade 23, en fonction de la concentration en éléments d'alliages interstitiels, notamment l'oxygène qui est présent à moins de 0,2 m.% pour le grade 5 et moins de 0,13 m.% pour le grade 23. L'oxygène augmente la résistance en traction et la dureté mais réduit la ductilité de l'alliage TA6V.

En fonction des traitements thermomécaniques la microstructure du TA6V peut être équiaxe, bimodale ou lamellaire. La taille des colonies α ainsi que la taille des grains équiaxes sont les paramètres les plus importants contrôlant les propriétés mécaniques en traction. La loi de Hall et Petch fait le lien entre la taille de ces éléments de microstructure et les propriétés mécaniques. Ainsi, la microstructure peut être adaptée pour correspondre aux conditions de sollicitations. La présence de la phase α_{GB} peut aussi induire de grandes distances de glissement à travers cette phase ou à l'interface α_{GB}/α_{WGB} ou WI . Pour les microstructures lamellaires dites « en panier tressé », l'absence de phase α_{GB} et de colonie α induit une rupture à travers les lamelles α avec une déviation de la fissure plus importante. Malgré ces différences de localisation de la rupture, le mode de rupture de l'alliage TA6V est majoritairement ductile, il peut être transgranulaire ou intergranulaire. Cependant, des modes de rupture intergranulaire fragile ou par clivage peuvent aussi être observés.

I.II. Procédé de fabrication additive d'alliages métalliques

I.II.I. Procédé de fabrication des poudres pour les procédés Laser et Electron Beam Melting

Les poudres métalliques peuvent être élaborées par voie mécanique, chimique, électrolytique ou physique. Pour les procédés de fabrication additive (FA), le procédé de fabrication des poudres est généralement un procédé par voie physique, appelé « atomisation », qui consiste à faire couler un métal en fusion à travers une buse et à le pulvériser sous forme de gouttelettes à l'aide d'un jet de fluide : eau, gaz ou huile. Un quatrième type d'atomisation utilise des torches plasma, dans une chambre sous vide, pour faire fondre un fil métallique et pulvériser le métal sous forme de gouttelettes métalliques liquides qui se solidifient très rapidement au contact du gaz dans la partie basse de l'atomiseur. L'atomisation plasma s'effectue en une seule étape Figure I. 23, et le gaz constitutif du plasma est de l'argon.

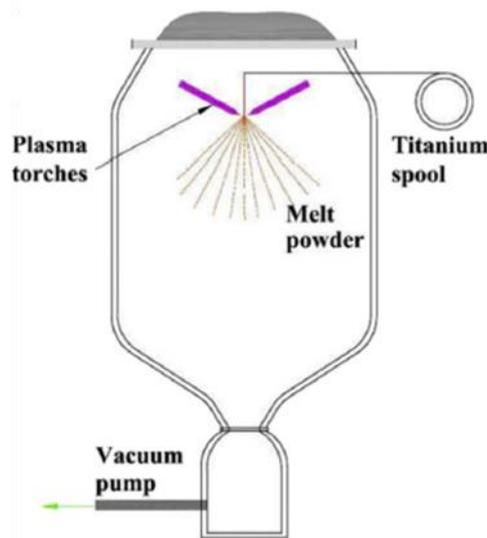


Figure I. 23 Procédé d'atomisation plasma [53].

Chen *et al.* ont étudié les propriétés de poudres de l'alliage de titane TA6V atomisées par plasma et ont trouvé une valeur moyenne de porosité inférieure à 0,2 % pour des poudres atomisées avec un diamètre inférieur à 150 μm [53]. Ils ont aussi observé que plus la taille des poudres diminuait, plus la quantité de pores diminuait. Les pores présents pour des poudres de diamètre inférieur à 50 μm étaient dus à l'emprisonnement de gaz et étaient majoritairement sphériques. Dans le cas d'une poudre de titane ou d'alliages de titane, l'atomisation plasma permet d'obtenir des poudres sphériques avec un diamètre de 5 μm jusqu'à 150 μm [54]. Les éléments interstitiels dans les poudres de titane peuvent être maintenus en dessous de 800 ppm en masse pour l'oxygène, 150 ppm pour le carbone et 100 ppm pour l'azote [53]. Pour avoir une pièce fabriquée par FA la plus dense possible, il faut un bon écoulement de poudre. Cela peut être obtenu en utilisant des poudres de petite taille et les plus sphériques possible [55].

I.II.II. Procédés de fabrication additive par fusion de lits de poudre

Les procédés de FA sont des procédés de fabrication par ajout de matière contrairement à l'usinage, qui retire de la matière. L'objectif des procédés de fabrication additive est de réaliser une pièce qui nécessite le moins d'étapes de fabrication possible, et qui permet d'avoir une pièce fonctionnelle et optimisée pour l'application visée. Plusieurs catégories de procédés de fabrication existent comme le dépôt de fil, le dépôt de poudre, la fusion de lit de poudre ou autres... Quel que soit le procédé FA, une pièce est fabriquée en effectuant les 7 étapes suivantes :

- Génération et optimisation du modèle 3D
- Génération des « données procédé »
- Préparation de la machine
- Préparation de la production
- Production
- Extraction de la pièce
- Traitements post-procédé

Dans cette partie, seules les étapes citées auparavant dans le cadre des procédés pas fusion de lit de poudre sont décrites. Dans la première étape, le modèle 3D de l'objet est tout d'abord créé en utilisant un logiciel de Conception Assistée par Ordinateur (CAO). Ensuite, ce fichier 3D est découpé numériquement en couches et comprend l'information décrivant où une source énergétique doit balayer un lit de poudre pour la fusionner. Pour chacune des couches, le balayage est constitué de vecteurs linéaires. Enfin, ce fichier est transféré vers la machine en y incluant les paramètres de construction.

Lors de la fabrication, un lit de poudre est tout d'abord étalé sur le plateau de fabrication, « build cylinder » dans la Figure I. 24 a), à l'aide d'un racleur ou d'un rouleau, comme présenté dans la Figure I. 24 a). Puis, la zone devant être fondue est balayée par une source énergétique faisant fondre le lit de poudre, Figure I. 24 b).

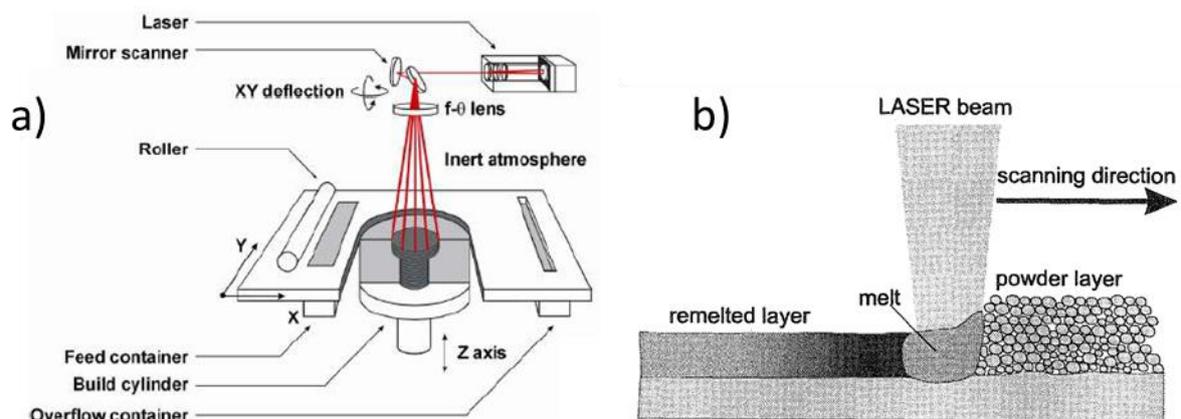


Figure I. 24 a) Schéma de procédé Laser Beam Melting [56] et b) fusion d'un lit de poudre en Laser Beam Melting [57].

La stratégie de balayage généralement utilisée est décomposée en deux étapes, un contour et un remplissage. Ces deux étapes sont dissociées l'une de l'autre et n'ont pas d'ordre

prédéfini. Le contour est généralement utilisé pour améliorer l'état de surface des pièces et présente des paramètres différents du remplissage. Le contour peut donc être utilisé pour améliorer la qualité ou pour optimiser la productivité en permettant d'accélérer le remplissage. Une fois que la source énergétique a balayé toutes les zones sélectionnées d'une même couche, le plateau de fabrication descend de l'épaisseur d'une couche définie préalablement, entre 20 et 200 μm en fonction du matériau (60 μm dans le cas du TA6V), de la taille de poudre, du procédé et des paramètres du procédé, et un nouveau lit de poudre est étalé sur la couche précédente [10, 58-60]. Lors de la fusion de la poudre, 3 ou 4 lits de poudre précédents sont fondus afin d'assurer la cohésion de la pièce finale [61]. Ces étapes sont répétées jusqu'à l'obtention de la pièce finale. La zone en fusion est appelée « bain de fusion », elle est indiquée par le label « melt » dans la Figure I. 24 b), et fait quelques centaines de micromètres de long, de large et de profondeur, comme présenté dans la Figure I. 25 [56, 61, 62]. La taille du bain de fusion est relativement petite par rapport à la partie de la pièce déjà fabriquée et du plateau. De plus, l'apport d'énergie se déplace rapidement et cela induit de grandes vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^3 à $10^7 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ [62]. Ces vitesses de refroidissement induisent des déformations différentes suivant la localisation, ce qui entraîne l'apparition de contraintes d'origine thermiques dans les pièces construites [63-65]. Les contraintes résiduelles dans les pièces après refroidissement limitent la taille maximale et la forme des pièces pouvant être élaborées par fusion de lit de poudre.

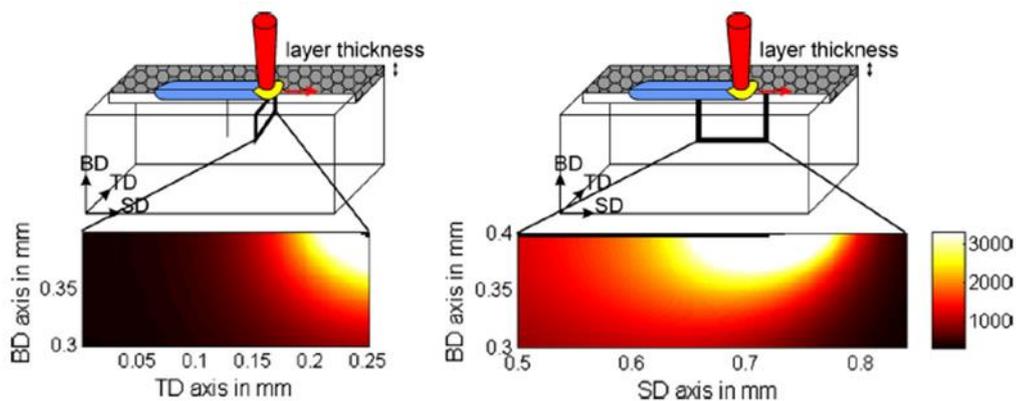


Figure I. 25 Vue en coupe transverse (gauche) et longitudinale (droite) du profil de température (K) simulé autour du bain de fusion [62].

Parmi la famille des procédés par fusion de lit de poudre, seuls les procédés Laser Beam Melting (LBM) et Electron Beam Melting (EBM) ont été étudiés dans cette thèse. Bien qu'ils appartiennent à la même famille de procédé, ces deux procédés présentent quelques différences.

I.II.II.1. Procédé LBM

La matière première pour le procédé LBM est une poudre avec une granulométrie qui se situe généralement entre 15 et 45 μm . Dans le procédé LBM, c'est un laser dirigé grâce à des miroirs qui vient faire fondre le lit de poudre, Figure I. 24 a). Les puissances de laser utilisées sont généralement inférieures à 500 W avec une épaisseur de lit de poudre aux alentours de 50 μm [59, 66]. Une partie essentielle du système optique du procédé LBM est la lentille f- Θ qui

corrige l'astigmatisme. Elle assure que le faisceau ne s'ovalise pas et conserve toujours la même forme circulaire et densité d'énergie sur tout le plateau de fabrication.

L'atmosphère dans l'enceinte de fabrication est contrôlée à l'aide d'un flux d'argon. Ce flux est dirigé parallèlement au plateau de fabrication pour limiter la contamination des pièces durant la fabrication en minimisant la teneur en oxygène, azote, hydrogène et vapeur d'eau dans l'atmosphère [2, 10, 58, 67].

Le LBM fait face à un problème majeur qui est l'instabilité du bain de fusion, ce qui crée des contraintes thermiques résiduelles dans la pièce solidifiée. Afin de limiter les gradients thermiques et donc les contraintes d'origine thermique, le plateau de fabrication peut être chauffé jusqu'à 500 °C, mais cela ne résout pas le problème des changements de volume dus au changement de phase lors de la solidification. L'instabilité du bain de fusion peut provoquer des défauts, leur formation est difficile à étudier in-situ [56, 57, 64, 68-72].

I.II.II.2. Procédé EBM

La matière première pour le procédé LBM est une poudre avec une granulométrie qui se situe entre 45 et 106 μm [60, 61, 73]. Le procédé EBM fait appel à un faisceau d'électrons, Figure I. 26, comme dans un microscope électronique à balayage, pour faire fondre la poudre de façon localisée. La puissance maximale du faisceau d'électrons est de 3000 W. La puissance du faisceau étant plus importante que pour le procédé LBM, elle permet d'avoir une épaisseur de lit de poudre plus grande, de 90 μm pour le T6AV, ce qui réduit la durée de fabrication par rapport au procédé LBM [74]. Le faisceau d'électrons est généré par un filament chauffé ou une cathode monocristalline et est accéléré à 60 kV. Il est focalisé et se déplace grâce à un système de lentilles électromagnétiques [75]. L'une des particularités de l'EBM est que la chambre de fabrication est sous vide (environ $1,3 \cdot 10^{-7}$ à 10^{-8} bar) afin de limiter l'interaction du faisceau d'électrons avec des particules de gaz. De l'hélium est injecté à proximité du plateau de fabrication, ce qui réduit le vide à $1,3 \cdot 10^{-5}$ bar et permet de refroidir le lit de poudre et de stabiliser le faisceau [2, 10, 60, 61, 73, 76, 77]. Le procédé EBM ne fonctionne que pour des matériaux conducteurs électriques, car il faut pouvoir évacuer les charges électrostatiques. Bien que les métaux soient conducteurs, lorsqu'ils sont sous forme de lit de poudre, la surface de contact des grains de poudre est faible et le vide ou l'air agissent comme un isolant entre les grains de poudre. Lors de l'interaction faisceau/matière, l'accumulation de charges électrostatiques peut provoquer la répulsion des particules de poudre entre elles, ce qui peut provoquer des éjections [78, 79]. Pour éviter ce phénomène, la poudre est frittée avant d'être fusionnée. Le préchauffage de la poudre se fait grâce à un balayage rapide du faisceau d'électrons défocalisé avant la fusion de chaque couche. Ce préchauffage permet d'atteindre une température de 0,4 à 0,6 fois la température de fusion. Ce frittage partiel de la poudre crée un réseau métallique permettant d'améliorer la conductivité [2, 61].

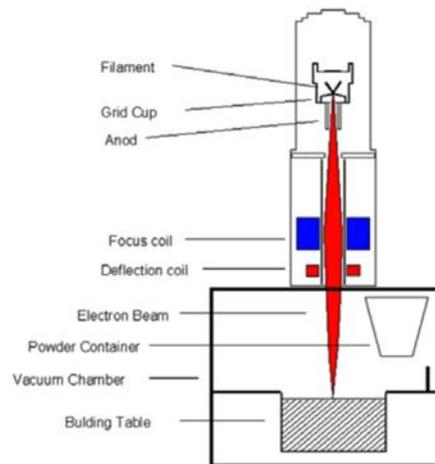


Figure I. 26 Schéma de fonctionnement du procédé EBM [60].

I.II.III. Défauts issus des procédés LBM et EBM

Comme dans tout procédé de fabrication, des défauts peuvent être créés avec les procédés LBM et EBM. Les principaux « défauts » discutés dans cette partie sont la rugosité de surface, la porosité et les contraintes résiduelles.

I.II.III.1. Rugosité de surface

La Figure I. 27 présente des observations en microscopie électronique à balayage des états de surface d'échantillons en TA6V fabriqués par EBM et LBM. La ligne rouge sur les Figure I. 27 a) et c) indique la direction de fabrication, perpendiculaire au plateau de fabrication. Les Figure I. 27 a) et b) montrent la présence de nombreux grains de poudre partiellement fondus à la surface des échantillons EBM TA6V. De plus, les Figure I. 27 a) et c) montrent une ondulation de surface avec des pics et des vallées perpendiculaires à la direction de fabrication pour l'état de surface d'un échantillon EBM TA6V. La Figure I. 27 d) montre, quant à elle, l'état de surface d'un échantillon LBM TA6V avec peu de grains de poudre partiellement fondus à la surface et une ondulation moins prononcée que pour les échantillons EBM TA6V. Dans leur étude, Vaysette *et al.* ont trouvé un Ra de 13,7 μm pour une pièce fabriquée par LBM contre 31,1 μm pour une pièce fabriquée par EBM [80].

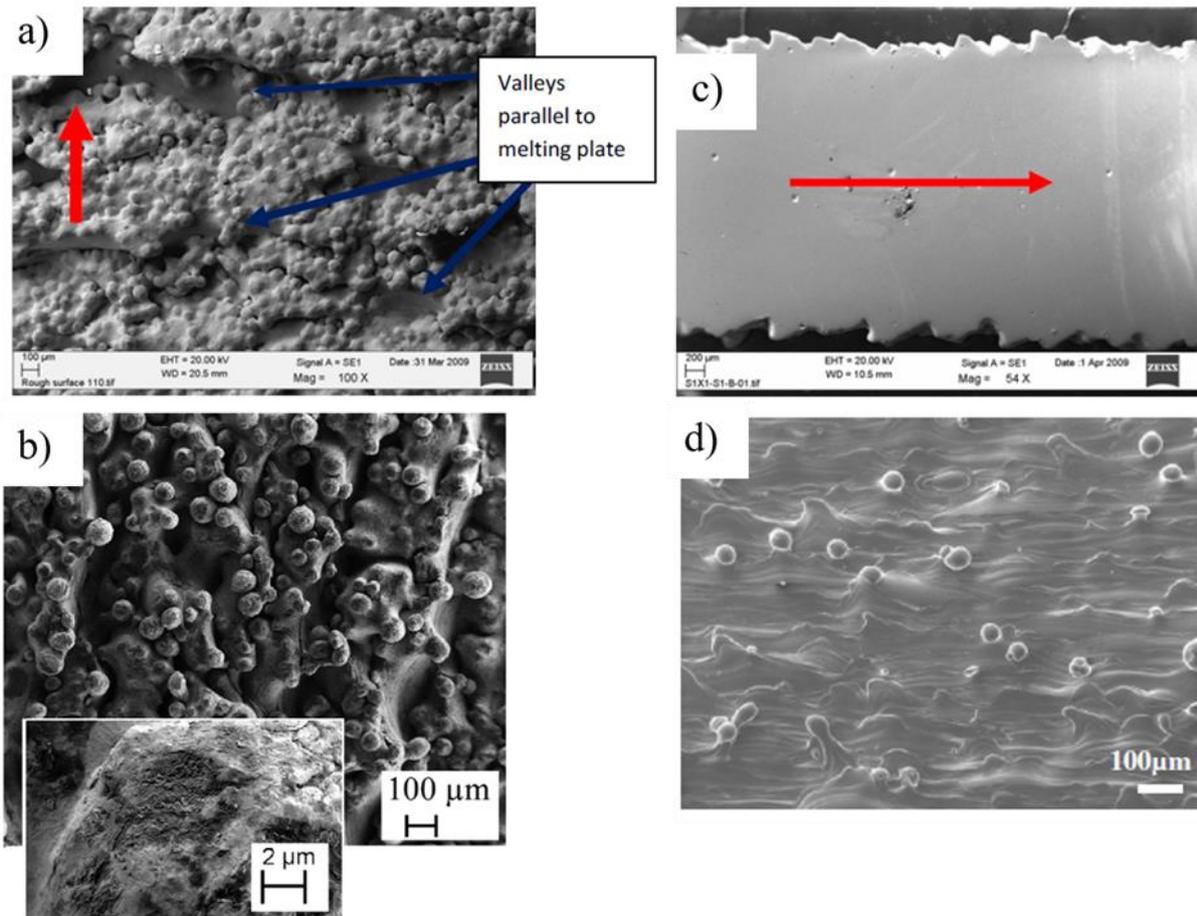


Figure I. 27 Observations en microscopie électronique à balayage a) et b) de l'état de surface d'un alliage TA6V fabriqué par EBM [81, 82], c) vue en coupe d'un échantillons en TA6V fabriqué par EBM [81] et d) observation en microscopie électronique à balayage d'un alliage TA6V fabriqué par LBM [66].

La rugosité de surface d'une pièce faite par LBM ou EBM est directement liée à la taille du bain de fusion. Lors de l'interaction de la source d'énergie avec la matière, les grains de poudre et de la matière déjà solidifiée fondent et créent le bain de fusion. Lorsque le faisceau laser ou d'électrons balaye le lit de poudre, le bain de fusion est entouré par des grains de poudre intacts d'un côté et par du métal fraîchement solidifié ou par des grains de poudre de l'autre côté, comme cela est schématisé dans les Figure I. 28 a) et b). On remarque sur ces figures que lorsque le bain de fusion est entouré de poudre de part et d'autre, sa taille augmente à cause de la mauvaise conductivité de la poudre métallique [68]. Cette augmentation de la taille du bain de fusion est appelée « effet de bord ». Bien que la Figure I. 28 a) ne montre qu'une augmentation verticale de la taille du bain de fusion, celui-ci s'élargit aussi créant l'ondulation de surface observée dans la Figure I. 27 c). Dans leur étude, Thijs *et al.* ont fait la simulation d'un bain de fusion et ils ont montré que la température du bain de fusion monte à plus de 2 000 K pour le tantale [62]. Autour du bain de fusion, la température reste extrêmement élevée permettant de partiellement fondre les grains de poudre proches du bain de fusion, comme supposé par Safdar *et al.* et observé dans les Figure I. 27 a), b) et d) [83].

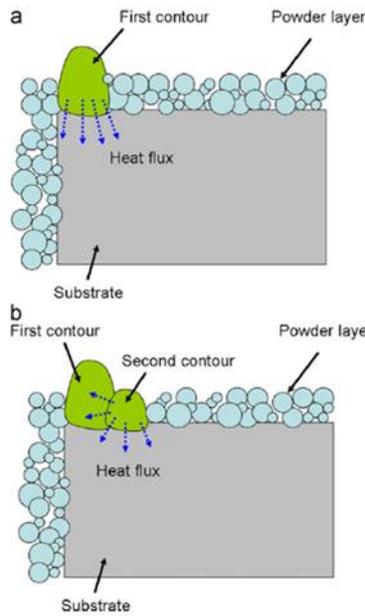


Figure I. 28 Schéma représentant l'effet de bord [68].

Bacchewar *et al.* ont étudié l'influence de l'orientation de la pièce sur la rugosité entre la surface inférieure et supérieure d'une pièce inclinée [84]. Les différences observées semblent reliées à l'effet « escalier », présenté dans la Figure I. 29 a), présent en fabrication additive et à un frittage plus important des grains de poudre sur la surface inférieure [4, 84]. Suard *et al.* ont aussi étudié l'influence de l'angle de fabrication sur la rugosité de cylindres de 1 mm de diamètre et ont observé une rugosité plus importante pour des cylindres fabriqués à 45 ° par rapport à des cylindres fabriqués à 0 et 90 ° par rapport au plateau de fabrication [85]. Cette rugosité plus importante provient d'irrégularités liées à la direction du flux de chaleur, présenté dans la Figure I. 29 b).

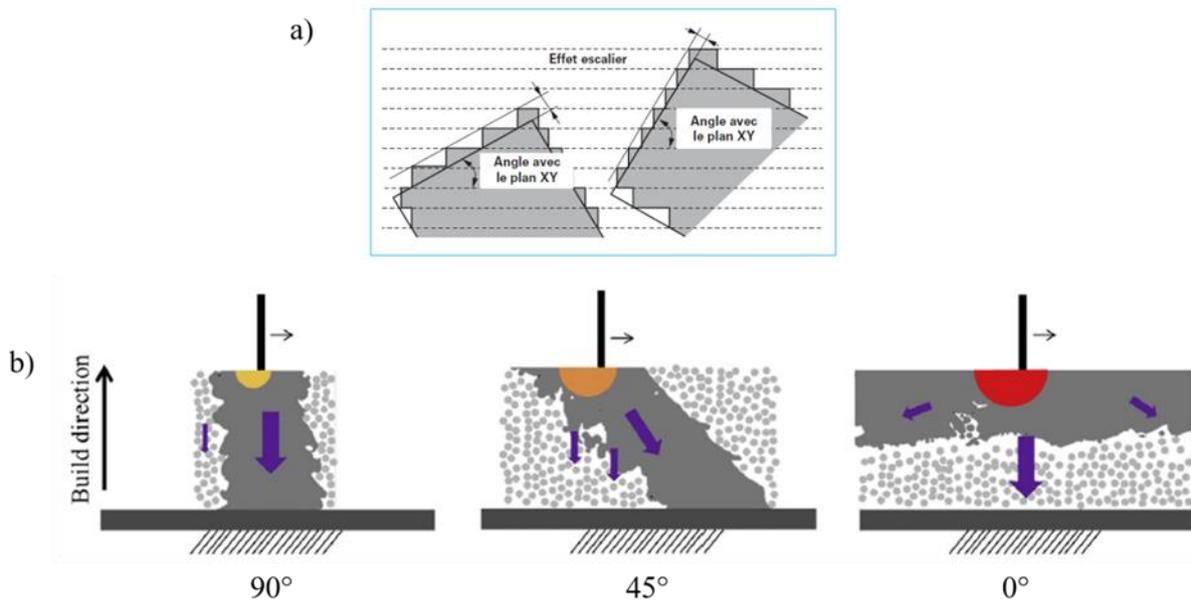


Figure I. 29 Schéma a) du principe de l'effet escalier [4] et b) vues schématiques du flux de chaleur pendant le procédé EBM pour différentes orientations 0, 45 et 90° [85]. Les flèches violettes indiquent la direction du flux de chaleur.

Comme nous l'avons vu précédemment, la puissance du faisceau d'électrons du procédé EBM est bien plus importante que la puissance du faisceau laser du procédé LBM. Cette différence de puissance induit un bain de fusion plus important pour le procédé EBM que LBM. De plus, l'épaisseur du lit de poudre est généralement plus importante pour le procédé EBM que pour le procédé LBM. Qiu *et al.* ont montré que la rugosité augmentait avec l'épaisseur des couches de poudre de même granulométrie, comme présenté dans la Figure I. 30 [66]. Ces deux paramètres expliquent donc la rugosité plus importante pour les pièces fabriquées par EBM par rapport à des pièces fabriquées par LBM. Un autre paramètre influant sur la rugosité est la granulométrie des grains de poudre partiellement fondus à la surface des échantillons. Plus le diamètre des grains de poudre est important, plus la rugosité est grande. Pour le procédé EBM, les grains de poudre ont un diamètre entre 45 et 106 μm , ce qui mène à une rugosité plus importante par rapport à celle obtenue dans le procédé LBM qui utilise des grains de poudre plus petits, de 15 à 45 μm .

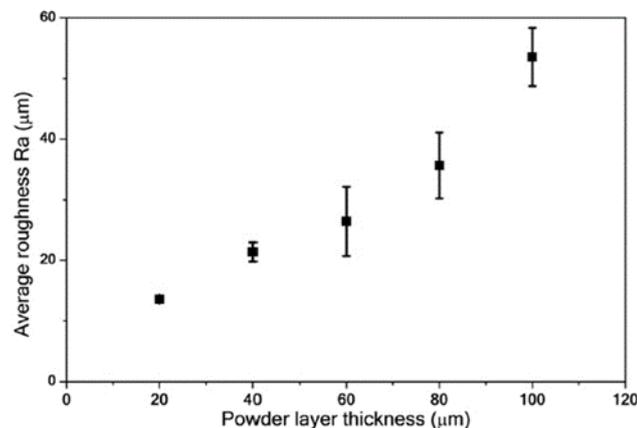


Figure I. 30 Influence de l'épaisseur de couche de poudre sur la rugosité d'un alliage TA6V LBM fabriqué à 400 W et 2400 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ [66].

Un dernier paramètre qui influence la rugosité de surface est la distance entre les pièces sur un même plateau de fabrication. Jamshidina *et al.* ont mis en évidence expérimentalement et par modélisation numérique, que plus les pièces sont écartées, plus la zone de haute température autour de la pièce est mince [86]. Cette zone de haute température étant plus mince, il y a moins de grains de poudre partiellement fondus à la surface des échantillons. Ils ont trouvé que la diminution de la rugosité arithmétique (R_a) moyenne en fonction de la distance entre les pièces suivait une loi logarithmique jusqu'à une distance entre les pièces de 20 mm.

Formanoir *et al.* et Suard *et al.* ont étudié l'influence de la rugosité sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage TA6V fabriqué par EBM [85, 87]. Dans un premier temps, Formanoir *et al.* ont observé des propriétés mécaniques en traction à température ambiante plus faibles pour des éprouvettes avec un état de surface brut, par rapport à des éprouvettes polies, Figure I. 31 b). En observant les éprouvettes en coupe, Figure I. 31 a), Formanoir *et al.* ont considéré qu'une épaisseur de 150 μm sur chaque face, correspondant à la rugosité, était non portante. Ils ont donc recalculé les contraintes des éprouvettes avec un état de surface brut en retirant cette partie de section non portante, et tracé les courbes corrigées dans la Figure I. 31 b). Une fois cette correction appliquée, on se rend compte que les propriétés mécaniques des

éprouvettes avec un état de surface brut sont proches des propriétés mécaniques des éprouvettes polies. Ces résultats démontrent que l'épaisseur correspondant à la rugosité ne supporte pas d'effort mécanique. Suard *et al.* ont, eux aussi, déterminé une « section mécaniquement inefficace » qui ne supportait pas d'effort mécanique pour des éprouvettes cylindriques de 1 mm de diamètre et des structures lattices. Par modélisation en éléments finis, ils ont déterminé un cylindre équivalent « mécaniquement efficace », en rouge dans la Figure I. 31 c) d'environ 0,6 mm pour un diamètre théorique de 1 mm. La différence entre le cylindre « mécaniquement efficace » et le cylindre théorique provient de deux phénomènes. Le premier est que le cylindre fabriqué est plus fin que le cylindre théorique. Le second est la présence de la « section mécaniquement inefficace ». Bien que la réduction du cylindre mécaniquement efficace soit importante pour des cylindres d'1 mm de diamètre, lorsque le diamètre du cylindre augmente, le rapport entre le diamètre du cylindre mécaniquement efficace et le diamètre théorique se réduit.

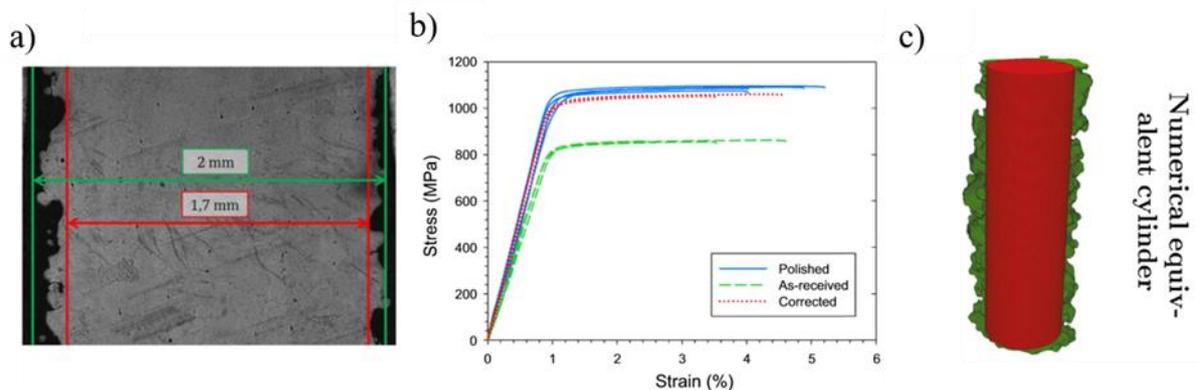


Figure I. 31 a) Réduction de la section portante à cause de la rugosité, b) influence de la rugosité sur les propriétés mécaniques en traction d'une éprouvette de titane TA6V et correction des courbes de traction en considérant la section portante réelle [87], c) cylindre équivalent « mécaniquement efficace » calculé numériquement à partir de résultats de tomographie X [85].

I.II.III.2.Porosité

Bien que les paramètres de fabrication soient optimisés pour réduire leur nombre au maximum, différents types de pores sont présents dans les pièces fabriquées par LBM et EBM. Les plus fréquemment rencontrés sont les pores sphériques de diamètres inférieurs à 50 ou 100 μm en fonction du procédé, Figure I. 32 b) [74, 88-90]. Ces pores sphériques sont liés à un emprisonnement de gaz lors de la solidification du bain de fusion. Pour le procédé LBM, le gaz emprisonné provient soit de la chambre de fabrication soit des grains de poudre. Pour le procédé EBM, fonctionnant sous vide, le gaz emprisonné ne peut provenir que des grains de poudre. L'autre catégorie de pores est liée à des manques de fusion, Figure I. 32 a). Ces pores sont généralement de forme allongée et de taille plus importante, avec une longueur suivant la direction parallèle au plateau de fabrication, comprise entre 100 et 200 μm [90-92]. Les manques de fusion sont généralement dus à des paramètres de fabrication mal ajustés. Si l'énergie apportée à la matière est trop faible, les grains de poudre ne sont pas entièrement fondus et un manque de fusion apparaît. Un autre cas de manque de fusion apparaît si le recouvrement des bains de fusion est insuffisant, Figure I. 33.

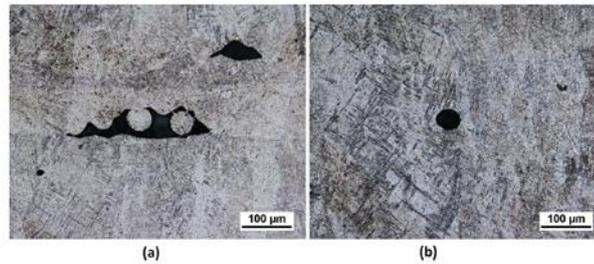


Figure I. 32 a) Pore dû à un manque de fusion et b) Pore sphérique lié à l'emprisonnement de gaz [92].

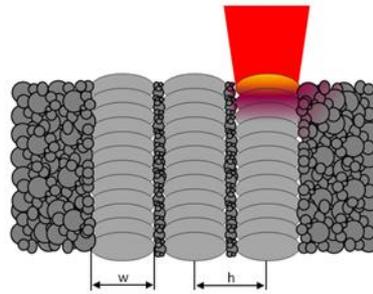


Figure I. 33 Création de manques de fusion à cause d'une distance entre deux passages du laser trop importante par rapport à la largeur du bain de fusion [69].

Bien que l'influence des manques de fusion sur la ductilité soit observée dans de multiples études, l'influence des manques de fusion sur les résistances mécaniques en traction varie d'une étude à l'autre. Haize *et al.* ont étudié l'influence de la porosité sur les propriétés mécaniques de l'alliage TA6V fabriqué par EBM [92]. Ils ont montré que la porosité et surtout les manques de fusion étaient le facteur principal contrôlant les propriétés mécaniques par rapport à d'autres paramètres tels que la microstructure. Pour le TA6V LBM, Simonelli *et al.* ont observé une diminution des résistances mécaniques lorsque la quantité de manques de fusion dans l'éprouvette augmente. A contrario, Haize *et al.* ne voient pas d'influence des manques de fusion sur les résistances mécaniques. Gong *et al.* ont aussi étudié l'influence de défauts générés volontairement, sur les propriétés mécaniques en traction et ont remarqué que la présence de manques de fusion entraînait une dispersion des résultats des essais de traction [89]. Ces différentes études montrent que les manques de fusion ont une influence variable sur les résistances en traction, mais qu'ils induisent une rupture prématurée des éprouvettes, quelle que soit l'étude.

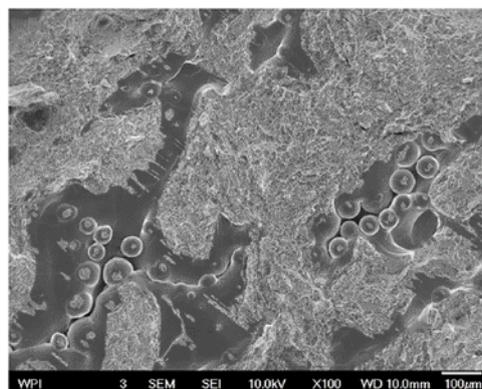


Figure I. 34 Observation en microscopie électronique à balayage d'un facies de rupture présentant des pores de manque de fusion d'un alliage TA6V EBM [92].

I.II.III.3.Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes présentes dans une pièce alors que celle-ci n'est soumise à aucune force extérieure.

Les contraintes résiduelles dans les pièces fabriquées par des procédés de fabrication additive, et plus particulièrement le procédé LBM, entraînent des déformations de la pièce pouvant aller jusqu'à sa fissuration lors du refroidissement [4]. Durant le procédé LBM, les gradients thermiques importants, dus à la fusion locale du métal ainsi que le décalage dans le temps du refroidissement de deux zones adjacentes génèrent des contraintes résiduelles, comme expliqué ci-dessous.

La Figure I. 35 présente une approche proposée par Liu *et al.* qui permet d'expliquer l'apparition des contraintes résiduelles durant le procédé LBM [63]. Sur la Figure I. 35 a) trois températures spécifiques lors de la fusion du métal sont présentées : t_m la température de fusion, t_p la température de plastification du matériau et t_n la température ambiante. Lorsque la température de plastification du matériau est atteinte, la dilatation thermique entraîne une déformation plastique irréversible du matériau. La Figure I. 35 b) présente trois zones lors de la fusion du métal, avec la zone I qui est la zone fondue, la zone II qui est affectée thermiquement et le zone III qui n'est pas affectée thermiquement. Trois étapes schématisent la fusion et le refroidissement des trois zones. L'étape I correspond au passage du faisceau laser sur le matériau qui fait fondre la zone I. L'étape II et l'étape III décrivent le refroidissement des trois zones lorsque le laser est passé. La zone I est fondue et n'est donc pas sous contrainte. La zone II subit quant à elle une élévation de température entre t_p et t_n , et cherche à se dilater. La zone III n'étant pas affectée thermiquement, elle ne cherche pas à se dilater et contraint donc la zone II. La zone II est ainsi en compression et la zone III en traction. Dans l'étape II, lors de la solidification, la zone I refroidit, voit sa température passer en dessous de t_m et « veut » se contracter. Cependant, la zone II contraint la zone I qui se retrouve donc en traction. Cette mise en traction de la zone I est accompagnée par une augmentation des contraintes de compression des zones II et III. L'étape III présente la suite du refroidissement des trois zones. La zone I continue de se contracter de même que la zone II, toutes les deux retenues par la zone III. Cela entraîne une augmentation de l'état de traction de la zone I, une augmentation des contraintes de compression de la zone II, et fait passer progressivement la zone III en compression. La Figure I. 35 a) montre qu'une partie de la zone I est entre les températures t_m et t_p . Dans cette tranche de température, la zone I peut se déformer plastiquement ce qui peut réduire les déformations élastiques résiduelles.

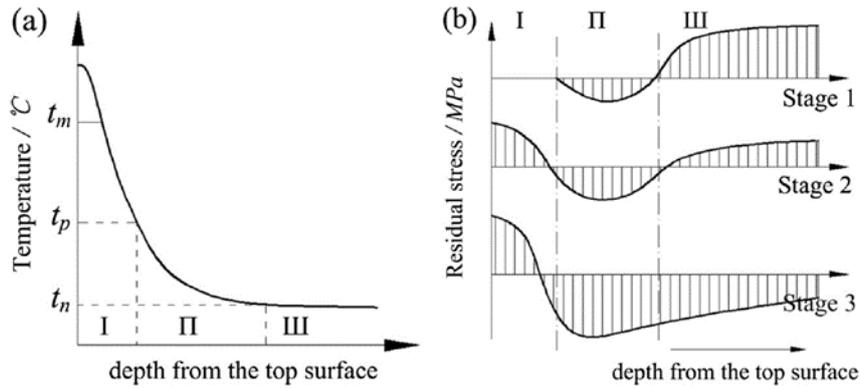


Figure I. 35 Répartition a) des températures et b) des contraintes résiduelles selon la direction de fabrication [63].

Dans le cas de l'alliage de titane TA6V, présenté ci-après, les déformations élastiques résiduelles, et donc les contraintes peuvent aller de -120 (compression) à 200 (traction) MPa en fonction des zones caractérisées [63-65, 93]. Vrancken *et al.* et Dumontet *et al.* ont observé, sur des ponts, fabriqués spécifiquement, une courbure de la partie centrale du pont lorsque l'un des pieds du pont a été détaché du support de fabrication. Cela a été reproduit par modélisation Figure I. 36 [64, 65]. De plus, Dumontet *et al.* ont remesuré la courbure des ponts 6 mois après la première mesure et ont remarqué un retour à la normale de la forme du pont. Ils expliquent ces résultats par un fluage à température ambiante de l'alliage TA6V qui a relaxé les contraintes.

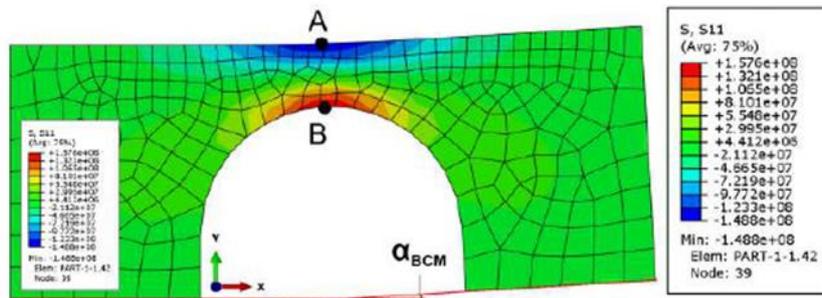


Figure I. 36 Modélisation de la déformation d'un pont due à la présence de contraintes résiduelles [64].

I.II.IV.L'alliage de titane TA6V fabriqué par LBM & EBM

I.II.IV.1.Microstructure de l'alliage TA6V LBM et EBM

Les poudres utilisées dans le procédé EBM sont principalement fabriquées par atomisation plasma. Pour le procédé LBM, les poudres peuvent être fabriquées par atomisation plasma ou gaz. Les vitesses de refroidissement importantes durant le procédé LBM induisent la formation d'une microstructure martensitique α' aciculaire, comme présenté dans la Figure I. 37.

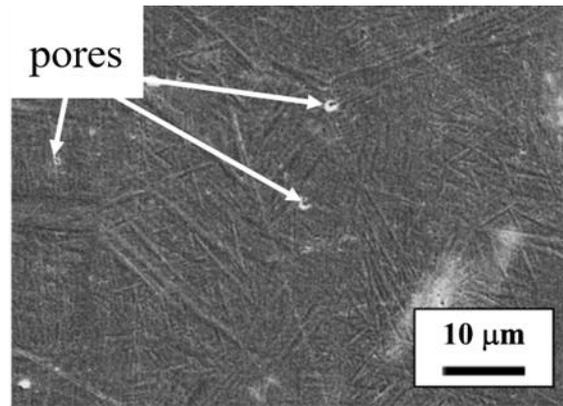


Figure I. 37 Microstructure martensitique α' de poudres atomisées en TA6V avec la présence de pores sphériques [94].

Lors de la formation du premier bain de fusion sur le substrat, une partie de celui-ci est fondue et la zone sous le bain de fusion est à une température supérieure au transus T_β . Dans la zone solide où la température est supérieure au transus T_β , il y a transformation de la phase α en phase β . Lors de la solidification, le métal liquide se transforme en phase β et la croissance de la phase β se fait en épitaxie à partir des grains β du substrat. Pour chaque couche rajoutée, le laser refait fondre 3 à 4 couches précédemment solidifiées, et les grains β se solidifient en suivant l'orientation cristallographique des grains β dans les couches inférieures. Cela donne des grains β allongés dans la direction de fabrication, traversant plusieurs couches, et pouvant faire plusieurs centaines de micromètres comme présenté dans la Figure I. 38.

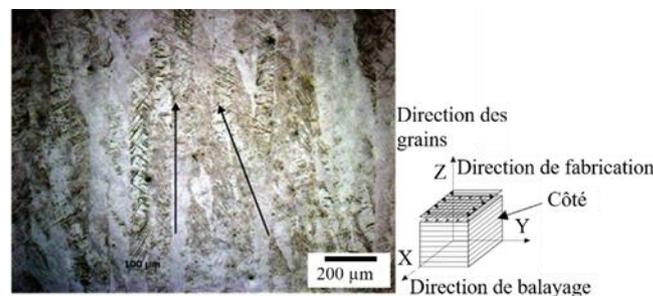


Figure I. 38 Vue de côté (côté) d'anciens grains β allongés dans la direction de fabrication d'un échantillon de TA6V élaboré par LBM [91].

La formation des grains β allongés dans la direction de fabrication est retrouvée dans la microstructure des TA6V fabriqués par LBM et par EBM. Nous avons vu précédemment que les vitesses de refroidissement dans les procédés LBM et EBM étaient importantes (de l'ordre de $6 \cdot 10^4 - 6 \cdot 10^8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) [62]. Le diagramme TRC de l'alliage TA6V, présenté dans la Figure I. 13, montre que la transformation martensitique se fait pour une vitesse de refroidissement supérieure à $570 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ et passer d'une température supérieure à la température de début de transformation martensitique $M_s \approx 960 - 980 \text{ }^\circ\text{C}$ à une température en dessous de M_s . Durant le procédé LBM, la vitesse de refroidissement est suffisamment grande pour transformer la phase β en phase martensitique α' . De plus, le plateau de fabrication peut être chauffé au maximum à $500 \text{ }^\circ\text{C}$, température qui est bien inférieure à M_s . Enfin, la température M_f , dans la Figure I. 13, est la température de fin de transformation martensitique, elle indique que toute la microstructure s'est transformée en martensite. Pour l'alliage TA6V, M_f se situe entre 700 et

880 °C, en fonction de la vitesse de refroidissement, ce qui explique une microstructure entièrement martensitique pour le TA6V fabriqué par LBM.

La Figure I. 39 présente la microstructure martensitique aciculaire α' de l'alliage TA6V fabriqué par LBM. Yang *et al.* ont observé quatre familles d'aiguilles α' différenciées par leur taille et le moment auquel elles se sont formées [95]. La Figure I. 40 présente schématiquement les cycles de formation des aiguilles α' primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire qui sont reliés aux cycles thermiques imposés durant la réalisation des différentes couches. D'après Yang *et al.*, les aiguilles α' primaire sont les aiguilles formées durant le premier cycle qui ne se sont pas dissoutes lors du chauffage du second cycle. Lors du second cycle thermique, une partie de la couche est fondue et une partie se transforme en phase β , puis la partie fondue se transforme en β lors du refroidissement et enfin de nouvelles aiguilles de martensite α' se forment. Lors du troisième cycle, la couche reste à l'état solide et atteint une température supérieure à T_{β} lors du chauffage puis de nouvelles aiguilles se forment durant le refroidissement. Pendant le quatrième cycle de chauffage, certaines aiguilles restent présentes et de nouvelles aiguilles se forment lors du refroidissement. Les aiguilles secondaires se formeraient durant le deuxième cycle, les tertiaires durant le troisième cycle et les quaternaires durant le quatrième cycle. Dans cette étude, les aiguilles α' primaires ont une longueur supérieure à 20 μm et une largeur de 1 à 3 μm , les aiguilles α' secondaires font 10 à 20 μm de long et 0,1 à 0,9 μm de large, les aiguilles α' tertiaires font 1 à 10 μm de long et 20 à 90 nm de large et les aiguilles quaternaires ont une longueur < 1 μm et une épaisseur < 20 nm. Simonelli *et al.* ont étudié la texture de la microstructure du TA6V LBM et ont observé une forte texture des anciens grains β , avec la direction $\langle 001 \rangle$ parallèle à la direction de fabrication [96]. Les aiguilles α' se transformant à partir de la phase β suivant les relations de Burgers, il existe ainsi 12 variants pour chaque orientation de grain β . Bien que certaines orientations de croissance soient privilégiées, les 12 variants sont observés sur la microstructure brute de fabrication, menant à une texture fortement réduite [97].

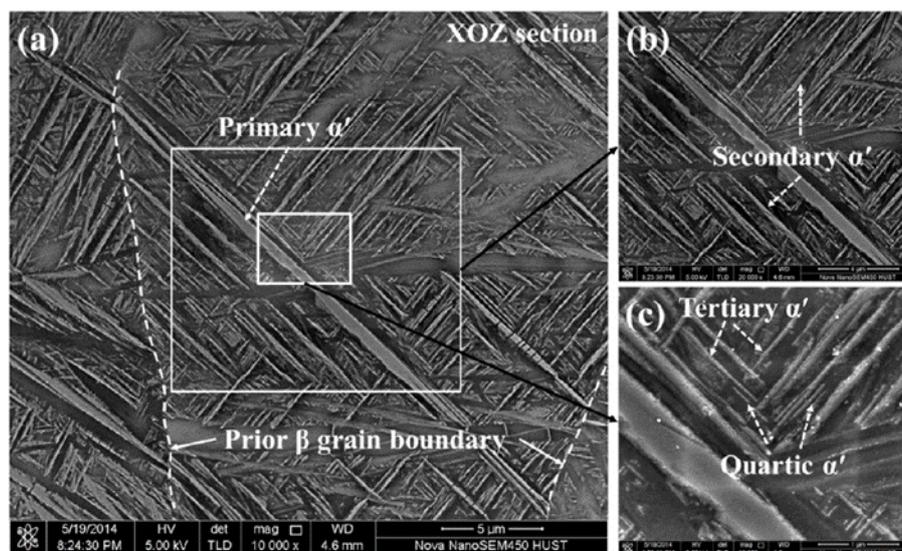


Figure I. 39 Observations en microscopie électronique à balayage d'un TA6V LBM, b) et c) zones agrandies indiquées par les boîtes contour blancs dans a) [95].

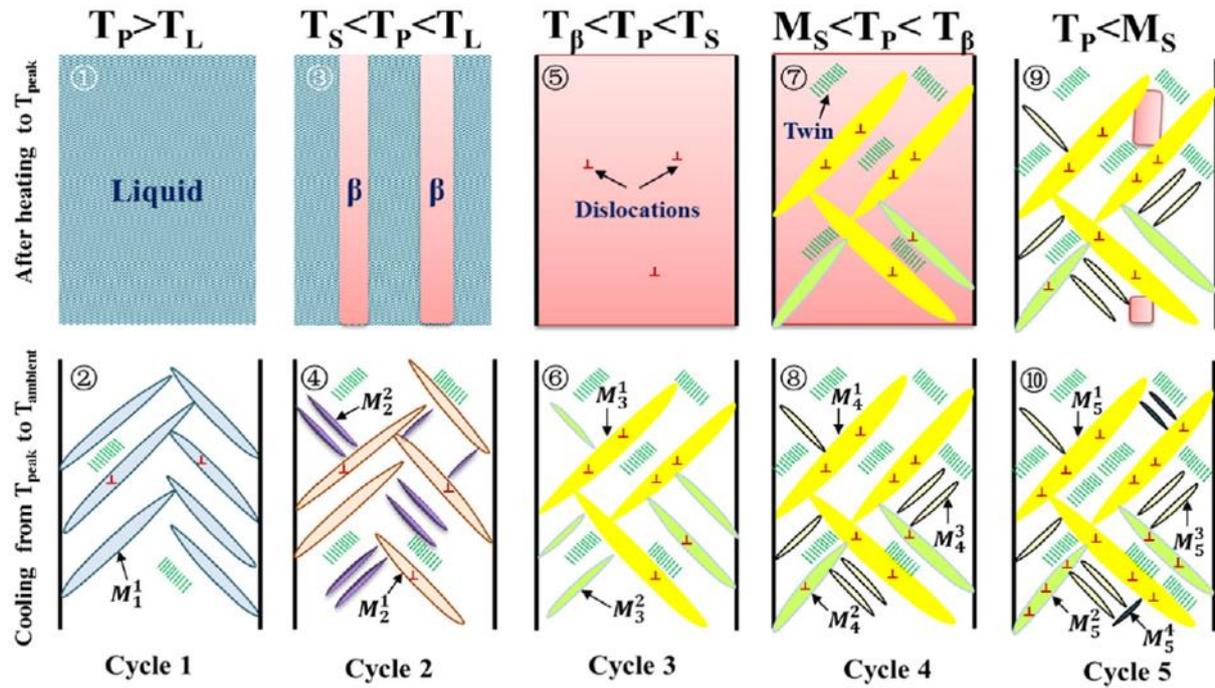


Figure I. 40 Schéma des cycles de formation des aiguilles α' primaire, secondaire, tertiaire et quaternaire du TA6V LBM [95].

Dans le cas du procédé EBM, comme pour le procédé LBM, la vitesse de refroidissement est suffisamment importante pour que la phase β se transforme en phase α' . Nous avons vu que la température du plateau est maintenue aux alentours de 700 °C par un préchauffage destiné à fritter les grains de poudre. La température étant inférieure à M_s la transformation martensitique peut avoir lieu. Cependant, on remarque sur la Figure I. 13 que la température M_f est entre 700 et 880 °C en fonction de la vitesse de refroidissement. La transformation martensitique doit donc avoir lieu lors du refroidissement et ne devrait pas être complète. Une fois les aiguilles martensitiques α' formées, elles subissent un maintien en température aux alentours de 700 °C durant le reste de la fabrication qui induit la transformation de la martensite α' en phase $\alpha + \beta$ [77, 98, 99]. La largeur des lamelles α est en général inférieure à 1 μm . Scharowsky *et al.* ont montré l'influence des paramètres de fabrication sur la taille des lamelles α obtenues par EBM, Figure I. 41, avec une largeur de lamelle α pouvant aller de 400 nm à 1,3 μm . Al Bermami *et al.* ont étudié la texture de la microstructure du TA6V EBM et ont observé une forte texture des anciens grains β avec la direction $\langle 001 \rangle$ parallèle à la direction de fabrication [98]. Cependant, la transformation des grains β en lamelles α , sans sélection de variants, annihile toute texture présente dans le TA6V EBM [98].

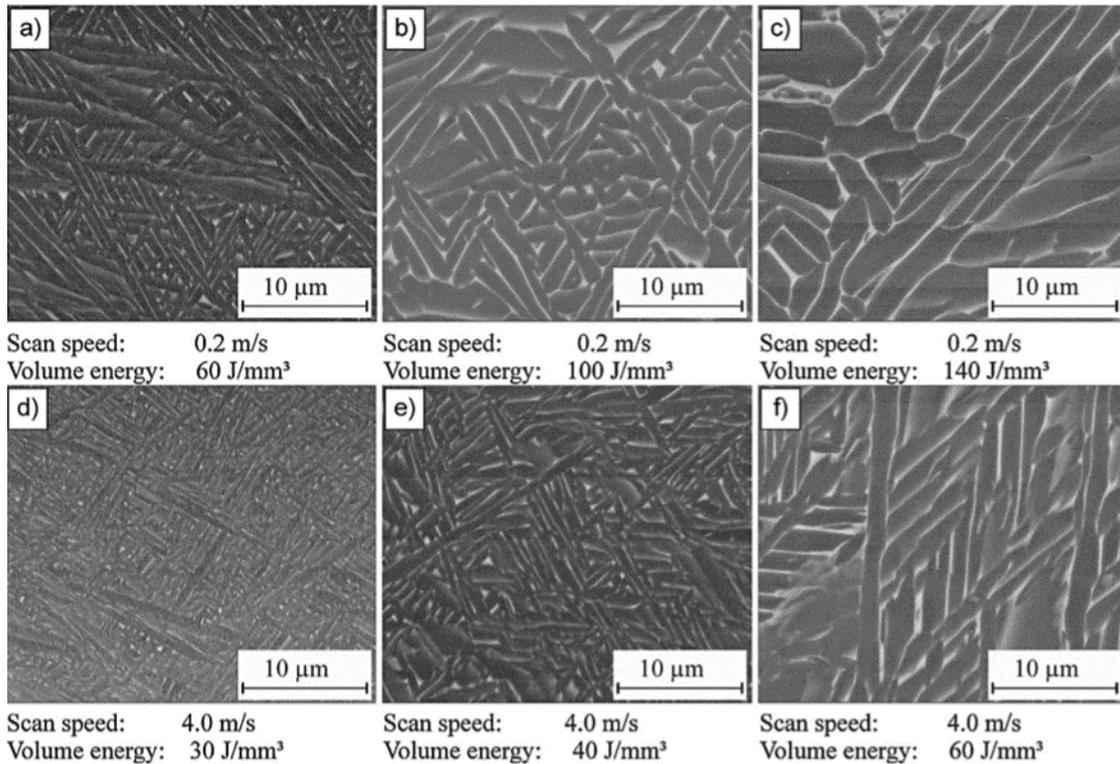


Figure I. 41 Variation de la microstructure de Widmanstätten de l'alliage TA6V élaboré par EBM en fonction des paramètres de fabrication [77].

Traitements thermiques couramment effectués sur des pièces issues de FA

Deux traitements thermiques sont couramment utilisés sur des pièces fabriquées par LBM et EBM. Le premier est un traitement de détente utilisé sur des pièces fabriquées par LBM pour relaxer les contraintes résiduelles issues du procédé. Ce traitement de détente est composé d'un maintien entre 600 et 800 °C, généralement pendant 2 h, suivi d'un refroidissement lent. Ce traitement thermique induit la décomposition de la martensite α' issue du procédé LBM en phase $\alpha + \beta$ [72]. La phase α reste néanmoins sous forme d'aiguilles très fines comme les aiguilles martensitiques α' . Le second traitement thermique utilisé est un traitement de compaction isostatique à chaud (CIC). Ce traitement thermique est fait sous haute pression et à haute température, et est destiné à refermer les pores issus des procédés de FA. Pour le TA6V, le traitement CIC est généralement effectué à 920 °C, avec une pression de 1000 bar (100 MPa) pendant 2 ou 4 h. Le traitement CIC est effectué sur des pièces fabriquées par LBM comme par EBM et induit une évolution de la microstructure pour obtenir une microstructure lamellaire $\alpha + \beta$ avec des lamelles α plus épaisses, présentée dans la Figure I. 42 [98, 100].

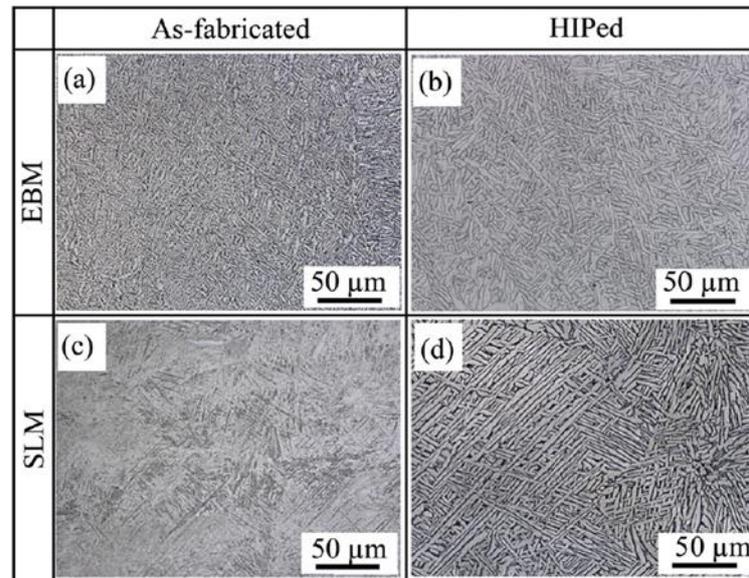


Figure I. 42 Observation par microscopie optique de l'alliage TA6V a) EBM, b) EBM traité CIC, c) LBM et d) LBM traité CIC [100].

I.II.IV.2. Propriétés mécaniques de l'alliage *TA6V-LBM* et *-EBM*

L'alliage TA6V fabriqué par LBM et par EBM présente, en sortie de fabrication, respectivement une microstructure martensitique aciculaire α' et une microstructure lamellaire fine $\alpha + \beta$.

Dans le cas du TA6V LBM grade 5, cette microstructure martensitique lui confère une limite d'élasticité ($R_{p0,2}$) et une contrainte maximale en traction (R_m) d'environ 1150 et 1200 MPa, respectivement, Tableau I. 7 [99]. La résistance en traction du TA6V LBM grade 5 est nettement supérieure à la résistance minimale donnée dans la norme AMS 4928W pour les produits forgés, présentée dans le Tableau I. 7. Cependant, la ductilité du TA6V LBM étant d'environ 5 %, elle est trop faible par rapport à la ductilité de 10 %, donnée par cette norme. Lorsqu'il est traité thermiquement à 1000 °C, le *TA6V-LBM* grade 23 voit ses $R_{p0,2}$ et R_m passer de 1110 et 1270 MPa, à 760 et 800 MPa, respectivement, et sa déformation à la rupture passer de 7 % à 14 % [101]. Qiu *et al.* ont quant à eux étudié l'influence du traitement CIC, à 920 °C, 103 MPa pendant 4 h, sur les propriétés mécaniques du *TA6V-LBM* grade 5. Ce traitement CIC utilisé pour refermer les pores formés durant le procédé LBM induit aussi la décomposition de la martensite en une microstructure lamellaire $\alpha + \beta$. Le traitement CIC permet d'augmenter la ductilité du *TA6V-LBM*. La déformation à la rupture, inférieure à 10 % avant CIC devient supérieure à 15 %. En contrepartie, la contrainte maximale en traction passe de plus de 1200 MPa pour le *TA6V-LBM*, avant traitement CIC, à environ 1000 MPa après traitement CIC [72].

Pour le *TA6V-EBM*, sa microstructure lamellaire $\alpha + \beta$ lui confère des propriétés mécaniques en traction proches d'un TA6V forgé avec une contrainte maximale d'environ 1000 MPa et une déformation à la rupture entre 8 et 13 % [99].

La microstructure issue du procédé EBM possède des propriétés mécaniques qui respectent la norme AMS 4928W. Comme pour le *TA6V-LBM*, le traitement CIC est utilisé pour des pièces fabriquées par EBM afin de refermer les pores. Al-bermani et al montrent que le traitement CIC, à 920°C, 100 MPa pendant 2 h, sur un *TA6V-EBM* grade 5, induit une diminution de la

contrainte maximale en traction de 1000 MPa à environ 960 MPa et modifie peu la ductilité [98]. Le Tableau I. 7 récapitule toutes les propriétés mécaniques présentées précédemment pour les *TA6V-LBM* et *-EBM* avant et après CIC ainsi que la norme AMS 4928W.

	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	Déformation à rupture (%)
Norme AMS 4928W	862	931	10
TA6V LBM grade 5 [99]	1143 ± 30	1219 ± 20	$4,9 \pm 0,6$
TA6V LBM grade 23 [101]	1110 ± 9	1267 ± 5	$7,3 \pm 1,1$
TA6V LBM recuit à 1 000 °C grade 23 [101]	760 ± 19	840 ± 27	$14 \pm 2,5$
TA6V LBM traité CIC 920 °C, 103 MPa et 4 h [72]	≈ 950	≈ 1000	≈ 16
TA6V EBM [99]	869 ± 7	928 ± 10	$9,9 \pm 1,7$
TA6V EBM [98]	≈ 920	≈ 1000	≈ 13
TA6V EBM CIC 920 °C, 100 MPa et 2 h [98]	≈ 860	≈ 960	≈ 14

Tableau I. 7 Comparaison des propriétés en traction des *TA6V-LBM* et *-EBM* avec et sans traitement thermique avec le norme AMS 4928W pour l'alliage *TA6V-forgé*.

Synthèse :

Les procédés de fabrication additive sont caractérisés par une fusion locale de la matière induisant d'importants gradients thermiques et des vitesses de chauffe et de refroidissement élevées. Le matériau subit ainsi des cycles de dilatation différentielle au cours de son élaboration, induisant la formation de contraintes résiduelles. Celles-ci peuvent provoquer une déformation des pièces en sortie de fabrication. Pour les procédés « lits de poudre », les bains de fusion sont très locaux. Si le recouvrement de deux bains de fusion successifs n'est pas suffisant, des manques de fusion sont observés. Ces manques de fusion présents au sein d'une pièce ont une nocivité importante pour la résistance à la déformation et provoquent souvent une rupture précoce des pièces fabriquées. Pour les procédés par fusion de lit de poudre, tels que le LBM et l'EBM, la matière première est une poudre métallique. Cette poudre métallique est généralement retrouvée partiellement fondue à la surface des pièces induisant une rugosité importante. Bien que la rugosité fasse partie de la pièce, la matière présente entre les ondulations de surface, et bien sûr les grains de poudre partiellement fondus en surface, ne portent aucun effort mécanique. De plus, la rugosité peut induire une rupture prématurée d'une pièce lorsqu'il y a des concentrations de contraintes significatives.

Pour l'alliage de titane TA6V, les procédés LBM et EBM induisent une microstructure orientée avec des anciens grains β allongés dans la direction de fabrication. Les microstructures lamellaires composées de lamelles α pour l'EBM et d'aiguilles α' très fines pour le LBM ne présentent pas de texture cristallographique. Ces microstructures fines apportent une résistance en traction importante supérieure à la norme AMS 4928W. La ductilité du TA6V EBM respecte la norme AMS 4928W alors que la ductilité du TA6V LBM est trop faible. Afin d'améliorer la ductilité des TA6V LBM et EBM, un traitement de détente aux alentours de 700 °C ainsi qu'un traitement CIC, effectué à 920 °C sous environ 100 MPa pendant 2 à 4 h, sont utilisés. La ductilité obtenue après traitement CIC est généralement supérieure à 14 %, alors que la valeur requise d'après la norme AMS 4928W est de 6 à 10 %.

I.III. Oxydation à haute température du titane et de l'alliage TA6V

Lors de l'oxydation à haute température des alliages métalliques, l'oxygène est, dans un premier temps, adsorbé à la surface du métal. La réaction se poursuit avec la dissolution de l'oxygène dans le métal et la formation d'îlots d'oxyde en surface. Les îlots d'oxyde croissent latéralement pour former finalement une couche continue sur toute la surface du métal. Si cette couche d'oxyde sépare le métal de l'environnement, la cinétique d'oxydation du métal est le plus souvent contrôlée par la diffusion de l'espèce qui diffuse le plus vite, ou plutôt assure le plus grand flux, entre les cations et les anions, à travers la couche d'oxyde [15]. La croissance de la couche est ainsi dite « cationique » ou « anionique ». Cette diffusion peut se faire aux joints de grains de l'oxyde ou en volume dans les grains d'oxyde. Cependant, si la couche d'oxyde est poreuse et ne protège pas le métal de l'environnement, elle n'agit plus comme barrière de diffusion et l'accès de l'oxygène vers le métal est rapide. C'est alors la cinétique de réaction du métal et de l'oxygène qui peut contrôler la cinétique d'oxydation.

La couche d'oxyde est généralement à l'équilibre avec le métal à l'interface métal/oxyde. On parle d'équilibre chimique local. C'est une hypothèse fondamentale du modèle d'oxydation des métaux à haute température de Carl Wagner [102]. A l'équilibre, le métal sous la couche d'oxyde a donc une concentration en oxygène correspondant à la limite de solubilité. Pour la majorité des métaux, les alliages à base de Fe ou de Ni par exemple, la dissolution de l'oxygène dans le métal est faible, typiquement proche de 100 ppm à 1000°C pour le nickel [103, 104]. La quantité d'oxygène dans le métal est alors négligeable devant la quantité d'oxygène dans la couche d'oxyde. Cependant, dans le cas du titane, comme du zirconium, du niobium ou de l'hafnium, la solubilité de l'oxygène est très importante, à hauteur d'environ 33 at.% pour la phase α du titane, comme montré dans la Figure I. 8 [15]. Lors de l'oxydation de ces métaux, ou des alliages basés sur ces métaux, la quantité d'oxygène dissout n'est plus négligeable devant celle qui a servi à former l'oxyde, et elle prend une importance capitale pour la durabilité du matériau ainsi que pour ses propriétés mécaniques. En effet, on comprend aisément que du Ti ou du Zr chargé avec 33 at.% de O peut avoir des propriétés qui se rapprochent de celles d'un oxyde, c'est-à-dire un caractère plus ionique des liaisons chimiques, une augmentation de la dureté et de la fragilité, un coefficient de dilatation plus faible, etc...

L'oxydation d'un métal n'a pas forcément un caractère négatif. Si l'oxyde formé est dense et adhère au substrat, et qu'il constitue une bonne barrière de diffusion qui lui assure une croissance lente, il peut assurer une protection contre l'environnement mais aussi présenter des propriétés de surface intéressantes, comme par exemple de bonnes propriétés tribologiques et anti corrosion [105]. Mais, on observe souvent une confusion dans la littérature au sujet des alliages de titane. Plusieurs auteurs rapportent que la couche d'oxyde de titane formée sur l'alliage peut protéger l'alliage contre la dissolution d'oxygène [106, 107]. Or, comme la limite de solubilité de l'oxygène dans le Ti est très grande, l'oxyde de Ti présent à l'interface, qui est en équilibre avec le métal saturé en oxygène, va se dissoudre pour fournir de l'oxygène au métal et maintenir la limite de solubilité. Donc, même dans le cas où l'oxyde constituerait une bonne barrière de diffusion, la dissolution de l'oxygène dans le métal maintiendrait la couche d'oxyde

fine à cause de sa dissolution, et donc un flux élevé en oxygène à travers elle, représenté par le modèle de Wagner, Figure I. 43 [108].

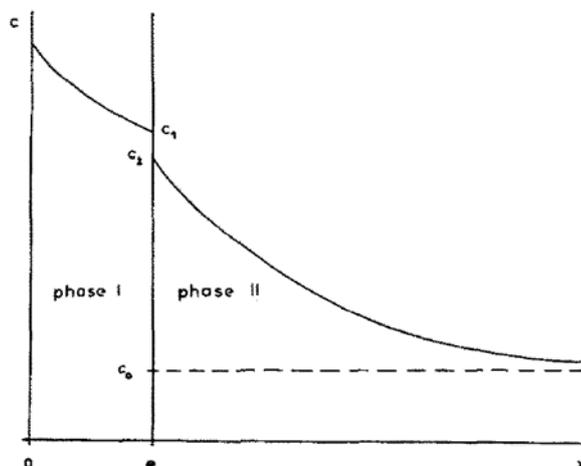


Figure I. 43 Modèle de Wagner (Wagner cité dans Béranger [108]).

La formation de la couche d'oxyde et la dissolution de l'oxygène dans le métal dépendent de plusieurs paramètres. Les plus importants sont la température qui active la diffusion, la composition chimique de l'alliage, y compris la présence de certaines impuretés, la microstructure de l'alliage et la pression partielle du ou des gaz oxydants. En second lieu, l'état de surface, la présence de dislocations dans le métal, la pression totale de l'atmosphère, peuvent avoir un rôle. Si on s'intéresse de plus à la tenue de la couche d'oxyde à la surface du métal, il faut étudier son adhérence, et celle-ci dépend des contraintes mécaniques appliquées ou des contraintes d'origine thermique lors de variations de températures, de certaines impuretés comme le S ou les éléments actifs [103].

I.III.I. Oxydation à haute température du titane et de ses alliages.

I.III.I.1. Aspect thermodynamique

L'oxydation désigne soit la perte d'électrons du métal transformé en cation, soit la réaction entre le métal et l'oxygène pour former un oxyde. La réaction chimique totale entre le métal M et le dioxygène gazeux O_2 pour former l'oxyde MO_v s'écrit :



Dans cette équation v est le coefficient stœchiométrique de l'oxyde. La force motrice qui dirige la réaction métal-oxygène est le changement d'énergie libre lors de la formation de l'oxyde à partir des réactifs. L'Équation I. 5 montre que si la pression en oxygène ambiante est supérieure à la pression de dissociation de l'oxyde à l'équilibre avec le métal, alors il y a croissance de la couche d'oxyde (on a supposé ici que l'oxyde et le métal ont des activités égales à 1) [109].

$$pO_2 \geq \exp\left(-\frac{2\Delta G^0(MO_v)}{vRT}\right) \quad \text{Équation I. 5}$$

où $\Delta G^0(\text{MOv})$ représente le changement d'énergie libre standard pour la réaction d'oxydation à une certaine température. L'Équation I. 5 montre ainsi la dépendance de la pression partielle d'équilibre en oxygène avec la température.

Le titane et ses alliages présentent de nombreux oxydes avec des stœchiométries différentes. Ces différentes phases d'oxyde de titane sont présentées dans la Figure I. 8 qui reprend le diagramme d'équilibre Ti-O. Ce diagramme de phases montre que plusieurs types d'oxyde pourraient être observés à l'équilibre dans la couche d'oxyde, de l'interface métal/oxyde à l'atmosphère : Ti_3O_2 , TiO, Ti_2O_3 , différentes phases de Magnelli, puis TiO_2 . Cependant pour des oxydations à des températures inférieures à 1000°C , seul l'oxyde TiO_2 a été détecté [109-111]. Dupressoire et al ont également détecté une stœchiométrie d'oxyde proche de TiO à l'interface métal/oxyde lors d'une mesure en sonde atomique [112].

Le TiO_2 peut apparaître sous plusieurs formes dont les principales sont l'anatase et le rutile [113]. L'anatase a une maille quadratique centrée avec des paramètres $a = 3,785 - 3,786 \text{ \AA}$ et $c = 9,514 - 9,517 \text{ \AA}$. Le rutile a, quant à lui, une maille quadratique primitive avec des paramètres de maille $a = 2,959 \text{ \AA}$ et $c = 4,593 \text{ \AA}$ [114, 115].

Avec le temps, et d'autant plus vite que la température est élevée, l'anatase se transforme de manière irréversible en rutile, qui est la phase la plus stable du dioxyde de titane [47, 113].

I.III.I.2. Cinétique d'oxydation

La cinétique d'oxydation d'un métal est généralement exprimée comme l'évolution du gain de masse d'un échantillon par unité d'aire de sa surface en fonction du temps, ou comme l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps. Différentes lois mathématiques ont été proposées pour ajuster les cinétiques d'oxydation expérimentales. La loi linéaire et la loi parabolique en sont deux exemples.

Si on s'intéresse aux cinétiques de prise de masse, la loi linéaire, présentée par l'Équation I. 6, exprime la proportionnalité du gain de masse avec le temps, ce qui correspond donc à une vitesse d'oxydation constante, Figure I. 44. Ce cas apparaît lorsque la cinétique est indépendante de la quantité de gaz ou de métal déjà consommé dans la réaction, comme lors de la formation de couches d'oxydes poreuses ou fissurées [109, 116]. Une loi linéaire est souvent caractéristique d'une réaction chimique limitante.

$$\frac{\Delta m_{ox}}{S} = k_1 \cdot t \quad \text{Équation I. 6}$$

Dans cette équation, Δm_{ox} est le gain de masse de l'échantillon, c'est-à-dire la masse d'oxygène fixée par la formation de l'oxyde (mg), S est l'aire de la surface de l'échantillon (cm^2), k_1 représente la constante d'oxydation linéaire ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) et t est le temps (s).

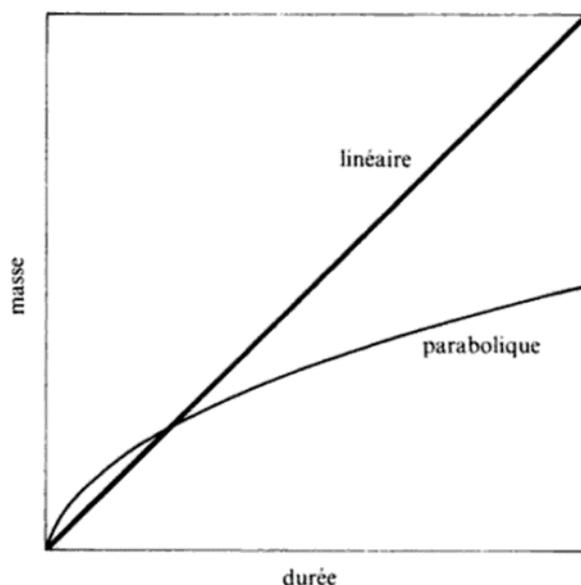


Figure I. 44 Cinétiques d'oxydation linéaire et parabolique [116].

La loi parabolique, Équation I. 7, exprime la proportionnalité entre le gain de masse par unité de surface de l'échantillon et la racine carrée du temps. Cette loi correspond à une vitesse d'oxydation inversement proportionnelle au gain de masse (Équation I. 7). Cette décroissance de la vitesse de réaction, Figure I. 44, peut être déduite d'un modèle de contrôle de la cinétique par la diffusion à travers la couche d'oxyde [117]. Elle correspond également au modèle de Wagner de 1933 avec une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde qui est contrôlée par l'équilibre chimique local aux deux interfaces métal/oxyde et oxyde/gaz et par le transport sous gradient de potentiel électrochimique des cations et des anions à travers cette couche d'oxyde [109].

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p \cdot t} \quad \text{Équation I. 7}$$

Comme précisé précédemment, lors de l'oxydation d'un métal oxydable dans les conditions de température et pression partielle d'oxygène de l'environnement, la formation d'une couche d'oxyde en surface et la diffusion d'oxygène dans le métal sous l'oxyde se font simultanément. Mais la quantité d'oxygène dissout est souvent négligeable par rapport à la quantité d'oxygène dans l'oxyde. Ce n'est pas le cas pour le titane, le zirconium, le hafnium ou le vanadium. La loi cinétique globale d'oxydation exprimée en gain de masse ou en épaisseur de couche d'oxyde doit alors intégrer ces deux phénomènes. Au cours de l'oxydation, l'oxygène diffuse de l'interface oxyde/gaz jusqu'à l'interface oxyde/métal où une compétition a lieu entre la formation de la couche d'oxyde et la mise en solution de l'oxygène dans le métal. La croissance de la couche d'oxyde est dite anionique car le flux d'oxygène qui traverse la couche d'oxyde est plus grand que le flux de cations vers l'extérieur.

Si on admet que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde et la cinétique de dissolution de l'oxygène dans le métal sont contrôlées par la diffusion, on peut écrire les Équation I. 8 et 9 :

Formation de la couche d'oxyde $\frac{\Delta m_{ox}}{S} = \sqrt{k_{ox} \cdot t}$ Équation I. 8

et

Dissolution de l'oxygène $\frac{\Delta m_{diss}}{S} = \sqrt{k_{diss} \cdot t}$ Équation I. 9

où $\frac{\Delta m_{ox}}{S}$ est le gain de masse par unité de surface dû à la formation de la couche d'oxyde au temps t et k_{ox} est la constante cinétique correspondante, et $\frac{\Delta m_{diss}}{S}$ est le gain de masse par unité de surface dû à la dissolution de l'oxygène dans le métal au temps t et k_{diss} est la constante cinétique correspondante. Le gain de masse global est donné par Équation I. 10 :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta m}{S} &= \frac{\Delta m_{ox}}{S} + \frac{\Delta m_{diss}}{S} = \sqrt{k_{ox} \cdot t} + \sqrt{k_{diss} \cdot t} && \text{Équation I. 10} \\ &= (\sqrt{k_{ox}} + \sqrt{k_{diss}}) \cdot \sqrt{t} = \sqrt{k_p \cdot t} \end{aligned}$$

L'équation I.10 démontre que la cinétique globale d'oxydation du titane est elle-même parabolique, avec k_p qui est la constante parabolique pour la réaction totale qui s'exprime en fonction des constantes paraboliques de la croissance de l'oxyde et de la zone de dissolution de l'oxygène dans le métal, suivant l'Équation I. 11 :

$$\sqrt{k_p} = \sqrt{k_{ox}} + \sqrt{k_{diss}} \quad \text{Équation I. 11}$$

Wagner a démontré que les constantes paraboliques étaient proportionnelles aux coefficients de diffusion [102, 109]. Les coefficients de diffusion étant thermiquement activés suivant une loi d'Arrhenius, les constantes paraboliques le sont aussi:

$$k_p = k_p^0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation I. 12}$$

Où k_p^0 est une constante, R la constante des gaz parfaits en $\text{cal} \cdot (\text{K mol})^{-1}$ ou $\text{J} \cdot (\text{K mol})^{-1}$ et E_a est l'énergie d'activation en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$. En utilisant l'Équation I. 12, l'énergie d'activation peut être déterminée graphiquement en traçant $\log_{10}(k_p)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, qui est un diagramme d'Arrhenius, où la pente est donnée par $\frac{E_a}{(2,303 \cdot R)}$. Pour le TA6V, l'énergie d'activation est d'environ $267 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [118].

I.III.I.3. Cas du TA6V

I.III.I.3.a. Formation de la couche d'oxyde du TA6V

L'alliage de titane TA6V est composé de 6 m.% d'aluminium et de 4 m.% de vanadium. Ces éléments ont une influence directe sur l'oxydation de cet alliage, essentiellement dans la formation de la couche d'oxyde. Le titane forme une couche d'oxyde instantanément lorsqu'il est en contact avec l'oxygène. La couche qui se forme est une couche de rutil (TiO_2). Cette couche sépare le métal de l'environnement. La cinétique de croissance de la couche d'oxyde dépend de la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde [108, 109]. Lorsque la température

augmente, la diffusion des éléments augmente. Les stabilités des oxydes de titane et d'aluminium sont assez proches, Figure I. 45. La concentration plus élevée en Ti qu'en Al dans l'alliage et le fait que la diffusion dans TiO_2 soit beaucoup plus rapide que dans l'alumine, font que la couche formée à la surface de l'alliage est constituée majoritairement d'oxyde de titane (rutile et parfois anatase). L'espèce qui diffuse le plus vite dans le rutile et contrôle partiellement la cinétique de croissance de la couche est l'oxygène, sous forme d'anions diffusant par un mécanisme lacunaire [108, 109]. Cependant, en parallèle de la diffusion de l'oxygène vers l'interface métal/oxyde, les atomes de titane et d'aluminium diffusent dans l'oxyde vers l'interface oxyde/gaz. L'aluminium diffusant plus vite que le titane, il se retrouve ségrégué à l'interface oxyde/gaz [119]. De plus, la solubilité de Al dans TiO_2 diminue lorsque la P_{O_2} augmente. Cela va provoquer la précipitation de l'alumine dans la partie externe de la couche de rutile [119]. La formation d'alumine (Al_2O_3) au-dessus de la couche de rutile (TiO_2), a été observée dans les alliages de titane, Figure I. 46 [120, 121]. De son côté, le vanadium a été observé en solution dans la couche d'oxyde de rutile TiO_2 sans former de cristaux d'oxyde et a un effet néfaste sur la cinétique d'oxydation des alliages de titane [120, 122, 123].

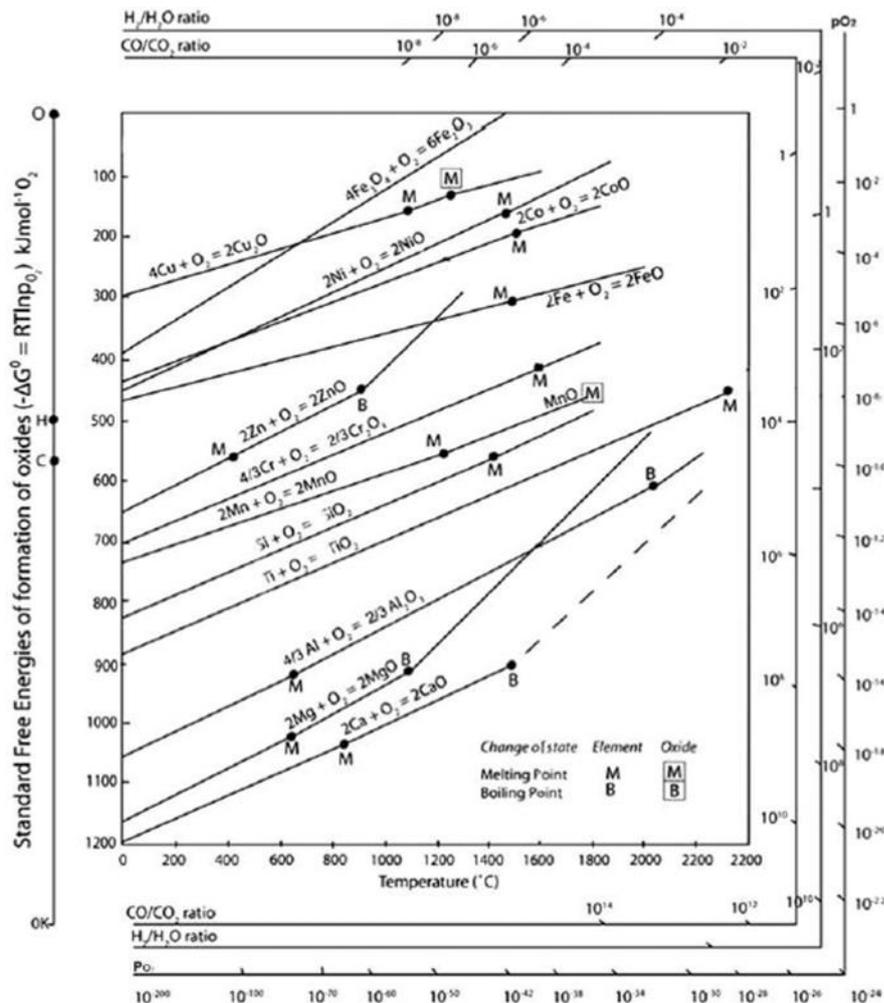


Figure I. 45 Diagramme d'Ellingham [124].

La transformation du métal en oxyde s'accompagne d'une augmentation de volume. Le ratio entre le volume de l'oxyde formé et le volume du métal qui a servi à le former s'appelle le PBR

(Pilling et Bedworth Ratio). Pour la formation de TiO_2 sur $Ti-\alpha$, ce ratio est de 1,77. Cette augmentation de volume crée des contraintes au niveau de l'interface métal/oxyde [125]. Plusieurs mécanismes de décohésion de la couche d'oxyde ont été proposés par UR Evans *et al.*, et sont présentés dans la Figure I. 47. D'après les observations faites par Coddet *et al.*, le mécanisme de rupture de la couche d'oxyde semble être le « blistering » qui consiste à la formation de cloques avec une décohésion ponctuelle de la couche d'oxyde [120]. Cette rupture semble intervenir lorsque la couche d'oxyde atteint une certaine épaisseur [120]. Une fois l'oxyde écaillé, le métal est de nouveau en contact avec l'air et les mécanismes, présentés ci-dessus, se réitèrent. Ces mécanismes de formations des couches d'oxydes mettent en place une structure stratifiée présentant une alternance entre couche de TiO_2 et couche d' Al_2O_3 présentée Figure I. 46 [118].

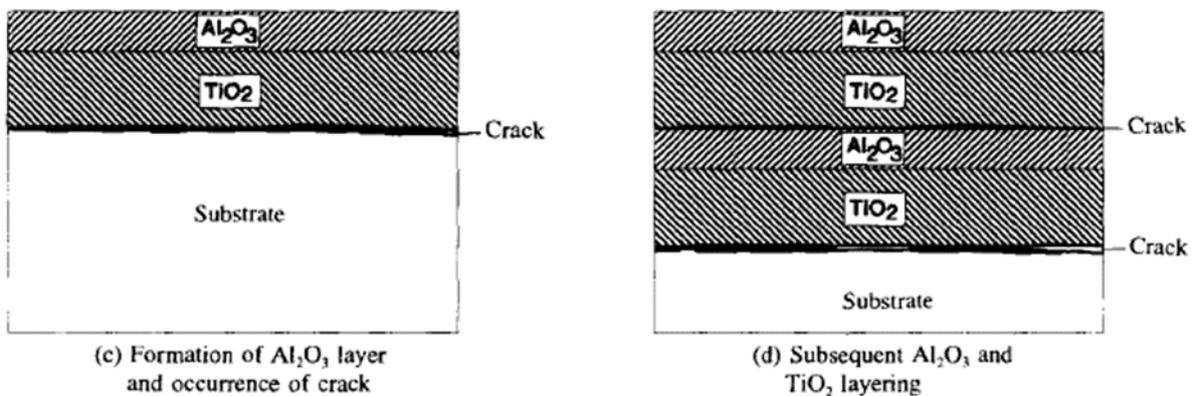


Figure I. 46 Schéma du mécanisme d'oxydation de l'alliage TA6V entre 650 et 850 °C [118].

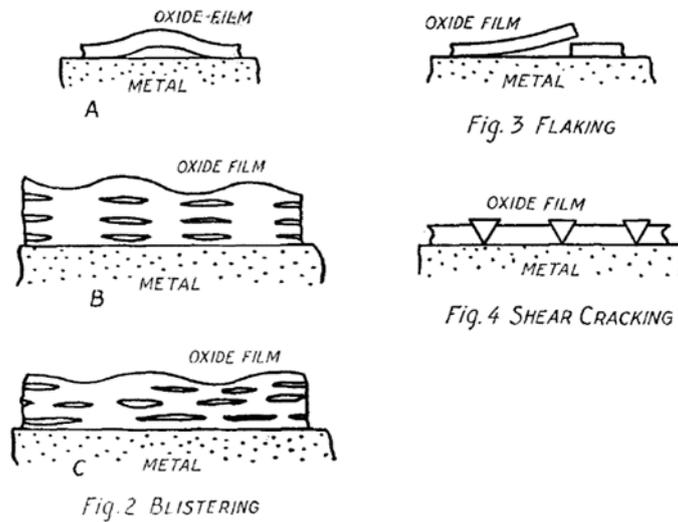


FIG. 2, 3, 4

Figure I. 47 Mécanismes de rupture et stratification de la couche d'oxyde [126].

I.III.I.3.b. Caractérisation de la zone enrichie en oxygène du TA6V

La zone enrichie en oxygène correspond à l'épaisseur de métal sous la couche d'oxyde, dans laquelle l'oxygène a diffusé. L'estimation de la zone enrichie en oxygène dépend fortement de la méthode de caractérisation.

La première méthode de caractérisation de la zone enrichie en oxygène consiste à utiliser la microscopie optique. Grâce à une attaque chimique, la zone enrichie en oxygène apparaît plus claire que le matériau non affecté, comme montré dans la Figure I. 48. Cette zone blanche est généralement appelée α -case dans la littérature [127].

La deuxième méthode consiste à mesurer un profil de composition chimique. La microsonde de Castaing [112, 128], le SIMS (Secondary-Ion Mass Spectroscopy) [129], l'EDS (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy) dans un MEB [130], ou un MET [131, 132], la Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL) [133], et la sonde atomique (APM) [112] ont été utilisées. La zone enrichie en oxygène mesurée avec ces techniques sera appelée zone de diffusion de l'oxygène (ZDO) dans notre étude.

La dernière méthode est indirecte. Elle consiste à caractériser l'effet de l'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage. La microdureté [47, 127, 134] ou nanodureté [135, 136], l'analyse de faciès de rupture [137, 138], ou la mesure de la profondeur de fissures [17, 137], dans la zone oxydée permettent aussi d'avoir une information sur la zone enrichie en oxygène. La zone mesurée avec ces méthodes sera appelée la zone affectée mécaniquement par l'oxygène (ZAO).

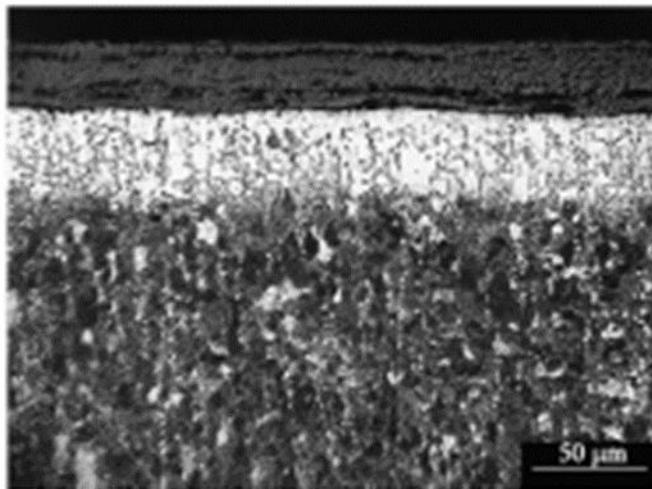


Figure I. 48 Caractérisation de la zone blanche révélée par attaque chimique [127].

La microsonde de Castaing comme l'EDS permettent de mesurer les concentrations en éléments chimiques et donc de déterminer la concentration en oxygène localement sur des coupes métallographiques. Grâce à la microsonde de Castaing, un profil de concentration en oxygène entre la surface et le cœur de l'échantillon est tracé, à partir duquel la profondeur de la ZDO peut être déterminée [139]. Les volumes analysés de l'ordre du micromètre cube, les teneurs minimales mesurables de l'ordre de 0.1 % et la pollution de surface des échantillons en oxygène, qui sera détaillée dans ce travail, limite l'usage de ces techniques.

Le SIMS et la SDL sont des méthodes d'analyses plus fines et peuvent permettre de déterminer un profil en oxygène en profondeur en érodant le matériau perpendiculairement à sa surface. Comme pour la microsonde de Castaing, des profils en profondeur des différents éléments chimiques choisis sont obtenus, comme présenté dans la Figure I. 49. Pour le SIMS,

la résolution spatiale en profondeur peut être de l'ordre du nanomètre et la sensibilité aux éléments chimiques meilleure que le ppb. Par contre, des effets de matrice sont possibles qui compliquent la quantification. Pour la SDL, la résolution spatiale en profondeur peut aussi être de l'ordre du nanomètre, la sensibilité aux éléments chimiques est de l'ordre du ppm et l'effet de matrice peut être faible. Les premiers nanomètres sont, néanmoins, biaisés par une érosion préférentielle induisant des changements de composition de la surface analysée. Une des sources d'incertitude lors de l'utilisation du SIMS de la SDL est l'évolution de la vitesse d'érosion lors du passage de la couche d'oxyde, à la zone enrichie en oxygène qui a un gradient de propriétés, puis dans le métal.

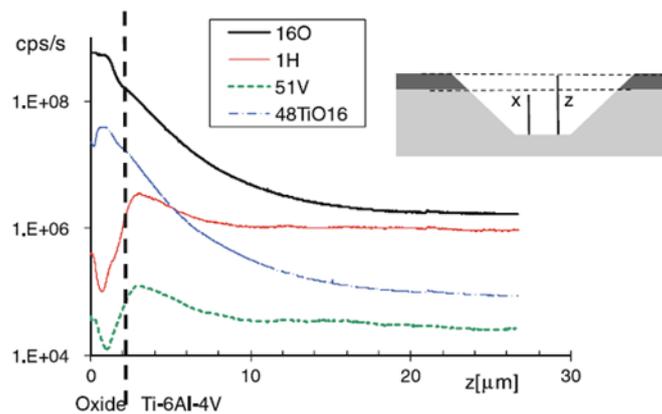


Figure I. 49 Profil de concentration du titane, du vanadium, de l'hydrogène et de l'oxygène de l'alliage TA6V obtenus par analyses SIMS [129].

Pour caractériser la ZAO, un lien direct est fait entre la présence d'oxygène dans le métal et le changement des propriétés mécaniques du métal. Lorsque le titane s'enrichit en oxygène, sa dureté augmente, comme observé dans la Figure I. 10 [16, 34, 140]. Un profil de microdureté peut être mesuré, Figure I. 50, permettant ainsi de caractériser la zone mécaniquement affectée par l'oxygène [141]. Cette méthode est rapide et économique et donc souvent utilisée. Elle est limitée par le fait que la microstructure et l'orientation cristalline peuvent elles-aussi modifier la dureté. Si on désire avoir un point de mesure représentatif, il doit être plus grand que le volume élémentaire de la microstructure, c'est-à-dire souvent de plusieurs micromètres. Cela limite donc la résolution spatiale de cette méthode. Il est à noter également que des interstitiels, autres que l'oxygène, c'est-à-dire l'azote, l'hydrogène et le carbone peuvent aussi provenir de l'environnement et durcir le matériau [16, 142].

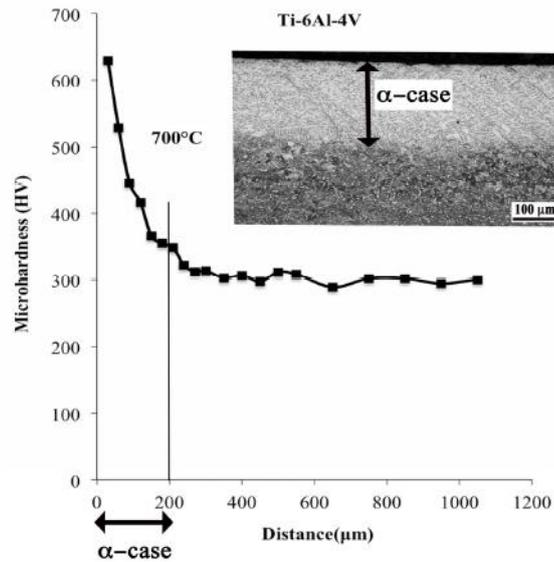


Figure I. 50 Profil de microdureté de la surface au cœur d'un échantillon en TA6V oxydé 500 h à 700 °C. Une image par microscopie optique de l'échantillon correspondant montrant l' α -case (zone blanche) est incluse [141].

Bendersky *et al.* ont observé la présence de fissures, après essai de traction, sur une vue en coupe du fût d'une éprouvette de traction oxydée, Figure I. 51 [137]. Ces fissures se forment durant l'essai de traction le long du fût des éprouvettes oxydées et sont assimilées, par les auteurs, à la zone fragilisée par l'oxygène. Ils ont aussi remarqué que la présence de la zone oxydée, induisant les fissures en surface de l'éprouvette de traction, provoquait une rupture précoce de l'éprouvette oxydée. Shamblen *et al.* ont eux aussi observé la formation des fissures durant un essai de traction et ont trouvé que plus la profondeur des fissures était grande, plus la perte de ductilité de l'alliage Ti-6242 était importante [17]. Ils ont assimilé la présence des fissures à une perte de section portante. Ces deux études ne mentionnent pas l'influence de la couche d'oxyde sur les propriétés mécaniques en traction.

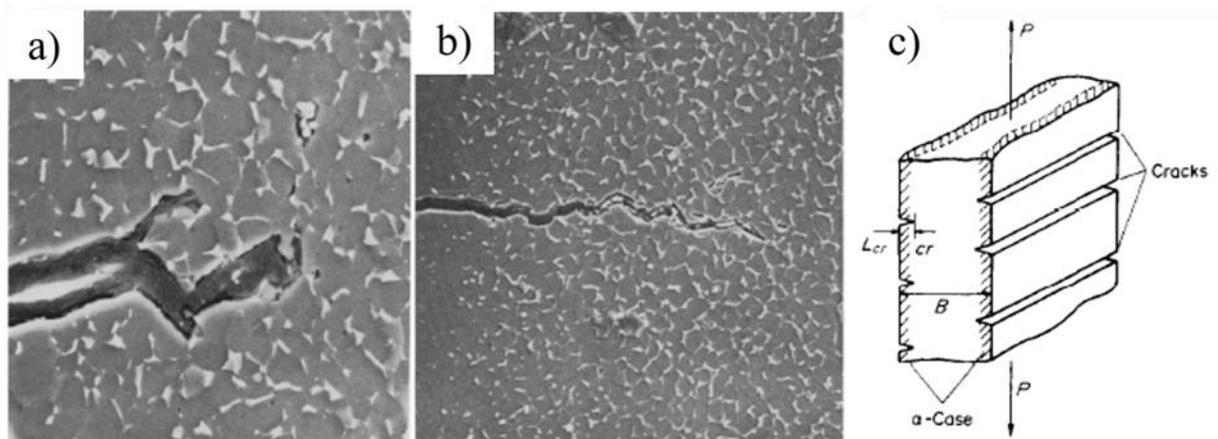


Figure I. 51 Fissures en surface d'éprouvettes de traction en alliage TA6V oxydées à 900 °C a) 1 h et b) 22 h et c) schématisées [137].

La Figure I. 52 présente les faciès de rupture d'éprouvettes de traction en alliage Ti60 non oxydée (a,b) et oxydée (c,d). Les figures b) et d) montrent la présence de cupules au cœur de l'éprouvette, révélatrice d'un mode de rupture ductile. A la surface de l'éprouvette oxydée, un mode de rupture par clivage, c'est à dire une rupture fragile, est observée. Ces auteurs proposent

que le changement de mode de rupture de ductile à fragile est lié à la présence de la couche d'oxyde et de la zone enrichie en oxygène à la surface de l'éprouvette oxydée [138].

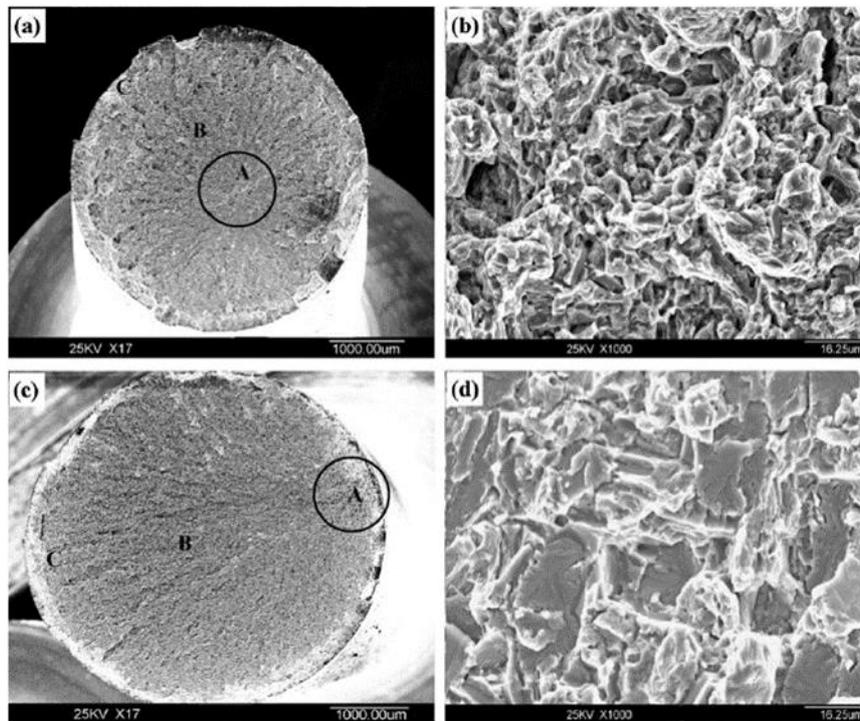


Figure I. 52 Facies de rupture d'éprouvettes de traction en alliage Ti60 (a,b) non oxydée et (c,d) oxydées [138].

La présence de la couche d'oxyde et de la zone enrichie en oxygène ont une influence sur les propriétés mécaniques des alliages de titane. Bendersky *et al.* ont observé une diminution de la ductilité et des résistances en traction pour des éprouvettes en alliage TA6V oxydée [137]. Ils ont remarqué que la diminution des résistances mécaniques étaient liées à la présence des fissures en surface de l'éprouvette qui réduisent la section portante. En recalculant les contraintes avec la section réelle, en retirant l'épaisseur fissurée, les valeurs des résistances mécaniques sont revenues à la normale. Bendersky *et al.* ont aussi regardé l'influence du traitement thermique jusqu'à 22 h à 900 °C et ont observé une légère augmentation de la contrainte maximale ainsi qu'une légère diminution de la ductilité. Cependant, les variations de propriétés mécaniques des éprouvettes traitées thermiquement sont moins importantes que celles des propriétés mécaniques liées à l'oxydation. Jia *et al.* ont aussi observé une diminution des résistances mécaniques en traction et de la ductilité sur l'alliage Ti60 oxydé de 600 à 750 °C pendant 100 h [138]. De même, ils ont observé une augmentation des propriétés mécaniques en traction, par rapport aux éprouvettes oxydées, sur les éprouvettes traitées thermiquement où la zone oxydée a été retirée avant essai, Figure I. 53. Cette augmentation de la résistance mécanique est due à la formation de la phase α_2 et de siliciures à l'interface α/β durant l'exposition 100 h à 600 °C. Cependant, la présence de ces phases réduit la ductilité par rapport à une éprouvette non traitée thermiquement.

Conditions	UTS (MPa)	Y.S. (MPa)	El (%)	R.A. (%)
1020 °C/2 h, AC+700 °C/2 h, AC				
Bimodal	1060	1010	11	24
Lamellar	1080	1020	9	15
1020 °C/2 h, AC+700 °C/2 h, AC+600 °C/100 h				
Bimodal	1045	1002	4	8
Lamellar	1070	1015	3	4
1020 °C/2 h, AC+700 °C/2 h, AC+600 °C/100 h (without the oxidation layer)				
Bimodal	1120	1050	7	8
Lamellar	1100	1040	4	7

UTS, ultimate tensile strength; Y.S., yield strength; El, elongation; R.A., reduction of area.

Figure I. 53 Propriétés mécaniques en traction de l'alliage Ti60 avant et après une oxydation 100 h à 600 °C [138].

Ces différentes méthodes de caractérisation de la zone enrichie en oxygène ont chacune leur sensibilité et leurs limites. La Figure I. 50 compare l'« α -case » ou « zone blanche » caractérisée par microscopie optique et la zone affectée mécaniquement par l'oxygène obtenue par microdureté [141]. On remarque que la zone affectée mécaniquement par l'oxygène est légèrement plus importante que la zone blanche. Une étude de Fukai *et al.* compare la mesure de la zone blanche avec des mesures de ZDO faites par microsonde de Castaing [128]. Ils montrent que la ZDO est nettement plus importante que la zone blanche pour deux alliages de titane différents. Cependant, ce n'est pas tout le temps le cas. Sefer *et al.* et Guleryuz *et al.* ont trouvé dans leurs études que la microdureté et la mesure de la zone blanche par microscopie optique donnaient la même profondeur de zone enrichie par l'oxygène [143, 144]. Sansoz *et al.* ont quant à eux observé dans leur étude le changement de mode de rupture de l'alliage de titane β 21s sur des éprouvettes de traction oxydées [145]. Ils ont aussi observé un changement de microstructure de surface des éprouvettes de traction oxydées. Cependant, ils ont remarqué que la profondeur fragile était bien plus grande que la zone où la microstructure était modifiée. Ils ont donc conclu que le changement de mode de rupture n'était pas dû qu'au changement de microstructure mais aussi à la présence d'oxygène. Boettinger *et al.* ont comparé trois méthodes de caractérisation, la zone blanche (nommée alpha-case), les profils de concentrations en oxygène obtenus par microsonde de Castaing et les profils de microdureté, Figure I. 54 [146]. Ils ont remarqué que les profils de concentration en oxygène et de microdureté étaient similaires. Ils ont aussi utilisé les profils de concentration en oxygène pour essayer de déterminer la concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde et la concentration à la fin de la zone blanche. Pour l'alliage TA6V, ils ont trouvé une concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde qui varie entre 5 et 8 m.% (\approx 15 et 24 at.%) en s'appuyant sur les données brutes. Enfin les profils de concentration en oxygène ont été modélisés et ils ont trouvé une concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde de 5 à 9,5 m.% (\approx 15 et 28,5 at.%) et une concentration en oxygène à la fin de la zone blanche de 0,02 m.% (\approx 0,06 at.%) en oxygène au-dessus de la concentration en oxygène à cœur. Ces valeurs restent néanmoins approximatives car le volume d'interaction de la microsonde de Castaing limite la mesure de la concentration en oxygène proche de l'interface métal/oxyde car une partie du signal peut venir de l'oxyde et

pour la mesure de la zone blanche, la Figure I. 54 montre une fin de zone blanche diffuse, pas nette, qui induit une profondeur de la zone blanche qui peut changer en fonction de l'opérateur.

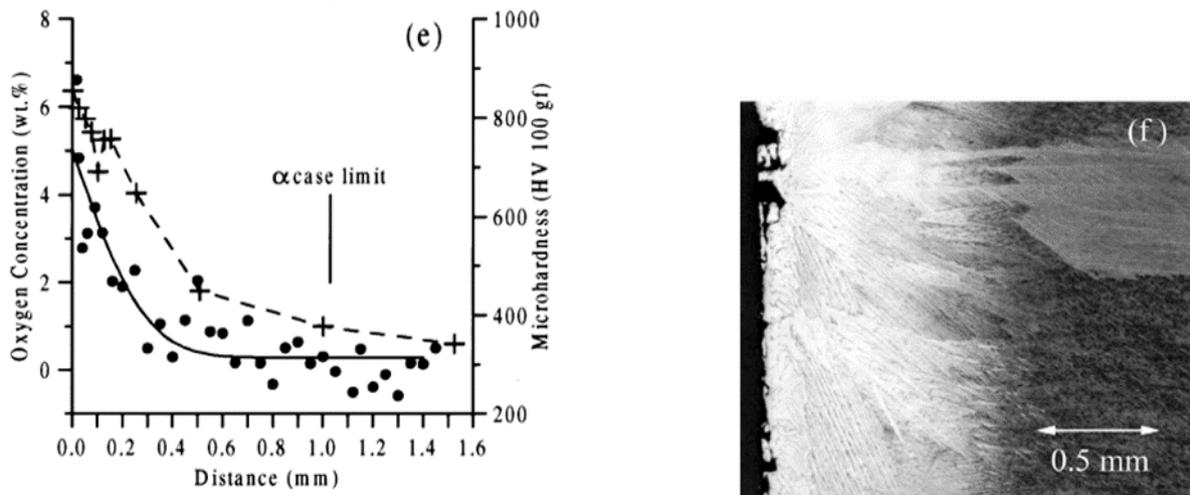


Figure I. 54 Comparaison de l'alpha-case, du profil de concentration en oxygène mesuré par microsonde de Castaing (ronds et ligne pleine) et du profil de microdureté (croix et ligne pointillée) de l'alliage de titane TA6V fondu et revêtu de ZrO₂ [146].

I.III.II. Cinétique d'oxydation du TA6V

De nombreuses études de la cinétique d'oxydation à haute température du TA6V peuvent être trouvées dans la littérature. La majorité de ces études ont été effectuées pour des températures entre 600 et 800 °C [118, 121, 123, 127, 129, 134, 141, 147-149]. Ces études montrent une augmentation de la cinétique d'oxydation avec la température, comme présenté dans la Figure I. 55. Pitt *et al.* ont étudié l'influence de la taille de grains et de la microstructure de l'alliage TA6V sur la cinétique d'oxydation [149]. Ces auteurs rapportent que l'alliage avec une microstructure équiaxe fine présenterait un gain de masse par unité de surface et une zone enrichie en oxygène plus importants que l'alliage avec une microstructure équiaxe épaisse, comme observé dans la Figure I. 56. D'après ces résultats plus la taille des grains est faible, plus la diffusion de l'oxygène dans le métal est grande.

Pitt *et al.* supposent que cette diffusion plus grande viendrait de la diffusion par les courts-circuits de diffusion que sont les joints de grains. Cependant, seule l'étude de Pitt *et al.* qui étudie l'influence de la microstructure sur le comportement en oxydation de l'alliage TA6V a été trouvée. Leyens *et al.* ont étudié l'influence de la microstructure sur la cinétique d'oxydation du TIMETAL 1100 et de l'IMI 934 [150]. Ils ont observé que l'influence de la microstructure sur la cinétique d'oxydation était plus marquée pour le TIMETAL 1100 que pour l'IMI 834 montrant que l'influence de la microstructure sur la cinétique d'oxydation dépendait de l'alliage. Dans leur étude, la microstructure globulaire présentait une meilleure résistance à l'oxydation que la microstructure lamellaire. La différence de résistance à l'oxydation serait due à la formation de la phase Ti₃AlN, différente en fonction de la microstructure.

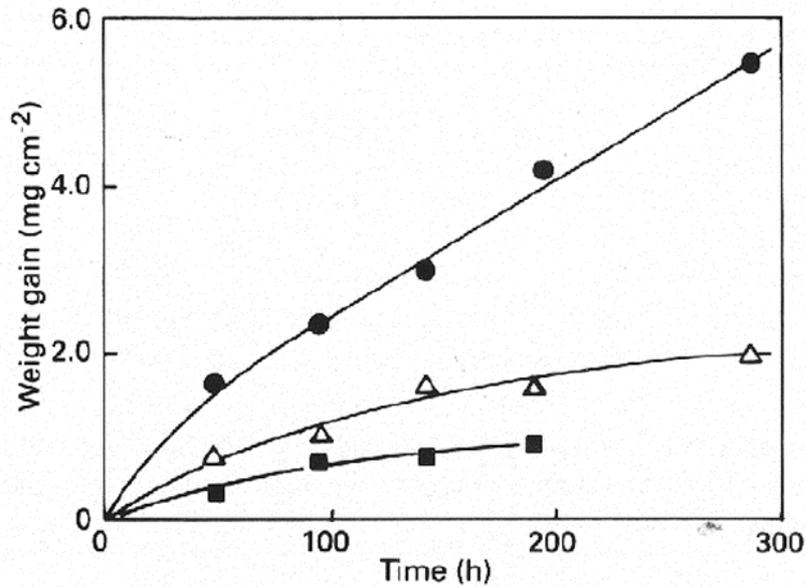


Figure I Weight gain of Ti6Al4V during oxidation in air at: (■) 600 °C, (△) 650 °C and (●) 700 °C.

Figure I. 55 Gain de masse par unité de surface d'un alliage TA6V conventionnel à 600, 650 et 700 °C [123].

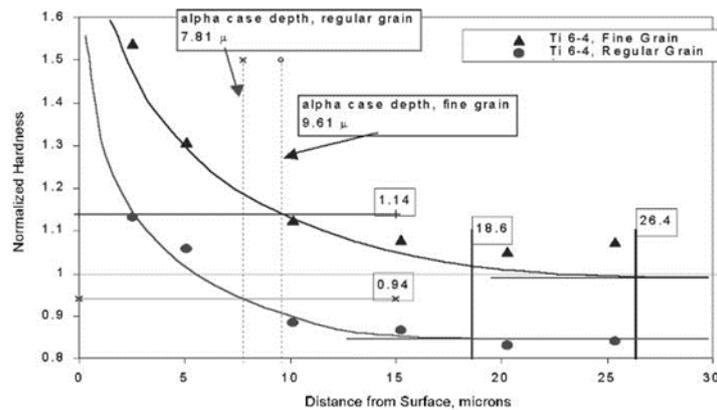


Figure I. 56 Profils de microdureté de la zone de diffusion de l'oxygène pour l'alliage TA6V avec une microstructure équiaxe normale et une microstructure équiaxe fine [149].

Guleryuz *et al.* montrent aussi un changement de cinétique d'oxydation de parabolique à linéaire. Ce changement de comportement est lié à l'évolution de la couche d'oxyde qui est dense et adhérente pour des températures inférieures à 700 °C et qui est poreuse et friable au-dessus de 700 °C [127]. Ces observations sont reliées à l'écaillage de la couche d'oxyde présenté dans la partie I.III.I.3.a.

L'alliage TA6V est souvent comparé à l'alliage Ti-6242S dont la résistance à l'oxydation est qualifiée de meilleure pour des températures supérieures à 600 °C. Gaddam *et al.* ont comparé le comportement en oxydation de ces deux alliages pour des températures de 500 à 700 °C [141]. Les résultats de gain de masse par unité de surface à 593 °C, présentés dans la Figure I. 57 a), montrent que l'alliage Ti6242 s'oxyde moins vite que l'alliage TA6V. La Figure I. 57 montre la couche d'oxyde et la zone enrichie en oxygène, b) de l'alliage Ti6242 et c) de l'alliage TA6V. La couche d'oxyde de l'alliage TA6V fait environ 5 µm contre 1 µm pour

l'alliage Ti6242 après 200 h d'oxydation à 593 °C. Par contre, les zones enrichies en oxygène sont similaires pour les deux alliages, avec environ 30 μm 200 h à 593 °C. Ces résultats montrent que la cinétique d'oxydation plus importante de l'alliage TA6V viendrait de la croissance plus rapide de la couche d'oxyde.

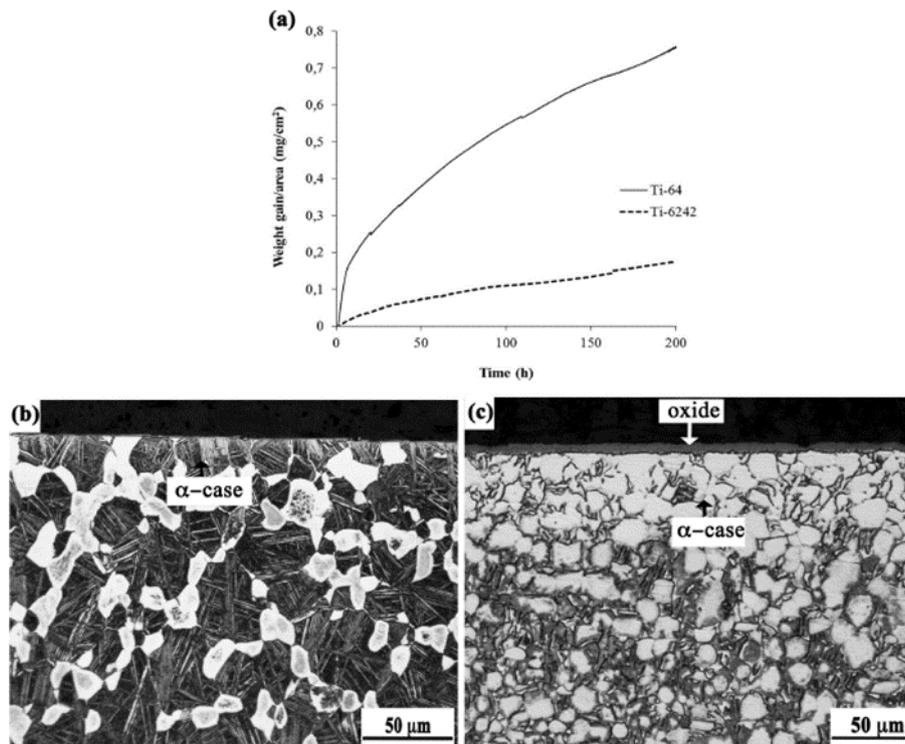


Figure I. 57 a) Gain de masse par unité de surface des alliages TA6V et Ti6242 oxydés à 593 °C, b) et c) Observations par microscopie optique des alliages Ti6242 et TA6V oxydés 200 h à 593 °C montrant la couche d'oxyde et la zone enrichie en oxygène [141].

Seules deux études de la cinétique d'oxydation à des températures inférieures à 600 °C ont été trouvées pour l'alliage TA6V [130, 151]. Ce constat montre le manque important de données aux températures d'étude de cette thèse, et aux températures d'utilisation de ce matériau.

I.III.III. Etat de l'art de l'influence de la fabrication additive sur l'oxydation à haute température des métaux (bases Fe, Ni, Ti)

Les procédés de fabrication additive (FA) étant récents, il n'existe que peu de travaux caractérisant l'influence du procédé de FA sur l'oxydation à haute température des différents matériaux métalliques qu'il s'agisse de superalliages à base de nickel, d'alliages à base de titane ou encore d'intermétalliques. Beaucoup de ces travaux ont d'ailleurs été publiés très récemment, pendant le déroulement de cette thèse. Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude du comportement en oxydation à haute température du superalliage à base de nickel 718 fabriqué par EBM et LBM. Entre 600 et 850 °C, le superalliage 718 fabriqué par LBM et EBM présente un même comportement en oxydation que le superalliage 718 forgé [152, 153]. Comme pour le superalliage 718, le superalliage à base de nickel 625 fabriqué par LBM présente une cinétique d'oxydation identique que celle du superalliage 625 fabriqué par procédé conventionnel à 900 °C [154]. Cependant, lorsque la température est augmentée à 1050 °C, le

625 LBM présente un moins bon comportement en oxydation que le 625 conventionnel. Le comportement en oxydation d'un troisième superalliage à base de nickel, l'Hastelloy X, a été uniquement étudié par Romedenne *et al.* [155]. Ces travaux ont montré que les paramètres des procédés LBM et EBM influençaient le comportement en oxydation et induisaient l'écaillage de la couche d'oxyde. Ces différentes études ont montré que l'influence des procédés de FA sur le comportement en oxydation des superalliages à base de nickel dépendait de la nuance, de la température d'oxydation et des paramètres de fabrication des procédés de FA utilisés.

Les études sur le comportement en oxydation à haute température des alliages de titane fabriqués par FA sont moins nombreuses. La majorité des études se sont focalisées sur l'oxydation durant le procédé comme Bermingham *et al.* et Caballero *et al.*, qui ont étudié l'oxydation des pièces en TA6V durant le procédé « wire-arc additive manufacturing » (WAAM) [156, 157]. Karlsson *et al.* ont quant à eux étudié l'oxydation de l'alliage TA6V durant le procédé EBM [82]. Dans leur étude, 3 cubes ont été fabriqués à une hauteur de 0, 80 et 120 mm par rapport au plateau de fabrication. Ils ont observé une légère oxydation des échantillons avec une épaisseur de couche d'oxyde inférieure à 10 nm. Ils ont aussi remarqué que l'échantillon fabriqué à 0 mm était plus oxydé que l'échantillon fabriqué à 80 mm, lui-même plus oxydé que l'échantillon fabriqué à 120 mm. L'explication donnée par les auteurs est qu'au fur et à mesure de la fabrication, l'oxygène présent dans la chambre de fabrication sous vide est consommé en formant l'oxyde à la surface des pièces. Ceci diminuerait la pression partielle d'oxygène résiduelle présente dans la chambre de fabrication [82].

La première étude du comportement en oxydation à haute température sur un alliage de titane fabriqué par LBM a été faite par Zhou *et al.* [158]. Ils ont étudié l'alliage de titane Ti-5,5Al-3,4Sn-3,0Zr-0,7Mo-0,3Si-0,4Nb-0,35Ta et ont montré qu'à 700 °C, l'alliage fabriqué par LBM s'oxydait plus lentement que l'alliage élaboré par fonderie, Figure I. 58. Cependant, la différence de cinétique d'oxydation se fait principalement durant les 12 premières heures. Entre 12 et 96 h, les cinétiques d'oxydation entre les deux échantillons sont assez proches. D'après Zhou *et al.*, la cinétique plus faible de l'échantillon LBM viendrait de sa microstructure plus fine, sans qu'il explique pourquoi. On peut noter que les mesures rapportées Fig 1.55 semblent assez imprécises, avec un gain de masse nul pour l'alliage de fonderie entre 12 et 96h, ce qui fait que la comparaison entre les deux courbes ne parait pas fiable. De plus, aucune spécification n'a été donnée sur l'état de surface des échantillons, on ne sait pas si ils ont été polis ou non avant l'oxydation. Les échantillons pourraient être pré-oxydés ce qui fausserait tous les résultats.

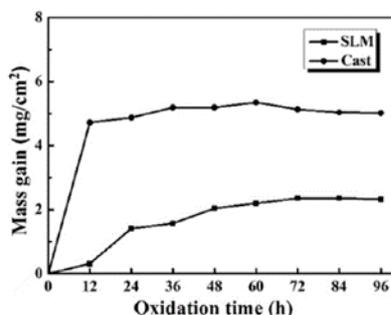


Figure I. 58 Gain de masse par unité de surface à 700 °C de l'alliage de titane Ti-5,5Al-3,4Sn-3,0Zr-0,7Mo-0,3Si-0,4Nb-0,35Ta fabriqué par fonderie et par LBM [158].

Les travaux de Liang *et al.* ont permis d'avoir les premières données sur le comportement en oxydation à 600 °C de l'alliage TA6V fabriqué par Selective Laser Sintering (SLS) [159]. Ces travaux ont montré une oxydation plus lente pour le TA6V SLS que pour les TA6V Laminé et LBM, comme présenté dans la Figure I. 59. D'après Liang *et al.*, la cinétique d'oxydation du TA6V SLS serait plus faible que celle des autres matériaux grâce à la présence de couches d'alumine qui limitent la diffusion des cations métalliques durant l'oxydation. Cependant, le TA6V conventionnel forme aussi des couches d'alumine durant son oxydation. Les échantillons ayant été polis jusqu'au papier SiC P2000 et nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol, le gain de masse plus faible ne provient pas d'une pré-oxydation des échantillons. La différence de comportement pourrait aussi venir du dispositif expérimental comme la température ou le flux d'air dans le four. Ces résultats demanderaient une observation plus poussée afin de mieux comprendre la différence de comportement entre les différents échantillons et études.

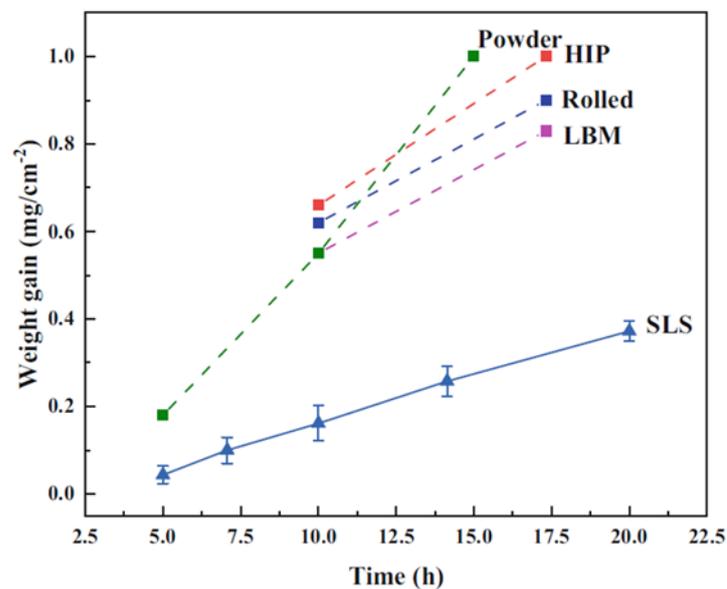


Figure I. 59 Gain de masse par unité de surface de l'alliage de titane TA6V SLS oxydé 400 h à 600 °C comparé avec les données de la littérature [159].

Quelques études se sont aussi intéressées à l'influence du procédé de fabrication sur le comportement en oxydation à haute température entre 400 et 940 °C des intermétalliques Ti-Al fabriqués par EBM et par WAAM [160-162].

Cet état de l'art non exhaustif permet de mettre en avant l'intérêt croissant pour la compréhension du comportement en oxydation à haute température de pièces fabriquées par FA. Cependant, à ce jour, les données d'oxydation sont limitées et en général pas associées à des caractérisations suffisamment fines. De plus, aucune de ces études n'a étudié l'influence de l'oxydation à haute température sur les propriétés mécaniques en traction de pièces fabriquées par FA.

Synthèse :

L'oxydation à haute température des alliages de titane et de l'alliage TA6V est caractérisée par la formation d'une couche d'oxyde et d'une zone enrichie en oxygène comportant une quantité d'oxygène non négligeable par rapport à la prise de masse totale des échantillons. La couche d'oxyde qui se forme sur l'alliage TA6V est principalement composée de rutil TiO_2 avec la présence de couches ou de précipités d'alumine $\alpha-Al_2O_3$. La croissance de la couche d'oxyde est anionique et est contrôlée en grande partie par la diffusion de l'oxygène par un mécanisme de diffusion lacunaire, de l'interface oxyde/gaz à l'interface métal/oxyde. La formation et la croissance de l'alumine n'est pas contrôlée par la diffusion dans l'alumine, mais par la diffusion de Al dans l'oxyde de titane. Les cations Al^{3+} diffusent rapidement comme des interstitiels dans la structure rutil, la concentration en Al augmente dans la partie externe de la couche de rutil et cela provoque la précipitation puis la croissance de l'alumine.

A l'interface métal/oxyde, où arrive le flux d'oxygène, il y a compétition entre la formation de la couche d'oxyde et la dissociation de l'oxyde en métal enrichi en oxygène. Une fois que l'oxyde s'est dissocié, l'oxygène présent dans le métal diffuse vers l'intérieur du métal formant la zone enrichie en oxygène. La cinétique de croissance de cette zone enrichie en oxygène est principalement contrôlée par le gradient de concentration en oxygène entre l'interface métal/oxyde et le cœur du matériau.

Remarquons que suivant le modèle de Wagner, Figure I. 43, la dissolution de l'oxygène dans le métal affecte la croissance de la couche d'oxyde, et réciproquement, la consommation du métal pour former la couche d'oxyde affecte la croissance de la zone enrichie en oxygène.

L'oxygène présent dans le métal durcit le matériau et modifie le mode de rupture de ductile à fragile. Durant la traction d'une éprouvette oxydée, des fissures, de longueur égale à la profondeur affectée par l'oxygène, se forment le long du fût de l'éprouvette de traction oxydée. Ces fissures induisent une diminution de section portante et des concentrations de contraintes qui peuvent entraîner une rupture précoce des éprouvettes. Enfin, la majorité des études de la cinétique d'oxydation à haute température de l'alliage TA6V sont faites pour des températures entre 600 et 800 °C. La couche d'oxyde qui se forme est sous contrainte de type compression, essentiellement à cause de l'augmentation de volume lors de la transformation du métal en oxyde. Lorsque le TA6V est oxydé à haute température et pendant des durées suffisantes (par exemple : 450 h à 800 °C [120]), la couche d'oxyde forme des feuillets de TiO_2 avec de l'alumine sur leur partie externe. L'explication la plus communément admise est que la présence des contraintes dans la couche d'oxyde provoque sa rupture lorsqu'elle atteint une certaine épaisseur, créant des délaminations dans la couche d'oxyde. Cet endommagement entraîne une augmentation de la cinétique d'oxydation qui passe alors d'une cinétique parabolique à une cinétique linéaire ou para-linéaire. Cependant, cet endommagement de la couche d'oxyde ne devrait pas influencer la diffusion de l'oxygène dans le métal.

La recherche bibliographique effectuée pour cette thèse a montré le manque de données dans la littérature sur l'oxydation de l'alliage TA6V oxydé à des températures inférieures à 600 °C ainsi que le manque d'étude sur l'influence de l'oxydation sur les propriétés

mécaniques de l'alliage TA6V. L'utilisation de la fabrication additive pour la réalisation de pièces en alliage TA6V se développant, il semble nécessaire de connaître l'influence du procédé de fabrication sur la durabilité des alliages produits. Cette thèse s'est donc intéressée à l'oxydation de 400 à 600 °C de l'alliage TA6V fabriqué par LBM et EBM ainsi qu'à l'influence de l'état de surface et de la microstructure sur le comportement en oxydation. Les travaux se sont aussi focalisés sur l'influence de cette oxydation à haute température, 500 à 600 °C, sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante du *TA6V-LBM* et *-EBM*, avec plusieurs microstructures différentes.

Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales

Dans cette thèse, le comportement en oxydation à haute température ainsi que l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction ont été étudiés. Préalablement, l'état métallurgique et l'état de surface des matériaux de l'étude ont été caractérisés. Les matériaux, les appareils et les techniques utilisés pour les différentes caractérisations et essais sont présentés dans ce chapitre.

II.I. Matériaux de l'étude

Le matériau de l'étude est l'alliage de titane TA6V grade 23, élaboré par les procédés LBM & EBM. Une tôle laminée et recuite β , ainsi qu'une tôle forgée recuite β , ont été utilisées comme éléments de comparaison pour représenter les procédés de fabrication conventionnels. Des poudres neuves de TA6V grade 23 fabriquées en utilisant le procédé Advanced Plasma Atomization (APATM) par AP&C ont été utilisées pour réaliser les éprouvettes par les deux procédés. Pour le procédé LBM, la poudre présente une granulométrie de 15-45 μm avec un D10, D50 et D90 de 18, 32 et 44 μm alors que pour le procédé EBM, une granulométrie plus grossière de 45-106 μm avec un D10, D50 et D90 de 55, 74 et 102 μm a été utilisée. Les compositions des poudres LBM et EBM sont présentées dans le Tableau II. 1.

Les échantillons LBM ont été fabriqués avec une machine EOS M280 équipée d'un laser Yb-fibre chez FUSIA AeroAdditive, France. La fabrication a été faite en utilisant les paramètres standards développés par EOS pour obtenir des pièces entièrement denses. Pour limiter l'oxydation pendant le procédé, la fabrication se fait sous une atmosphère protectrice d'argon, avec des concentrations inférieures ou égales à 10 ppm de diazote, 3,0 ppm de dioxygène et 1 ppm de vapeur d'eau.

Les échantillons EBM ont été fabriqués avec une machine ARCAM Q20+ équipée d'une cathode LaB₆ à l'IRT Saint Exupéry, France, avec le thème 5.2.24. La fabrication est faite sous vide dynamique d'hélium à 4.10^{-3} mbar.

Les plateaux de fabrication comportant les échantillons pour les diverses caractérisations de cette étude sont présentés dans la Figure II. 1. Les plateaux LBM et EBM n°1 comportent des échantillons de dimensions 15 x 10 x e mm³, avec une épaisseur e de 1, 2 et 5 mm. Cela permet de caractériser l'influence de l'épaisseur sur la microstructure. Les plateaux comportent également des échantillons de dimensions 15 x 10 x 2 mm³ fabriqués avec des angles de 0, 30, 45, 60 et 90° entre la surface de 15 x 10 mm² et la direction de fabrication pour caractériser l'influence de l'angle de fabrication sur l'état de surface. Enfin, 10 coupons d'oxydation de dimensions 10 x 15 x 2 mm³ et 53 et 100 coupons d'oxydation, respectivement, de dimensions 28 x 28 x 2 mm³ constituaient le plateau de fabrication. Les plateaux LBM et EBM n°2 comportent quant à eux 150 murs verticaux de dimensions 110 x 20 x 2 mm³, 12 murs aux mêmes dimensions, fabriqués avec la surface 110 x 2 mm² à 45° et à 90° par rapport à la direction de fabrication, présentés dans la Figure II. 2, 30 éprouvettes dites « net-shape » aux dimensions présentées dans la Figure II. 3, de 2 mm d'épaisseur pour les éprouvettes LBM et de 1 mm d'épaisseur pour les éprouvettes EBM, 4 coupons d'oxydation de dimensions 28 x 28

x 2 mm³ et 1 coupon d'oxydation de 15 x 10 x 2 mm³. Le nombre de couches de fabrication dans la longueur utile de 30 mm, Figure II.3 pour les éprouvettes verticales fabriquées à 0° est de 750 et 333 couches, respectivement pour le LBM et l'EBM. Dans la largeur de 5 mm pour les éprouvettes horizontales fabriquées à 90°, le nombre de couches de fabrication est de 125 et de 55 pour les procédés LBM et EBM respectivement.

Le plateau LBM n°2 a reçu un traitement thermique dit de détente sous vide à 720 ± 5 °C pendant 2h -0/+20 min pour réduire les contraintes résiduelles et éviter la déformation des échantillons lors de leur découpe. Certains des échantillons fabriqués ont été soumis à un traitement de compaction isostatique à chaud (CIC) chez Bodycote, France, effectué à 920 ± 10 °C et 1000 ± 20 bar pendant 2h +24/-0 min sous atmosphère d'argon contenant 1 ppm de dioxygène, 1,5 ppm de diazote et 4,6 ppm de vapeur d'eau. La composition de l'argon en fin de palier est de 1 ppm de dihydrogène, 2,8 ppm de dioxygène, 8,9 ppm de diazote, 0,2 ppm de monoxyde de carbone, 0,1 ppm de méthane, 0,1 ppm de dioxyde de carbone et 23 ppm de vapeur d'eau. Le traitement CIC est utilisé pour réduire la porosité et ainsi améliorer l'intégrité structurelle des pièces.

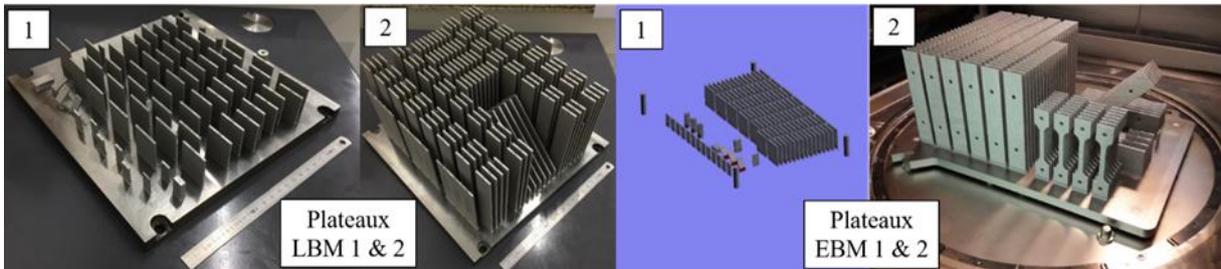


Figure II. 1 Plateaux des échantillons fabriqués par LBM et EBM.

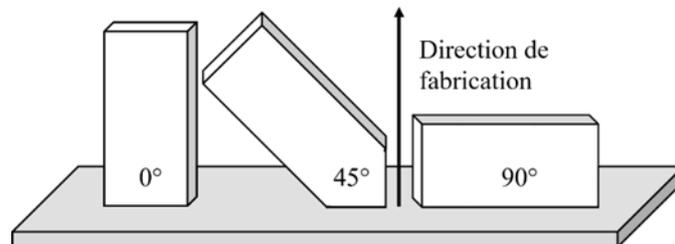


Figure II. 2 Angle par rapport à la direction de fabrication.

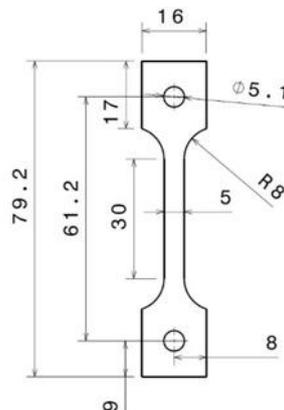


Figure II. 3 Géométrie des éprouvettes de traction.

Le Tableau II. 1 présente aussi les compositions chimiques de deux échantillons de TA6V après fabrication additive LBM et EBM et d'un échantillon de *TA6V-laminé-recuit-β*. Les analyses chimiques des éléments légers tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le carbone ont été effectuées par analyse instrumentale des gaz (IGA) chez EAG, France. Pour les autres éléments, les analyses chimiques ont été faites par spectroscopie optique par plasma induit (ICP-OES) chez EAG, France. La comparaison des compositions chimiques des poudres et des échantillons après fabrication additive met en avant une légère baisse de la concentration en aluminium et une très faible augmentation de la concentration en oxygène pour les procédés LBM & EBM. Une étude de Juechter *et al.* a montré que l'aluminium était l'élément le plus sensible à l'évaporation lors de la fabrication du TA6V par procédé EBM [73]. Les alliages *TA6V-LBM* et *-EBM* respectent la norme ASTM F 3001 du TA6V ELI grade 23 et l'alliage *TA6V-laminé-recuit-β* respecte la norme ASTM F 2924 sur TA6V grade 5.

	Al	V	Fe	Cr	O	N	H	C	Autres	Ti
Poudre LBM (m.%)	6,4	4,03	0,21	0,01	0,09	0,01	0,002	0,01	<0,4	Bal
Poudre LBM (at.%)	10,7	3,6	0,17	0,01	0,26	0,03	0,09	0,04		
Poudre EBM (m.%)	6,4	3,7	0,19		0,08	0,02	0,001	0,01	<0,4	Bal
Poudre EBM (at.%)	10,7	3,3	0,15		0,23	0,06	0,05	0,04		
Laminé recuit β (m.%)	6,4	3,9	0,16		0,18	0,01	0,004	0,004	<0,4	Bal
Laminé recuit β (at.%)	10,8	3,5	0,13		0,51	0,03	0,18	0,02		
LBM Brut (m.%)	6,0	4,0	0,2	<0,05	0,1	0,01	0,003	0,01		Bal
LBM Brut (at.%)	10,1	3,6	0,16	<0,04	0,29	0,03	0,14	0,04		
EBM Brut (m.%)	5,6	4,0	0,19	<0,05	0,08	0,014	0,001	0,01		Bal
EBM Brut (at.%)	9,5	3,6	0,16	<0,04	0,23	0,05	0,05	0,04		
ASTM F 3001 TA6V ELI grade 23 (m.%)	5,5 – 6,5	3,5 – 4,5	<0,25	<0,1	<0,13	<0,05	<0,012	<0,08	<0,4	Bal
ASTM F 2924 TA6V grade 5 (m.%)	5,5 – 6,75	3,5 – 4,5	<0,3	<0,1	<0,2	<0,05	<0,015	<0,08	<0,4	Bal

Tableau II. 1 Compositions chimiques des alliages TA6V étudiés (mesurés par IGA (Instrumental Gaz Analysis) pour O, H et N et C et ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) pour AL, V, Fe, Cr et Ti).

II.II.Caractérisation de la microstructure

II.II.I.Morphologie de la microstructure

Dans un premier temps, la microstructure a été caractérisée par microscopie optique avec un Nikon Eclipse MA200 sur des échantillons polis miroir et attaqués chimiquement. La

préparation des échantillons consiste à les découper, les enrober à chaud avec une résine phénolique et à les polir au papier SiC jusqu'au grade 2400. Une finition à la solution diluée d'OPS est ensuite appliquée à l'aide d'une polisseuse automatique Struers pour augmenter la répétabilité du polissage. La force appliquée sur les échantillons est de 10 N avec une rotation de la tête de polissage dans le sens opposé au plateau de polissage. La dernière étape permet de révéler la microstructure à l'aide d'une attaque chimique au réactif de Kroll (100 mL d'eau, 5 mL d'acide nitrique et 2,5 mL d'acide fluorhydrique) pendant 5 secondes.

Dans un second temps, la microstructure a été caractérisée par microscopie électronique à balayage (MEB) avec les microscopes Leo 435 VP et FEI Quanta 450 au CIRIMAT. Pour ces caractérisations, les échantillons ont été préparés de la même manière que pour les observations par microscopie optique sans effectuer l'étape de l'attaque chimique. Une fois polis, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol avant d'être métallisés à l'argent. Un masque à la colle carbone est ensuite déposé pour éviter les phénomènes de charge liés aux électrons. Les analyses faites avec les MEB conventionnels du CIRIMAT ont été faites avec des tensions de 3 à 15 kV et des courants de sonde de 80 pA à 2 nA, en fonction des éléments de la microstructure observée. Dans certains cas, une décélération de faisceau de 4 kV a été nécessaire pour caractériser les éléments fins de la microstructure.

Un microscope électronique à balayage MEB/FIB FEG Helios 600i du centre de microcaractérisation Raimond Castaing, France a aussi été utilisé. Les analyses ont été faite par Mme Claudie Josse. Pour ces analyses, les échantillons polis et nettoyés sont revêtus de carbone juste avant l'analyse, pour éviter les phénomènes de charges dus aux électrons. Le canon à émission de champ (FEG) a permis de détecter des éléments de la microstructure < 150 nm en travaillant à une tension de 5 kV en immersion et avec un courant de sonde de 1,4 nA. L'immersion permet de réorienter les électrons avec une pièce polarisée pour récupérer plus de signal lorsqu'une faible tension et un faible courant de sonde sont utilisés.

II.II.II. Identification et mesure de la porosité

Les microscopies optique et électronique à balayage ont été utilisées pour observer la présence de pores et caractériser leurs taille et morphologie. La méthode de la poussée d'Archimède a ensuite été utilisée pour mesurer la densité du matériau et ainsi en déduire la porosité. L'Équation II. 1 présente la relation entre la masse volumique du solide, ρ_{solide} ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), la masse de l'échantillon sec, A (g), la masse de l'échantillon immergé, B (g), la masse volumique du liquide, ρ_0 et la masse volumique de l'air, ρ_L .

$$\rho_{solide} = \frac{A}{A - B} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad \text{Équation II. 1}$$

Le liquide utilisé pour immerger les échantillons est l'éthanol dénaturé à 95 %. Sa masse volumique, ρ_0 , de $0,8076 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a été mesurée à l'aide d'un densimètre pour une température de $19,4 \text{ }^\circ\text{C}$. La masse volumique de l'air, ρ_L , a été calculée pour une température de $19,3 \text{ }^\circ\text{C}$ et est égale à $1,21 \cdot 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Les masses des échantillons sec et immergé ont été mesurées avec

une balance présentant une précision de $\pm 0,2$ mg, qui entraîne à elle seule une erreur de 0,2 % sur la valeur de porosité. Ces mesures permettent de déterminer si un matériau est dense, mais ne permettent pas de mesurer précisément une faible porosité.

II.II.III. Identification de la microstructure

L'identification des phases a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) à température ambiante, sur des échantillons polis au papier SiC jusqu'au grade P1200 et nettoyés aux ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol. Un diffractomètre à rayons X Bruker D8-2 utilisant une source Cu-K α a été utilisé. Un balayage en 2Θ de 20° à 120° , un pas de $0,02^\circ$ avec un temps de maintien de 8 s sur chaque pas, et une rotation de l'échantillon, ont été choisis pour ces analyses.

Afin d'augmenter donc la précision de la caractérisation, des analyses au synchrotron à l'European Synchrotron Radiation Facility à Grenoble ont été effectuées par M. Benoit Malard. Le faisceau de haute énergie (45 keV) du synchrotron a permis de déterminer la fraction volumique de phases ainsi que les paramètres de maille de la phase β qui n'était pas détectable en diffraction des rayons X conventionnelle. Pour ces analyses, les échantillons ont été découpés pour avoir une épaisseur d'environ 2 mm et polis jusqu'au papier SiC P600.

La diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD) a aussi été utilisée avec le MEB-FEG JEOL JSM 7100F TTLS LV EBSD équipé d'une caméra Nordlys Nano (Oxford Instruments) du centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Les analyses ont été effectuées par M. Arnaud Proietti. Les cartographies EBSD effectuées, avec le module Tango du logiciel Channel5 (Oxford Instruments), sur l'échantillon fabriqué par LBM ont été faites à un grossissement de $\times 5\,000$ et $\times 15\,000$ avec un pas de $0,15\ \mu\text{m}$ et $0,02\ \mu\text{m}$ respectivement. Pour l'échantillon EBM, la cartographie a été faite à un grossissement de $\times 5\,000$ avec un pas de $0,06\ \mu\text{m}$. Pour l'échantillon EBM traité HIP, la cartographie a été faite à un grossissement de $\times 500$ avec un pas de $0,5\ \mu\text{m}$. Pour ces analyses, les échantillons ont été polis au papier SiC jusqu'au grade P2400 avec une finition à la solution diluée d'OPS et d'eau oxygénée H₂O₂ (70 mL + 30 mL) pendant 10 min.

La microstructure de certains échantillons étant très fine, elle a été observée avec un Microscope Electronique en Transmission (MET) JEOL JEM 2100F travaillant à 200 kV équipé d'un analyseur EDS Bruker SDD Xflash 5030 du centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Ces analyses MET ont été effectuées par M. Alessandro Pugliara du CIRIMAT. Pour les analyses MET, les échantillons ont été polis au papier SiC jusqu'au grade P2400 jusqu'à obtenir une épaisseur d'échantillon entre 70 et 100 μm . Des carrés de 2,5 mm de côté ont été découpés dans ces lames à la scie diamantée et ont ensuite été emboutis dans un emporte-pièce pour obtenir des disques de 2 mm de diamètre. Pour rendre les échantillons transparents, les disques ont été amincis par polissage électrolytique avec un TENUPO 5 de Struers. La solution électrolytique est un mélange de 600 mL de méthanol, 380 mL de 2-butoxyéthanol et 60 mL d'acide perchlorique à 70%. Une tension de 25 V est utilisée à une température de $-13\ ^\circ\text{C}$.

II.III. Caractérisation de l'état de surface

L'état de surface brut de l'alliage TA6V fabriqué par LBM et EBM a été observé en utilisant un MEB Leo 435 VP travaillant à 15 keV afin d'obtenir des images de la morphologie de surface. La rugosité suivant une dimension a été caractérisée sur des échantillons bruts de LBM et EBM préparés en coupe transversale, avec le logiciel ImageJ sur des images faites au microscope optique Nikon Eclipse MA200. Cette rugosité a été caractérisée en calculant un rapport de longueur entre la longueur réelle (L_r en rouge) de la ligne qui suit les irrégularités de surface et la corde correspondante (L_p en blanc) sur une coupe transversale, présentée dans la Figure II. 4.

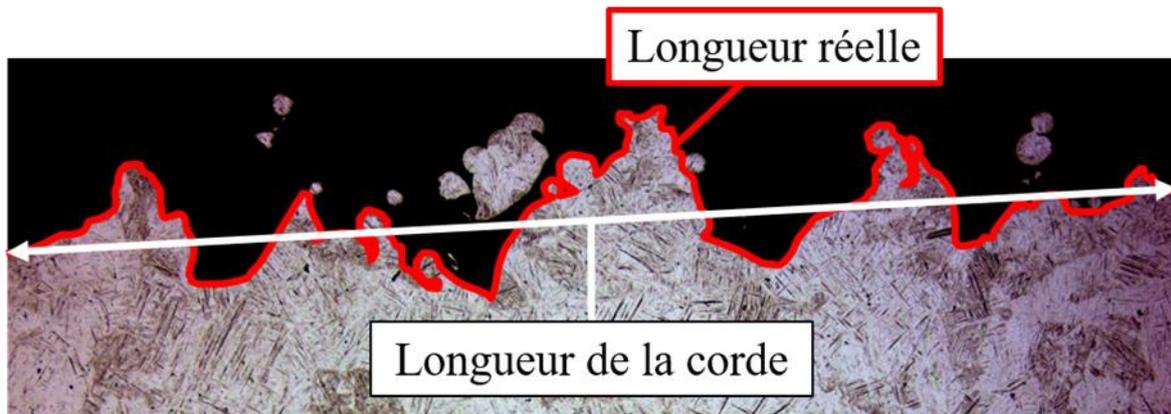


Figure II. 4 Mesure de la rugosité 1D sur une coupe transversale.

La microscopie confocale a permis de caractériser la rugosité de surface en deux dimensions. Un microscope Zeiss Axio Imager 72m équipé du module Zeiss LSM800 a été utilisé. Pour chaque échantillon, une aire carrée de 1,6 mm de côté a été analysée. Les résultats ont ensuite été traités avec le logiciel ConfoMap ST. Les points aberrants ont été retirés, les trous ont été remplis et un filtre médian 19 x 19 a été appliqué. Les analyses surfaciques permettent de déterminer les paramètres représentant la surface développée nommée S_{dar} et la surface projetée nommée S_{par} , selon la norme ISO-25178. Le ratio des aires de ces surfaces S_{dar}/S_{par} est calculé pour caractériser l'augmentation de l'aire liée à la rugosité.

II.IV. Caractérisation du comportement en oxydation

II.IV.I. Système expérimental

Les expériences d'oxydation à haute température ont été effectuées à 400, 442, 500, 538 et 600 °C. Ces températures sont élevées par rapport à l'utilisation de l'alliage TA6V, à haute température, qui se situe entre 300 et 400 °C maximum. Ces températures sont assez proches toutefois des maximales visées par les industriels, et permettent d'obtenir des résultats mesurables sur la durée de la thèse. Les traitements d'oxydation ont été effectués dans des fours Carbolite LHT 6/60 de 60L avec une convection forcée. La vitesse de l'air d'environ $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ a été mesurée dans un four froid, avant chauffage, avec un mini anémomètre RS-90 dans la zone d'intérêt représentée dans la Figure II. 5 a). Des oxydations complémentaires ont aussi été effectuées dans un four Nabertherm à convection forcée, vitesse de l'air d'environ $1,5$ à $2,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

¹, et dans un four Carbolite à convection naturelle. Pour limiter les surfaces de contact avec des supports, les coupons d'oxydation ont été suspendus à des barres en alumine à l'aide de crochets en FeCrAlY pré-oxydés 1 h à 1100 °C et visibles dans la Figure II. 5 a) et b). Avant d'effectuer cette pré-oxydation, les fils de FeCrAlY ont été préalablement mis en forme et nettoyés à l'acétone puis à l'éthanol dans un bac à ultrasons. La pré-oxydation des fils de FeCrAlY permet de former une couche d'alumine qui limite la diffusion entre le fil de FeCrAlY et les coupons. Elle permet aussi de rendre négligeable la prise de masse du fil de FeCrAlY lors des traitements d'oxydation effectués entre 400 et 600 °C. Les pesées, présentées ci-dessous, ont été effectuées sans retirer le fil de FeCrAlY, ce qui facilite la manipulation et limite la dégradation des coupons d'oxydation. La température de la zone d'intérêt dans chaque four a été mesurée avec des thermocouples K et N de deux façons. Les thermocouples étaient suspendus dans l'air ou soudés sur des coupons métalliques sacrificiels, Figure II. 5 a) et b). La variation de la température dans la zone d'intérêt a été mesurée et est de ± 5 °C.

Afin d'étudier l'influence de l'état de surface sur la cinétique d'oxydation, certains des coupons fabriqués par LBM et EBM ont été conservés à l'état brut de fabrication avec la surface supérieure, parallèle au plateau de fabrication, et la surface de contact avec le plateau de fabrication polies au papier SiC jusqu'au grade P600. Le reste des coupons a été poli au papier SiC jusqu'au grade P600 pour se rapprocher d'un état de surface en sortie d'usinage. Avant la première insertion dans le four, tous les coupons d'oxydation ont été mesurés et nettoyés aux ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol. Chaque longueur, largeur et épaisseur a été mesurée trois fois à l'aide d'un pied à coulisse à ± 20 μm . La dimension utilisée pour calculer la surface de l'échantillon correspond à la moyenne des trois mesures. Les coupons d'oxydation fabriqués par LBM et EBM font $28 \times 28 \times 2$ mm³ et les dimensions des coupons d'oxydation en *TA6V-laminé-recuit- β* font $15 \times 10 \times 2$ mm³.

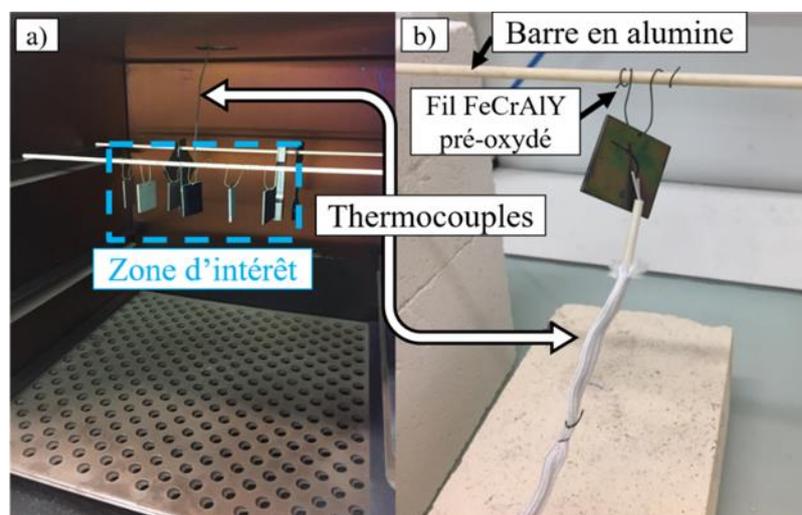


Figure II. 5 a) Suspension des coupons dans le four et b) thermocouple soudé sur un coupon suspendu à une barre en alumine.

II.IV.II.Caractérisation de la cinétique d'oxydation

Pour déterminer la cinétique d'oxydation, les coupons ont été pesés avant oxydation et après oxydation à des durées déterminées. Le Tableau II. 2 récapitule les durées auxquelles les pesées

ont été faites en fonction de la température d'oxydation. Pour chaque durée, les coupons ont été retirés du four et ont refroidi à l'air ambiant, puis ont été pesés et remis dans le four chaud. Les pesées ont été faites avec une balance électronique Sartorius ® LA 75 3200D, ayant une précision de $\pm 20 \mu\text{g}$. Les petites durées n'ont pas été effectuées pour les températures les plus basses, car la prise de masse était trop faible pour être mesurée. Chaque valeur de gain de masse par unité de surface présentée correspond à la moyenne de trois pesées successives.

T °C	25 h	50 h	100 h	200 h	350 h	500 h	1 000 h	2 000 h	5 000 h	7 500 h	10 000 h
400									6	4	2
442								10	8	6	6
500			25	23		21	17	11	7		
538		27	25	21		17	13	7			
600	30	28	26	22	16	12	4				

Tableau II. 2 Matrice des pesées des oxydations discontinues avec le nombre d'échantillons pesés pour chaque couple durée-température.

Les cinétiques d'oxydation ont aussi été caractérisées par analyse thermogravimétrique avec une thermobalance Setaram TAG24S, présentant une dérive inférieure à $1 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ grâce à ses fours symétriques. La sensibilité des mesures de masse est de l'ordre de $0,1 \mu\text{g}$. La vitesse de l'air synthétique dans le four est fixée à $0,7 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ et le débit d'air est de $25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Des caractérisations anisothermes et isotherme ont été effectuées. Les oxydations anisothermes comportaient des paliers tous les $50 \text{ }^\circ\text{C}$ entre 450 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (voir Chapitre IV). Les durées des paliers varient pour chaque température avec 50 h, 100 h, 50 h, 30 h, 10 h, 2 h, 1 h, 10 min, 3 min, 1 min, 30 s et respectivement de 450 à $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Cela permet d'obtenir des gains de masse similaires à chaque température. Après cette montée en température, on effectue une redescente pour vérifier si on obtient la même cinétique d'oxydation que lors de la montée. Les coupons utilisés de dimensions $15 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$, ont été préalablement polis au papier SiC grade P600, nettoyés aux ultrasons à l'acétone et l'éthanol avant oxydation. L'oxydation isotherme a été effectuée sur une poudre de TA6V à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 1100 h.

II.IV.III.Caractérisation de la couche d'oxyde

Les caractérisations de la couche d'oxyde ont été faites par microscopie optique et électronique à balayage avec les appareils présentés dans la partie microstructure. Afin de préparer les coupes transversales des coupons d'oxydation, ceux-ci ont été pré-enrobés dans une résine époxy G1-GATAN polymérisée à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 12 h. Ce pré-enrobage permet de limiter l'écaillage et la dégradation de la couche d'oxyde lors de la découpe. La suite de la préparation des coupons est similaire à la préparation pour l'analyse de la microstructure. Cependant, une durée plus longue, entre 5 et 40 min, de polissage de finition avec la solution diluée d'OPS a été appliquée, afin d'obtenir une couche d'oxyde la moins endommagée possible.

Le MEB/FIB FEG Helios 600i du centre de microcaractérisation Raimond Castaing a été utilisé pour caractériser les couches d'oxydes les plus fines $< 200 \text{ nm}$, en effectuant des coupes

transverses à l'aide d'un faisceau ionique (FIB). Les coupes transverses faites au FIB ont permis d'obtenir une couche d'oxyde moins dégradée. Pour préparer la coupe transversale au FIB, un dépôt électronique de carbone et un dépôt ionique de platine ont été réalisés préalablement à l'abrasion avec le faisceau d'ions gallium, afin de protéger la surface. Pour effectuer ces dépôts ainsi que l'abrasion, l'échantillon doit être incliné à 52° pour être perpendiculaire à la colonne ionique. La coupe-transversale a été faite sur une longueur d'environ $40\ \mu\text{m}$, Figure II. 6.

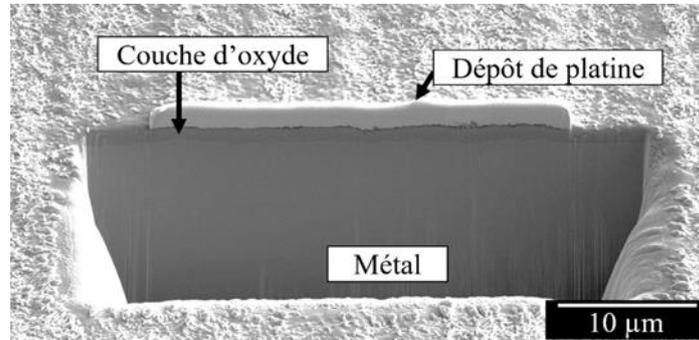


Figure II. 6 Coupe-transverse d'un alliage TA6V EBM oxydé 500 h à $550\ ^\circ\text{C}$ faite au FIB.

La nature de la couche d'oxyde a été caractérisée par DRX avec le même diffractomètre Bruker D8-2 du CIRIMAT utilisé pour caractériser la microstructure. Les DRX ont été faites sur les coupons oxydés avec un balayage en $2\ \Theta$ de 20° à 80° , un pas de $0,02^\circ$, un temps de maintien de 2 s. Les observations au MEB ont été couplées à des analyses en spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) avec une tension de 10 keV sur les coupons oxydés préparés en coupe, pour caractériser la stratification chimique de la couche d'oxyde. Ces analyses ont été complétées avec des analyses en spectroscopie RAMAN et en photoluminescence (pour la recherche des différentes phases d'alumine) faites avec un microscope confocal RAMAN Labram FR 800 Horiba Yvon Jobin. Les échantillons ont été exposés en rétrodiffusion avec une source laser de 532 nm, les mesures ont été effectuées en utilisant un réseau à $600\ \text{tr/mm}$ fournissant une résolution spectrale de $2\ \text{cm}^{-1}$. L'incertitude sur les shifts RAMAN ($< 1\ \text{cm}^{-1}$), mesurés par le système, a été calibrée en utilisant un étalon au silicium à $520,7\ \text{cm}^{-1}$. Les mesures ont été prises avec un objectif x 100 conférant au système une résolution latérale de $0,7\ \mu\text{m}$ et axiale de $0,2\ \mu\text{m}$. Les spectres finaux obtenus sont la moyenne de 4 spectres dont chacun a été réalisé avec une exposition de 10 secondes.

II.IV.IV.Mesure de la zone de diffusion de l'oxygène et de la zone affectée mécaniquement par l'oxygène

ZDO_{EPMA} déterminée à partir des profils de concentration en oxygène mesurés à la microsonde de Castaing

La première méthode pour caractériser la zone de diffusion de l'oxygène (ZDO) est la microsonde de Castaing. Les analyses ont été effectuées par Mme Sophie Gouy et M. Philippe de Parseval avec la microsonde électronique CAMECA SXFive FE du centre de microcaractérisation Raimond Castaing. Cette microsonde est un MEB comportant 5 spectromètres permettant l'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS). Les échantillons utilisés ont été préparés comme cela est expliqué dans la partie Morphologie de la

microstructure. Cependant, l'étape de polissage de finition à la solution diluée d'OPS est remplacée par un polissage de finition avec une solution diamantée de 3 μm puis de 1 μm pour éviter l'attaque chimique liée à la solution d'OPS, et donc une modification de la composition chimique de la surface. Les échantillons sont préparés moins de 4 h avant les analyses pour limiter la contamination de surface liée à l'oxygène, mais celle-ci reste néanmoins importante. Juste avant les analyses, les échantillons sont métallisés au carbone pour améliorer la conductivité électrique de la surface et éviter les phénomènes de charge. Les analyses sont effectuées à une tension de 10 keV et un courant de 20 nA pour avoir une résolution latérale d'environ 0,9 - 1 μm et une profondeur maximale d'environ 0,6 μm . Avant d'effectuer la mesure de la zone de diffusion de l'oxygène mesurée par microsonde de Castaing (ZDO_{EPMA}), les spectromètres sont étalonnés. Pour l'oxygène, un témoin en alumine Al_2O_3 a été utilisé. Pour chaque échantillon, trois pointés ont été effectués à cœur afin de déterminer la concentration en oxygène à cœur de l'échantillon, loin du profil de diffusion de l'oxygène. Puis une succession de pointés partant de la couche d'oxyde vers le cœur du matériau ont été faits pour caractériser l'évolution de la concentration en oxygène. Chaque profil était composé de 60 à 100 pointés espacés de 1,5 μm afin de traverser toute la zone de diffusion de l'oxygène. Les profils sont inclinés par rapport à l'interface oxyde/métal, comme présenté dans la Figure II. 7, afin d'avoir un incrément en profondeur entre chaque pointé plus faible.

Malgré la préparation des échantillons faite au dernier moment avant l'analyse, les mesures de concentration en oxygène faites au cœur des échantillons montrent une contamination en oxygène importante. La concentration en oxygène à cœur est aux alentours de 4 m.% alors que les mesures de la concentration en oxygène faites par IGA, présentées dans le Tableau II. 1, nous ont montré que les échantillons présentaient moins de 0.1 m.% en oxygène. Cette contamination est liée à la couche d'oxyde native qui se forme très rapidement après polissage pour les alliages de titane ou de zirconium à température ambiante. La correction, présentée dans la Figure II. 8, consiste à ramener les valeurs de concentration en oxygène à cœur égales à la concentration en oxygène connue dans le métal mesurée par IGA. Afin de simplifier la méthode, la valeur en oxygène à cœur a été finalement ramenée à zéro, car cela n'entraîne pas de différence notable pour les points dans le profil de concentration sous la couche d'oxyde. L'explication des méthodes de corrections ainsi que du choix fait sont donnés dans l'Annexe I.

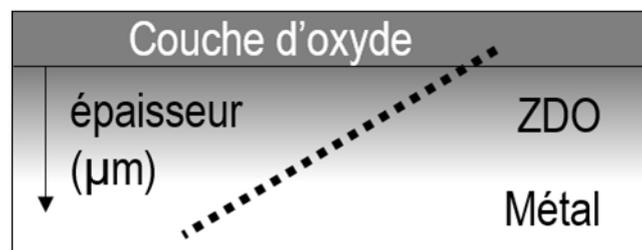


Figure II. 7 Schéma du profil de diffusion de l'oxygène.

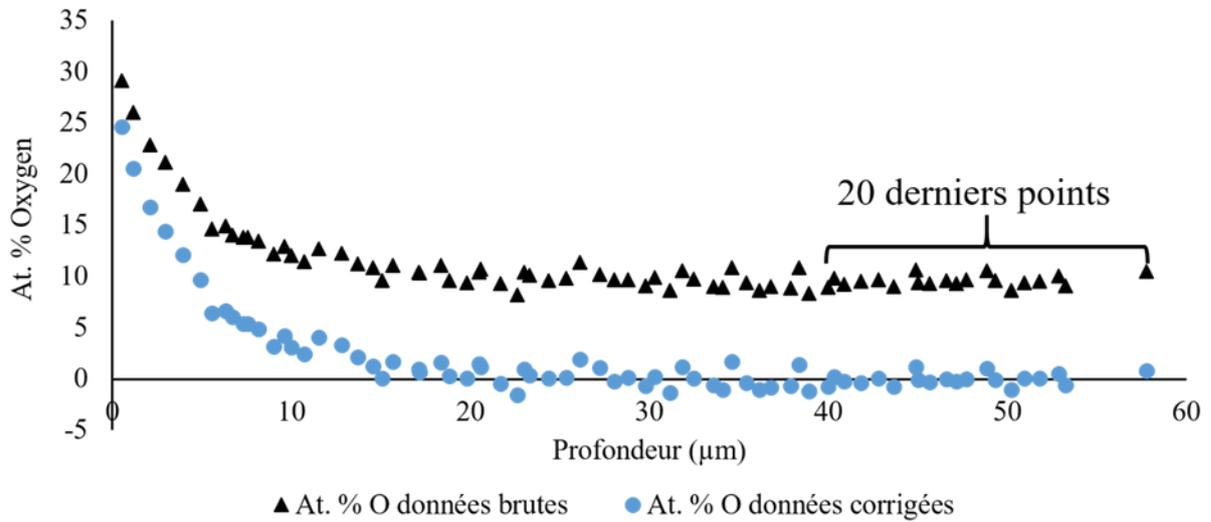


Figure II. 8 Correction des profils microsonde de Castaing.

Une fois corrigé, chaque profil expérimental a été modélisé en utilisant la solution de la seconde loi de Fick, Équation II. 2, avec ajustement de C_s , la concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde et de D , le coefficient effectif de diffusion en oxygène, tous les deux considérés comme constants. A partir de la mesure de D , nous avons choisi de définir l'épaisseur de métal qui est enrichie en oxygène de la façon suivante : " ZDO_{EPMA} " = $4 \cdot \sqrt{D \cdot t}$. Ce choix a été fait afin de s'affranchir d'une détermination visuelle, approximative et non reproductible à partir de la forme du profil de concentration en O, Figure II. 9. Le facteur « 4 » utilisé dans notre définition est basé sur le ratio $\frac{(C_x - C_0)}{(C_s - C_0)} = 0,0047$ présenté dans l'Équation II. 3. Cette valeur correspond à l'épaisseur de métal pour laquelle la concentration en oxygène est supérieure à 0,5 at.% pour la plupart des échantillons (cela dépend de la concentration initiale). De plus, la valeur de « 4 » est simple et pratique.

La Figure II. 10 présente la modélisation faite à l'aide de la seconde solution de la loi de Fick et la détermination de la ZDO_{EPMA} faite à l'aide du critère $4 \cdot \sqrt{D \cdot t}$.

$$C_x = C_0 + (C_s - C_0) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right) \quad \text{Équation II. 2}$$

$$\frac{(C_x - C_0)}{(C_s - C_0)} = 1 - \operatorname{erf}(2) = 0,0047 \approx 0,005 \quad \text{Équation II. 3}$$

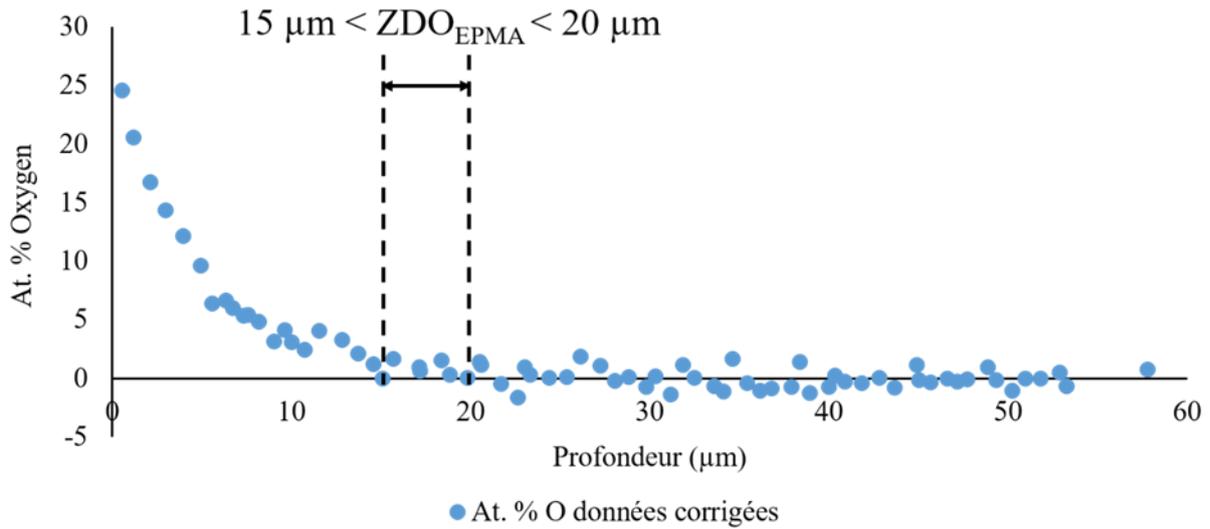


Figure II. 9 Détermination visuelle de la ZDO_{EPMA} .

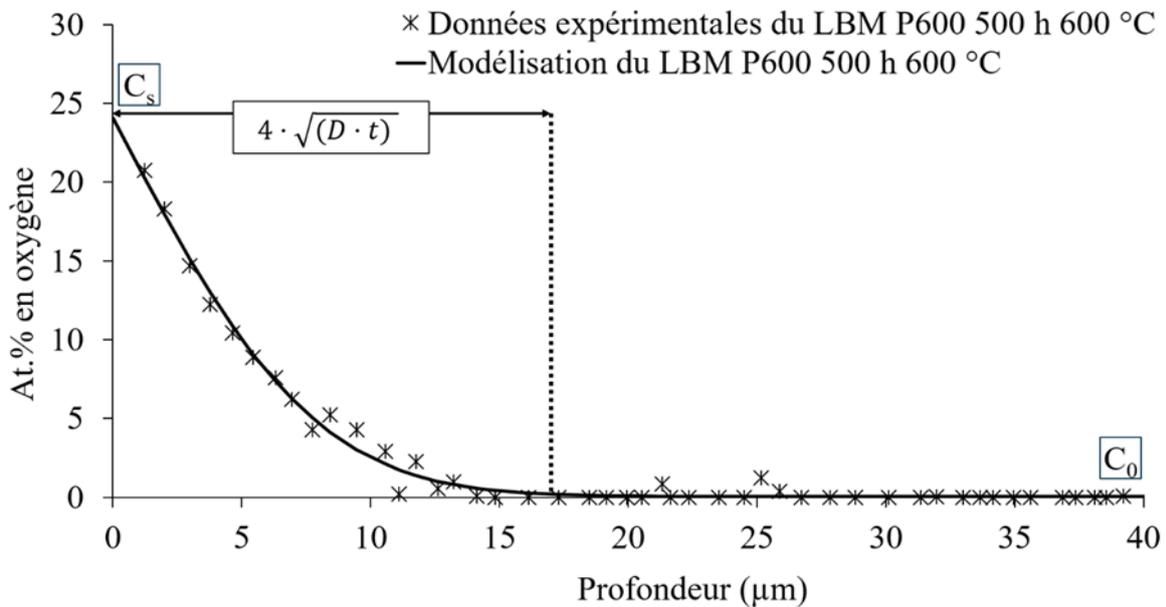


Figure II. 10 Modélisation du profil de concentration en oxygène expérimental de microsonde de Castaing et détermination de l'épaisseur enrichie en oxygène avec le critère $4 \cdot \sqrt{D \cdot t}$.

ZDO_{SIMS} déterminée à partir de profils de concentration en oxygène mesurés au SIMS

La deuxième méthode utilisée pour caractériser la ZDO_{SIMS} est la mesure de la concentration en oxygène par Spectroscopie de Masse des Ions Secondaires (SIMS). Les analyses ont été effectuées avec un appareil CAMECA IMS 7f opérant au Laboratoire GeMac à Versailles (UPV) par M. François Jomard. Une source Cs^+ a été utilisée pour réduire les effets de matrice. Le courant primaire était de 40 nA. Tous les échantillons analysés ont été polis au papier SiC P600 avant oxydation. Des profils d'intensité ont été obtenus en érodant les échantillons à travers la couche d'oxyde, puis le métal enrichi en oxygène (ZDO_{SIMS}), jusqu'au cœur du matériau ou en tout cas assez profondément pour que les intensités ne varient plus. L'aire érodée était de $125 \times 125 \mu m^2$ et l'aire analysée était un disque de $33 \mu m$ de diamètre. Les intensités

enregistrées correspondent aux masses suivantes : ^{133}Cs , $^{27}\text{Al}^{133}\text{Cs}$, $^{48}\text{Ti}^{133}\text{Cs}$, $^{51}\text{V}^{133}\text{Cs}$, $^{133}\text{Cs}_2$, $^1\text{H}^{133}\text{Cs}_2$, $^{12}\text{C}^{133}\text{Cs}_2$, $^{14}\text{N}^{133}\text{Cs}_2$, $^{16}\text{O}^{133}\text{Cs}_2$.

Les profils de concentration en oxygène ont été calculés avec la normalisation suivante : l'intensité du signal $^{16}\text{O}^{133}\text{Cs}_2$ a été divisée par l'intensité moyenne mesurée à cœur pour le même signal et a été multipliée par la concentration en oxygène à cœur de l'échantillon, qui est connue car mesurée par IGA (Tableau II. 1). Cette procédure de normalisation suppose que la concentration est proportionnelle à l'intensité sur une large gamme de concentration, ce qui pourrait être remis en cause. Mais, cela a été partiellement validé, par le fait que les concentrations obtenues de cette façon, donnent des concentrations raisonnables en O proche de l'interface oxyde/métal. Ce point mériterait tout de même une étude plus approfondie que nous n'avons pas eu le temps de réaliser. La normalisation réalisée permet d'obtenir une concentration en oxygène en dessous de la couche d'oxyde entre 20 at.% et 30 at.%. La position de l'interface oxyde/métal a été déterminée au point d'inflexion du profil de concentration en oxygène, où les concentrations étaient proches de 25 at.%, ce qui était cohérent avec les mesures de microsonde de Castaing. Les profondeurs de tous les cratères ont ensuite été mesurées par profilométrie avec un appareil Bruker Dektak 8. Ces mesures ont été utilisées pour calculer la profondeur des analyses SIMS à partir de la durée d'érosion. La profondeur moyenne du cratère était d'environ 10 μm avec une rugosité d'environ $\pm 0,5 \mu\text{m}$ au bas du cratère. Nous avons fait l'hypothèse d'une vitesse d'abrasion constante, malgré le fait que nous traversons la couche d'oxyde et que la concentration importante d'oxygène dissout dans le titane pourrait aussi modifier la vitesse d'abrasion. Cependant, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde sur les échantillons analysés était d'environ 70 nm, c'est-à-dire négligeable devant la profondeur du profil. Mais là aussi, cela mériterait une étude plus approfondie.

Les profils de concentration en oxygène mesurés par SIMS ont été modélisés et analysés comme les profils de concentration en oxygène mesurés par microsonde de Castaing en utilisant l'Équation II. 1. Les incertitudes de mesure de la profondeur ont induit des incertitudes d'environ 15% pour la détermination du coefficient D.

Zone fragile déterminée par analyse de facies de rupture (ZAO_{FR})

La première méthode utilisée pour déterminer la zone affectée mécaniquement par l'oxygène (ZAO) est la mesure de la longueur de la zone fragile sur le faciès de rupture (FR) d'une éprouvette de traction. Ces mesures ont été faites avec le logiciel ImageJ. Les essais de traction ont été effectués avec l'aide de Julien Milanese sur une machine électromécanique MTS Criterion, située à MIDIVAL, Saint-Foy d'Aigrefeuille, selon les conditions d'essais mentionnées dans la partie II.V Caractérisation des propriétés mécaniques en traction à température ambiante. Les essais ont été faits sur des éprouvettes de traction plates polies au papier SiC grade P600 avec une zone utile de 30 x 5 mm² et une épaisseur de 1,3 mm. Avant les essais de traction, les éprouvettes ont été pré-oxydées dans des fours Carbolite LHT6/60 à trois températures différentes 500, 538 et 600 °C avec, pour chaque température, trois durées d'oxydation différentes récapitulées dans Tableau II. 3. Les faciès de rupture ont été observés avec le MEB Leo 435 VP du CIRIMAT sans préparation. La mesure de la zone mécaniquement affectée par l'oxygène a été mesurée sur les faciès de rupture (ZAO_{FR}) et correspond à la mesure

de la distance entre deux points placés de part et d'autre de la zone de rupture fragile (Figure II. 11). Ces points sont placés de façon à dessiner une droite perpendiculaire à l'interface oxyde/métal. La valeur de la ZAO_{FR} calculée est la moyenne de 40 à 80 mesures pour chaque éprouvette oxydée.

T °C	100 h	200 h	500 h	1 000 h	2 000 h
500			3	1	2
538			3	1	1
600	1	1	5		

Tableau II. 3 Matrice d'essais de traction et nombre de faciès de rupture observés pour chaque condition.

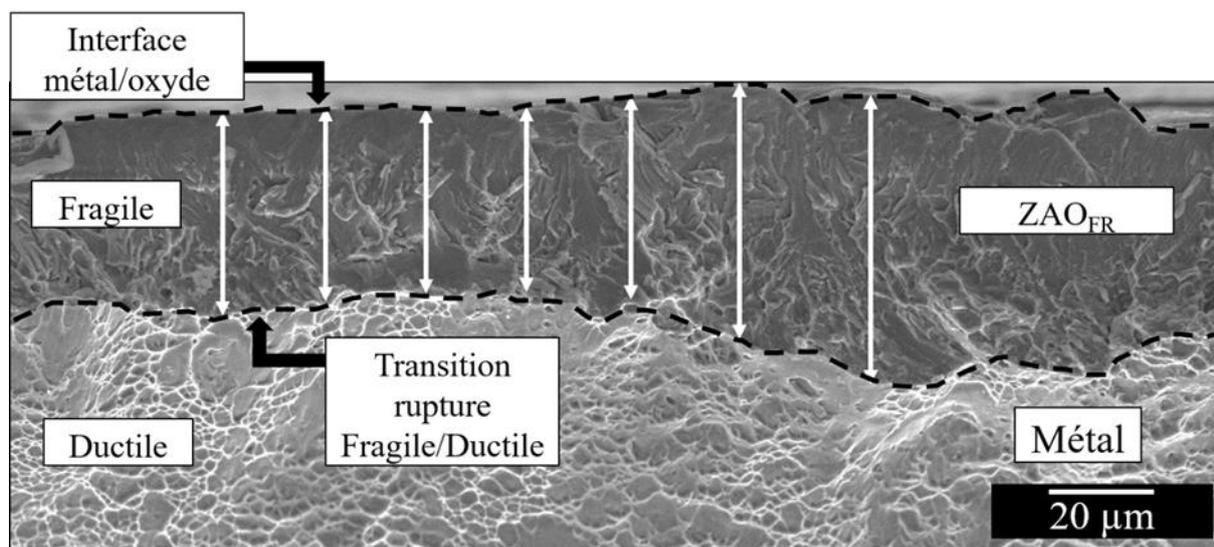


Figure II. 11 Mesure de la ZAO_{FR} d'une éprouvette de traction *EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C* rompue.

Profondeurs de fissures déterminées par l'analyse de fût d'éprouvettes de traction (ZAO_{Fiss})

La deuxième méthode utilisée pour mesurer la zone affectée mécaniquement par l'oxygène est la mesure des profondeurs de fissures ZAO_{Fiss} après rupture d'éprouvettes de traction pré-oxydées. Les éprouvettes utilisées sont les mêmes que pour mesurer la ZAO_{FR} sur les faciès de rupture. Ces mesures ont été faites avec le logiciel ImageJ. Après rupture, le fût des éprouvettes a été pré-enrobé dans une résine époxy G1-GATAN polymérisée à 50 °C pendant 12 h. Ils ont ensuite été découpés verticalement dans la largeur, comme présenté dans la Figure II. 12, puis enrobés dans une résine phénolique à chaud. Les échantillons ont été polis jusqu'au papier SiC grade 2400 avec une finition à la solution diluée d'OPS. Pour chaque échantillon, 15 à 30 images ont été faites avec un microscope optique Nikon Eclipse MA200. Pour chaque fissure, la distance par rapport au faciès de rupture, la profondeur de fissure ainsi que l'ouverture de fissure ont été mesurées, comme présenté dans la Figure II. 12.

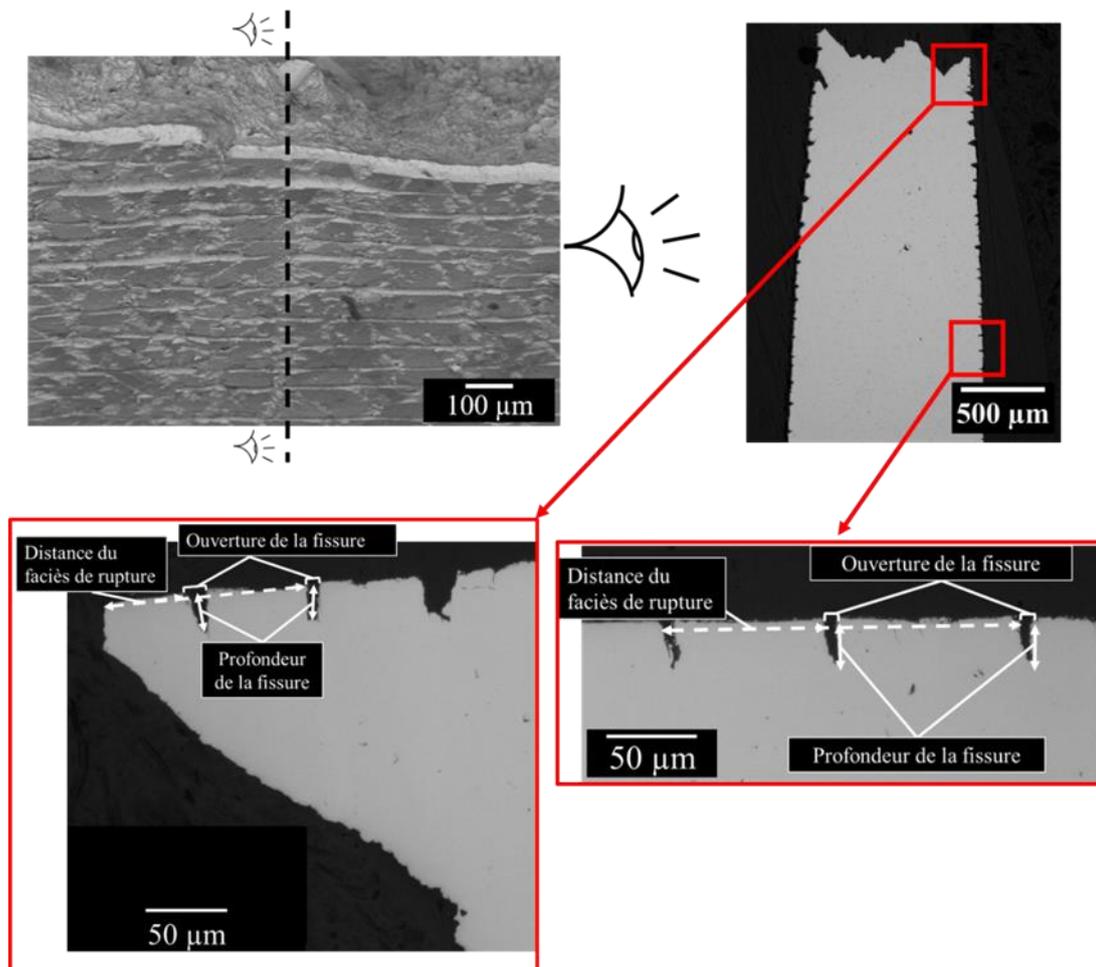


Figure II. 12 Méthode de mesure de la ZAO_{Fiss} sur un fût d'éprouvette de traction *EBM-P600-oxydé-500h-600 °C* rompu.

Deux autres techniques de caractérisation de la ZDO et de la ZAO ont été testées dans cette thèse.

$ZDO_{blanche}$ déterminée par microscopie optique

La première technique consiste à mesurer la ZDO en observant une « zone blanche » sous la couche d'oxyde, par microscopie optique. Il s'agit d'une méthode très courante dans la littérature, mais nous ne connaissons pas sa fiabilité, en général pour les alliages de titane, et en particulier pour le TA6V. Sur un échantillon préparé en coupe, poli jusqu'au papier SiC grade 2400 avec une finition à la solution diluée d'OPS, une attaque au réactif de Kroll est réalisée. Cette attaque chimique révèle la microstructure et la $ZDO_{blanche}$ apparaît comme un liseré blanc sous la couche d'oxyde. Une à deux images de la $ZDO_{blanche}$ ont été prises pour chaque échantillon avec un microscope optique Nikon Eclipse MA200. Pour mesurer la $ZDO_{blanche}$, un rectangle de hauteur et de largeur correspondant est tracé, la hauteur correspondant à l'épaisseur de la $ZDO_{blanche}$.

ZAO_{HV} déterminée par microdureté

La seconde méthode consiste à mesurer la ZAO par un profil de microdureté (ZAO_{HV}). Là aussi, il s'agit d'une méthode classique, mais vu les températures faibles que nous avons

étudiées, nous pouvons obtenir des profils peu profonds et pas compatibles avec cette méthode. Les mesures de microdureté ont été faites avec un microduromètre Tukon 1202, un indenteur Vickers et une charge de 25 g. Les échantillons utilisés sont les mêmes que pour la mesure de la ZDO_{EPMA} avec un polissage jusqu'au papier SiC grade 2400 et une finition à la solution diluée d'OPS. Les mesures de la ZAO_{HV} consistent en pratique à faire des pointés de microdureté de l'interface oxyde/métal jusqu'au cœur du matériau pour tracer un profil de dureté. Afin de diminuer le pas entre deux indents tout en conservant une distance suffisamment grande pour qu'ils n'interagissent pas, les mesures de microdureté ont été effectuées comme pour les profils de microsonde de Castaing, suivant une ligne qui n'est pas perpendiculaire à la surface. Malgré l'utilisation d'une charge de 25 g, la taille des indents de microdureté Vickers était trop importante (de l'ordre de 10 - 15 μm) pour pouvoir mesurer la ZAO_{HV} pour nos conditions d'oxydation. Au final, cette méthode classique n'a donc pas été utilisée dans nos travaux.

L'utilisation de la nanodureté a été également envisagée pour avoir des empreintes plus petites. Mais les effets de microstructure et d'orientation cristallographique peuvent alors être très importants.

II.V. Caractérisation des propriétés mécaniques en traction à température ambiante

Les essais de traction à température ambiante ont été réalisés sur une machine de traction MTS Criterion à Midival, Sainte Foy d'Aiguille, sous la supervision de Jean-Baptiste Osio avec l'aide de Julien Milanese. Une cellule de charge de 50 kN et des mors auto-serrants ont été utilisés. Un extensomètre à haute température Epsilon, avec une distance de travail de 20 mm, a été utilisé pour mesurer l'allongement de la distance entre deux couteaux. Les plateaux de fabrication ont été conçus de façon à avoir des triplets d'éprouvettes de traction pour chaque condition étudiée. L'utilisation de triplets d'éprouvettes permet d'évaluer la répétabilité des résultats obtenus.

Une géométrie d'éprouvette plane a été choisie pour augmenter le ratio surface/volume et donc l'effet de l'oxydation sur les propriétés mécaniques. Les murs de dimensions 110 x 20 x 2 mm^3 fabriqués sur les plateaux LBM et EBM n°2 présentés dans la Figure II. 1 ont été utilisés pour les essais de traction. Tous ces murs ont été usinés afin d'obtenir les éprouvettes aux cotes de la Figure II. 3 et une épaisseur d'environ 1,3 mm avant polissage final. L'usinage des éprouvettes EBM a été fait par électroérosion chez PMP, France. L'usinage des éprouvettes LBM a été fait par fraisage et rectification chez CGR Cristin. Après l'étape d'usinage, les éprouvettes ont été polies pour retirer la zone écrouie liée au fraisage et la zone affectée thermiquement induite par l'électroérosion. L'état de surface final est un état poli au papier SiC grade P600, pour avoir le même état de surface que les coupons d'oxydation.

Les murs fabriqués à 45° et 90° ont été utilisés afin d'étudier l'influence de l'angle de fabrication sur les propriétés mécaniques en traction. Pour étudier l'influence du traitement CIC, combiné avec l'influence de l'angle de fabrication, une partie des éprouvettes fabriquées à 0, 45 et 90° ont été traitées CIC. Les éprouvettes dites « net-shape », construites directement

aux cotes, n'ont pas reçu de traitement de surface, afin de caractériser l'influence de l'état de surface brut de fabrication sur les propriétés mécaniques en traction.

Pour caractériser l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques, seules les éprouvettes fabriquées à 0°, usinées et polies P600 ont été utilisées, aussi bien pour les LBM que les EBM. Le Tableau II. 3 rassemble les conditions d'oxydation étudiées. Avant l'insertion dans le four, la zone utile des éprouvettes a été mesurée et les éprouvettes ont été nettoyées aux ultrasons à l'acétone puis à l'éthanol. Après oxydation, une partie des éprouvettes a été repolie jusqu'au papier SiC grade P600 pour retirer la couche d'oxyde et la ZAO afin d'étudier l'influence de l'évolution de la microstructure durant l'oxydation sur les propriétés mécaniques.

Les dimensions permettant le calcul de toutes les sections des éprouvettes de traction ont été mesurées en trois points avec un pied à coulisse avec une précision de 20 μm . Pour les éprouvettes oxydées, les mesures ont été faites avant oxydation. Lorsque l'on a retiré la couche d'oxyde et la ZAO de certaines éprouvettes oxydées, la mesure des dimensions pour le calcul de section a été faite sur les éprouvettes repolies.

La Figure II. 13 présente une courbe de traction, tracée en contrainte et déformation d'ingénieur, obtenue avec le programme d'essai utilisé (Présenté dans l'Annexe II), ainsi que son interprétation. Les essais de traction ont été faits à une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} jusqu'à 1,2 % de déformation. A partir de 1,2 % de déformation, la vitesse de déformation a été fixée à 5.10^{-2} s^{-1} jusqu'à la rupture. Ces conditions expérimentales suivent la norme ASTM 8M - 04. Dans le programme utilisé, une charge jusqu'à 3 000 N suivie d'une décharge jusqu'à 1 000 N ont été ajoutées afin de déterminer le module d'élasticité ou module d'Young (E) lors de la décharge. La limite d'élasticité $R_{p0,2}$ correspond à la contrainte pour 0,2 % de déformation plastique. La contrainte R_m est la contrainte correspondant à la force maximale supportée par l'éprouvette. La déformation $\epsilon_R\%$ correspond à l'allongement à rupture. La déformation $\epsilon_m\%$ correspond à l'allongement divisé par la longueur initiale de la zone utile de l'éprouvette, lors de l'atteinte de la force maximale. C'est la déformation répartie sur tout le volume de l'éprouvette au moment de l'apparition de la striction, qui initie la localisation de la déformation. L'allongement réparti $\epsilon_m\%$ comprend le retour élastique de l'éprouvette.

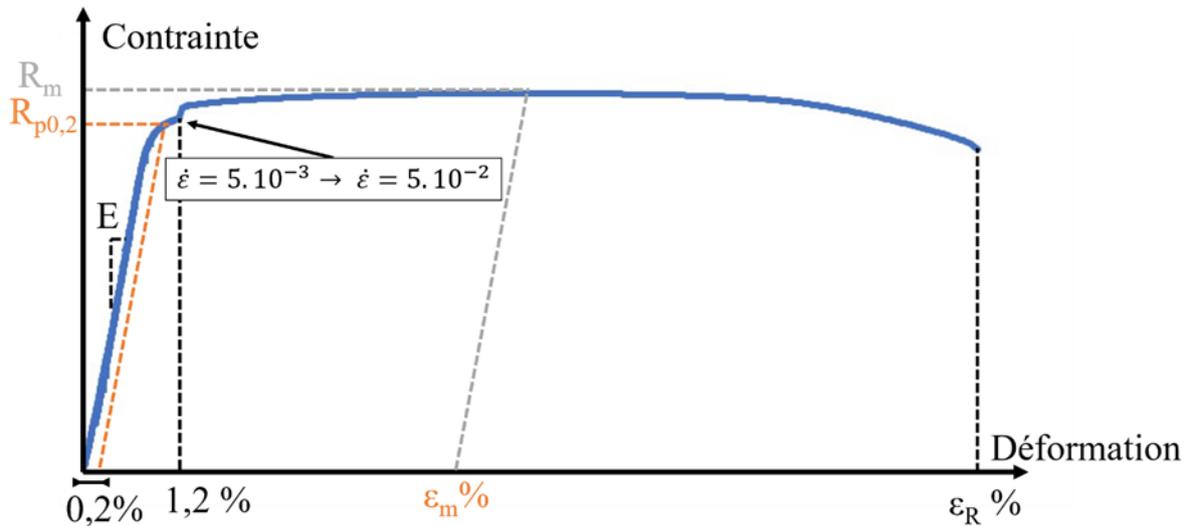
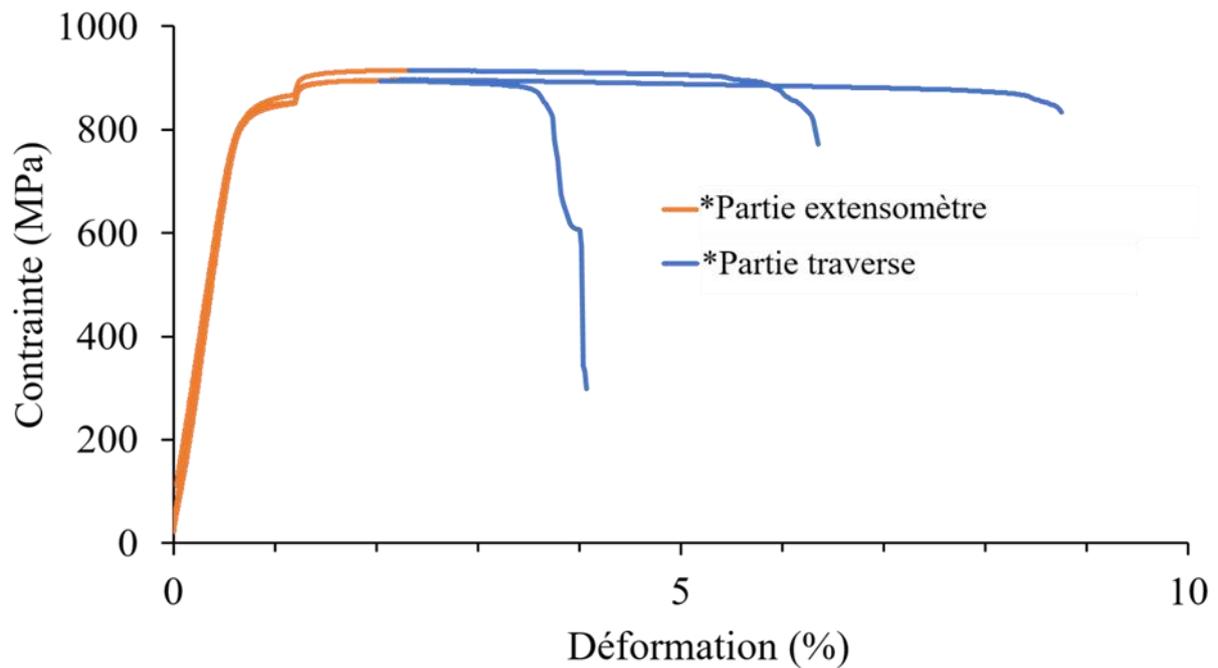


Figure II. 13 Essai de traction et interprétation de la courbe de traction.

Pour certains essais, la rupture s'est faite à proximité ou en dehors des couteaux de l'extensomètre, biaisant ainsi la mesure de l'allongement de l'éprouvette. Afin de caractériser l'allongement plastique du matériau en utilisant la totalité de la zone utile de 30 mm, le déplacement de la traverse a été alors préféré pour mesurer la déformation dans le domaine plastique. Le déplacement de la traverse ne peut pas être utilisé dans le domaine élastique car il inclut l'allongement élastique de la ligne (compliance machine) et l'allongement élastique de l'éprouvette entre les mors autoserrant, ce qui représente une longueur de 45 mm (longueur de la zone de travail et les congés) de section variable et donc non calibrée. En revanche, dans le domaine élastique, le signal de l'extensomètre est fiable malgré une rupture en dehors des couteaux. Une fois la contrainte d'écoulement passée, l'allongement plastique est principalement localisé dans la zone utile du fait de la géométrie des éprouvettes. Après le $R_{p0,2}$, l'allongement calculé à partir du déplacement de la traverse est assimilable à l'allongement de la zone utile de 30 mm, car l'allongement élastique de la ligne et de l'éprouvette en dehors de la zone utile est négligeable devant l'allongement plastique de la zone utile.

Lorsque la rupture de l'éprouvette s'est faite à proximité ou en dehors des couteaux de l'extensomètre, les courbes ont été tracées en deux parties, comme cela est présenté dans la Figure II. 14. La première partie correspond au début de la courbe jusqu'à la déformation correspondant à la contrainte maximale. Cette partie est tracée en utilisant l'allongement mesuré par l'extensomètre. La seconde partie correspond à la fin de courbe à partir du R_m et a été tracée en divisant le déplacement de la traverse par la longueur de la zone utile de 30 mm. Ces deux parties ont ensuite été assemblées afin de tracer une courbe composite. Pour chacune des courbes tracées avec cette méthode, un astérisq



ue « * » a été positionné dans la légende.

Figure II. 14 Construction des courbes de traction lorsque la rupture est proche ou en dehors des couteaux de l'extensomètre.

Afin de déterminer le mode de rupture du matériau, les faciès de rupture (FR) des éprouvettes testées ont été observés. Ces observations ont été faites avec le MEB Leo 435 VP du CIRIMAT à une tension de 15 kV. Les éprouvettes ont été conservées dans des sachets en plastique individuels et aucune préparation n'a été faite afin de ne pas endommager le faciès de rupture. De plus, l'observation des FR a permis de déterminer la réduction de section lors de la striction ainsi que la fraction surfacique de défauts. Les mesures ont été faites avec le logiciel ImageJ.

Des éprouvettes de traction de *TA6V-forgé-recuit-β* ont été incluses au plan d'expérience. Les données acquises sur ce matériau ont permis de comparer le comportement du TA6V issus de LBM et EBM avec le TA6V issu d'un procédé conventionnel. Ces éprouvettes ont été usinées par électroérosion au CIRIMAT dans des plaques en *TA6V-forgé-recuit-β* de dimensions 80 x 50 x 2 mm³. Toutes les éprouvettes ont été polies jusqu'au papier SiC grade P600 afin de retirer la zone affectée thermiquement par l'électroérosion. 3 éprouvettes ont été testées non oxydées et 6 éprouvettes ont été testées après 500 h d'oxydation à 600 °C. Parmi les éprouvettes oxydées, 3 éprouvettes ont été polies afin d'avoir une épaisseur de 1,3 mm et les 3 autres éprouvettes oxydées ont servi à étudier les mécanismes de rupture de la zone oxydée en effectuant des essais interrompus. Ces essais ont été menés jusqu'à des déformations de 0,3, 0,5 et 1% afin de déterminer la déformation nécessaire pour fissurer la zone enrichie en oxygène.

Synthèse :

Les procédés de fabrication additive LBM et EBM, et les traitements thermiques associés, influencent fortement la microstructure. Ce chapitre a donc détaillé les techniques d'analyse de ces microstructures, et également d'observation de la rugosité de surface, qui est elle aussi spécifique aux procédés d'élaboration sur lit de poudre.

La microscopie optique a été utilisée pour caractériser l'état de surface dans un premier temps, puis la microscopie confocale a permis de mieux quantifier la rugosité de surface. Pour les expériences d'oxydation, les températures étudiées de 400 à 600 °C, sont des températures faibles nécessitant des durées d'oxydation longues, jusqu'à 10 000 h pour observer une couche d'oxyde suffisamment importante. Les échelles d'observations pertinentes varient de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de micromètres. La microscopie optique, électronique à balayage, la microsonde de Castaing, le SIMS ainsi que des essais de traction ont été utilisés pour caractériser la couche d'oxyde et la zone de diffusion de l'oxygène de l'alliage TA6V. L'utilisation du FIB dans un MEB FEI et le SIMS ont été nécessaires pour caractériser les épaisseurs d'oxyde et les profils de concentration les plus petits.

Pour étudier l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques, des essais de traction à température ambiante sur des éprouvettes oxydées, et oxydées puis repolies, ont été effectués. La mesure du déplacement faite avec un extensomètre a permis d'obtenir une précision importante sur la détermination de la déformation à la rupture. Pour chacune des caractérisations effectuées, que ce soit de l'oxydation ou des essais mécaniques, plusieurs échantillons ont été utilisés pour chaque condition afin de rendre les résultats plus fiables. Pour la microstructure, de nombreux états microstructuraux de l'alliage TA6V ont été étudiés, *LBM-Brut*, *EBM-Brut*, *LBM-détendu*, *LBM-CIC*, *EBM-CIC*, *laminé-recuit-β* et *forgé-recuit-β*. Pour l'état de surface, les états de surface brut et polis au P600 ont été étudiés pour les *TA6V-LBM* et *-EBM*. Le dernier paramètre étudié, relié aux procédés LBM et EBM, est l'influence de l'angle de fabrication (0, 30,45, 60 et 90°) sur la microstructure, la rugosité et les propriétés mécaniques.

Chapitre III: Caractérisation de l'état métallurgique et de l'état de surface issus de fabrication additive

Ce chapitre présente une étude des microstructures de l'alliage *TA6V-LBM* et *-EBM*. Un alliage *TA6V-laminé-recuit- β* et un *TA6V-forgé-recuit- β* ont été utilisés comme références pour les procédés conventionnels et sont donc également caractérisés. L'influence du traitement de CIC ainsi que l'évolution de la microstructure lors des traitements d'oxydation ont aussi été étudiés, afin d'aider à la compréhension des résultats d'oxydation présentés dans le Chapitre IV. De plus, les procédés par fusion de lit de poudre LBM et EBM induisent des états de surface spécifiques. Ces états de surface bruts de fabrication ont été caractérisés et comparés à un état de surface poli au papier SiC grade P600, plus proche d'un état de surface après usinage. L'objectif de ce chapitre est de caractériser les microstructures et les états de surfaces des différents échantillons utilisés pour l'étude du comportement en oxydation et des propriétés mécaniques des alliages *TA6V-LBM* et *-EBM*.

III.I. Microstructure du TA6V laminé et du TA6V forgé

L'alliage *TA6V-laminé-recuit- β* et l'alliage *TA6V-forgé-recuit- β* sont fréquemment utilisés dans le domaine aéronautique pour des pièces de structures [13]. Dans cette étude, ces matériaux servent d'état de référence pour représenter les alliages TA6V mis en forme par des procédés conventionnels. La microstructure de l'alliage TA6V dépend fortement du procédé de fabrication et des gammes de traitement thermomécaniques. Les analyses par DRX présentées dans la Figure III. 1 et la Figure III. 2 pour les *TA6V-laminé-recuit- β* et *-forgé-recuit β* , respectivement, présentent les mêmes pics qui correspondent aux phases α et β du titane (Ti- α et Ti- β). En comparant les analyses DRX avec les résultats de Zeng *et al.* qui ont étudié l'effet de traitements thermiques sur la texture du TA6V, on remarque que le pic Ti- α ($2\bar{1}\bar{1}0$) positionné à environ 64° présente une intensité anormalement grande [163]. Ce résultat montre que la phase α est orientée dans une direction préférentielle et que nos échantillons laminés et forgés présentent une texture. Cependant, cette texture n'a pas été étudiée dans le cadre de cette thèse. Pour les pics correspondant à la phase β , les pics Ti- β (110) et Ti- β (200) ont une faible amplitude ou ne ressortent pas distinctement. Cependant, la ligne de base du pic Ti- β (110), ne redescend pas à zéro, surtout pour le *TA6V-laminé*. L'asymétrie du pic Ti- α ($10\bar{1}1$) vers les petits angles ainsi que le recouvrement des deux pics α qui l'entourent pourrait cacher la présence du pic Ti- β (110) pour les deux matériaux. Les paramètres de mailles déterminés d'après les analyses de DRX sont présentés dans le Tableau III. 1.

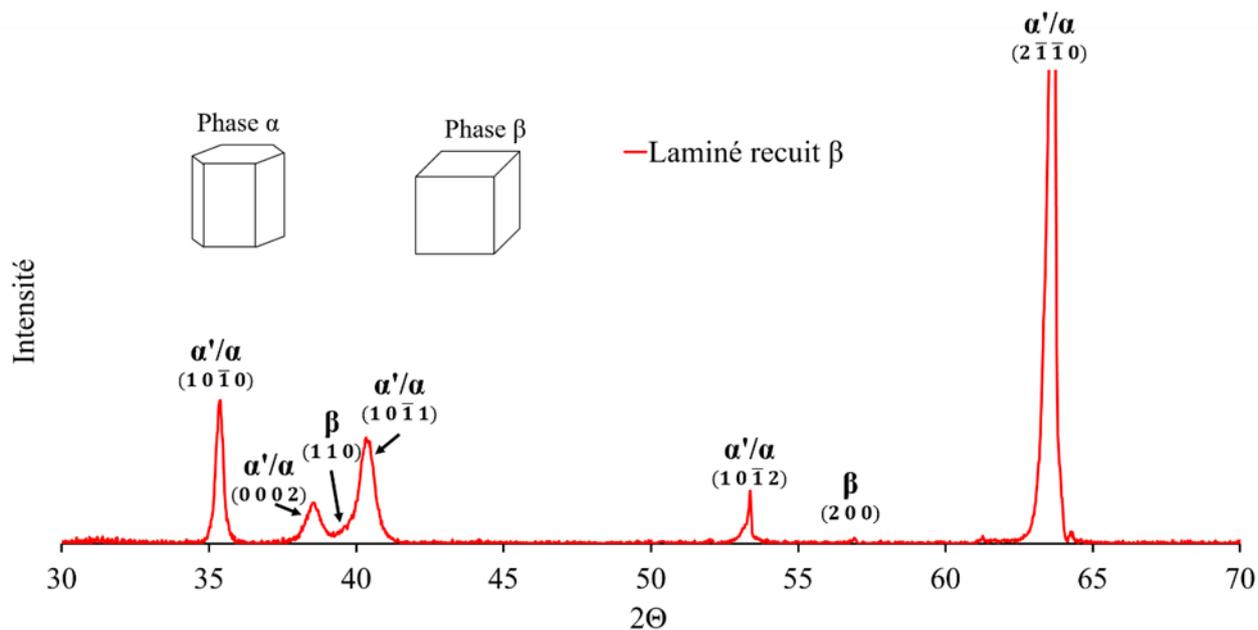


Figure III. 1 Analyse par DRX de l'alliage TA6V-laminé-recuit-β.

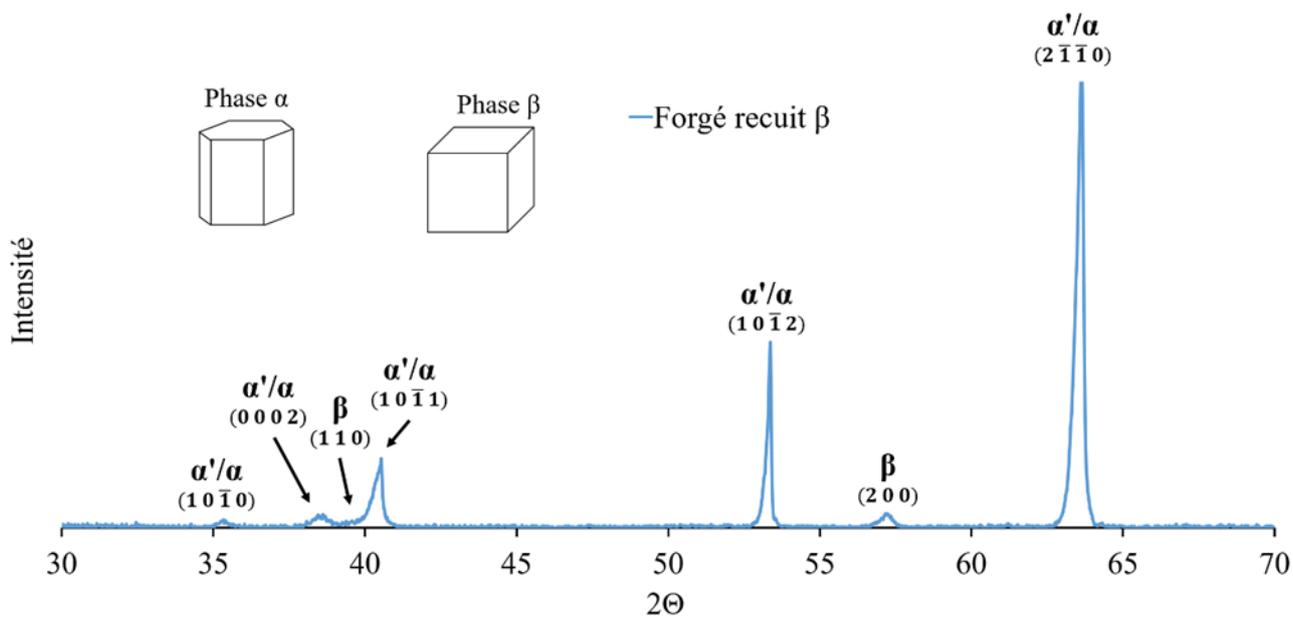


Figure III. 2 Analyse par DRX de l'alliage TA6V-forgé-recuit-β.

		Laminé recuit β	Forgé recuit β	LBM Brut (α')	LBM Détendu	EBM Brut	LBM traité CIC	EBM traité CIC
Ti-α	a (Å)	2,93	2,93	2,92	2,93	2,92	2,92	2,93
	c (Å)	4,68	4,67	4,66	4,67	4,67	4,67	4,67
Ti-β	a (Å)	3,22	3,22		3,21	3,19	3,22	3,21

Tableau III. 1 Paramètres de maille de l'alliage TA6V déterminés par analyses DRX à ± 0,01 Å.

Les Figure III. 3 a) et b) montrent des grains équiaxes d'environ $480 \pm 180 \mu\text{m}$ et d'environ $1150 \pm 500 \mu\text{m}$ correspondant, respectivement, aux anciens grains β du *TA6V-laminé-recuit- β* et du *TA6V-forgé-recuit- β* . Chaque grain est composé de colonies de fines lamelles α d'environ $1,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ de large pour le *TA6V-laminé*, présentées dans la Figure III. 3 c), et d'environ $2,0 \pm 0,3 \mu\text{m}$ de large pour le *TA6V-forgé*. La Figure III. 3 c) et d) présente une vue agrandie de la microstructure du *TA6V-laminé* et *-forgé* et montre la présence de la phase α_{GB} aux joints des anciens grains β d'une épaisseur d'environ $3,5 \pm 0,5$ et $6,1 \pm 1,3 \mu\text{m}$, respectivement.

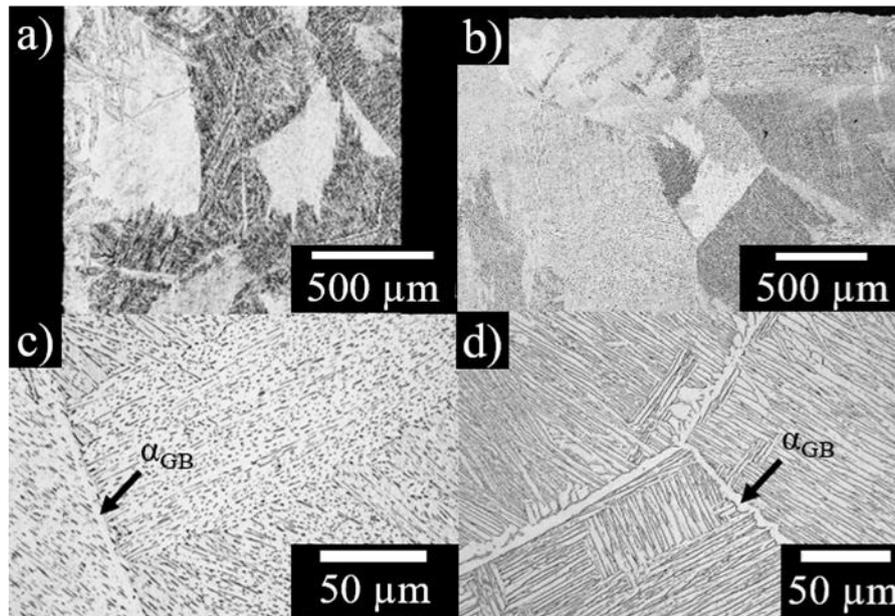


Figure III. 3 Micrographies en microscopie optique a) du *TA6V-laminé-recuit- β* , b) du *TA6V-forgé-recuit- β* et micrographies en microscopie optique zoomée sur la phase α_{GB} c) du *TA6V-laminé-recuit- β* et d) *forgé-recuit- β* .

III.II. Microstructure du *TA6V-LBM*

L'analyse DRX du *LBM-Brut* dans la Figure III. 4 indique uniquement la présence des pics correspondant à la phase hexagonale Ti- α . Dans le cas du *TA6V-LBM*, cette phase a été identifiée comme la phase martensitique α' , sa présence est due aux vitesses de refroidissement très importantes durant le procédé LBM et elle est reconnaissable grâce à sa morphologie aciculaire, comme cela est décrit dans les différentes études de la bibliographie (cf Chapitre I). Nous reviendrons sur ce point plus loin dans ce chapitre. Les cartographies de phases réalisées en EBSD et présentées dans la Figure III. 5 n'ont détecté que partiellement la phase β , entourée en jaune, pour le *TA6V-LBM-Brut*. Cependant, la détection de la phase β est compliquée car cette phase est très fine par rapport au volume d'interaction faisceau/matière de l'EBSD et la phase détectée est principalement la phase α environnante. Les analyses DRX faites avec un faisceau de haute énergie au synchrotron, présentées dans le Tableau III. 2 montrent une fraction volumique de phase β inférieure à 1% pour le *TA6V-LBM-Brut*.

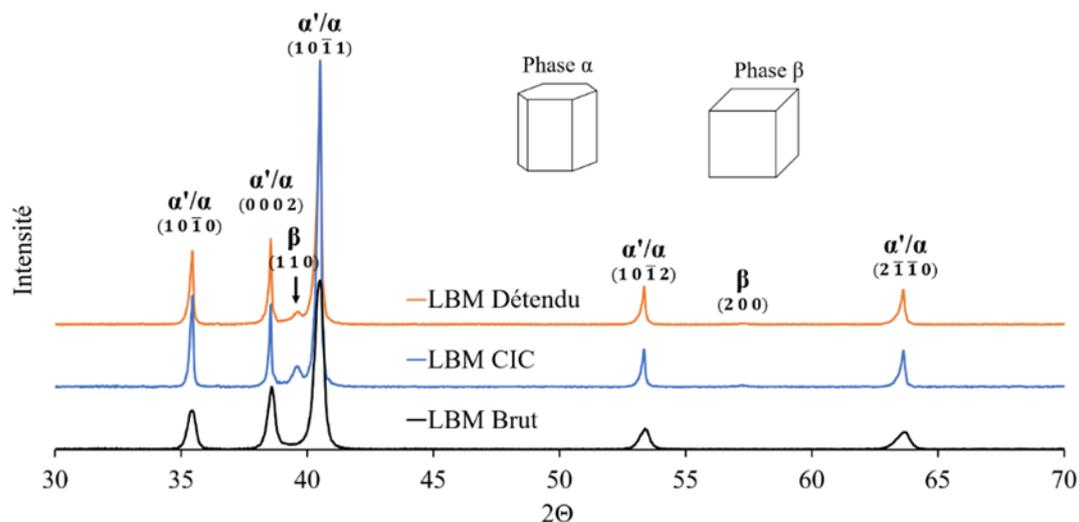


Figure III. 4 Analyse par DRX de l'alliage *TA6V-LBM-Brut*, *-CIC* et *-détendu*.

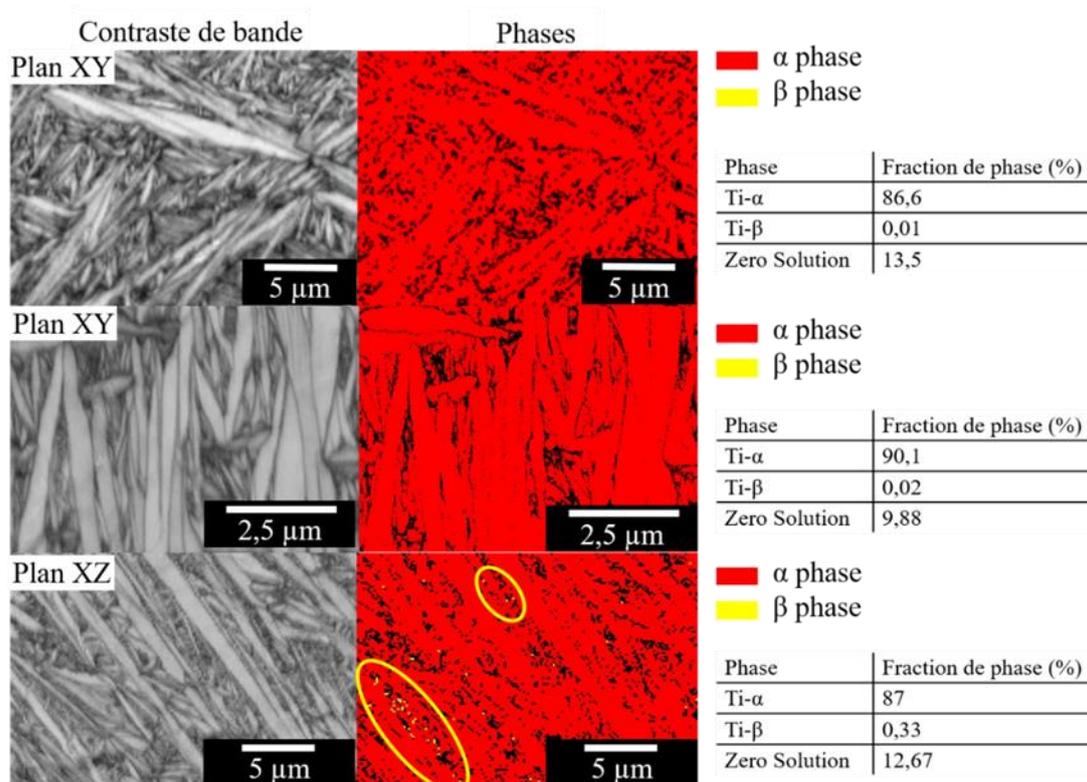


Figure III. 5 Cartographie en contraste de bandes et de phases en EBSD de l'alliage *TA6V-LBM-Brut*.

	Phase α		Phase β	Fraction volumique de phase α (%)	Fraction volumique de phase β (%)
	a (Å)	c (Å)	a (Å)		
LBM Brut	2,919	4,659	3,219	99,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2
LBM CIC	2,922	4,669	3,214	91,8 ± 0,2	8,2 ± 0,2
EBM Brut	2,924	4,668	3,188	94,4 ± 0,2	5,6 ± 0,2
EBM CIC	2,924	4,672	3,212	91,8 ± 0,2	8,2 ± 0,2

Tableau III. 2 Paramètres de mailles et fractions volumiques des phases α et β obtenus par analyses DRX faites avec un faisceau de haute énergie au synchrotron.

La Figure III. 6 montre des pores observés au MEB sur un échantillon LBM. La Figure III. 6 a) montre un pore lié à un manque de fusion d'environ 60 μm de long et 20 μm de large. La Figure III. 6 b) présente des pores sphériques d'environ 2 μm de diamètre, pointés par les flèches noires, liés soit aux pores présents dans la poudre soit à l'emprisonnement de gaz pendant le procédé LBM. L'observation des échantillons LBM en coupe n'a montré que très peu de pores sphériques et un seul pore lié à un manque de fusion. Cela se confirme par les analyses de densité par la méthode de la poussée d'Archimède effectuées sur le *TA6V-LBM* qui ont montré une porosité d'environ $0,5 \pm 0,2$ % en comparant la densité de notre alliage avec une densité théorique d'un TA6V conventionnel de $4,43 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Nos résultats ont été comparés à des analyses de porosité par tomographie X effectuées au sein du projet AnDDurO. Le diamètre des pores pour les échantillons LBM est entre 10 et 90 μm . Pour un volume analysé de $4,3 \times 5 \times 4,8 \text{ mm}^3$, un nombre de 403 pores a été détecté et une porosité de 0,01 % a été mesurée.

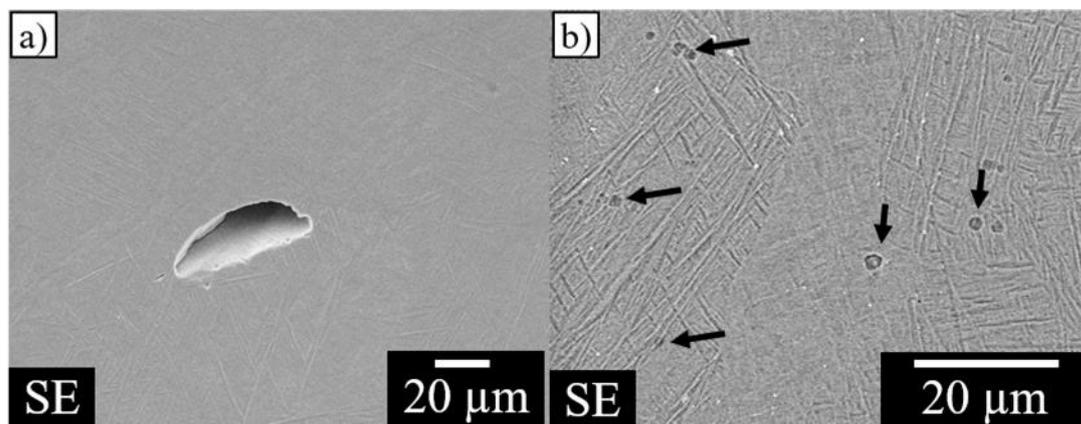


Figure III. 6 a) Pore liés à un manque de fusion et b) pores sphériques liés à l'emprisonnement de gaz dans un échantillon en *TA6V-LBM*.

La Figure III. 7 présente les microstructures de l'alliage *TA6V-LBM* à l'état brut de fabrication (a et d), après un traitement de détente (b et e) et après un traitement CIC (c et f). Les Figure III. 7 a) et b) montrent la présence d'anciens grains β allongés dans la direction de fabrication d'environ $700 \pm 150 \mu\text{m}$ de long et $140 \pm 40 \mu\text{m}$ de large. La Figure III. 7 d) et les images obtenues en contrastes de bande de la Figure III. 5 montrent une microstructure lamellaire très fine avec des lamelles α' d'environ $600 \pm 100 \text{ nm}$ de large pour les plus grosses. Les observations en microscopie électronique à balayage, ainsi que les études effectuées sur le *TA6V-LBM* de la littérature ont mis en avant une homogénéité des lamelles α' dans tous les plans de fabrication. Les plans de fabrication observés ne sont donc pas indiqués sur les images d), e) et f) de la Figure III. 7. Néanmoins, des lamelles plus fines semblent être présentes.

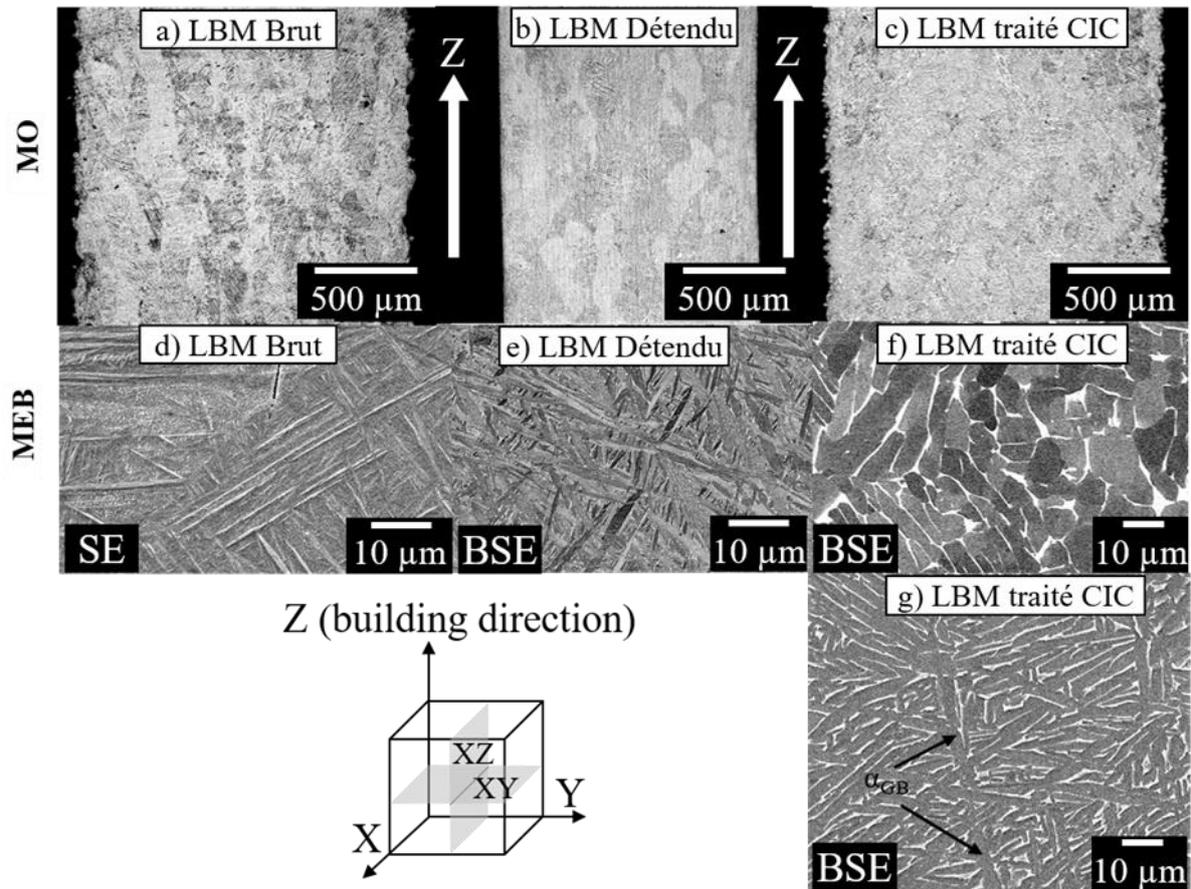


Figure III. 7 Micrographies en microscopie optique (MO) et en microscopie électronique à balayage (MEB) de l'alliage TA6V fabriqué par LBM avant et après traitements thermiques.

L'observation de la microstructure en microscopie électronique en transmission, présentée dans la Figure III. 8, montre la présence de lamelles de plus petites dimensions, d'une dizaine de nm de large jusqu'à 200 nm de large. Néanmoins, cette population est considérée comme négligeable vis-à-vis des autres et n'est donc pas prise en compte dans la détermination de la taille moyenne des lamelles. La Figure III. 8 permet aussi de mettre en évidence la présence de nombreuses dislocations dans les lamelles α' ainsi qu'une interface nette entre les lamelles α' .

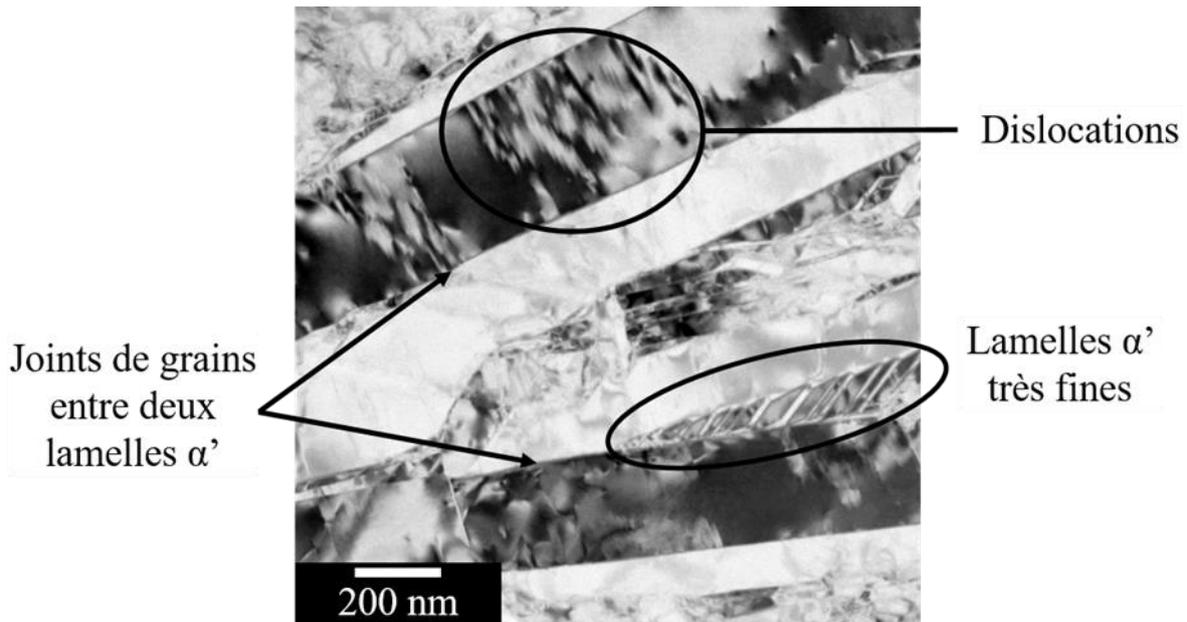


Figure III. 8 Image MET en champ clair de lamelles α' du *TA6V-LBM-Brut*.

Pour le *TA6V-LBM-détendu*, la Figure III. 7 e) met en avant une microstructure lamellaire très fine $\alpha + \beta$. Les analyses DRX montrent toujours la présence des pics de la phase Ti- α et l'apparition du pic Ti- β (1 1 0) obtenu par DRX, présenté dans la Figure III. 4. La largeur de lamelles α , présentées dans la Figure III. 7 e), reste inférieure à 1 μm . Le traitement de détente induit la décomposition de la martensite α' en lamelles α dans une matrice β . Les observations de la microstructure du *LBM-détendu* n'ont pas été aussi approfondies que les observations faites sur le *LBM Brut* car la phase β a été observée en microscopie électronique à balayage.

Pour le *TA6V-LBM-CIC*, sur la Figure III. 7 c), les anciens grains β ne sont pas mis en évidence et semblent ne plus être colonnaires. La Figure III. 7 f) montre que le traitement CIC induit aussi la décomposition de la martensite α' en lamelles α dans une matrice β et montre un épaissement des lamelles α , qui ont une épaisseur de $2,4 \pm 1,2 \mu\text{m}$, ainsi qu'un épaissement de la phase β . Le dernier élément de la microstructure qui a été observé, est la présence de la phase α_{GB} aux anciens joints de grains β , d'environ 3 μm d'épaisseur. Les analyses DRX, présentées dans la Figure III. 4 et les analyses DRX faites au synchrotron, présentées dans le Tableau III. 2, confirment la présence de phase β avec une fraction volumique de phase β de $8,2 \pm 0,2 \%$ pour le *LBM-CIC*. Les analyses de tomographie X effectuées au sein du projet AnDDurO n'ont pas mis en évidence de pores au sein des échantillons *LBM-CIC*.

A l'aide des données des Tableau III. 1 et Tableau III. 2, il est possible de comparer les paramètres de mailles de la phase α avant et après traitement thermique. Dans le cas du *TA6V-LBM-Brut*, le paramètre a est de 2,92 Å et 2,919 Å et le paramètre c est de 4,67 Å et 4,659 Å, respectivement pour la DRX faite en laboratoire et au synchrotron. Dans le cas du *TA6V-LBM-CIC*, le paramètre a est de 2,92 Å et 2,922 Å et le paramètre c est de 4,67 Å et 4,669 Å, respectivement pour la DRX faite en laboratoire et au synchrotron. Et dans le cas du *TA6V-LBM-détendu*, le paramètre a est de 2,93 Å et le paramètre c est de 4,67 Å. En comparant les paramètres de maille α des trois échantillons, on voit que les différences ne sont pas assez importantes pour pouvoir distinguer correctement la martensite α' du *TA6V-LBM* et la phase α

des *TA6V-CIC* et *-détendu* d'un point de vue cristallographique. La Figure III. 4 montre aussi que les pics $Ti-\alpha$ du *TA6V-LBM-Brut* sont plus larges que les pics $Ti-\alpha$ des *TA6V-LBM-détendu* et *-CIC*. Les contraintes résiduelles qui modifient légèrement les paramètres de maille, induisent un élargissement des raies de diffraction. Ces résultats sont cohérents avec le *TA6V-LBM-Brut* qui présente plus de contraintes résiduelles que les *TA6V-LBM-détendu* et *-CIC*, comme cela a déjà été montré par Dumontet [65].

III.III.Microstructure du *TA6V-EBM*

L'analyse DRX de l'*EBM-Brut* présentée dans la Figure III. 9 indique la présence des pics correspondant à la phase hexagonale α et à la phase cubique β . Comme pour le *TA6V-laminé-recuit- β* , le pic $Ti-\beta$ (1 1 0) est observable mais n'est pas totalement séparé du pic $Ti-\alpha$ (1 0 $\bar{1}$ 0) situé vers 40,5°.

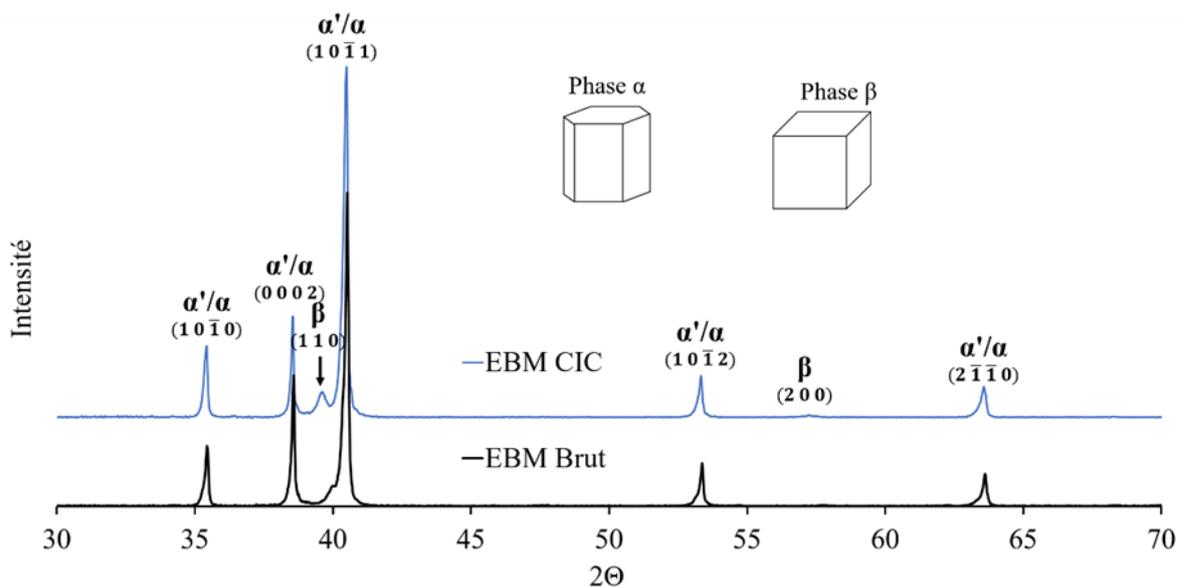


Figure III. 9 Analyse par DRX de l'alliage *TA6V-EBM-Brut* et *-CIC*.

Les caractérisations EBSD présentées dans la Figure III. 10 confirment la présence de la phase β . Cependant, ces cartographies EBSD mettent de nouveau en avant la difficulté à caractériser la fraction surfacique de phase β . La faible taille des grains β et/ou un pas d'analyse EBSD trop grand ne permettent pas de quantifier la fraction surfacique de phase β . Les analyses DRX faites au synchrotron, présentées dans le Tableau III. 2, ont quant à elles permis de mesurer la fraction volumique de la phase β , qui a été évaluée à environ $5,6 \pm 0,2$ %.

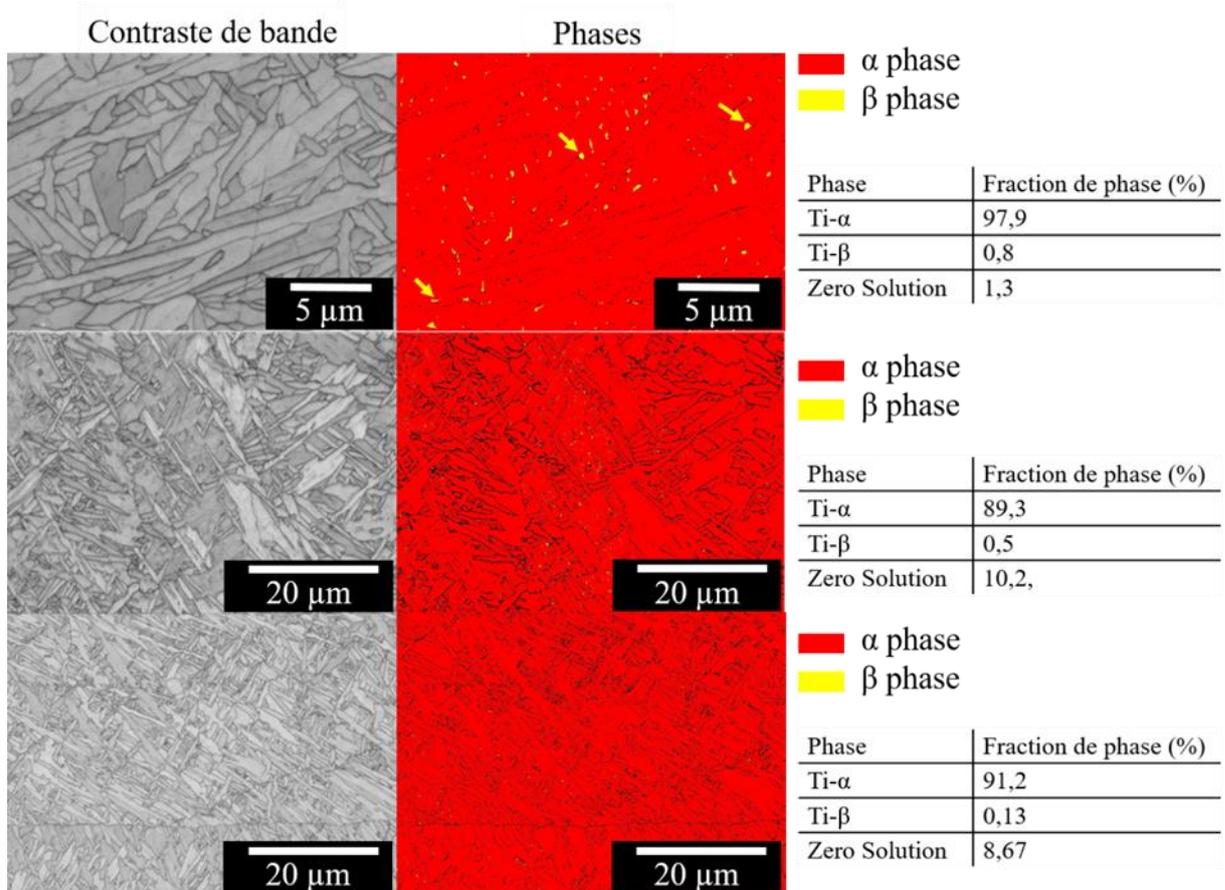


Figure III. 10 Cartographies EBSD de l'alliage *TA6V-EBM-Brut*

La Figure III. 11 présente les microstructures de l'alliage TA6V fabriqué par EBM après fabrication (a et c) et après un traitement CIC (b et d). Les Figure III. 11 a) et b) montrent la présence d'anciens grains β colonnaires allongés dans la direction de fabrication, d'environ $790 \pm 280 \mu\text{m}$ de long et $150 \pm 35 \mu\text{m}$ de large. La Figure III. 11 c) et les contrastes de bande de la Figure III. 10 présentent une microstructure lamellaire fine avec des lamelles d'environ $700 \pm 200 \text{ nm}$ de large pour le *TA6V-EBM-Brut*.

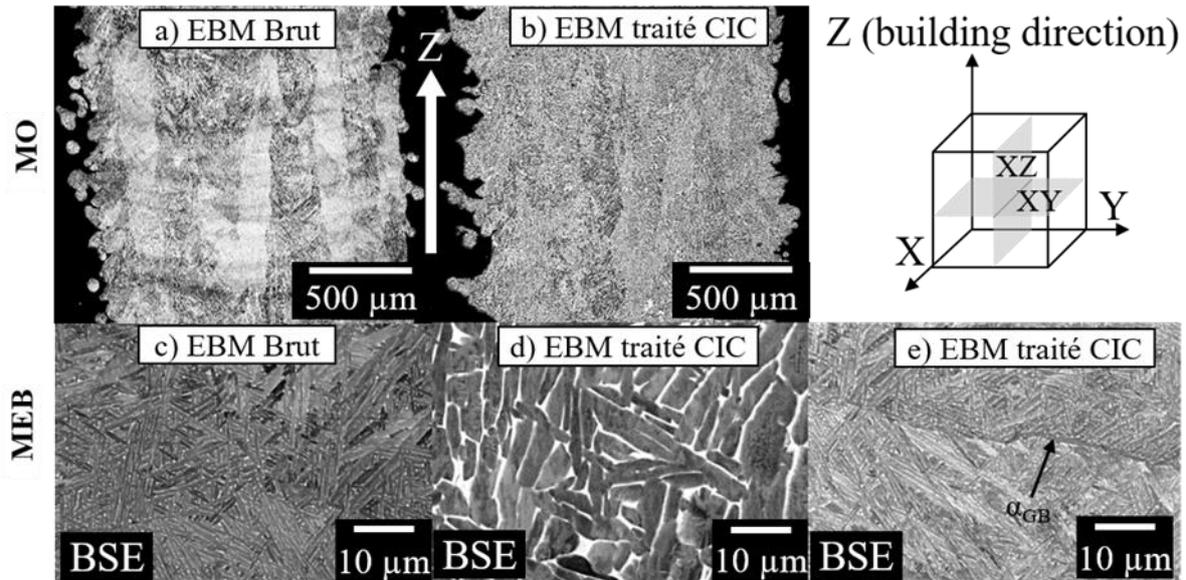


Figure III. 11 Micrographie en microscopie optique (MO) a) et b) et en microscopie électronique à balayage (MEB), c) et d) de l'alliage *TA6V-EBM* avant et après traitement CIC et e) microscopie électronique à balayage de l'échantillon *TA6V-EBM-CIC* avec présence de la phase α_{GB} .

La Figure III. 12 montre des pores observés au MEB sur un échantillon EBM. La Figure III. 12 a) montre des pores liés à un manque de fusion d'environ 20 à 60 μm de long et 20 à 40 μm de large. La Figure III. 12 b) présente des pores sphériques d'environ 2 μm de diamètre, pointés par les flèches noires, liés aux pores présents dans la poudre. Des analyses de porosité par tomographie X ont été effectuées au sein du projet AnDDurO. Ces analyses ont mis en évidence la présence de pores avec un diamètre de 10 à 124 μm . 2459 pores ont été détectés dans un volume de $4,7 \times 4,6 \times 4,4 \text{ mm}^3$ ($26\ 000 \text{ pores}\cdot\text{cm}^{-3}$) pour une porosité de 0,12 %.

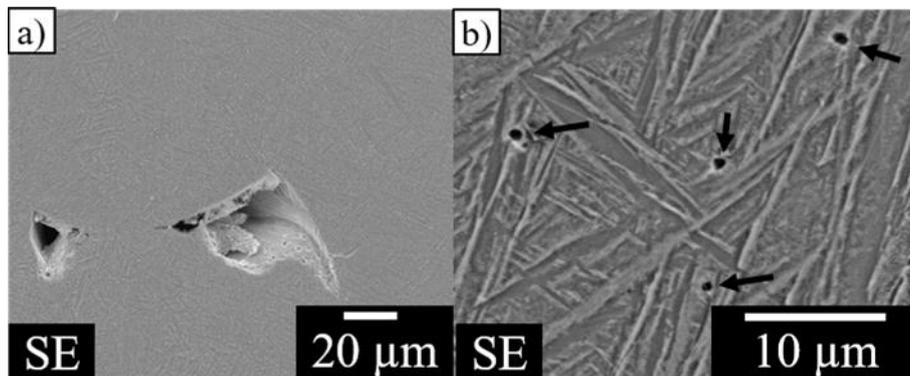


Figure III. 12 Observation au MEB de a) pores liés à un manque de fusion et de b) pores sphériques liés à l'emprisonnement de gaz dans un échantillon en *TA6V-EBM*.

Pour le *TA6V-EBM-CIC*, la Figure III. 11 b) montre que le traitement CIC atténue le contraste chimique entre les anciens grains β mais n'affecte pas leur morphologie. La Figure III. 9 montre la présence des phases α et β pour les deux échantillons. Cependant, en comparant avec l'*EBM-Brut*, un décalage du pic $\text{Ti-}\beta$ (1 1 0) vers les angles plus faibles est à noter. Ce décalage correspond à un changement de paramètre de maille de la phase β passant de 3,19 à 3,21 \AA , comme présenté dans le Tableau III. 1. Les analyses DRX faites au synchrotron, Tableau III. 2, confirment l'augmentation du paramètre de maille observée sur le diffractomètre de laboratoire et l'augmentation de la fraction volumique de la phase β après le traitement CIC.

Le paramètre de maille passe de 3,188 à 3,212 Å et la fraction volumique de phase β passe de 5,6 à 8,2 %. Les analyses de tomographie X effectuées au sein du projet AnDDurO n'ont pas mis en évidence de pores au sein des échantillons *EBM-CIC*. La Figure III. 11 d) met en évidence, quant à elle, un épaissement des lamelles α jusqu'à une épaisseur de $2,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$ ainsi qu'un épaissement de la phase β . Enfin, on observe la présence de la phase α_{GB} aux anciens joints de grains β , d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, pointée par une flèche noire dans la Figure III. 11 e). Contrairement aux cartographies des Figure III. 5 et Figure III. 10, le nombre de pixels non résolus de la cartographie EBSD du *TA6V-EBM-CIC*, présentée dans la Figure III. 13, est nettement inférieur. Les grains de phase β étant plus larges pour les échantillons traités CIC, les cartographies EBSD effectuées sur le *TA6V-EBM-CIC* permettent d'observer la phase β .

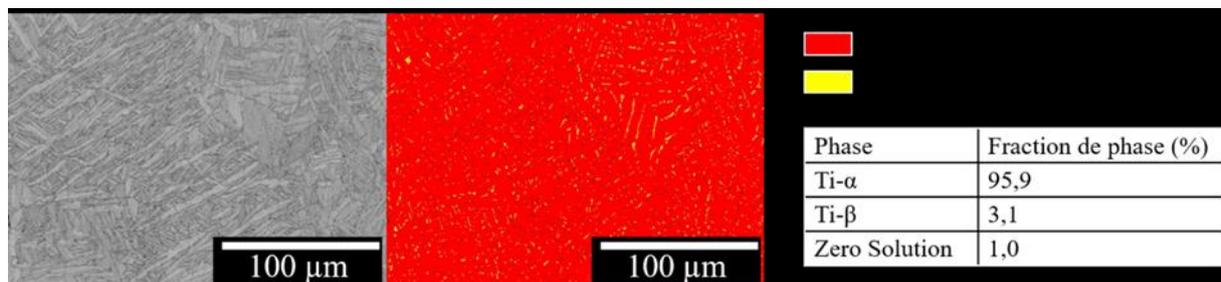


Figure III. 13 Cartographies EBSD de l'alliage *TA6V-EBM-CIC*.

Dans les Tableau III. 1 et Tableau III. 2, les paramètres de maille de la phase β de l'échantillon EBM Brut sont inférieurs aux paramètres de maille de la phase β de l'échantillon *EBM-CIC*. Une différence de paramètre de maille peut venir d'une part des contraintes résiduelles et d'une autre part de la différence de composition chimique de cette phase entre les échantillons. Rappelons que dans cette étude, les échantillons *EBM* et *EBM-CIC* ont la même composition chimique globale puisqu'ils proviennent du même plateau de fabrication. Par contre, la composition des phases peut bien sûr varier avec la température et les fractions volumiques des phases. La Figure III. 14 présente l'évolution de la teneur en vanadium et en aluminium en fonction de la température dans les phases α et β de l'alliage TA6V calculées à l'équilibre avec la base de données TCTI 1 de Thermo-Calc, ainsi que certains points calculés avec la base de données Ti de Thermo-Calc par Elmer *et al.* [41]. Durant sa fabrication, l'échantillon *EBM-Brut* est maintenu à des températures aux alentours de 700 °C (cf Chapitre I). Le traitement CIC est, quant à lui, effectué à 920 °C. Les teneurs en vanadium dans la phase β données dans la Figure III. 14 aux températures de 700 et 920 °C sont respectivement d'environ 19 et 5 at.%. Piotrowsky *et al.* ont montré que plus la teneur en vanadium dans la phase β est élevée, plus le paramètre de maille de la phase β est petit. Cet effet a été attribué au fait que le rayon atomique du vanadium est plus faible que celui du titane [164]. On peut supposer que la composition chimique de la phase β après refroidissement pour le procédé EBM et après traitement CIC est proche de la composition chimique d'équilibre de la phase β à 700 et 920 °C, respectivement. Les paramètres de maille de la phase β plus faibles de l'*EBM-Brut*, par rapport à l'*EBM-CIC*, pourraient donc être dus à une teneur en vanadium de la phase β plus élevée pour l'*EBM-Brut* que pour l'*EBM-CIC*.

Chapitre III: Caractérisation de l'état métallurgique et de l'état de surface issus de fabrication additive

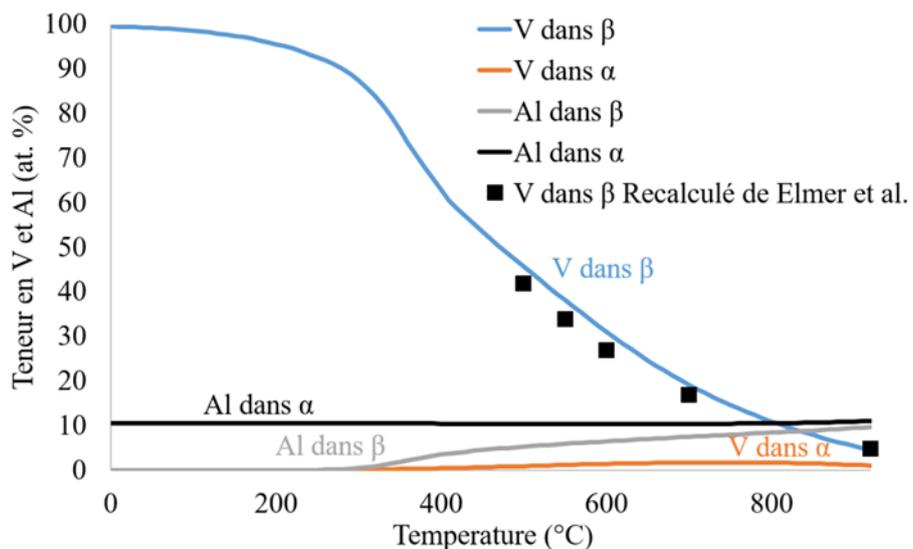


Figure III. 14 Teneur en V et Al dans les phases α et β de l'alliage TA6V calculé avec la base de données TCTI 1 de Thermo-Calc.

Synthèse :

Dans cette partie, nous avons vu les différentes microstructures des échantillons de cette thèse qui seront utilisés pour caractériser les cinétiques d'oxydation ainsi que les propriétés mécaniques des *TA6V-LBM* et *-EBM*. Pour les échantillons fabriqués par LBM, la microstructure initiale est composée d'anciens grains β allongés, de plusieurs centaines de micromètres dans la direction de fabrication, dans lesquels se trouvent des lamelles α' très fines, de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur. La phase β n'a jamais été observée en DRX, MEB ou EBSD au laboratoire sur ces échantillons mais elle a été détectée au synchrotron. Afin de relaxer les contraintes et éviter la déformation, voire la fissuration dans les pièces, un traitement de détente est souvent effectué avant la découpe des plateaux de fabrication [88]. Ce traitement de détente induit généralement la décomposition totale de la martensite α' en lamelles α dans une matrice β . De même, le traitement CIC, utilisé pour réduire la quantité de pores dans la pièce, induit la décomposition de la martensite α' en lamelles α dans une matrice β . Contrairement au traitement de détente, le traitement CIC induit un épaississement de la microstructure avec des lamelles α environ deux fois plus épaisses que les lamelles α' de départ.

Pour les échantillons fabriqués par EBM, la microstructure brute est aussi composée d'anciens grains β allongés de plusieurs centaines de micromètres dans la direction de fabrication, dans lesquels se trouvent des lamelles α très fines dans une matrice β . Cette différence avec le procédé LBM vient du maintien en température du lit de poudre aux alentours de 700 °C pour fritter la poudre et éviter qu'elle ne soit propulsée dans toute la chambre de fabrication à cause de l'accumulation des charges électrostatiques liées au faisceau d'électrons. Le traitement CIC effectué sur un échantillon *EBM-Brut* réduit la quantité de pores, induit un épaississement de la microstructure et une augmentation de la fraction volumique de phase β .

Après traitement CIC, les échantillons *LBM-CIC* et *EBM-CIC* présentent une microstructure et une fraction volumique de phase β similaires qui se rapprochent de l'équilibre calculé avec le logiciel Thermo-calc. Les échantillons en *TA6V-laminé-recuit- β* et *-forgé-recuit- β* , utilisés pour comparer nos résultats à un TA6V fabriqué par procédé conventionnel, présentent une microstructure composée d'anciens grains β equiaxes de plusieurs centaines de micromètres de large et de fines lamelles α dans une matrice β .

Le Tableau III. 3 synthétise les principaux résultats de quantification issus des études de la microstructure des alliages TA6V présentés ci-dessus.

Dans la partie suivante, l'évolution de la microstructure des *TA6V-LBM*, *-EBM* et *LBM-détendu* durant les traitements thermiques à 500, 538 et 600 °C a été étudiée.

Tableau III. 3 Synthèse des résultats de caractérisation des microstructures de l'alliage TA6V

Tableau III. 3 Synthèse des résultats de caractérisation des microstructures de l' alliage TA6V

	Taille anciens grains β (μm)	Largeur des lamelles α (μm)	Fraction volumique β (%) synchrotron	Paramètres de maille α (Å)		Paramètres de maille β (Å)	
				DRX	Synchrotron	DRX	Synchrotron
Laminé recuit β	480 ± 180	$1,0 \pm 0,3$		a = 2,93 c = 4,68		a = 3,22	
Forgé recuit β	1150 ± 500	$2,0 \pm 0,3$		a = 2,93 c = 4,67		a = 3,22	
LBM Brut (α')	Hauteur: 700 ± 150 Largeur: 140 ± 40	$0,6 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$	a = 2,92 c = 4,66	a = 2,919 c = 4,659		a = 3,219
LBM Détendu		$0,5 \pm 0,2$		a = 2,93 c = 4,67		a = 3,21	
LBM traité CIC		$2,4 \pm 1,2$	$8,2 \pm 0,2$	a = 2,92 c = 4,67	a = 2,922 c = 4,669	a = 3,21	a = 3,214
EBM Brut	Hauteur: 790 ± 280 Largeur: 150 ± 35	$0,7 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,2$	a = 2,92 c = 4,67	a = 2,924 c = 4,668	a = 3,21	a = 3,188
EBM traité CIC		$2,5 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,2$	a = 2,93 c = 4,67	a = 2,924 c = 4,672	a = 3,21	a = 3,212

III.IV. Evolution de la microstructure lors de traitements thermiques de 500 à 600 °C

Comme présenté dans les parties précédentes, les traitements thermiques effectués sur l'alliage TA6V fabriqué par LBM et par EBM induisent des évolutions de la microstructure. Dans cette thèse, l'étude de la cinétique d'oxydation des alliages TA6V fabriqués par LBM et EBM a été faite à des températures entre 400 et 600 °C pour des durées de 25 à 10 000 h. Durant ces traitements thermiques, la microstructure peut évoluer. Pour l'étude de l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction des alliages *TA6V-LBM* et *-EBM*, les oxydations ont été effectués entre 500 °C et 600 °C. Pour les essais mécaniques faits sur le *TA6V-LBM*, les éprouvettes ont subi un traitement de détente avant d'être oxydées. La microstructure initiale avant oxydation est donc différente du *TA6V-LBM* non détendu. L'objectif de cette partie est de caractériser l'évolution de la microstructure des *TA6V-LBM*, *-LBM-détendu* et *-EBM* durant ces traitements thermiques à 500, 538 et 600°C.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence des traitements thermiques sur la microstructure du *TA6V-LBM*. Pour cela, des analyses DRX ont été effectués à cœur du matériau au cours du vieillissement. Les résultats, présentés dans la Figure III. 15, mettent en évidence la décomposition de la martensite α' en phases α et β lors du traitement thermique de 5000 h à 500 °C avec l'apparition du pic Ti- β (2 0 0). Le pic Ti- β (1 1 0) semble inclus dans le pic Ti- α (1 0 $\bar{1}$ 1). Les micrographies faites au MEB présentées dans la Figure III. 16 montrent que la phase β , phase claire en électrons rétrodiffusés, est présente dès 500 h à 500 °C. La phase β se forme essentiellement aux interfaces des lamelles α et fait quelques dizaines de nanomètres de long et de large.

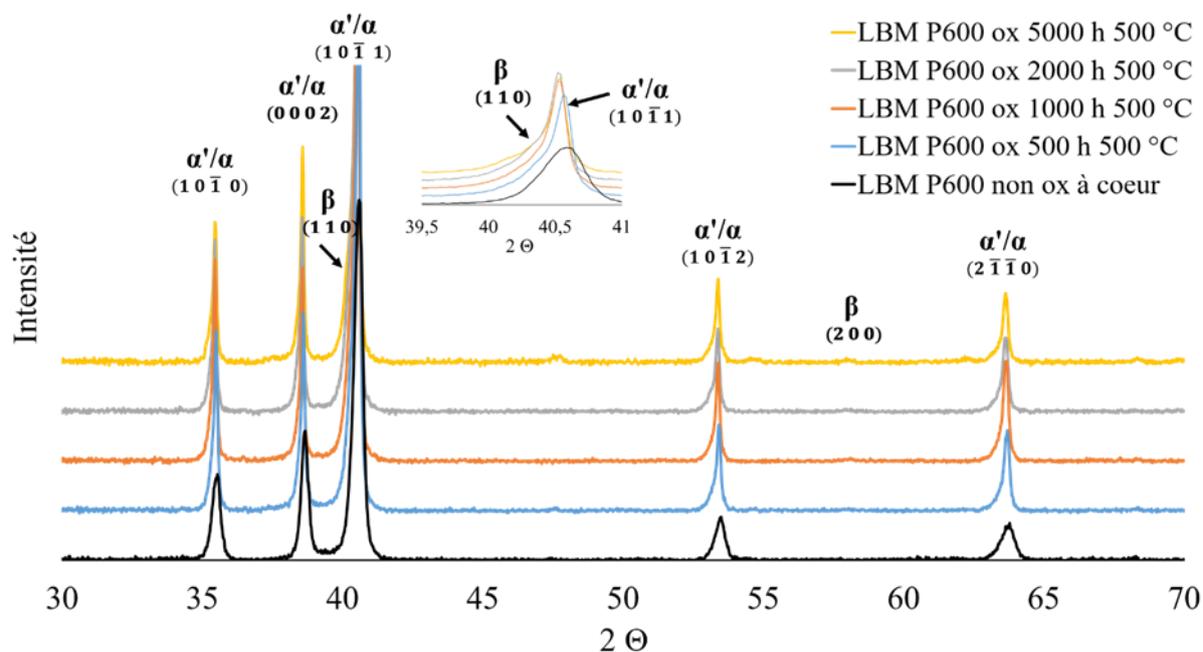


Figure III. 15 Analyses DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage *TA6V-LBM-Brut* après un traitement thermique à 500 °C.

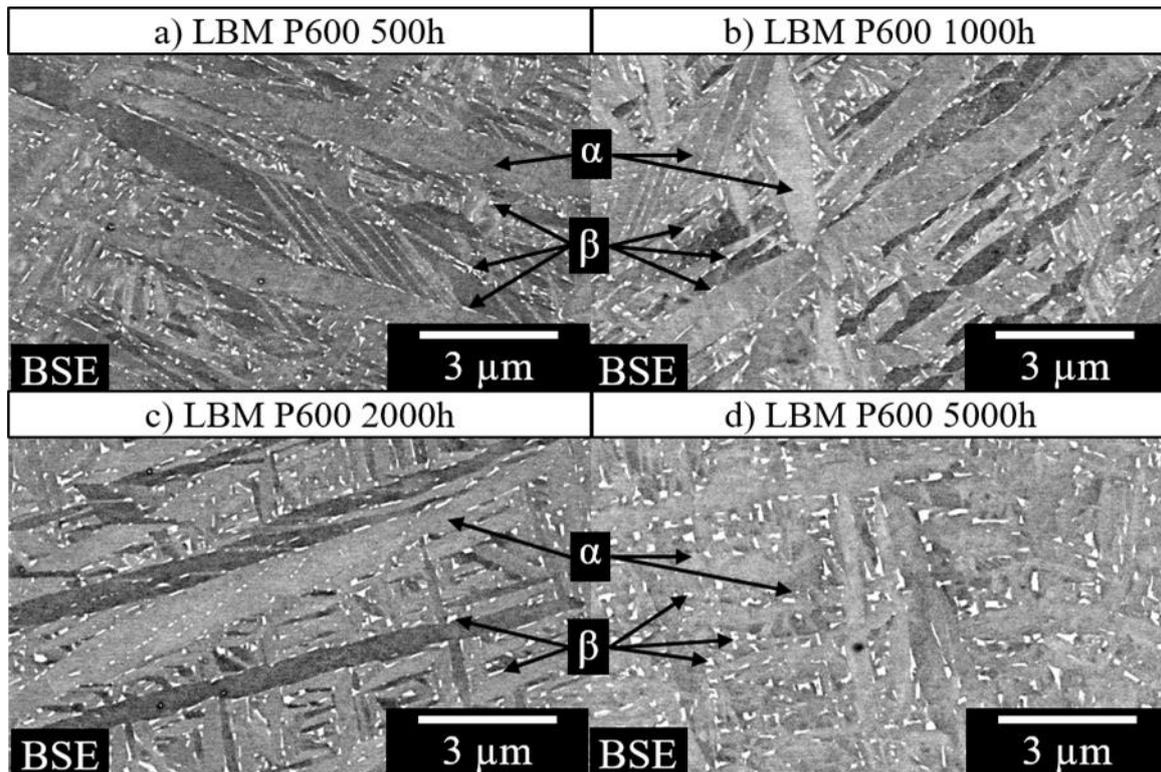


Figure III. 16 Analyses MEB de l'évolution de la microstructure de l'alliage *TA6V-LBM-Brut* avant traitement thermique pendant un traitement thermique à 500 °C avec les lamelles α en gris et les nodules nanométriques β en blanc.

La Figure III. 17 présente l'évolution de la taille des nodules β du *TA6V-LBM* pendant le traitement thermique à 500 °C. On remarque que la taille des nodules β augmente avec la durée du traitement thermique à 500 °C. En parallèle de l'augmentation de la taille des nodules β , la fraction surfacique de phase β , obtenue par analyse d'image, augmente de 500 h à 5 000 h à 500 °C, comme présenté dans la Figure III. 18. La fraction volumique de la phase β calculée à l'équilibre avec la base de données TCTI 1 de Thermocalc est aussi reportée dans la Figure III. 18. La comparaison de la fraction surfacique de phase β mesurée par analyse d'image et de la fraction volumique d'équilibre calculée à 500 °C, déterminée à 5,5 vol% de phase β , montre que la microstructure est proche de l'équilibre au bout de 5 000 h à 500 °C. De plus, les pics correspondant à la phase α s'affinent quand la durée du traitement thermique augmente. Cet affinement des pics peut provenir de la diminution des contraintes résiduelles issues de la fabrication additive, comme présenté dans le Chapitre I.

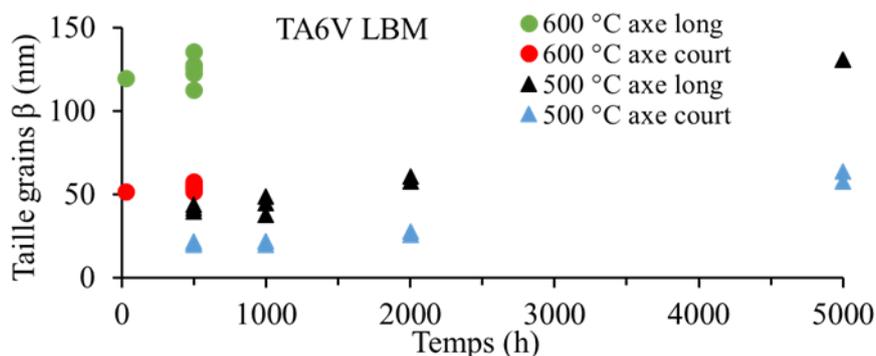


Figure III. 17 Evolution de la taille des nodules β de l'alliage *TA6V-LBM-Brut* pendant les traitements thermiques.

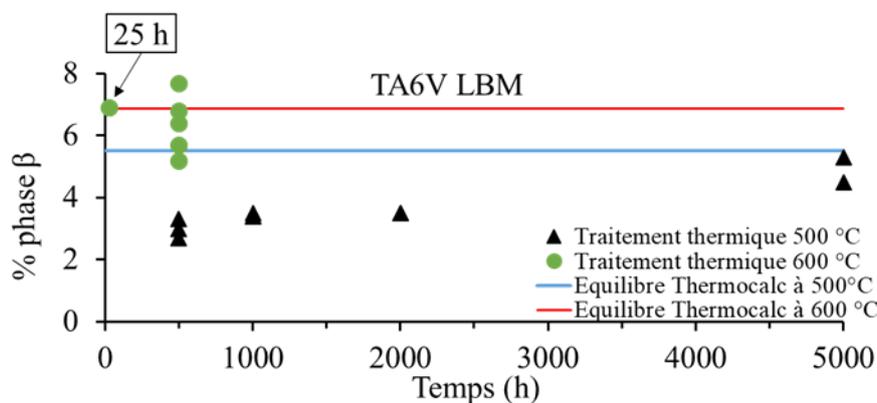


Figure III. 18 Evolution de la fraction surfacique de phase β de l'alliage *TA6V-LBM-Brut* pendant les traitements thermiques et fraction volumique de phase β calculée avec la base de données Thermocalc TCTI 1.

Les traitements thermiques effectués à 538 et 600 °C induisent aussi la décomposition de la martensite α' en phase α et β , comme le montre l'apparition des pics correspondant aux plans (1 1 0) et (2 0 0) de la phase β dès 100 h à 538 °C et 25 h à 600 °C dans les Figure III. 19 et Figure III. 20. A 538 et à 600 °C, plus le traitement thermique dure longtemps, plus le pic Ti- β (1 1 0) se distingue du pic Ti- α (1 0 $\bar{1}$ 1) et plus les pics de la phase α s'affinent. Après 100 à 200 h à 600 °C, le pic (1 1 0) de la phase β n'évolue plus et la microstructure semble avoir atteint l'équilibre à 600 °C. D'après la Figure III. 18 et la fraction volumique à l'équilibre de la phase β à 600 °C (6,8 vol%) calculée avec Thermocalc, il semblerait que cet équilibre soit atteint dès 25 h à 600 °C. Cependant, la valeur de la fraction surfacique de la phase β pour une oxydation de 25 h à 600 °C n'a été mesurée que sur une image. L'analyse d'image de l'échantillon *LBM-oxydé-500h- 600 °C* a montré la grande dispersion des mesures de fraction surfacique de phase β , 5 à 8 %, due à la dépendance des mesures de fraction surfacique de phase β avec les paramètres utilisées pour le seuillage des images. Dans la Figure III. 17, la taille des nodules β est la même après 25 et 500 h à 600 °C. La taille des nodules n'évoluant plus, nous pouvons supposer que l'échantillon est à l'équilibre. La taille des nodules β obtenus après 5 000 h à 500 °C est équivalente à celle des nodules β obtenus après 500 h à 600 °C pour les axes longs et courts.

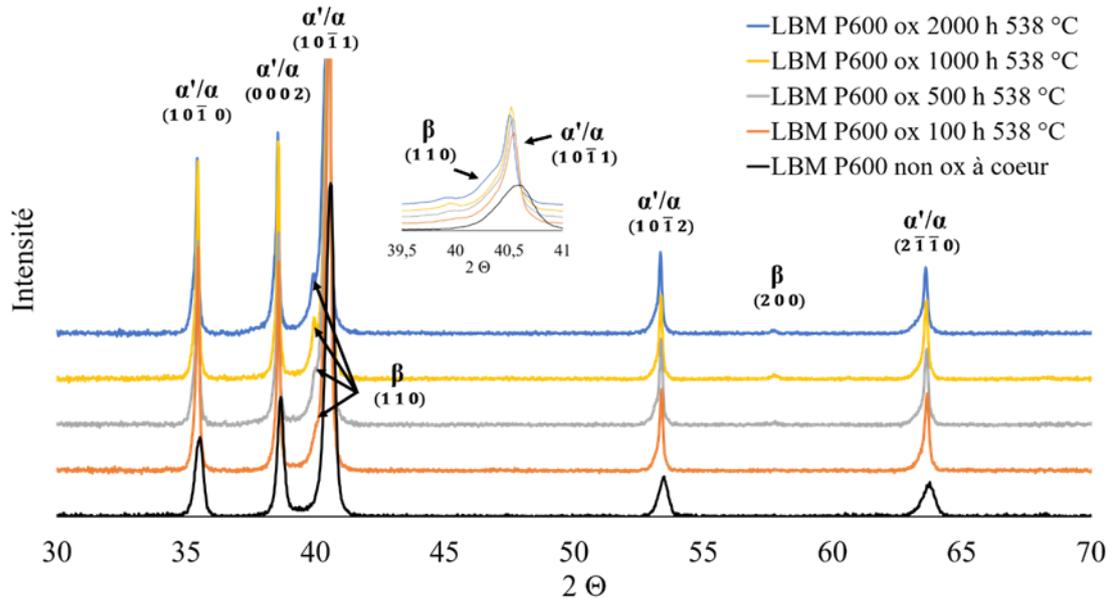


Figure III. 19 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage *TA6V-LBM-Brut* après un traitement thermique à 538 °C.

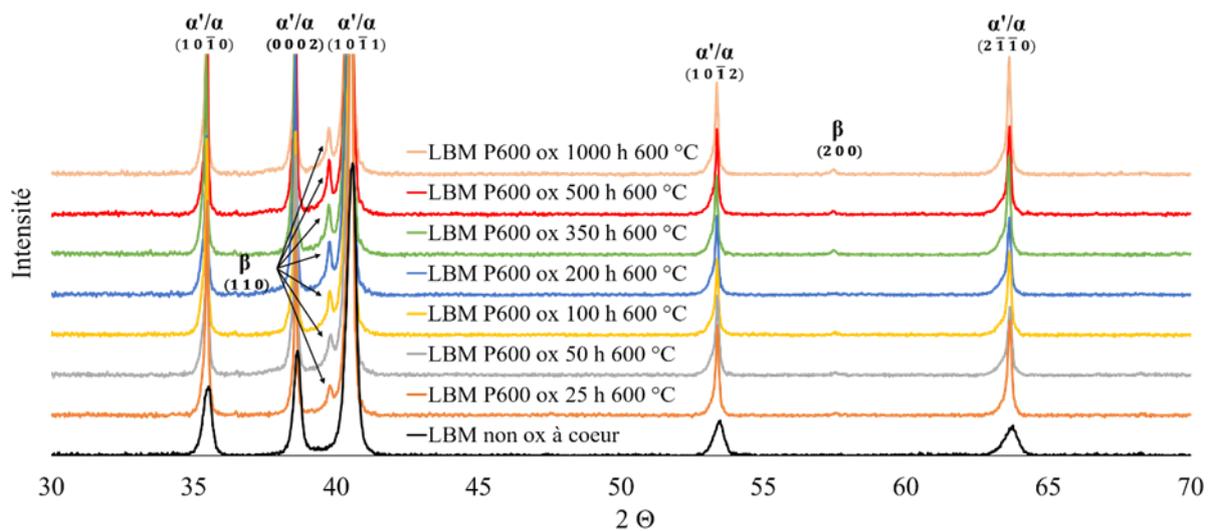


Figure III. 20 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage *TA6V-LBM-Brut* après un traitement thermique à 600 °C.

Comme pour le *TA6V-LBM*, des analyses DRX de la microstructure après des traitements thermiques à 500, 538 et 600 °C sur le *TA6V-EBM* sont présentées dans les Figure III. 21, Figure III. 22 et Figure III. 23. Le pic Ti-β (1 1 0) se sépare du pic Ti-α (1 0 1̄ 1) au fur et à mesure du traitement thermique à 500°C. Ce même pic se distingue totalement du pic Ti-α (1 0 1̄ 1) après 100 h et 25 h, respectivement à 538 et 600°C, et semble ne plus évoluer après 25 h à 600 °C. Les évolutions de la microstructure EBM sont nettement moins marquées que les évolutions de la microstructure LBM. Ces résultats sont cohérents car les pièces fabriquées par EBM sont maintenues à environ 700 °C durant la fabrication alors que les pièces fabriquées par LBM sont maintenues à 35 °C.

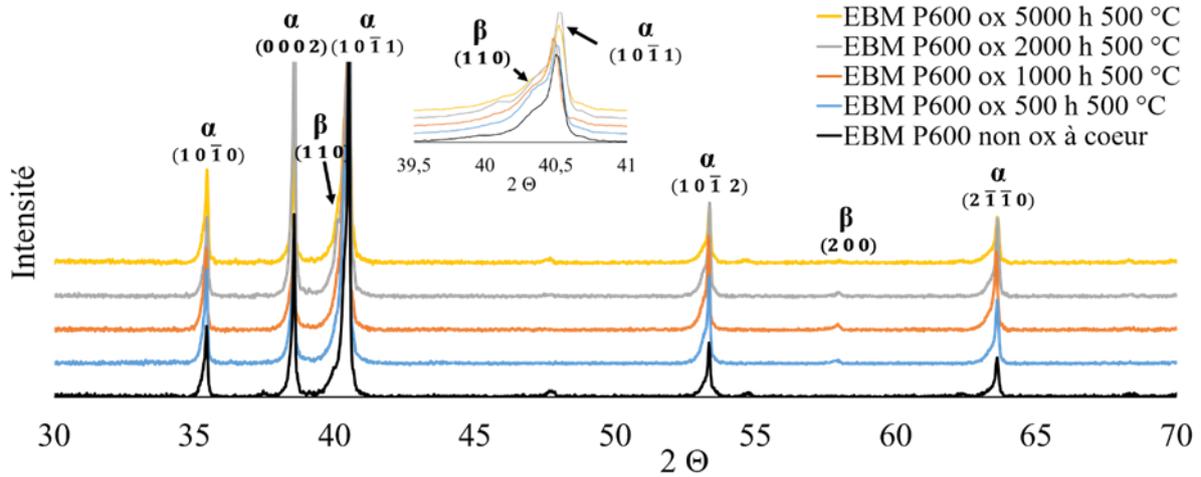


Figure III. 21 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage TA6V-EBM-Brut après un traitement thermique à 500 °C.

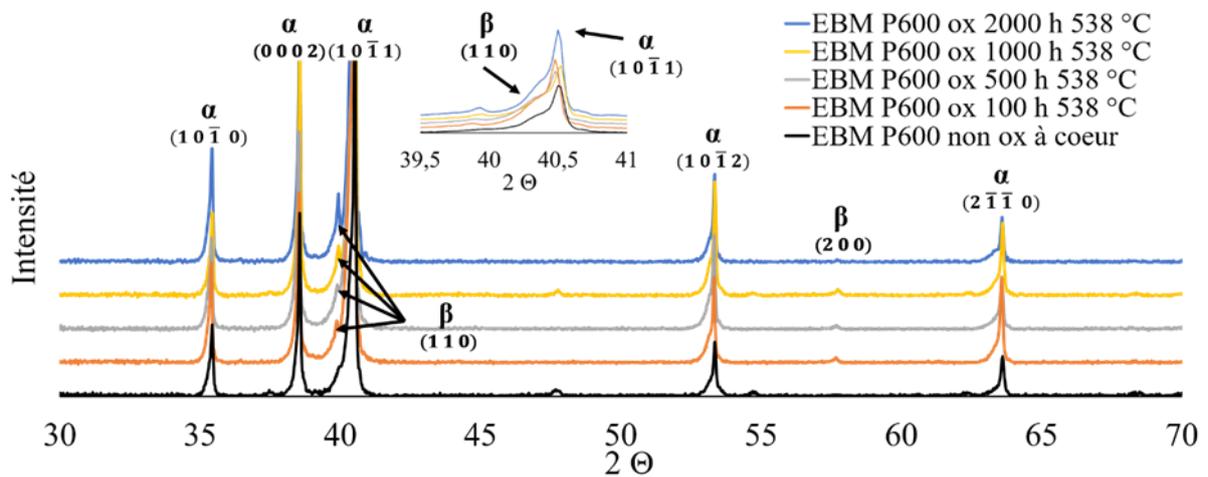


Figure III. 22 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage TA6V-EBM-Brut après un traitement thermique à 538 °C.

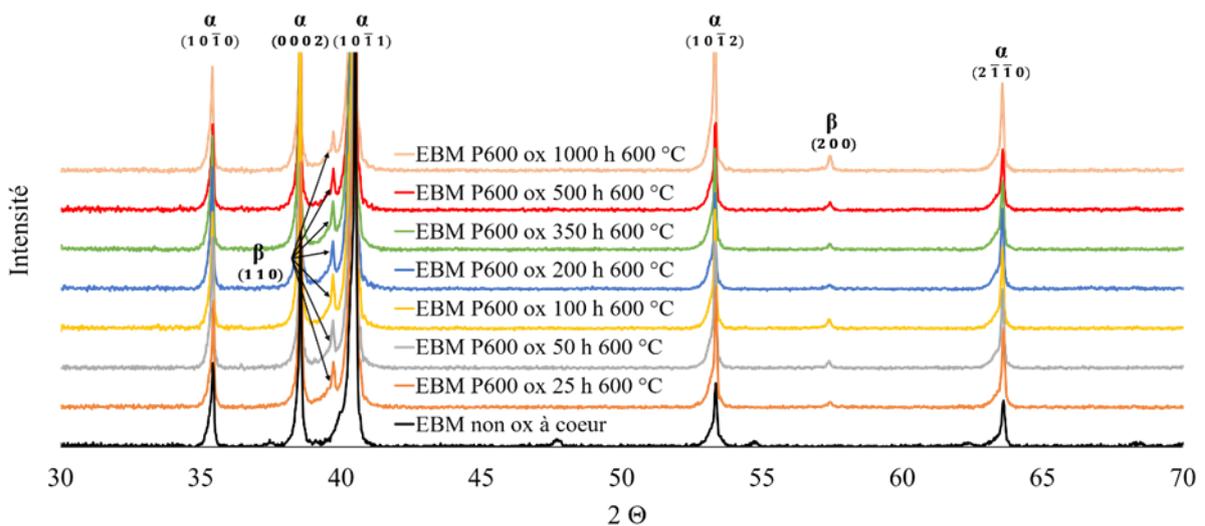


Figure III. 23 Analyse DRX de l'évolution de la microstructure de l'alliage TA6V-EBM-Brut après un traitement thermique à 600 °C.

La Figure III. 24 présente l'évolution de la taille des nodules β du *TA6V-EBM* durant les traitements thermiques à 500, 538 et 600 °C. D'après cette figure, la taille des nodules β n'évolue pas durant les traitements d'oxydation. La Figure III. 25 présente, quant à elle, l'évolution de la fraction surfacique de phase β mesurée sur des micrographies faites au microscope électronique à balayage. L'analyse d'image étant très dépendante des paramètres utilisés pour le seuillage des images, et de la surface analysée, les mesures de la fraction surfacique présentent une grande dispersion allant de 3 à 6,5 % pour l'échantillon *EBM-oxydé-5000h-500 °C*. Sur cette figure, les fractions volumiques de phase à l'équilibre, calculées avec le logiciel Thermocalc comme pour le *TA6V-LBM*, sont aussi reportées. En comparant les fractions surfaciques mesurées et les fractions volumiques calculées, on remarque qu'après 500 h à 600 °C, 2 000 h à 538 °C et 5 000 h à 500 °C le *TA6V-EBM* a une fraction surfacique de phase β inférieure à la fraction volumique d'équilibre calculée. Les durées de traitement thermique pour chaque température ne semblent pas assez importantes pour que la microstructure atteigne l'équilibre thermodynamique.

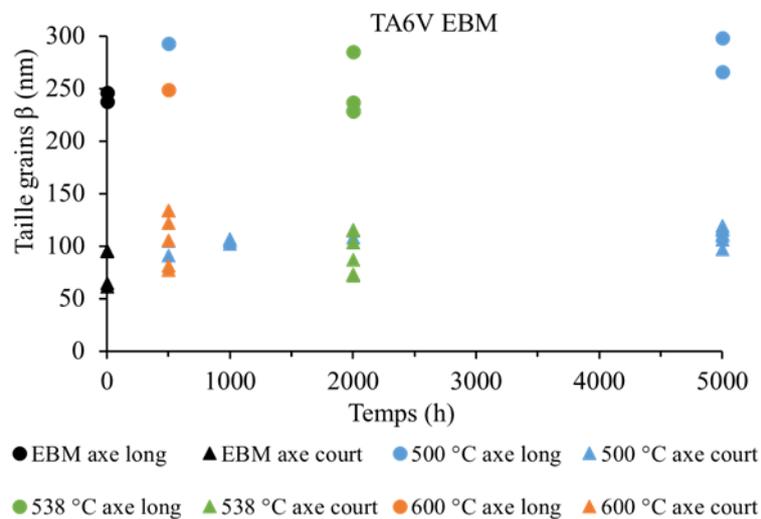


Figure III. 24 Evolution de la taille des nodules β de l'alliage *TA6V-EBM-Brut* pendant les traitements thermiques.

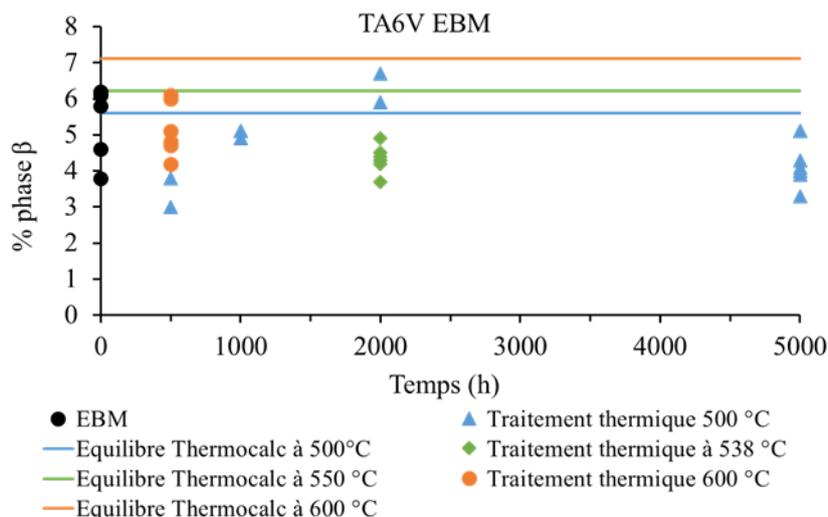


Figure III. 25 Evolution de la fraction surfacique de phase β de l'alliage *TA6V-EBM-Brut* pendant les traitements thermiques et fraction volumique de phase β calculée avec la base de données Thermocalc TCTI 1.

La caractérisation de l'évolution de la microstructure du *TA6V-LBM-détendu* a aussi été effectuée pour des traitements thermiques de 500 à 600 °C correspondant aux traitements d'oxydation pour les éprouvettes de traction utilisées dans le Chapitre V. Le traitement de détente effectué à 720 °C, induit la décomposition de la martensite α' en phase α et β comme présenté précédemment. Seules les analyses de la taille des nodules β et de la fraction volumique de phase par analyse d'image ont été effectuées. La Figure III. 26 montre l'évolution de la taille des nodules β durant les traitements thermiques à 500, 538 et 600 °C et montre une légère augmentation des axes longs d'une centaine de nm, bien que la dispersion des mesures soit importante. La Figure III. 27 présente l'évolution de la fraction surfacique de phase β durant les traitements thermiques à 500, 538 et 600 °C et montre que celle-ci n'évolue pas.

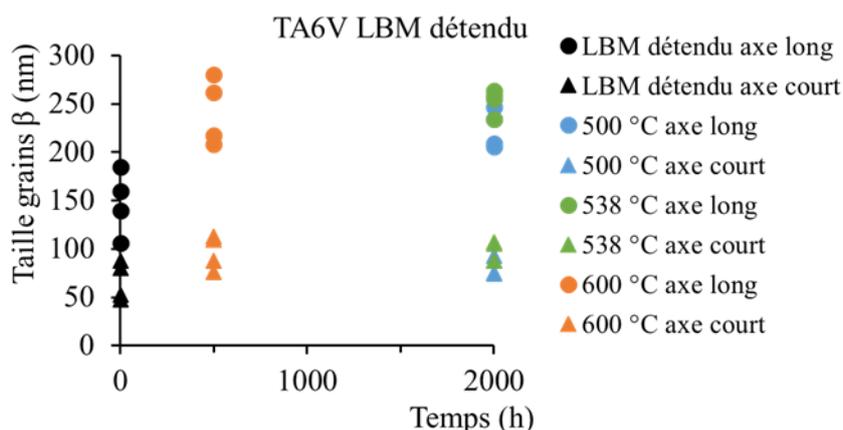


Figure III. 26 Evolution de la taille des nodules β de l'alliage *TA6V-LBM-détendu* pendant les traitements thermiques.

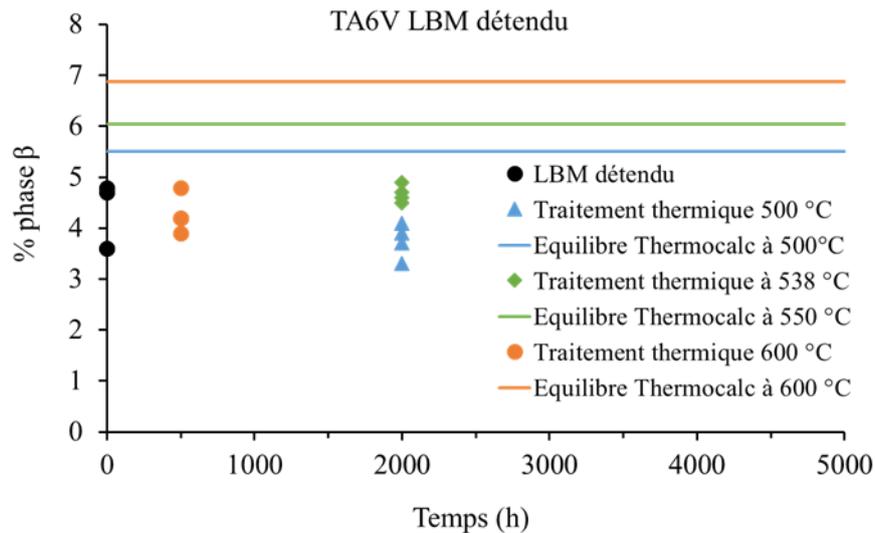


Figure III. 27 Evolution de la fraction surfacique de phase β de l'alliage *TA6V-LBM-détendu* pendant les traitements thermiques et fraction volumique de phase β calculée avec la base de données Thermocalc TCTI 1.

En comparant les Figure III. 17, Figure III. 18 et Figure III. 24 à Figure III. 27, on remarque que les microstructures après vieillissement sont plus fines pour le *TA6V-LBM-Brut* que pour le *TA6V-LBM-Détendu* et *-EBM*. Les nodules β sont d'environ 20 à 50 μm pour l'axe court et environ 120 μm pour l'axe long pour le *TA6V LBM* alors que les nodules β du *TA6V-LBM-détendu* font 50 à 100 μm pour l'axe court et 150 à 250 μm pour l'axe long. Le *TA6V-EBM* présente une microstructure légèrement plus épaisse avec des nodules β d'environ 100 μm pour l'axe court et 250 à 300 μm pour l'axe long. Pour les fractions volumiques de phase β , après une oxydation à 500 °C, les trois échantillons présentent, respectivement, 3, 4 et 4 % surfacique de phase β pour le *TA6V-LBM*, *-LBM-détendu* et *-EBM*. Après un traitement thermique 500 h à 600 °C les fractions volumiques sont de 7, 4 à 5 et 5 à 6 % surfacique de phase β pour le *TA6V-LBM*, *-LBM-détendu* et *-EBM*. Bien que la fraction volumique de phase β du *TA6V-LBM* soit élevée, une erreur importante est faite lors de la détermination de la fraction surfacique de phase β par analyse d'image.

Synthèse :

Cette partie a montré que la microstructure des échantillons *LBM-Brut* évoluait pendant les traitements thermiques effectués à 500, 538 et 600 °C alors que la microstructure des échantillons *LBM-détendu* et *EBM* n'évoluait que très légèrement. Pour les échantillons *LBM*, les traitements thermiques induisent la transformation de la martensite α' en phase α et β et la taille des nodules β augmente légèrement avec la durée de traitement thermique. Après 500 h à 600 °C et 5 000 h à 500 °C, les fractions volumiques de phase du *TA6V-LBM-Brut* sont proches de l'équilibre thermodynamique calculé avec le logiciel Thermo-calc/TCTI1. A l'état brut de fabrication, les échantillons *EBM* ont une microstructure $\alpha + \beta$. Les analyses DRX effectuées présentent des évolutions des pics β qui se déplacent vers les plus petits angles. Cependant, l'analyse d'images a montré que la taille des nodules β et la fraction surfacique de phase β n'évoluaient presque pas. L'étude de l'évolution de la microstructure des éprouvettes de traction en *TA6V-LBM-détendu* durant les traitements d'oxydation a aussi été faite. La taille des nodules β , du *TA6V-LBM-détendu*, évolue d'une centaine de nanomètres environ et la fraction surfacique de phase β n'évolue pas. Les résultats obtenus dans ce chapitre montrent donc que la microstructure métastable α' du *TA6V-LBM-Brut* évolue durant les traitements d'oxydation présentés dans le Chapitre IV alors que la microstructure du *TA6V-EBM* n'évolue presque pas. Enfin, nous avons aussi vu que pendant les traitements d'oxydation effectués sur les éprouvettes de traction, présentés dans le Chapitre V, la fraction volumique de phase β et la taille des nodules β du *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM* n'évoluaient presque pas.

III.V. Etats de surface bruts LBM et EBM et état poli P600

L'un des avantages de la fabrication additive est de pouvoir fabriquer des pièces aux cotes de la pièce finale. Cependant, les procédés par fusion de lit de poudre induisent des états de surface très différents des états de surface après usinage, ce qui peut nécessiter, pour certaines applications, des étapes de traitement de surface pour diminuer cette rugosité. Les premiers instants de l'oxydation étant une réaction de surface, il est important de bien connaître l'état de surface des pièces étudiées. Nous rapportons donc leur caractérisation dans cette partie, pour des échantillons fabriqués par LBM et EBM, et aussi pour un état de surface poli au papier SiC grade P600 qui se rapproche d'un état de surface usiné.

La Figure III. 28 présente les morphologies des états de surface issus des procédés LBM et EBM. L'échantillon *EBM-Brut* semble plus rugueux que l'échantillon *LBM Brut*. Pour les deux échantillons, la surface présente des grains de poudre partiellement fondus en surface. Les grains de poudre partiellement fondus sont plus gros pour l'*EBM-Brut* que pour le *LBM-Brut*, ce qui est cohérent avec la granulométrie des poudres de départ, 45 – 106 μm pour le procédé EBM contre 15 – 45 μm dans le cas du LBM.

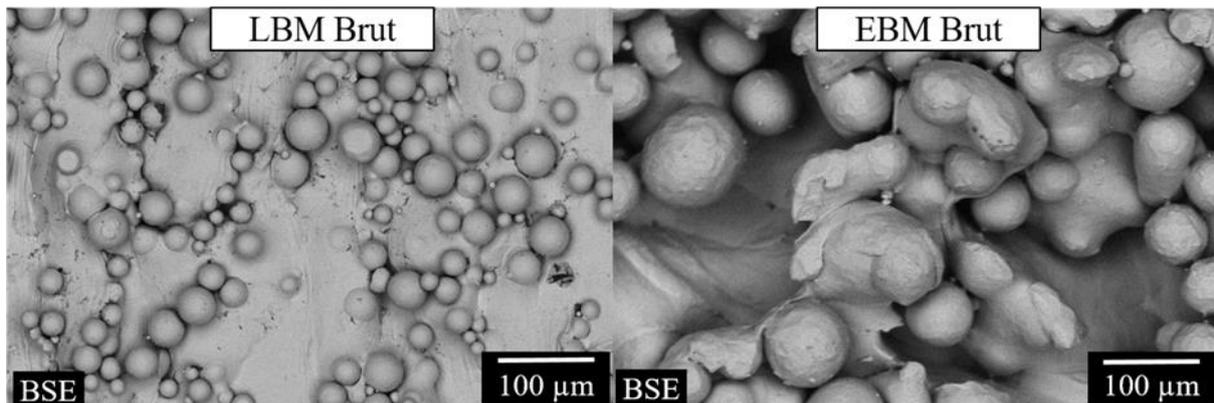


Figure III. 28 Morphologie de surface à l'état brut d'alliages TA6V fabriqués par LBM et EBM observée en microscopie électronique à balayage avec un détecteur d'électrons rétrodiffusés.

Dans un premier temps, la rugosité a été caractérisée en calculant un rapport de longueur entre une longueur L_r suivant les contours de la surface et la longueur de la corde correspondante L_p sur une coupe transversale. Un exemple est présenté dans la Figure II. 4 du Chapitre II. Le rapport L_r/L_p doit être égal au rapport de l'aire de la surface développée sur l'aire de la surface projetée, dans le cas d'une morphologie de la surface de type « tôle ondulée », avec les ondulations dans le plan de coupe. Dans notre cas, où la rugosité affecte les différentes directions de la surface, le ratio L_r/L_p est donc différent du ratio des aires de surfaces développée/plane. Néanmoins, cette mesure permet une première évaluation de l'augmentation de la surface liée à la rugosité. Des échantillons avec différentes épaisseurs ont aussi permis de déterminer l'influence de l'épaisseur sur la rugosité. Le Tableau III. 4 résume les valeurs de rapport L_r/L_p pour des mesures faites, parallèlement au sens de fabrication, sur des murs verticaux bruts en TA6V fabriqués par LBM et EBM. Pour le *TA6V-LBM-Brut*, le ratio L_r/L_p est de 1,3 pour les trois épaisseurs étudiées. Un rapport de $L_r/L_p = 1,3$ signifie que l'aire de la surface développée est au moins 30 % plus grande que l'aire de la surface plane correspondante.

Chapitre III: Caractérisation de l'état métallurgique et de l'état de surface issus de fabrication additive

Pour le *TA6V-EBM-Brut*, le ratio L_r/L_p varie de 1,5 à 2,3 en fonction de l'épaisseur. Cependant, aucune tendance monotone en fonction de l'épaisseur n'est observée. La rugosité pour un mur EBM de 2 mm d'épaisseur est plus importante que pour des épaisseurs de 1 et 5 mm.

Ces résultats montrent aussi la rugosité importante des échantillons EBM par rapport aux échantillons LBM.

	LBM Brut 1 mm	LBM Brut 2 mm	LBM Brut 5 mm	EBM Brut 1 mm	EBM Brut 2 mm	EBM Brut 5 mm	Poli P600
Rapport moyen (L_r/L_p)	1,3 ± 0,1	1,3 ± 0,0	1,3 ± 0,2	1,7 ± 0,1	2,3 ± 0,2	1,5 ± 0,1	1,0 ± 0,0
Ratio S_{dar}/S_{par}		2,1			2,2 - 4,6		1,0

Tableau III. 4 Rapport L_r/L_p et ratio S_{par}/S_{dar} de murs verticaux en TA6V fabriqués par LBM et EBM d'épaisseur 1, 2 et 5 mm.

Dans un second temps, la microscopie confocale a été utilisée pour caractériser la rugosité. La Figure III. 29 donne quatre représentations en 3 dimensions des surfaces rugueuses d'échantillons bruts fabriqués par LBM et EBM comparées à la surface d'un état poli au papier SiC grade P600. L'état P600 représente l'état de surface de référence utilisé lors des études du comportement en oxydation et du comportement mécanique présentés dans les Chapitre IV et Chapitre V. Pour les échantillons bruts, les mesures de la Figure III. 29 ont été faites sur la surface verticale de murs de 2 mm d'épaisseur fabriqués verticalement, *i.e.* avec un angle de 0° par rapport à la direction de fabrication. Les paramètres importants dans cette étude sont l'aire de la surface développée nommée S_{dar} et l'aire de la surface projetée nommée S_{par} . S_{dar} est calculé par le logiciel de l'appareil en sommant les aires des surfaces triangulaires élémentaires qui modélisent la surface observée. Ces paramètres permettent de quantifier la différence entre l'aire de la surface réelle (à l'échelle de l'observation) de l'échantillon (S_{dar}) et l'aire de la surface projetée (S_{par}). Connaître les aires réelles des surfaces des échantillons est primordial pour interpréter correctement les résultats obtenus dans l'étude du comportement en oxydation présentés dans le Chapitre IV.

Les représentations 3D de la Figure III. 29 mettent en avant la rugosité beaucoup plus importante des échantillons *LBM-Brut* et *EBM-Brut* par rapport à celle de l'échantillon *LBM-P600*. De plus, les représentations 3D de l'échantillon EBM Brut montrent des grains de poudre partiellement fondus de diamètre plus important que les grains de poudre présents à la surface de l'échantillon *LBM-Brut*, comme observé précédemment. Le ratio S_{dar}/S_{par} de l'échantillon poli P600, qui possède un R_a de 0,07 μm , est égal à 1,0 lors d'une observation à ce grossissement. Cela montre qu'à cette échelle, l'effet de la rugosité liée au polissage P600 sur l'augmentation de l'aire de la surface est négligeable. Les deux analyses présentées pour l'état de surface EBM Brut proviennent de deux localisations différentes sur un même échantillon et montrent une variation de la rugosité de surface en fonction de la localisation. Dans un cas, le ratio S_{dar}/S_{par} est de 4,6 alors que dans l'autre cas il est de 2,2. Cela montre qu'il faut analyser une plus grande surface pour obtenir une valeur globale fiable. Pour l'échantillon *LBM-Brut*,

Chapitre III: Caractérisation de l'état métallurgique et de l'état de surface issus de fabrication additive

les mesures effectuées sur différentes zones d'un même échantillon ont montré une homogénéité de la rugosité de surface de l'échantillon *LBM-Brut*. Comme pour les mesures de rugosité 1D, les mesures faites par microscopie confocale montrent que la surface spécifique est bien plus grande pour les échantillons EBM que pour les échantillons LBM. Logiquement, les valeurs des ratios S_{dar}/S_{par} sont plus élevées que celles des ratios L_r/L_p du Tableau III. 4. Ceci était attendu, car comme nous l'avons vu plus haut L_r/L_p sous-estime le ratio d'aire de surfaces si celle-ci n'a pas la géométrie d'une toile ondulée.

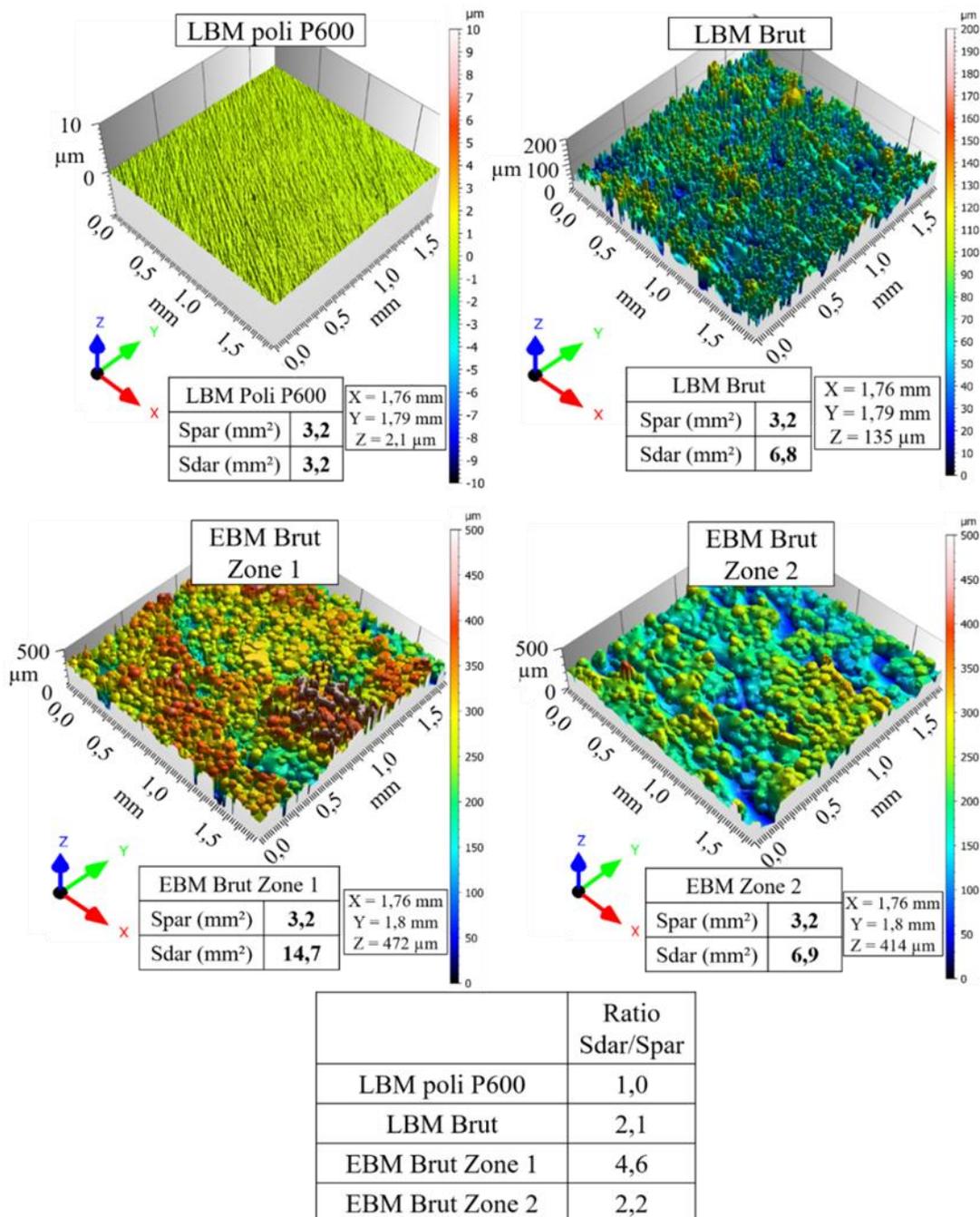


Figure III. 29 Caractérisation de la rugosité de surface par microscopie confocale de l'alliage TA6V avant et après polissage.

La microscopie confocale a aussi été utilisée pour déterminer l'influence de l'angle de fabrication sur la rugosité des pièces. La Figure III. 30 présente le ratio S_{dar}/S_{par} ainsi que le S_z , représentant l'amplitude maximale entre la vallée la plus profonde et le plus haut pic, en fonction de l'angle de fabrication et de la surface analysée. Pour chaque échantillon présentant un angle de fabrication différent de 0° avec la direction de fabrication, les analyses entre les surfaces supérieure et inférieure ont été différenciées. Pour 45° et 60° , pour les deux procédés, le ratio S_{dar}/S_{par} et le S_z sont plus grands pour les surfaces inférieures que pour les surfaces supérieures. Pour le procédé LBM, seul le ratio S_{dar}/S_{par} semble être influencé par la surface analysée avec un ratio plus grand pour les surfaces inférieures. Ces graphes permettent aussi de montrer de nouveau la rugosité plus importante pour le procédé EBM que pour le procédé LBM, pour les différents angles de fabrication. L'angle de fabrication le plus critique est 60° pour les deux procédés avec des S_z pouvant aller jusqu'à 408 et 740 μm pour la surface inférieure des procédés LBM et EBM, respectivement.

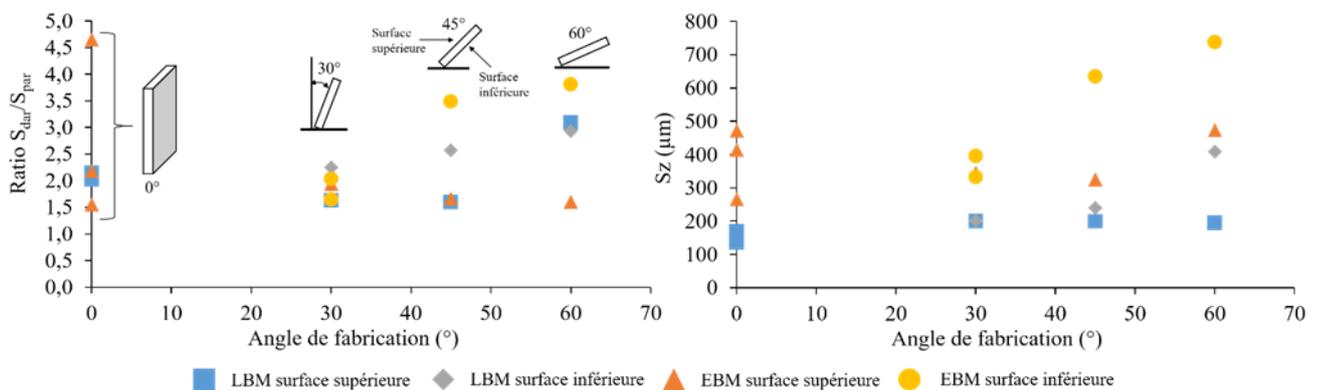


Figure III. 30 Influence de l'angle de fabrication sur la rugosité du TA6V LBM et EBM.

La microscopie confocale permet de caractériser les états de surface très rugueux issus de fabrication additive et d'appréhender l'augmentation réelle de l'aire de surface liée à cette rugosité. Néanmoins, cette technique utilise la projection de surface 2D à différentes hauteurs pour reconstruire une surface 3D. Ainsi, l'une des limites de la microscopie confocale est qu'elle ne mesure pas l'aire des surfaces cachées. La Figure III. 31 présente le résultat du calcul de l'erreur, présenté dans l'Annexe III, sur la mesure de l'aire d'un grain de poudre partiellement fondu sur un échantillon de surface plane. Les calculs ont été faits entre les deux situations extrêmes et l'erreur varie entre une sous-estimation de 0 à 20% de l'aire mesurée. Expérimentalement, cette erreur n'est pas aussi importante car les échantillons observés dans cette étude ne sont pas entièrement recouverts de grains de poudre. Des mesures de densité de grains de poudre présents à la surface des échantillons ont été effectuées. Ces mesures de densités de grains de poudre par unité de surface de l'échantillon ont été faites par analyses d'images MEB de la surface des échantillons LBM et EBM. Pour le procédé LBM, les mesures ont permis de mettre en avant qu'environ 60 % de la surface d'échantillons construits à 0° est recouverte de grains de poudre. La Figure III. 28 montre que la morphologie de l'état de surface de l'échantillon EBM est très éloignée d'une surface avec des grains de poudre posés sur la surface. La tortuosité de cette surface rend très difficile la mesure des surfaces cachées augmentant ainsi l'erreur faite sur la mesure de son aire. Cependant, par rapport à l'échantillon LBM, la majorité des grains de poudre ont ici plus de la moitié de leur volume partiellement

fondu et sont incrustés dans la surface, réduisant ainsi l'erreur de mesure de la surface présentée dans la Figure III. 31. L'erreur principale des mesures faites en microscopie confocale pour l'échantillon *EBM-Brut* vient essentiellement de la mesure de la surface dans les vallées.

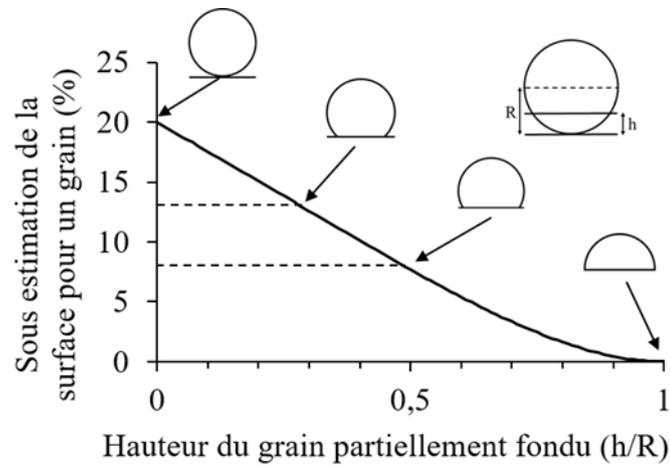


Figure III. 31 Sous-estimation de l'aire de la surface réelle (S_{dar}) déterminée par microscopie confocale.

Synthèse :

L'état de surface induit par les procédés LBM et EBM est rugueux. La présence de grains de poudre partiellement fondus à la surface des échantillons vient modifier la surface réelle de réaction lors des traitements d'oxydation. Les échantillons EBM présentent une rugosité moyenne supérieure et plus hétérogène que pour les échantillons LBM avec un ratio $S_{\text{dar}}/S_{\text{par}}$ pour des échantillons verticaux entre 1,6 et 4,7 contre une valeur d'environ 2 pour les échantillons LBM. De plus, l'angle de fabrication des pièces LBM et EBM influence la rugosité avec un ratio $S_{\text{dar}}/S_{\text{par}}$ le plus important pour un angle de fabrication de 60° par rapport à la direction de fabrication.

III.VI.Synthèse

L'alliage TA6V issu du procédé LBM présente une microstructure aciculaire très fine composée de lamelles α' de largeur d'environ 600 nm pour les plus grosses lamelles. La fraction volumique de phase β a été estimée à moins de 1 % grâce aux mesures de DRX faites au synchrotron. Les traitements de détente et CIC effectués sur le *TA6V-LBM* induisent la décomposition de la martensite α' en une microstructure lamellaire $\alpha + \beta$. Après traitement CIC, les lamelles α ont une largeur d'environ 2,4 μm . Le TA6V issu du procédé EBM présente lui aussi une microstructure très fine composée de lamelles α dans une matrice β . Les lamelles ont une largeur d'environ 700 nm et la fraction volumique de phase β est estimée à 5 – 6 %. Le traitement CIC induit l'épaississement de la microstructure avec des lamelles d'environ 2,5 μm de large. Pour les deux procédés, après traitement CIC, la fraction volumique de phase β est d'environ 8% et équivalent à l'équilibre thermodynamique.

Lors de traitements thermiques de 500 °C à 600 °C, la martensite α' du *TA6V-LBM* se décompose en lamelles α très fines et des nodules β de quelques dizaines de nanomètres qui grossissent lorsque la durée du traitement thermique augmente. Pour les *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM*, la taille des nodules β et la fraction volumique de phase β n'évoluent presque pas durant ces traitements thermiques. Cela était attendu puisque les recuits de détente et CIC ont été effectués à 720 °C et 920 °C.

Les procédés LBM et EBM induisent un état de surface rugueux. La présence de grains de poudre partiellement fondus à la surface des échantillons vient modifier la surface réelle de réaction lors des traitements d'oxydation. Les échantillons EBM présentent une rugosité moyenne supérieure aux échantillons LBM avec un ratio entre la surface développée et la surface projetée ($S_{\text{dar}}/S_{\text{par}}$) pour des échantillons verticaux entre 1,6 et 4,7 contre une valeur d'environ 2 pour les échantillons LBM. De plus, l'angle de fabrication des pièces LBM et EBM influence la rugosité avec un ratio $S_{\text{dar}}/S_{\text{par}}$ le plus important pour un angle de fabrication de 60° par rapport à la direction de fabrication.

La microstructure et l'état de surface peuvent être des paramètres qui influencent le comportement en oxydation et les propriétés mécaniques des matériaux. Dans les Chapitre IV et Chapitre V, l'influence de la microstructure et de l'angle de fabrication sur le comportement en oxydation à 500, 538 et 600 °C et sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage TA6V est étudiée.

Chapitre IV: Etude du comportement en oxydation entre 400 et 600 °C

Dans ce chapitre, le comportement en oxydation de l'alliage TA6V fabriqué par LBM et EBM est étudié et comparé à un *TA6V-laminé* représentant le TA6V conventionnel. L'objectif est de déterminer si la microstructure et l'état de surface issus de la fabrication additive ont une influence sur le comportement en oxydation du TA6V. Cette étude sur du *TA6V-LBM* et *-EBM* n'ayant jamais été reportée dans la littérature (cf Chapitre I), des premières réponses sur l'influence de la microstructure et l'état de surface issus de la FA sont présentées dans cette partie. A travers la mesure des gains de masse par unité de surface (la notation simplifiée « gain de masse » est aussi employée dans cette partie), une cinétique d'oxydation est déterminée. Cependant, la détermination de la cinétique d'oxydation globale ne suffit pas à caractériser le comportement des alliages de titane, comme expliqué dans le Chapitre I. C'est pourquoi, dans un second temps, l'évolution de la couche d'oxyde ainsi que sa nature sont caractérisées. Pour finir, la zone de diffusion de l'oxygène (ZDO) est caractérisée par différentes méthodes. Ces résultats sont discutés et mis en regard des microstructures et des caractérisations de la composition chimique effectuées sur les matériaux avant et après oxydation, afin de comprendre les mécanismes mis en jeu. La caractérisation de la ZDO est particulièrement importante pour comprendre l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques, et cela sera présenté dans le Chapitre V.

IV.I.Cinétique d'oxydation

IV.I.I.Influence de la température sur les cinétiques d'oxydations : intérêt de l'ATG anisotherme

Le programme de température, la température mesurée ainsi que le gain de masse par unité de surface mesuré pendant l'ATG anisotherme de 450 à 1000 °C et le gain de masse par unité de surface modélisé de l'échantillon en *TA6V-laminé-recuit-β-P600* sont présentés dans la Figure IV. 1. La méthode utilisée pour modéliser les courbes de gain de masse est présentée dans l'Annexe IV. En une seule expérience il est possible d'obtenir des cinétiques d'oxydation pour plusieurs températures. La cinétique d'oxydation est modélisée par une loi parabolique simple prenant en compte le fait que l'échantillon est déjà oxydé au début de chaque palier. La température mesurée sur l'échantillon met en avant un « overshoot » lors du passage d'un segment de montée ou descente en température à un segment de maintien en température. A la fin de la montée en température, la température mesurée passe au-dessus de la température consigne et lors de la descente, la température mesurée passe en dessous de la température consigne. La durée de cet « overshoot » est d'environ 3 - 4 min. Pour les températures inférieures à 800 °C, dont les paliers de maintien en température sont supérieurs à 1 h, cet écart n'a qu'une influence négligeable sur le gain de masse. Pour les températures supérieures à 800 °C, les paliers étant inférieurs à 10 min, cet écart pourrait avoir une légère influence sur le gain de masse de l'échantillon. Dans ce cas-là, le gain de masse serait légèrement surévalué lors de la montée en température et il serait légèrement sous-évalué lors de la descente en température. Cependant, les courbes de gain de masse modélisée et expérimentale sont confondues lors de

la montée en température. L'intérêt de faire des paliers de température lors de la redescente est de voir si la cinétique d'oxydation ne dépend que de la température ou si elle dépend aussi de l'histoire de l'échantillon à travers sa microstructure d'oxydation.

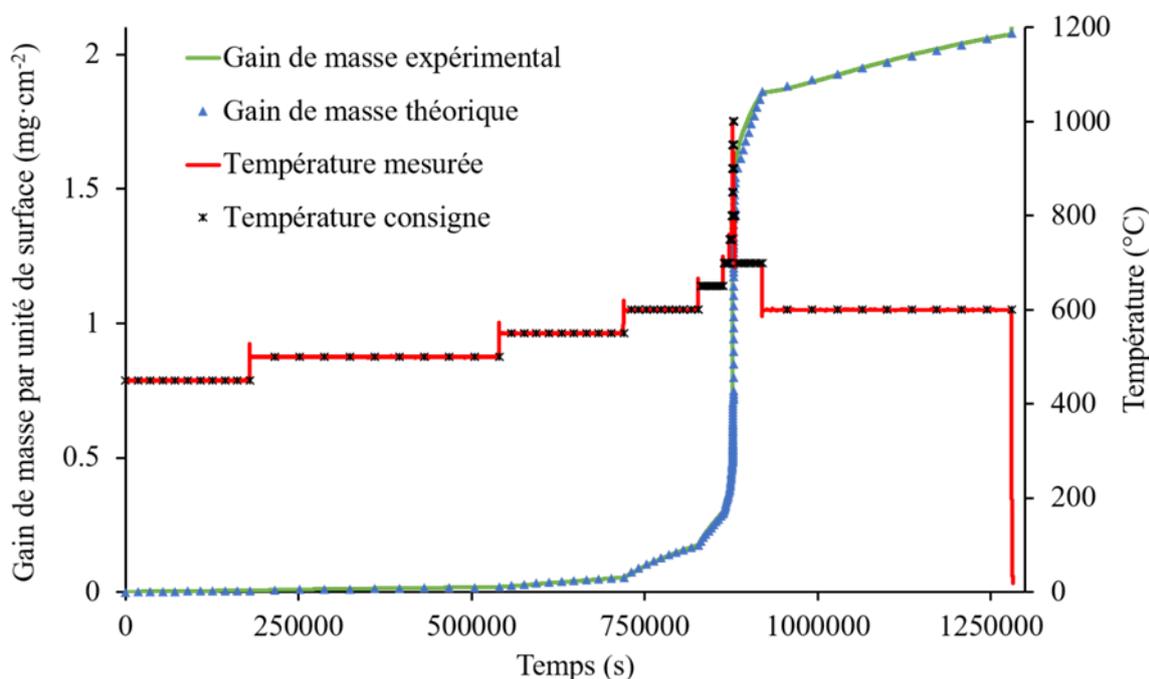


Figure IV. 1 ATG anisotherme de 450 à 1000 °C d'un échantillon *TA6V-laminé-P600*.

Le diagramme d'Arrhenius présenté dans la Figure IV. 2 présente des cinétiques d'oxydation issues de la littérature et les cinétiques d'oxydation obtenues avec l'ATG anisotherme de 450 à 1000 °C effectuée sur le *TA6V-laminé-recuit-β-P600*. Toutes les constantes paraboliques apparentes k_p de la littérature ont été calculées en utilisant la loi parabolique simple $\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p \cdot t}$ avec Δm le gain de masse (mg), S l'aire de la surface projetée de l'échantillon (cm²), k_p la constante parabolique (mg²·cm⁻⁴·s⁻¹) et t le temps (s). Seules les données de la littérature où une loi parabolique simple était applicable ont été prises en compte dans le diagramme d'Arrhénius. Certaines données obtenues au-delà de 800 °C, où les cinétiques d'oxydation pouvaient devenir linéaires après un premier régime parabolique, n'ont pas été prises en compte.

Les constantes paraboliques de l'ATG anisotherme ont été calculées avec le modèle présenté dans l'Annexe IV. Globalement, ces résultats montrent que les cinétiques d'oxydation issues de l'ATG anisotherme sont cohérentes avec la littérature. Avec une seule expérience, nous avons pu obtenir des cinétiques d'oxydation à 12 températures différentes. Les constantes paraboliques obtenues lors de l'expérience montrent l'augmentation de la cinétique d'oxydation lorsque la température augmente avec une constante parabolique 10⁸ fois plus grande à 1 000 °C qu'à 450 °C. On remarque que les k_p obtenus lors de la montée en température de 600°C à 1000°C sont inférieures à celles de la littérature, mais sont dans le prolongement des k_p obtenus à plus basses températures. On observe également que les constantes paraboliques ajustées lors de la descente en température sont plus grandes que lors de la montée en température. L'énergie d'activation globale et apparente de l'oxydation de cet échantillon lors de la descente en

température est réduite de 25 % par rapport à la montée en température. Comme la cinétique de prise de masse du titane est contrôlée à la fois par la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde et dans le substrat métallique, il semblerait que la diffusion de l'oxygène à travers l'un de ces deux milieux soit plus facile lors de la descente en température que lors de la montée. On sait que les couches d'oxyde épaisses formées sur le TA6V ont tendance à former des feuillets, entraînant une accélération de la cinétique de croissance de l'oxyde d'un régime parabolique à linéaire. On peut donc, à ce stade, suspecter que les constantes paraboliques de prise de masse globales plus élevées lors de la redescente en température sont dues à une dégradation des couches d'oxyde lors de leur croissance rapide aux plus hautes températures. A 600 °C, les cinétiques d'oxydations calculées lors de la montée et lors de la descente en température englobent toutes les cinétiques d'oxydation issues de la littérature, mettant en avant une variation importante de cette cinétique d'oxydation en fonction de l'histoire thermique vue par le matériau ainsi qu'en fonction des conditions expérimentales. Ce dernier point sera analysé ultérieurement dans ce chapitre.

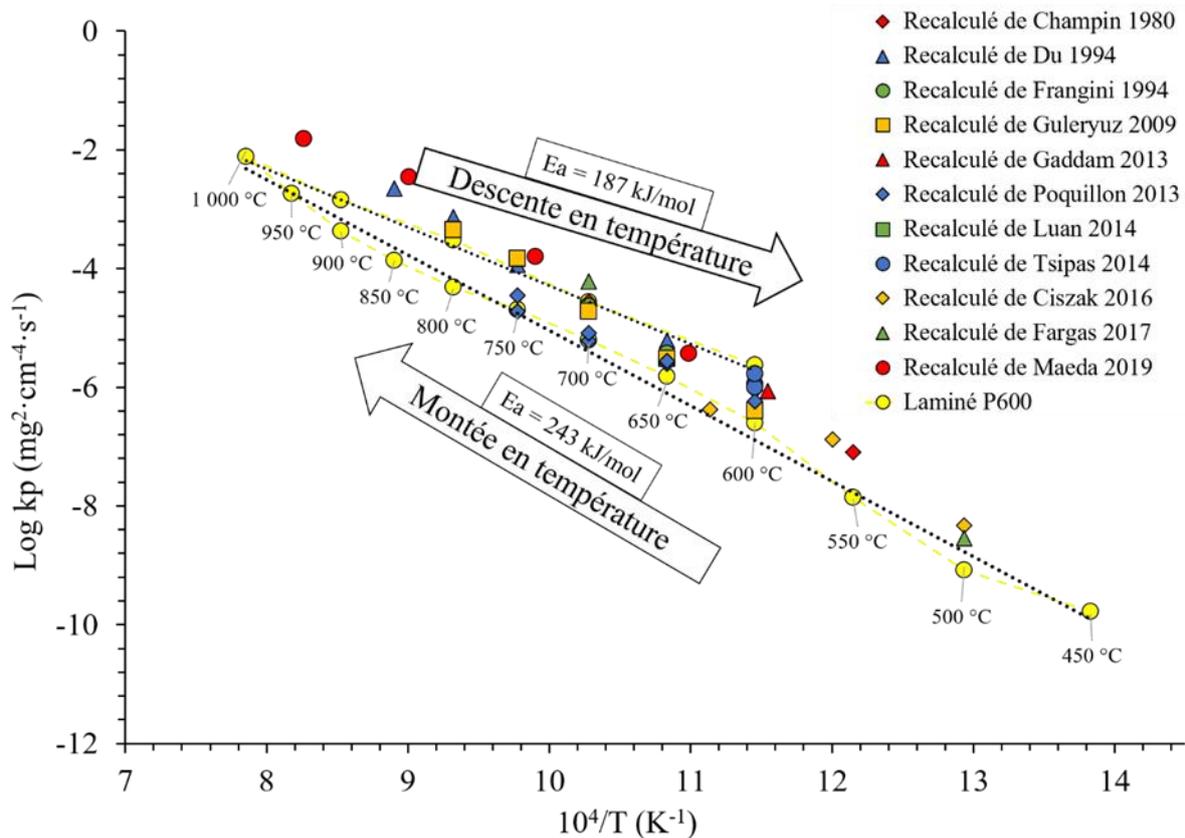


Figure IV. 2 Diagramme d'Arrhenius comparant les cinétiques d'oxydation en gain de masse, obtenues lors de l'ATG anisotherme effectuée de 450 à 1000 °C sur du TA6V-laminé-P600 avec une rampe de montée et une rampe de descente en température avec les cinétiques d'oxydation issues de la littérature [118, 121, 123, 127, 129, 130, 134, 141, 147, 148, 151].

IV.I.II. Influence de l'état de surface sur le gain de masse

Les échantillons TA6V-LBM-Brut et -EBM-Brut caractérisés dans le Chapitre III présentent une rugosité importante, essentiellement due à la présence de grains de poudre partiellement fondus à la surface des échantillons. La Figure IV. 3 présente les gains de masse par unité de

surface obtenus pour des oxydations effectuées à 500, 538 et 600 °C. Ces gains de masse ont été mesurés pour des coupons de *TA6V-LBM* et *-EBM* avec un état de surface brut, et pour des coupons de *TA6V-LBM* et *-EBM* avec un état de surface poli au papier SiC jusqu'au grade P600. La surface des échantillons bruts utilisée pour calculer le gain de masse par unité de surface correspond à la surface projetée de l'échantillon mesurée au pied à coulisse. Ces figures montrent que pour les trois températures étudiées, les échantillons bruts et polis présentent des cinétiques d'oxydation paraboliques et que les échantillons bruts ont des gains de masse plus importants que les échantillons polis. De plus, cet écart entre le gain de masse des échantillons bruts et polis augmente avec le temps. Pour chaque température, 2 coupons à l'état brut ont été oxydés. Les résultats obtenus pour les échantillons *EBM-Brut* montrent que d'un échantillon brut à l'autre, le gain de masse peut être très différent. Pour la majorité des échantillons *EBM-Brut*, le gain de masse est supérieur aux échantillons *LBM-Brut*. Néanmoins, pour les trois températures, un des deux échantillons EBM, a un gain de masse équivalent aux échantillons *LBM-Brut*.

Afin de quantifier l'influence de l'état de surface sur le gain de masse, le ratio des gains de masse par unité de surface des échantillons bruts sur le gain de masse par unité de surface des échantillons polis, pour certaines conditions d'oxydation, ont été calculés et certains sont présentés dans la Figure IV. 3. Pour chaque température, deux échantillons *EBM-Brut* et *LBM-Brut* ont été testés. Tous ces ratios de gain de masse sont rassemblés dans la Figure IV. 4 pour les échantillons EBM et LBM. Ces ratios montrent que les gains de masse des échantillons *EBM-Brut* ou *LBM-Brut* sont majoritairement 2 à 3 fois plus importants, en fonction des conditions d'oxydation, que les gains de masse des échantillons polis. De plus, on remarque que pour des mêmes conditions d'oxydation, les ratios pour les échantillons LBM sont très proches les uns des autres (les points sont confondus) alors que pour les échantillons EBM, l'un des échantillons (*EBM-Brut* oxydé à 538 °C) a un ratio nettement plus élevé que pour les autres échantillons *EBM-Brut*. Comme cela a été présenté dans le Chapitre III, les échantillons EBM peuvent présenter des états de surface différents, avec une forte variation de rugosité d'un échantillon à l'autre et même d'une zone à l'autre sur un même échantillon. Il est rappelé ici que les rapports entre la surface développée et la surface projetée (S_{dar}/S_{par}), présentés dans le Chapitre III, sont d'environ 2 pour le LBM et 2 à 4 pour l'EBM. Les différences avec les valeurs de gain de masse montrent que l'accroissement de surface liée à la rugosité permet d'expliquer en grande partie le gain de masse plus important pour les échantillons avec une surface brute de fabrication. Enfin, la Figure IV. 4 montre que le ratio des gains de masse entre échantillon brut et échantillon poli a tendance à augmenter au cours de l'oxydation, notamment pour les échantillons *LBM-Brut*, contrairement à ceux *EBM-Brut*.

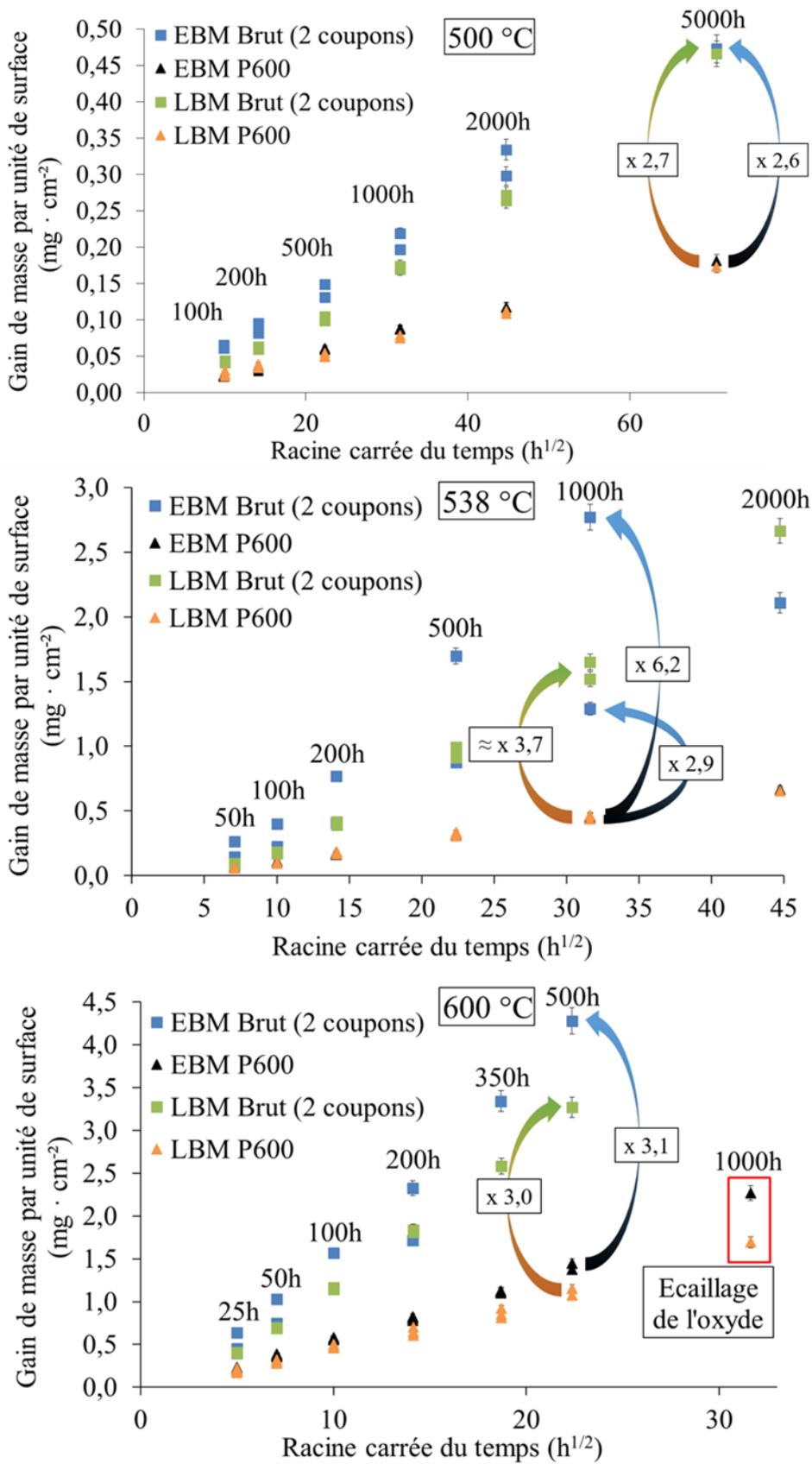


Figure IV. 3 Influence de l'état de surface sur les gains de masse par unité d'aire de surface projetée, d'échantillons en TA6V-LBM et -EBM oxydés à 500, 538 et 600 °C.

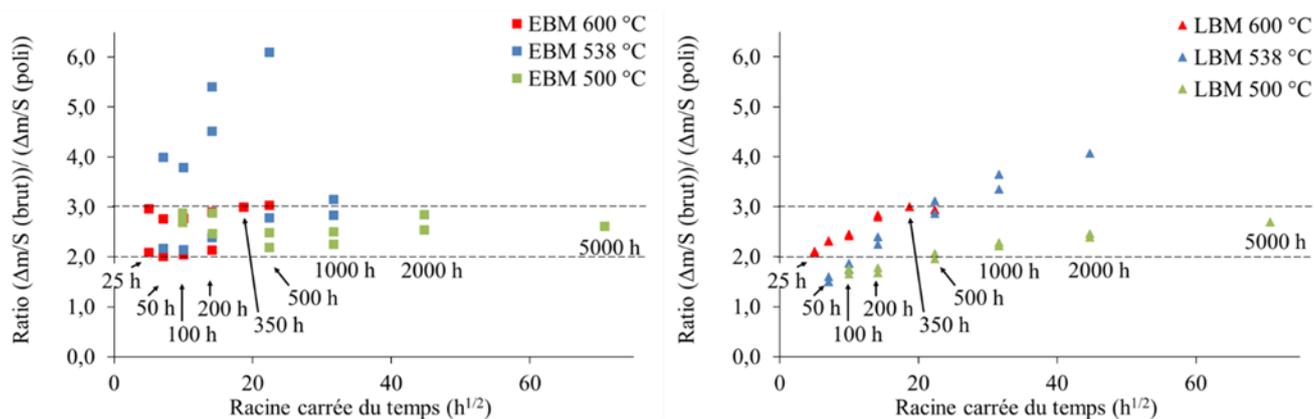


Figure IV. 4 Evolution des ratios de gain de masse d'un échantillon brut sur le gain de masse d'un échantillon poli pour les échantillons EBM et LBM oxydés à 500, 538 et 600 °C.

Dans le Chapitre III, les observations au MEB des surfaces des différents échantillons ont montré majoritairement la présence de grains de poudre partiellement fondus à la surface des échantillons bruts EBM et LBM. Afin de comprendre comment s'oxydent les grains de poudre présents à la surface des échantillons bruts, une poudre en TA6V ELI grade 23, utilisée pour la fabrication des pièces par LBM, a été oxydée à 600 °C en thermobalance pendant 1100 h. Le gain de masse par unité de surface de la poudre a ensuite été calculé pour une unité de surface des échantillons LBM fabriqués. Pour cela, la quantité de grains de poudre présents à la surface des échantillons LBM a été déterminée par observation au MEB. Environ 60 000 grains par cm² d'échantillon ont été trouvés. Ceci permettra ensuite de calculer la part du gain de masse total qui revient à l'oxydation de la poudre présente en surface. Ce calcul sera fait sans tenir compte de la surface de contact des grains de poudre avec l'échantillon qui réduit la surface d'oxydation.

Le gain de masse de la poudre TA6V ELI grade 23 oxydée à 600 °C est comparé aux gains de masse des échantillons *LBM-Brut* et *-P600* obtenus à 600 °C dans la Figure IV. 5. Comme précédemment, les gains de masse par unité de surface des échantillons bruts ont été calculés avec la surface projetée mesurée au pied à coulisse.

Trois régimes différents peuvent être observés sur la cinétique d'oxydation de la poudre dans la Figure IV. 5, donnant une cinétique globale qui n'est pas parabolique. Jusqu'à 100 h, la cinétique d'oxydation de la poudre semble suivre celle de l'échantillon *LBM-P600*, avec une cinétique parabolique. La diminution de la surface réactive d'oxydation ne semble pas affecter la cinétique d'oxydation dans ce régime-là. De 100 h à 350 h, la cinétique d'oxydation accélère. Ce phénomène est certainement dû à l'éclatement des grains de poudre durant l'oxydation, présenté dans la Figure IV. 6, où après 1100 h d'oxydation à 600 °C, tous les grains de poudre ont éclaté. Ce phénomène était attendu à cause de la croissance anionique de la couche d'oxyde TiO₂ et de la haute valeur du ratio de Pilling and Bedworth. Ce ratio est défini comme étant le rapport entre le volume d'oxyde formé et le volume de métal consommé pour former cet oxyde. Pour le titane formant du TiO₂, PBR = 1,77 pour Ti-α et PBR = 1,74 pour Ti-β et dans l'alliage TA6V, le PBR est de 1,81 pour Ti-α et PBR = 1,89 pour Ti-β. La transformation du métal en oxyde au cœur des grains de poudre entraînant une augmentation importante de volume, le centre des grains est alors en compression alors que la couche d'oxyde formée initialement en surface passe en traction. Les niveaux de contraintes atteints sont tels que l'oxyde, ayant en plus un comportement fragile, fissure. L'éclatement radial de la couche de rutile donne un accès

facile au cœur métallique des grains de poudre n'ayant pas encore réagi et maintient une vitesse de réaction rapide. Après 350 h, la cinétique d'oxydation diminue jusqu'à atteindre un plateau après 1000 h. Dans ce régime, la diminution de la surface d'oxydation totale induit une réduction de la cinétique d'oxydation jusqu'à l'oxydation complète des grains de poudre.

Dans la Figure IV. 5, la somme du gain de masse de l'échantillon *LBM-P600* et de la poudre a été calculée et il est montré qu'elle est proche du gain de masse de l'échantillon *LBM-Brut* jusqu'à 500 h d'oxydation. Cette approche montre que le gain de masse d'un échantillon brut est approximativement équivalent au gain de masse d'un échantillon poli avec de la poudre posée sur sa surface. Le gain de masse dû à la poudre représente environ 60 % de la somme du gain de masse de la poudre et de l'échantillon *LBM-P600*. Pour conclure, ces résultats montrent que le gain de masse plus important des échantillons *LBM-Brut* comparé aux échantillons *LBM-P600* vient essentiellement de l'oxydation des grains de poudre partiellement fondus à la surface de l'échantillon brut. Ces résultats n'ont pas été démontrés pour les échantillons *EBM* car l'état de surface des échantillons *EBM-Brut* est plus complexe et nous n'avons pas réussi à décorrélérer l'effet de l'ondulation de surface et de l'oxydation des grains de poudre.

L'observation faite dans la Figure IV. 4, qui montre que le ratio du gain de masse d'un échantillon brut et du gain de masse d'un échantillon poli augmente avec le temps peut être expliqué par le fait que la cinétique d'oxydation des échantillons polis et de la poudre sont initialement paraboliques mais que la cinétique d'oxydation de la poudre accélère ensuite car la surface réactive diminue et que les grains de poudre se fissurent. A 500°C, ce phénomène n'est pas ou peu visible car la poudre n'est pas encore assez oxydée.

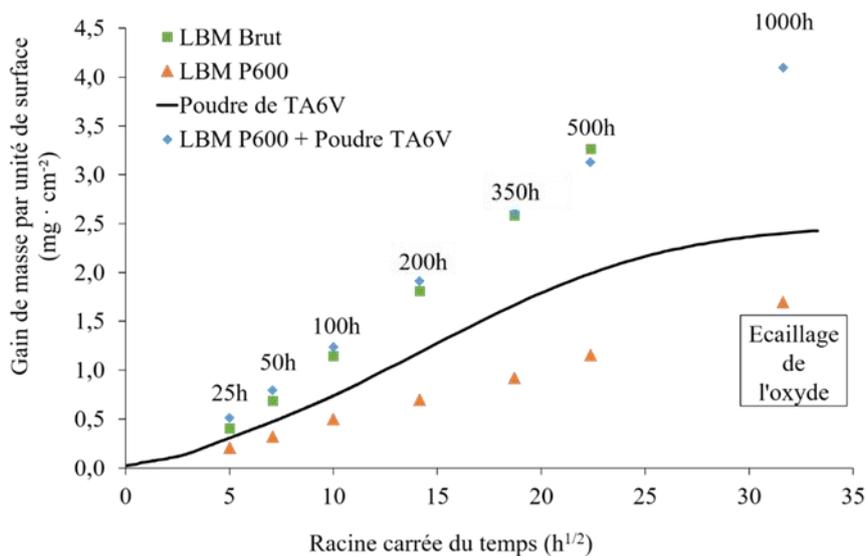


Figure IV. 5 Gains de masse par unité de surface projetée des échantillons bruts et polis. Gains de masse d'une poudre de TA6V ELI grade 23 de granulométrie 20 – 45 μm 1100 h à 600 °C par unité de surface projetée des échantillons *LBM-Brut* (60 000 grains de poudre par cm^2).

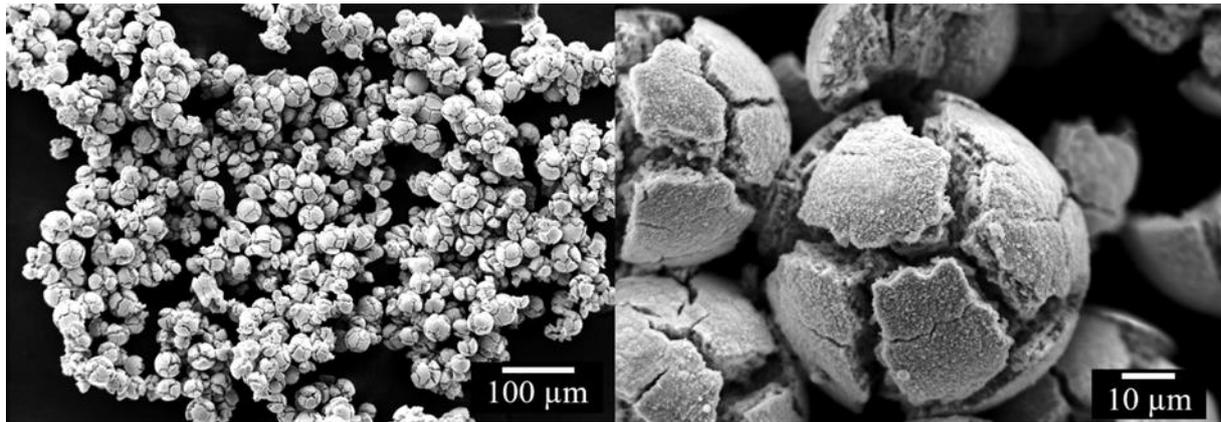


Figure IV. 6 Poudre TA6V ELI grade 23 oxydée 1100 h à 600 °C. Eclatement des grains lié à la croissance anionique de la couche d'oxyde et du grand PBR du titane.

IV.I.III. Influence de la microstructure sur le gain de masse

L'autre élément caractéristique des matériaux issus de la fabrication additive est leur microstructure obtenue après des refroidissements très rapides, comme présenté dans le Chapitre III pour le *TA6V-LBM* et *-EBM*. L'influence de la microstructure sur la cinétique d'oxydation a été caractérisée à travers des mesures de gains de masse. Les Figure IV. 7 et Figure IV. 8 présentent les gains de masse des échantillons *TA6V-EBM*, *-EBM-CIC*, *-LBM*, *-LBM-CIC* et *-laminé-recuit-β* oxydés dans des fours à air circulant à 400, 442, 500, 538 et 600 °C, avec le même état de surface, poli au papier SiC grade P600. Pour les résultats obtenus à 400, 442 et 500 °C, les gains de masse sont faibles et les écart-types sont importants car les gains de masse mesurés sont seulement deux à trois fois supérieurs à l'erreur de la balance (prise de masse entre 5 000 et 7500 h à 400 °C = 0,04 mg pour une précision de la balance de 0,02 mg). Entre 100 h et 10 000 h d'oxydation pour des températures de 400, 442 et 500 °C, les gains de masse sont équivalents pour tous les échantillons malgré leurs différences de microstructure. A 538 °C, les échantillons fabriqués par fabrication additive avec ou sans traitement CIC, présentent les mêmes gains de masse. Seul l'échantillon laminé présente un gain de masse légèrement plus faible. L'écart entre l'échantillon laminé et les autres échantillons augmente avec le temps, la cinétique d'oxydation du *TA6V-laminé* est donc plus faible. A contrario, à 600 °C, l'échantillon laminé présente les mêmes gains de masse que les échantillons issus de la fabrication additive. Seul l'échantillon *LBM-P600* présente des gains de masse plus faibles que les autres échantillons pour cette température. Malgré les différences observées à 538 °C pour l'échantillon laminé et à 600 °C pour l'échantillon *LBM-P600*, les gains de masse sont très proches pour tous les échantillons, quelle que soit la température. Après 1 000 h à 600°C, tous les échantillons ont leur couche d'oxyde qui s'est écaillée lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante. Ces points n'ont donc pas été pris en compte pour déterminer les cinétiques d'oxydation.

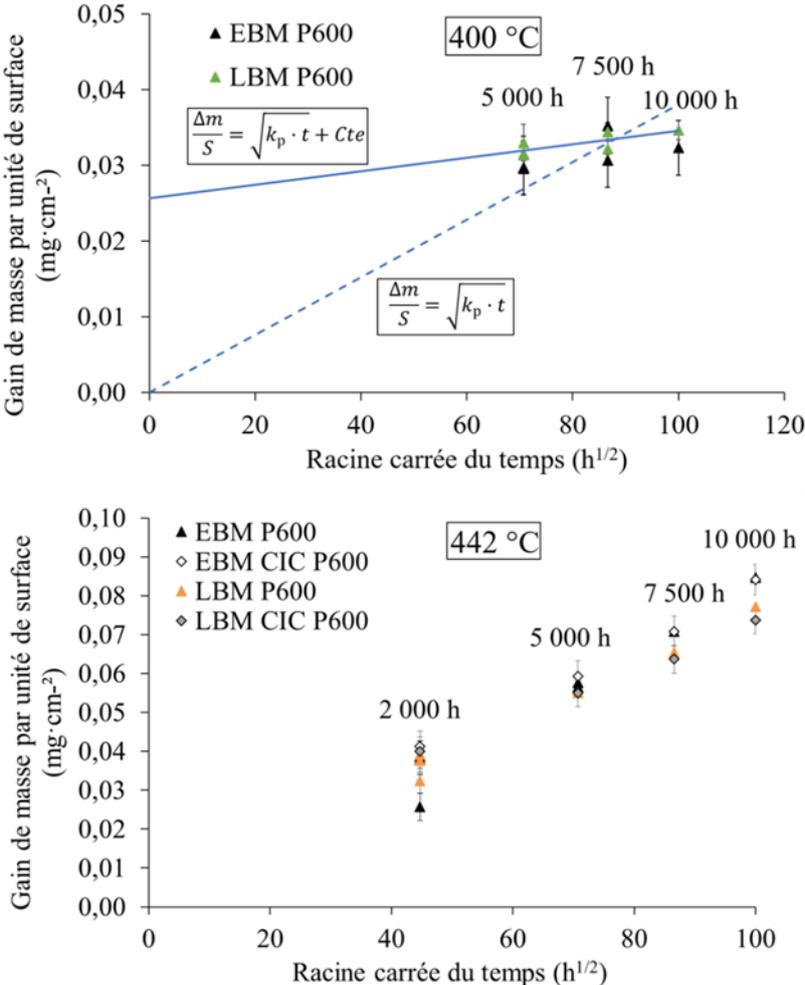


Figure IV. 7 Influence de la microstructure sur le gain de masse d'échantillons en TA6V-LBM et -EBM oxydés à 400, 442 °C.

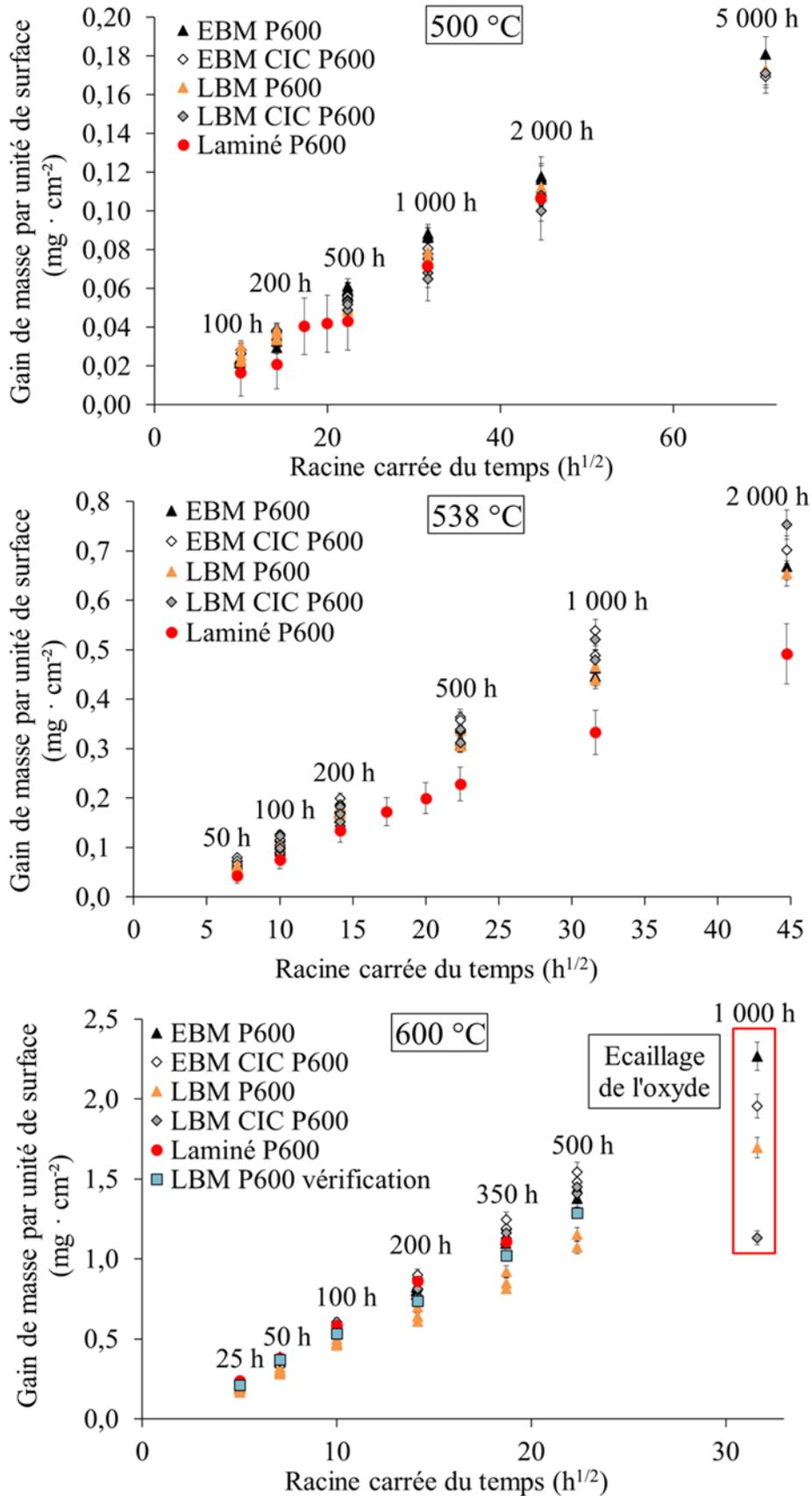


Figure IV. 8 Influence de la microstructure sur le gain de masse d'échantillons en *TA6V-LBM* et *-EBM* oxydés à 500, 538 et 600 °C.

Le diagramme d'Arrhenius présenté dans la Figure IV. 9 reprend les données de la Figure IV. 2 auxquelles s'ajoutent les cinétiques d'oxydation obtenues à partir des ATG anisothermes de 450 à 1000 °C des échantillons *TA6V-LBM-P600* et *-EBM-P600* ainsi que les cinétiques d'oxydation issues des oxydations effectuées de 400 à 600 °C, présentées dans la Figure IV. 7 et la Figure IV. 8. Toutes les constantes paraboliques apparentes k_p des résultats de cette étude issus des oxydations dans les étuves à 400, 442, 500, 538 et 600 °C ont été calculées en utilisant la loi parabolique simple, Équation IV. 1, avec Δm le gain de masse (mg), S l'aire de la surface projetée de l'échantillon (cm²), k_p la constante parabolique apparente (mg·cm⁻⁴·s⁻¹) et t le temps (s). Monceau et Pieraggi ont montré que la loi parabolique complète, présentée dans l'Équation IV. 2, permet de mieux modéliser la cinétique d'oxydation et de déterminer un « k_p pur » [165]. Ce « k_p pur » ne dépend que de la diffusion, sans être affecté par le régime transitoire et par la cinétique des réactions de surface et d'interface. Cependant, le k_p apparent étant le plus souvent utilisé dans la littérature, nous l'avons utilisé pour comparer les résultats des différentes études entre elles.

$$\frac{\Delta m}{S} = \sqrt{k_p \cdot t} \quad \text{Équation IV. 1}$$

$$t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 \quad \text{Équation IV. 2}$$

$$\text{avec } k_p \text{ pur} = \frac{1}{C} \quad \text{Équation IV. 3}$$

La Figure IV. 9 montre qu'il n'y a que très peu de points issus de la littérature en dessous de 600 °C et que les résultats de notre étude sont cohérents avec l'extrapolation des données de la littérature aux basses températures. Cependant, les résultats à 400 °C sont au dessus de cette extrapolation. Lorsque l'on détermine le k_p à 400 °C en utilisant la loi parabolique simple, le k_p apparent (Equation IV.1, droite passant par l'origine sur le graphique Figure IV. 7) est nettement surévalué par rapport à la valeur que l'on aurait obtenue en utilisant la loi parabolique avec constante (droite ne passant pas par l'origine sur le graphique Figure IV. 7). Cela est dû à l'importance du régime transitoire à 400°C qui représente une partie importante du gain de masse. Comme nous n'avons pas de mesure pour les durées inférieures à 5000h, on ne peut pas caractériser plus en détail ce régime transitoire. Mais on peut penser que le régime transitoire est proportionnellement plus important à basse température, car la cinétique de diffusion est plus affectée par la température que les cinétiques de réactions. Les oxydations longues à 600 °C ainsi que les résultats issus des ATG anisothermes montrent que les cinétiques d'oxydation des échantillons issus de la fabrication additive et des échantillons fabriqués par procédé conventionnels (données de cette étude et de la littérature) sont assez proches. La majorité des cinétiques d'oxydations obtenues dans notre travail, que ce soit pour les oxydations en étuves Carbolite ou en ATG, sont légèrement plus lentes que celles reportées dans la littérature. Ce point sera expliqué ultérieurement dans ce chapitre.

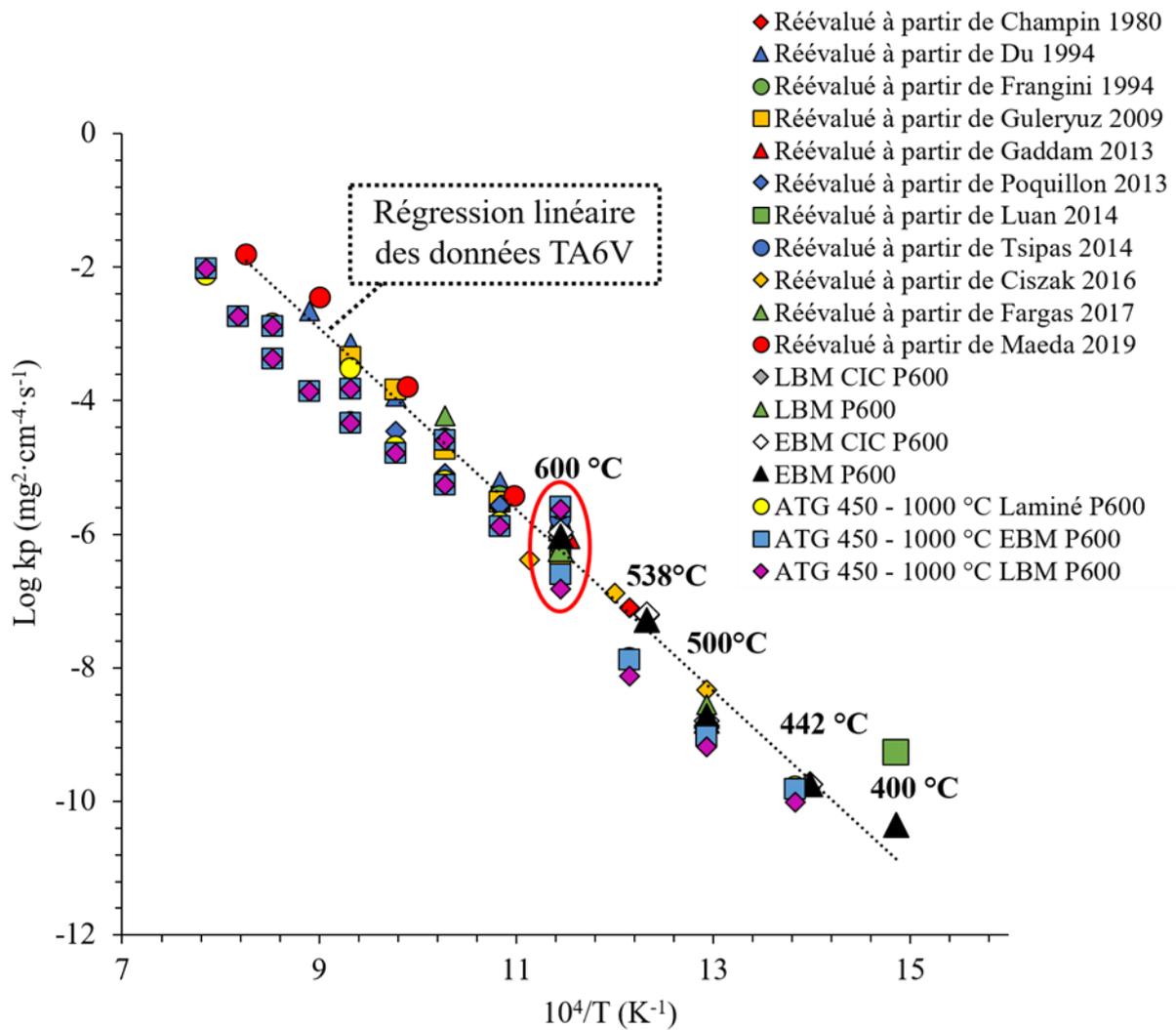


Figure IV. 9 Diagramme d'Arrhenius des cinétiques d'oxydation de l'alliage TA6V. Les constantes paraboliques apparentes ($\frac{\Delta m}{s} = \sqrt{k_p \cdot t}$) sont calculées à partir des gains de masse finaux des expériences de ce travail ou de la littérature [118, 121, 123, 127, 129, 130, 134, 141, 147, 148, 151].

Synthèse :

L'étude de la cinétique d'oxydation des *TA6V-LBM*, *-EBM* et *-laminé* s'est faite à travers des oxydations en ATG et en four à convection forcée. Les oxydations en ATG anisothermes avec une montée en température de 450 à 1000 °C, puis une descente en température de 1000 à 600 °C, ont permis d'obtenir des cinétiques d'oxydations pour 12 températures en une seule expérience. De plus, nous avons remarqué que les cinétiques d'oxydation étaient plus grandes lors de la descente en température que lors de la montée, avec une énergie d'activation apparente 25 % plus faible lors de la descente en température. Les cinétiques plus grandes lors de la descente en température pourraient être liées à l'endommagement de la couche d'oxyde lors des oxydations à hautes températures. Cette expérience a mis en avant l'importance de l'histoire thermique sur la cinétique d'oxydation. Pour les oxydations en four, l'influence de l'état de surface et de la microstructure sur les cinétiques d'oxydation a été caractérisée. La rugosité importante des échantillons fabriqués par LBM et EBM induit un gain de masse 2 à 3 fois plus important par rapport à un échantillon poli. Les caractérisations par microscopie confocale ont montré que la surface réelle d'un échantillon *LBM-Brut* ou *EBM-Brut* était 2 à 4 fois plus grande que la surface projetée mesurée au pied à coulisse avant oxydation. Cette surface réelle plus grande peut expliquer une partie du gain de masse plus important pour les échantillons bruts. Cependant, une interprétation plus précise est que le gain de masse plus important des échantillons bruts vient de l'oxydation des grains de poudre présents à la surface des échantillons bruts. Cette oxydation représente 60 % du gain de masse de l'échantillon brut. Les grains de poudre à la surface des échantillons finissent par être complètement oxydés après s'être fissurés. En conséquence, pour des temps suffisamment longs, les grains de poudre ne participent plus au gain de masse de l'échantillon brut. L'influence de l'oxydation des grains de poudre à la surface des échantillons bruts est donc transitoire.

Les expériences d'oxydations de 400 à 600 °C effectuées sur les échantillons *TA6V-LBM*, *-EBM*, *-LBM-CIC*, *-EBM-CIC* et *-laminé* ont montré que la microstructure n'avait pas d'influence sur la cinétique d'oxydation. La comparaison des données avec la littérature a montré le manque de données pour des températures d'oxydations inférieures à 600 °C. Les cinétiques d'oxydations des *TA6V-LBM* et *-EBM* sont cohérentes avec l'extrapolation des résultats de la littérature aux basses températures. Néanmoins, les cinétiques d'oxydation déterminées dans cette thèse sont légèrement plus faibles que les données de la littérature.

IV.II.Caractérisation de la couche d'oxyde

IV.II.I.Influence de l'état de surface et la microstructure sur l'épaisseur de la couche d'oxyde

L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde mesurée sur des vues en coupe faites par microscopie optique ou électronique en fonction de la racine carrée du temps à 500, 538 et 600 °C est présentée dans la Figure IV. 10. La croissance de la couche d'oxyde suit une loi parabolique à toutes les températures étudiées. Plus la température est élevée, plus la couche d'oxyde est épaisse. Après 500 h d'oxydation, un échantillon *EBM-P600* présente une couche d'oxyde environ 13 fois plus épaisse à 538 °C qu'à 500 °C et 70 fois plus épaisse à 600 °C qu'à 500 °C. Pour comparer l'influence de l'état de surface sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, des échantillons bruts et polis ont été utilisés. A 538 et 600 °C, les échantillons *LBM-Brut* et *EBM-Brut* présentent des épaisseurs de couche d'oxyde 1,4 fois plus épaisse que les échantillons *LBM-P600* et *EBM-P600*, respectivement.

Pour étudier l'influence de la microstructure sur l'épaisseur de la couche d'oxyde, les échantillons polis P600 ont été comparés entre eux. A 500 °C les échantillons *LBM-P600* et *EBM P600* ont les mêmes épaisseurs de couche d'oxyde. A 538 °C, tous les échantillons polis P600 ont les mêmes épaisseurs de couche d'oxyde sauf le *LBM-CIC-P600* qui présente une couche légèrement plus fine après 2 000h d'oxydation. A 600 °C, tous les échantillons polis P600 ont la même épaisseur de couche d'oxyde sauf l'échantillon *LBM-P600* qui présente une épaisseur de couche d'oxyde légèrement plus fine. Malgré quelques légères différences, la Figure IV. 10 montre que la microstructure n'a pas d'influence significative sur la cinétique de croissance de la couche d'oxyde.

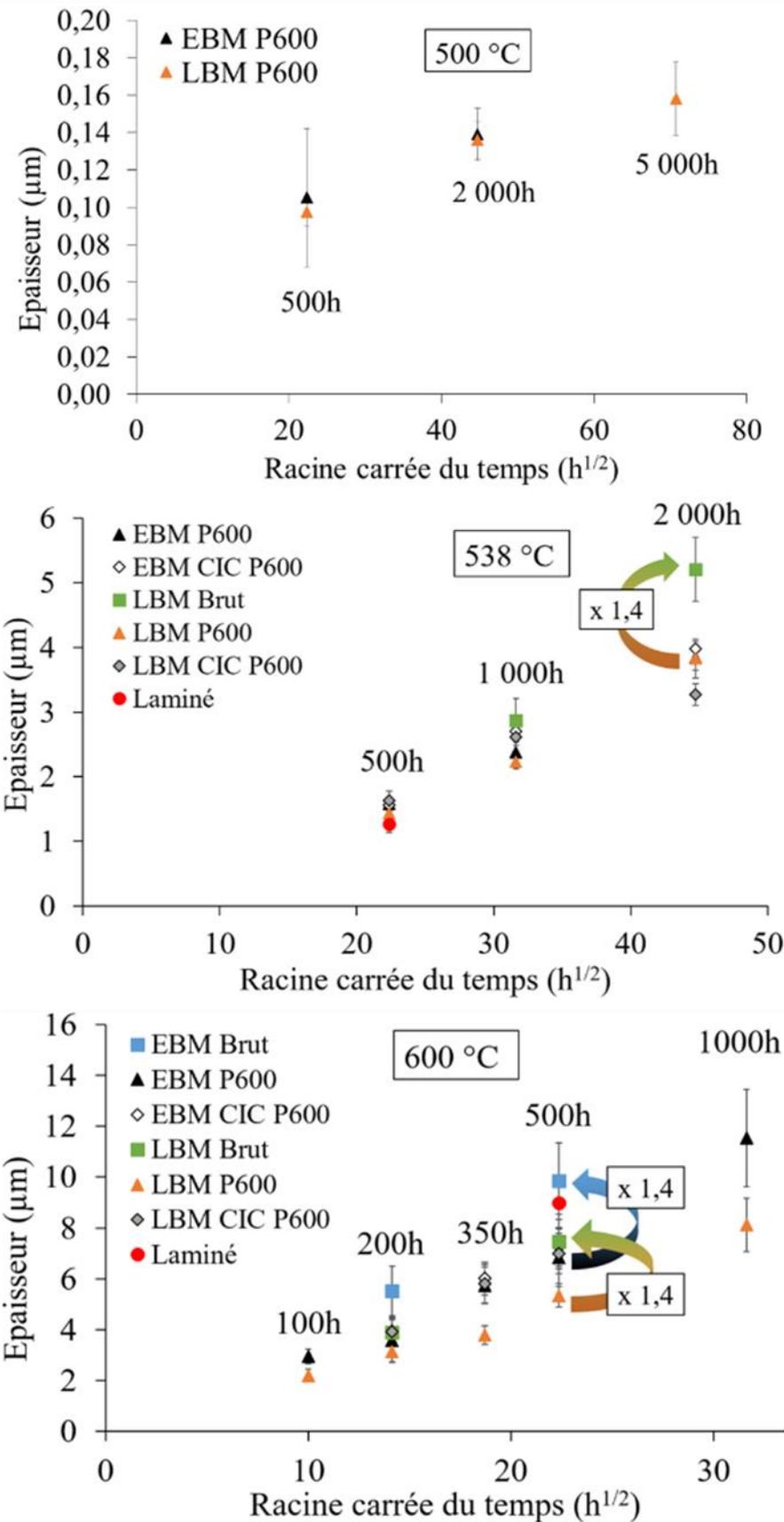


Figure IV. 10 Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps et de la température.

IV.II.II.Caractérisation de la nature de la couche d'oxyde

Les morphologies de la couche d'oxyde d'échantillons *LBM-P600-oxydé-500h* à a) 500 °C, c) 538 °C et e) 600 °C et d'échantillons *EBM-P600-oxydé-500h* à b) 500 °C, d) 538 °C et f) 600 °C sont comparées dans la Figure IV. 11. Grâce à ces différentes observations, il est possible de caractériser l'évolution de la morphologie de la couche d'oxyde durant l'oxydation. Ces six images montrent que les échantillons *LBM-P600* et *EBM-P600* présentent les mêmes morphologies de la couche d'oxyde à toutes les températures. Après 500 h d'oxydation à 500 °C, la couche d'oxyde, présentée dans la Figure IV. 11 a et b), est homogène et recouvre toute la surface avec des grains d'oxydes équiaxes d'environ 30 nm de large. Après 500 h à 538 °C, la couche d'oxyde, présentée dans la Figure IV. 11 c) et d), est formée de grains allongés en forme de barreaux d'une largeur d'environ 40 nm. Contrairement à la couche d'oxyde formée de grains équiaxes, les barreaux ne forment pas une couche d'oxyde entièrement dense. Après 500 h à 600 °C, les grains d'oxyde présentés dans la Figure IV. 11 e) et f), ont eux aussi une forme allongée avec une épaisseur d'environ 40 nm. On remarque aussi que les grains d'oxyde ont coalescés induisant une densification de la couche d'oxyde. Une remarque importante est que la largeur des cristaux d'oxyde unitaires est indépendante de la température d'oxydation et de la géométrie des cristaux d'oxyde. La Figure IV. 11 d) met aussi en avant des relations préférentielles entre les cristaux d'oxydes formant des angles d'environ 60 et 120°.

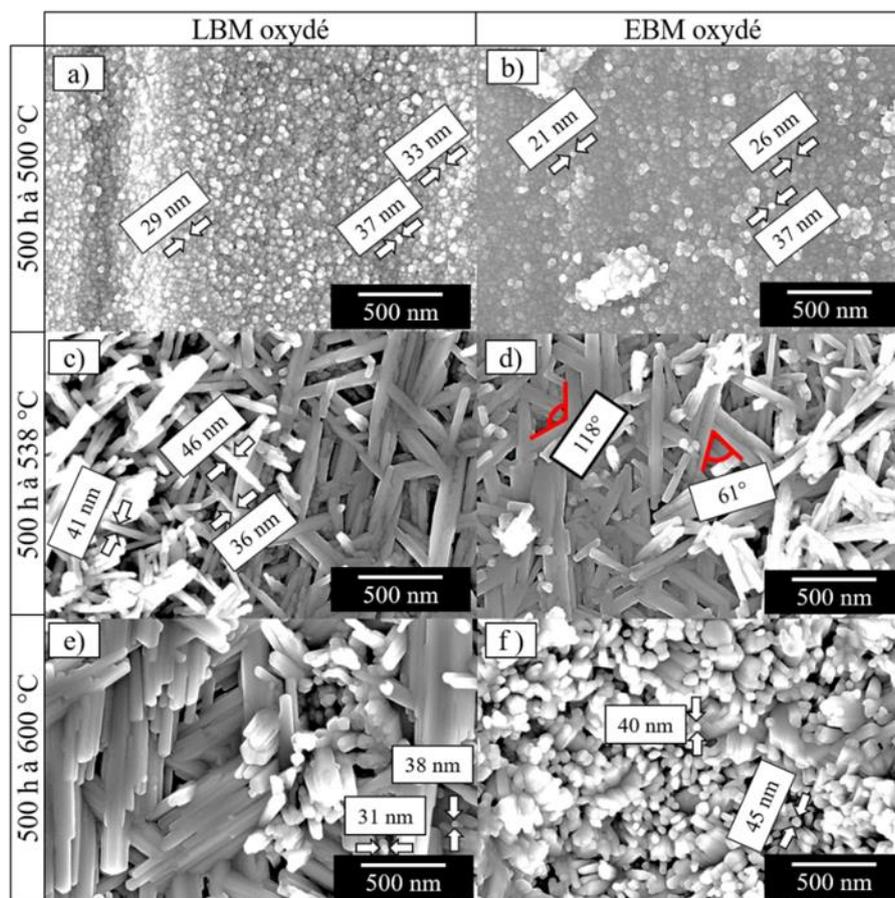


Figure IV. 11 Morphologie des couches d'oxyde formées sur les échantillons a) *LBM-P600-oxydé-500h-500 °C*, b) *EBM-P600-oxydé-500h-500 °C*, c) *LBM-P600-oxydé-500h-538 °C*, d) *EBM-P600-oxydé-500h-538 °C*, e) *LBM-P600-oxydé-500h-600 °C* et f) *EBM-P600-oxydé-500h-600 °C*.

Des vues en coupes des couches d'oxyde formées sur les échantillons *LBM-P600-oxydé-500h* à a) 500 °C, e) 538 °C et g) 600 °C et sur les échantillons *EBM-P600-oxydé-500h* à b) 500 °C, f) 538 °C et h) 600 °C sont comparées dans la Figure IV. 12. Cette figure présente aussi les couches d'oxyde formées après 2 000 h à 500 °C sur les échantillons c) *LBM-P600* et d) *EBM-P600*. Pour une même durée d'oxydation, la couche d'oxyde est plus épaisse lorsque la température est plus élevée. Les deux couches d'oxydes obtenues après 500 h d'oxydation à 600 °C présentent la même structure : une couche centrale avec une densité de pores faible entourée par deux couches qui présentent une grande quantité de pores. De plus, pour les échantillons oxydés à 538 et 600 °C, une grande quantité de pores est visible à l'interface métal/oxyde. Ces pores ont aussi été observés à 500 °C en plus faible quantité et seulement à partir de 2 000 h d'oxydation, comme présenté dans la Figure IV. 12 c) et d). Plus la couche est épaisse, plus elle semble endommagée et plus le nombre de pores augmente.

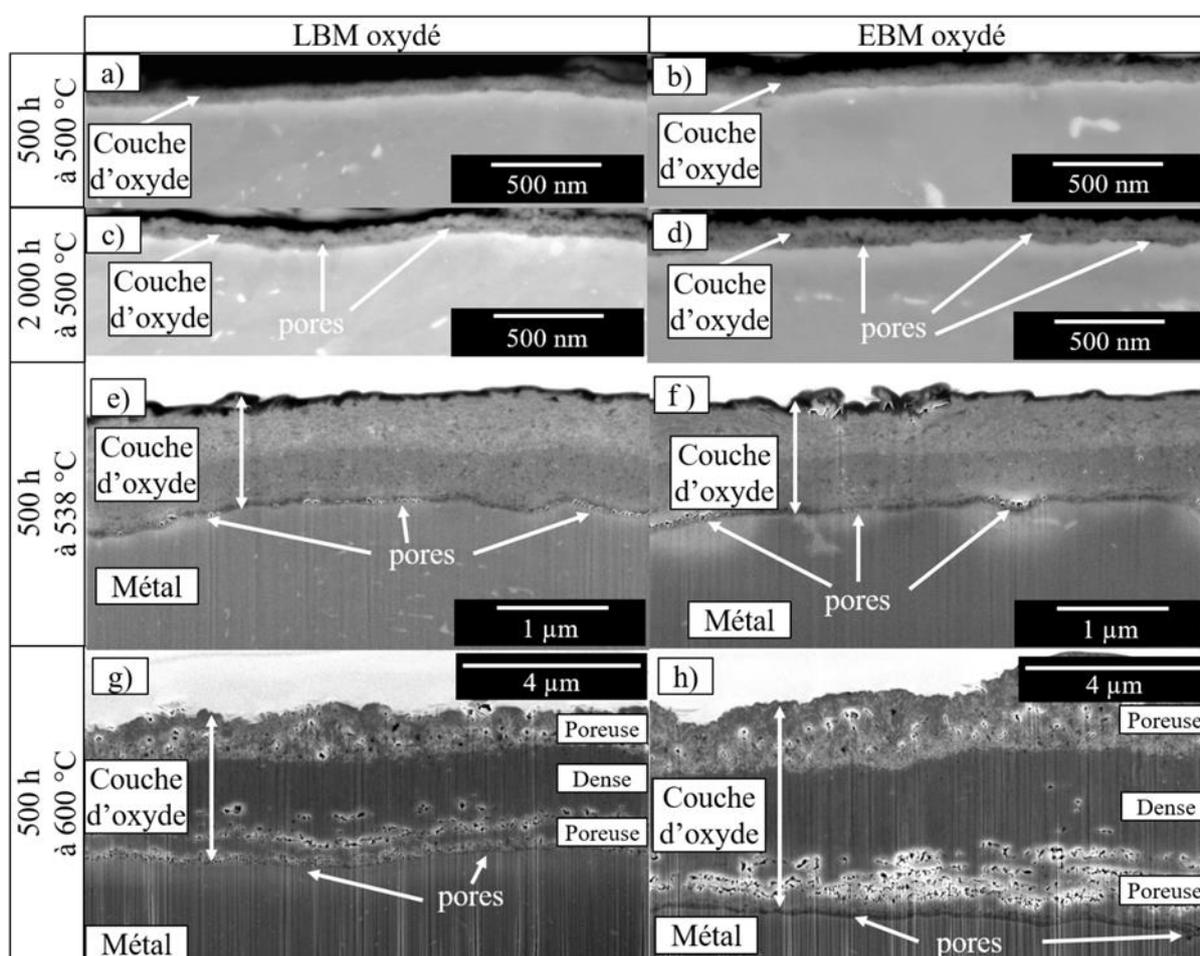


Figure IV. 12 Coupe FIB d'un a) *LBM-P600-oxydé-500h-500 °C* ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), b) *EBM-P600-oxydé-500h-500 °C* ($0,06 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), c) *LBM-P600-oxydé-2 000h- 500 °C* ($0,11 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), d) *EBM-P600-oxydé-2 000h- 500 °C* ($0,12 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), e) *LBM-P600-oxydé-500h- 538 °C* ($0,31 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), f) *EBM-P600-oxydé-500h- 538 °C* ($0,32 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$), g) *LBM-P600-oxydé-500h-600 °C* ($1,07 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) et h) *EBM-P600-oxydé-500h-600 °C* ($1,38 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$).

L'observation d'un échantillon après 1000 h d'oxydation à 600°C, présentée dans la Figure IV. 13, montre que de nouveaux pores se sont formés lors de la deuxième partie de l'oxydation.

Ceux-ci ont coalescé induisant une délamination partielle de la couche d'oxyde, qui pourrait apparaître soit durant l'oxydation, soit au refroidissement de l'échantillon.

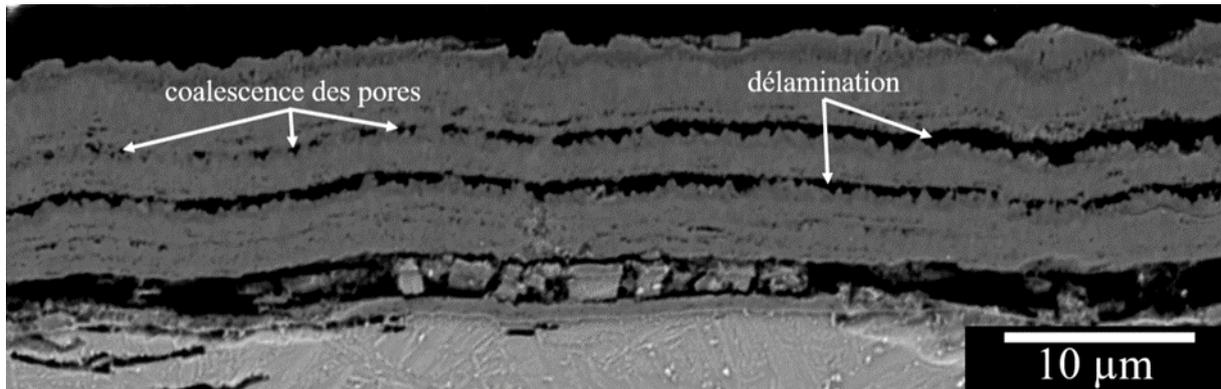


Figure IV. 13 Couche d'oxyde d'un échantillon *LBM-P600-oxydé-1000h-600 °C* avec un gain de masse de $1,7 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$.

L'analyse de la composition de la couche d'oxyde d'échantillons LBM et EBM oxydés à 500, 538 et 600 °C a été faite par DRX et est présentée dans la Figure IV. 14. Pour les échantillons *LBM-P600* et *EBM P600* oxydés à 500 °C, les analyses DRX ne détectent pas d'oxyde car la couche d'oxyde est trop fine. A 538 et 600 °C, les analyses DRX détectent uniquement les pics correspondant à la phase rutil (TiO_2) pour la couche d'oxyde. Les autres pics détectés correspondent à la phase hexagonale α du titane. Au cours de l'oxydation, ces pics $\text{Ti-}\alpha$ se déplacent vers les angles plus faibles et s'élargissent. Ces deux phénomènes sont liés à la présence de l'oxygène dans la phase α [166, 167]. En effet, en calculant les paramètres des mailles $\text{Ti-}\alpha$ et $\text{Ti-}\beta$ enrichies en oxygène à l'équilibre, Nong *et al.* ont évalué l'évolution des paramètres de maille en fonction du site interstitiel dans lequel se positionne l'oxygène. Ces calculs montrent que, quelle que soit la position de l'oxygène, les paramètres de maille augmentent. De plus, la diffusion de l'oxygène dans la phase α induit un gradient de concentration en oxygène et donc de paramètre de maille. Ceci explique l'élargissement des pics de la phase α au cours de l'oxydation. Dans le cas des échantillons EBM, le décalage du pic $\text{Ti-}\alpha$ ($1\ 0\ \bar{1}\ 1$) vers les angles plus faibles induit un chevauchement des pics $\text{Ti-}\alpha$ ($1\ 0\ \bar{1}\ 1$) et $\text{Ti-}\beta$ ($1\ 1\ 0$).

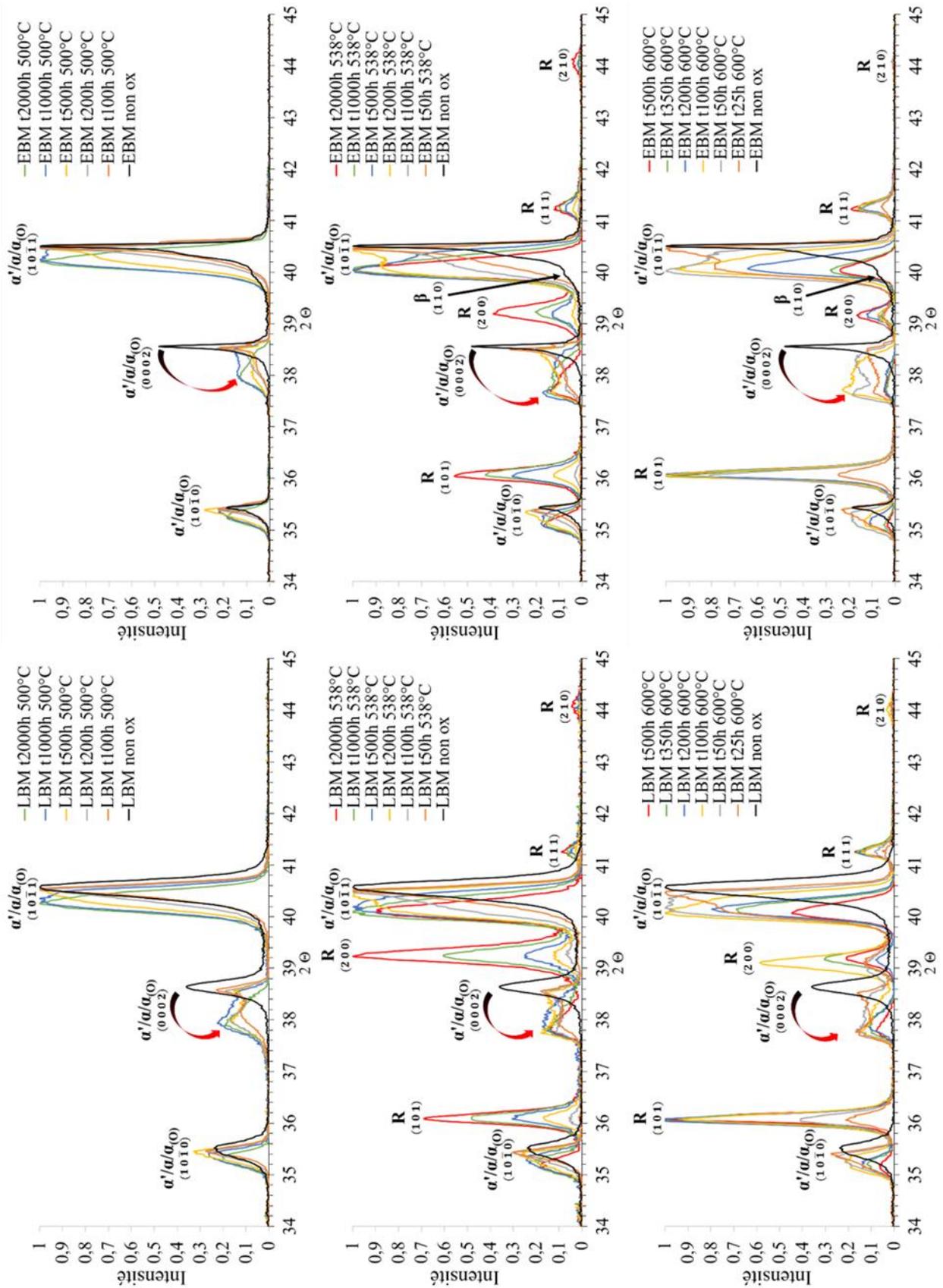


Figure IV. 14 Analyses DRX des couches d'oxyde formée sur les échantillons LBM et EBM oxydés à 500, 538 et 600 °C pour différentes durées.

Des analyses EDS, présentées dans la Figure IV. 15, ont aussi été effectuées sur la couche d'oxyde des échantillons *LBM-P600-oxydé-500h-600 °C* et *EBM-P600-oxydé-500h-600 °C*. Pour les deux échantillons, la couche d'oxyde est principalement composée de titane et d'oxygène qui sont assimilés à la couche de rutile TiO_2 détectée par analyse DRX. Cependant, des couches avec une forte concentration en aluminium sont visibles à l'interface oxyde/gaz et à l'intérieur des couches d'oxyde.

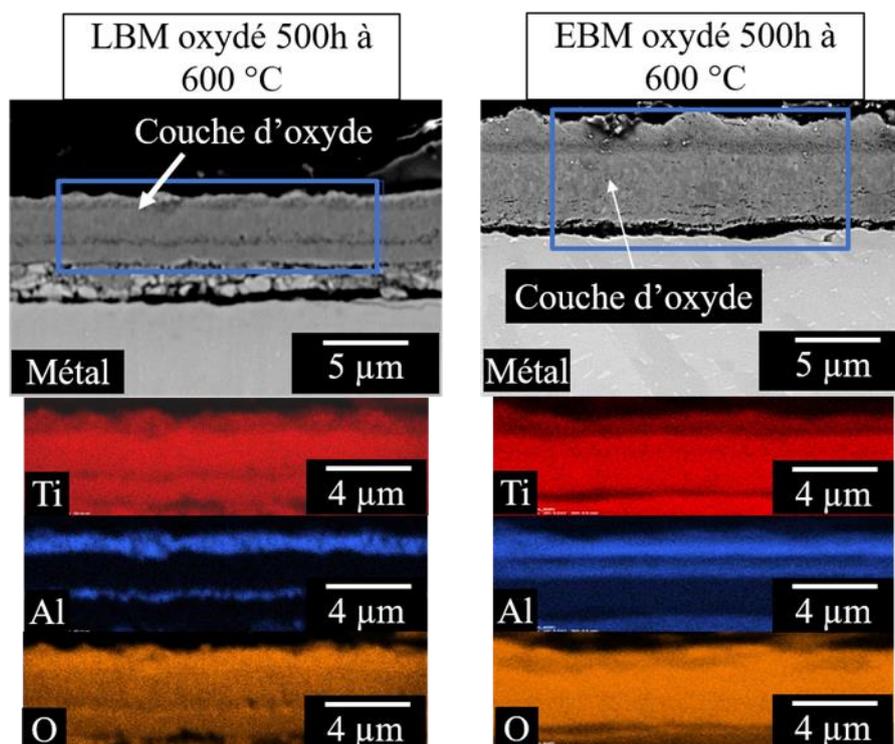


Figure IV. 15 Analyses EDS de la couche d'oxyde d'échantillons *LBM-P600-oxydé-500h-600 °C* et *EBM-P600-oxydé-500h-600 °C*.

La photoluminescence observée lors des analyses de spectroscopie Raman, présentées dans la Figure IV. 16, a permis d'identifier l'alumine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les couches d'oxyde de ces deux échantillons qui sont donc composées de rutile TiO_2 et d'alumine Al_2O_3 sous forme de feuillets comme pour le TA6V conventionnel. Les études de Coddet *et al.* et Champin *et al.*, ont montré la présence d'alumine Al_2O_3 dans la couche d'oxyde [120, 121]. Les travaux de Coddet *et al.*, effectués entre 700 et 1000 °C sur l'alliage de titane TA6V montrent des couches d'oxyde sous forme de feuillets. Pour chacun des feuillets observés, une couche d'alumine a été observée sur sa partie externe. D'après Coddet *et al.*, l'aluminium ionique diffuserait rapidement en position interstitiel dans le réseau de rutile TiO_2 . A l'interface oxyde/gaz, l'alumine précipiterait. Les croissances de la couche de TiO_2 et de l'alumine Al_2O_3 se feraient donc simultanément. Du *et al.* ont eux aussi observé la couche d'alumine au-dessus de la couche de rutile [118]. Ils ont vu que, dans un premier temps, des nodules d'alumine se formaient en surface du TiO_2 et que ces nodules croissaient latéralement pour recouvrir la couche de TiO_2 avec l'augmentation de la durée d'oxydation.

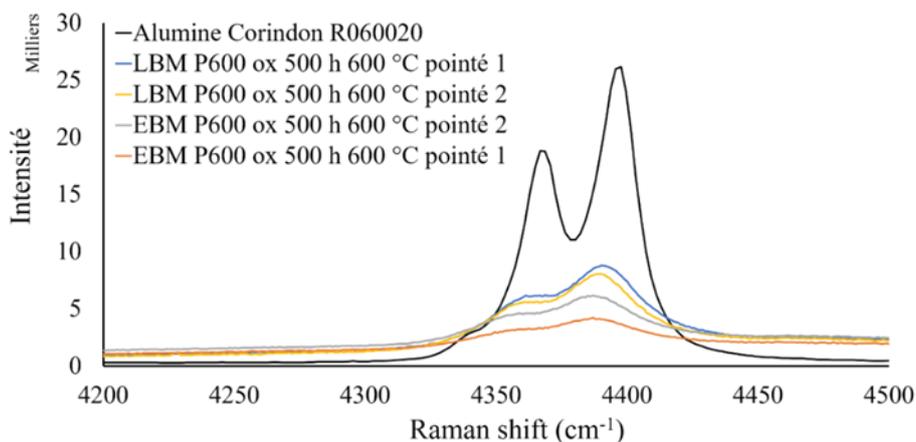


Figure IV. 16 Analyses RAMAN par photoluminescence des échantillons *LBM-oxydé-500h-600 °C* et *EBM-oxydé-500h- 600 °C* avec référence de l'alumine corindon R060020 du site Ruff.

La formation d'alumine au-dessus d'une couche de rutile peut être surprenante pour deux raisons. Premièrement l'alumine est plus stable que le rutile, et on s'attend donc thermodynamiquement que celle-ci soit en dessous de la couche de rutile. Deuxièmement, les grains d'alumine sont trop gros par rapport à ce qu'on peut attendre d'une couche d'alumine formée à cette température. Cela a été expliqué qualitativement par Coddet *et al.* (cf la diffusion rapide de l'aluminium dans le réseau de rutile, ci-dessus) et précisé pour l'oxydation de Ti_3Al [119]. En effet, les données de diffusion montrent que l'aluminium diffuse comme un interstitiel effectivement beaucoup plus rapidement que Ti dans la maille de rutile qui présente des canaux de diffusion suivant l'axe c. Il s'en suit un phénomène de démixtion cinétique, l'espèce la plus rapide (Al) voyant sa concentration augmenter à l'extérieur de la couche d'oxyde de TiO_2 . La limite de solubilité de Al dans TiO_2 diminuant lorsque la PO_2 augmente, cela entraîne la précipitation de Al_2O_3 dans la couche. Comme la croissance de l'alumine est contrôlée par la diffusion de Al dans TiO_2 et pas par la diffusion dans l'alumine, cela explique que les cristaux d'alumine puissent être assez gros.

La présence d'alumine dans les couches d'oxyde révèle ainsi l'interface externe de la couche mais aussi des zones à forte PO_2 à l'intérieur de couches qui sont fissurées ou délaminées.

La Figure IV. 17 présente (a) la surface de l'échantillon *EBM-P600-oxydé-2 000h-500 °C* et (b) la couche d'oxyde en coupe de l'échantillon *EBM-P600-oxydé-1 000h-500 °C*. La Figure IV. 17 a) met en avant la présence de « bourgeons » à la surface de l'échantillon oxydé. Ces bourgeons correspondent à une couche d'oxyde plus épaisse, ce qui est visible dans la Figure IV. 17 b) en coupe. De plus, les observations en électrons rétrodiffusés ont permis de montrer que ces surépaisseurs apparaissent aux endroits où l'oxyde se forme à partir de la phase β . Cette différence de comportement entre la phase α et la phase β n'a été observée que pour des oxydations à 500 et 538 °C. Cette observation n'a jamais été reportée dans la littérature. Les principales différences de composition chimique entre la phase α et β sont la solubilité de l'oxygène, bien plus importante dans α que dans β , et les concentrations en aluminium et vanadium qui sont différentes entre les deux phases. Al ségrège dans $Ti-\alpha$ et V ségrège dans $Ti-\beta$. Champin *et al.* ont étudié l'oxydation des alliages de titane à des températures entre 400 et 800 °C et ont observé un effet néfaste du vanadium qui augmente les cinétiques d'oxydation [121]. A un certain avancement de la réaction, les alliages comportant du vanadium présentent

une couche d'oxyde épaisse, irrégulière et peu adhérente. De plus, les pores qui étaient observés dans cette couche coalesçaient pour donner une couche d'oxyde stratifiée. Dans plusieurs études, du vanadium a été observé dans la composition chimique de la couche d'oxyde [120, 122, 123]. Les études de Greener *et al.* Et Takahashi *et al.* viennent appuyer l'hypothèse de dissolution de V dans la couche de rutile TiO_2 [168]. Dans chacune de ces études, aucun oxyde de vanadium n'a été observé dans la couche d'oxyde. Plusieurs propositions ont été faites quant au mécanisme de dissolution du vanadium dans l'oxyde rutile TiO_2 . D'après Takahashi *et al.* qui s'appuient sur le diagramme Ti-VO-ZrO_2 , l'oxyde VO pourrait se former en début de réaction, puis se dissoudrait ensuite rapidement dans TiO_2 . D'après Coddet *et al.*, le vanadium serait en quantité similaire dans l'oxyde et dans le métal à partir duquel il s'est formé. Dans tous les cas, un ion V^{2+} prend la place d'un ion Ti^{4+} dans TiO_2 . Afin d'assurer l'électronéutralité du système, deux lacunes anioniques sont créées dans TiO_2 . Cela induit une augmentation de la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde et donc une augmentation de la vitesse de croissance de la couche [168].

Avec ces différentes études, nous pouvons supposer que la formation de la couche d'oxyde plus importante sur la phase β est reliée à la présence de vanadium dans l'oxyde, qui augmente la concentration en lacunes anioniques dans TiO_2 . La concentration en lacunes anioniques à l'interface métal/oxyde contrôlant le gradient de concentration en lacunes à travers la couche d'oxyde et donc la force motrice de la croissance de la couche d'oxyde, et la concentration en lacunes anionique augmentant la diffusion de l'oxygène dans TiO_2 , cela provoquerait une augmentation de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Le vanadium devrait aussi augmenter la vitesse de croissance de la couche d'oxyde qui se forme sur la phase α . Cependant, comme l'ont proposé Coddet *et al.*, si la concentration en vanadium dans la couche d'oxyde est équivalente ou contrôlée par la composition du métal à partir duquel elle se forme, on s'attend bien à une concentration plus élevée du V dans le rutile formé au contact de $\text{Ti-}\beta$ [120].

Remarquons ici que nous avons tenté d'observer une ségrégation en V dans les nodules de rutile formés sur la phase β sans succès, aussi bien en EDS que par des analyses SIMS en imagerie.

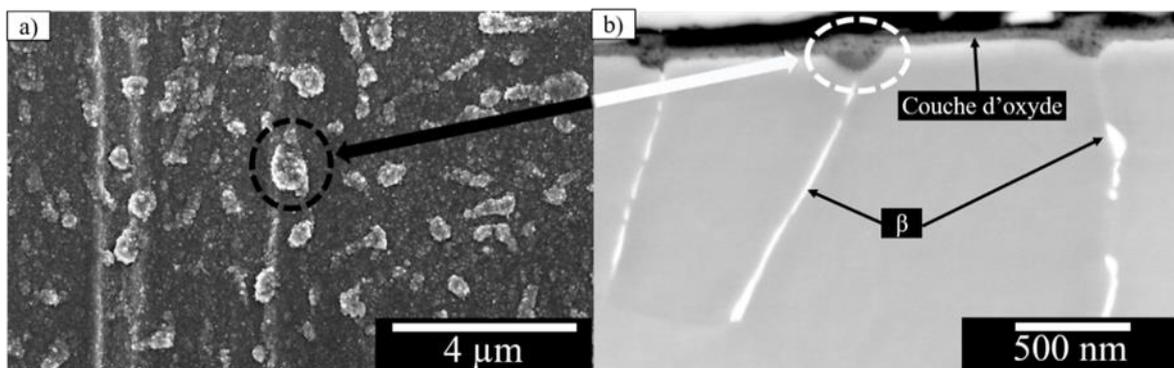


Figure IV. 17 a) Surface oxydée de l'échantillon *EBM-oxydé-2 000h- 500 °C* et b) couche d'oxyde de l'échantillon *EBM-P600-oxydé-1 000h-500 °C*.

[note] Référence Takahashi *et al.*, *Materials Transactions*, Vol 55, No.2 (2014) pp. 290 to 297

Synthèse :

Les mesures de l'épaisseur de la couche d'oxyde ont montré que les échantillons avec un état de surface brut avaient une couche d'oxyde plus épaisse d'un facteur 1,4 que la couche d'oxyde des échantillons polis. Au contraire l'étude de l'influence de la microstructure de l'alliage sur l'épaisseur de la couche d'oxyde a montré qu'il n'y avait pas d'influence quelle que soit la température. De même, la morphologie de la couche d'oxyde est la même pour les *TA6V-LBM-oxydé* et *-EBM-oxydé* à 500, 538 et 600 °C. Après 500 h à 500 °C la couche d'oxyde est composée de grains équiaxes d'environ 30 nm de large. Après 500 h à 538 °C, les grains sont allongés dans une direction et forment des barreaux de 40 nm de large. Après 500 h à 600 °C les grains d'oxyde sont aussi des barreaux de 40 nm de large, cependant, la majorité ont coalescés. Cette morphologie de couche d'oxyde donne une couche d'oxyde qui n'est pas entièrement dense.

Les observations en coupe de la couche d'oxyde après 500 h à 600 °C ont révélé une structure stratifiée de la couche d'oxyde composée d'une couche centrale, avec peu de pores, entourée de deux couches avec une quantité de pores plus importante. Des pores sont aussi visibles à l'interface métal/oxyde en quantité beaucoup plus faible après 2000 h à 500 °C qu'après 500 h à 538 °C et 500 h à 600 °C. Après 1 000 h à 600 °C, la vue en coupe de la couche d'oxyde révèle une couche stratifiée fortement endommagée avec des pores qui ont coalescés induisant la délamination de la couche. Plus la couche d'oxyde est épaisse, plus elle est endommagée et comporte des pores.

La couche d'oxyde est principalement composée de rutil TiO_2 . Des couches d'alumine Al_2O_3 se formant à l'interface oxyde/gaz sont aussi observées. Une dernière observation qui, d'après nos recherches, n'a jamais été recensée dans la littérature, est la formation d'une couche d'oxyde plus épaisse sur la phase β que sur la phase α du TA6V. Cette oxydation préférentielle semble être liée à la concentration en vanadium plus importante dans la phase β qui passerait dans la couche d'oxyde augmentant la concentration en lacunes d'oxygène et donc qui augmenterait la croissance de la couche d'oxyde. Cependant, nous n'avons pas réussi à observer la ségrégation de vanadium dans les nodules de couche d'oxyde formés à partir de la phase β .

IV.III.Caractérisation de la zone de diffusion de l'oxygène

Il existe de nombreuses méthodes de caractérisation de la zone de diffusion de l'oxygène (ZDO), présentées dans le Chapitre II, qui ont chacune leurs caractéristiques et leur précision. Dans cette partie, deux méthodes de caractérisation de la ZDO ont été utilisées. Dans un premier temps, la mesure de la « zone blanche » a été réalisée par microscopie optique (ZDO_{blanche}). Dans un second temps, la microsonde de Castaing a été utilisée pour mesurer la ZDO_{EPMA} et déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le métal. Ces deux méthodes ont ensuite été complétées avec des analyses au SIMS (ZDO_{SIMS}) pour les échantillons les moins oxydés. Le SIMS a aussi permis de détecter la présence d'azote à l'interface métal/oxyde, cependant, faute de temps, ce point n'a pas été approfondi.

IV.III.I.Influence de l'état de surface sur la diffusion de l'oxygène dans le TA6V

Pour caractériser l'influence de l'état de surface sur la diffusion de l'oxygène, des profils de concentration en oxygène ont été effectués par microsonde de Castaing sur des échantillons LBM et EBM à l'état brut et polis. Tous les profils de concentration en oxygène bruts effectués avec la microsonde de Castaing sont présentés dans l'Annexe V. La Figure IV. 18 présente des profils en oxygène modélisés des échantillons *LBM-Brut* et *EBM-Brut* et *LBM-P600* et *EBM-P600* oxydés 500 h à 600 °C. Les coefficients effectifs de diffusion en oxygène, D , déterminés grâce à l'Équation II. 2, ainsi que les ZDO_{EPMA} déterminées à l'aide du critère $4 \cdot \sqrt{D \cdot t}$, présenté dans le Chapitre II, ont été calculés. Cette figure montre que, pour une durée de 500 h à 600 °C, tous les échantillons en TA6V issus de fabrication additive, quel que soit leur état de surface, présentent une ZDO_{EPMA} d'environ 20 μm . Les profils de concentration en O des échantillons *LBM-Brut* et *EBM-Brut* semblent donner une profondeur de diffusion plus importante que les autres, mais cela se traduit par un coefficient de diffusion seulement 20% plus élevé que les autres, ce qui reste dans le domaine d'incertitude. Il faut noter qu'une correction du signal de concentration en oxygène en m.%, présenté dans l'Annexe V, est effectuée à cause de la pollution par l'oxyde natif sur les coupes d'échantillons, et il faut noter aussi qu'il est difficile de bien positionner l'interface métal/oxyde avec une précision meilleure que 1 μm . Cela peut induire des variations dans la concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde.

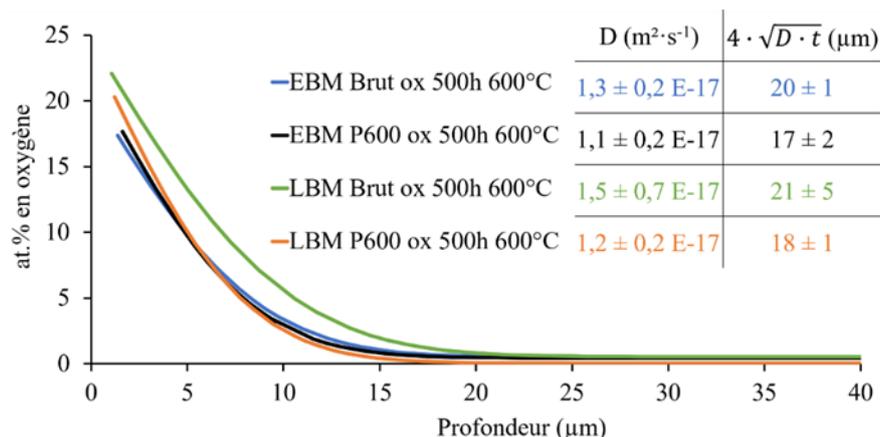


Figure IV. 18 Profils modélisés de diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 500 h à 600 °C.

IV.III.II. Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le TA6V

ZDO_{blanche} déterminée par microscopie optique

La caractérisation de la zone blanche par microscopie optique révélée après attaque chimique au réactif de Kroll est une méthode de caractérisation de la zone enrichie en oxygène couramment utilisée. Les Figure IV. 19 a) à c) montrent la caractérisation de la ZDO_{blanche} des échantillons TA6V-LBM, -EBM, et -LBM-CIC oxydés 500 h à 600 °C et mettent en avant les difficultés rencontrées pour la délimiter correctement. Avec les différentes mesures effectuées dans cette thèse, l'erreur faite sur les valeurs de chaque ZDO_{blanche}, liée à la dispersion des valeurs mesurées, est estimée à ± 3 µm. La Figure IV. 19 a) montre une zone noire sous la couche d'oxyde pour l'échantillon LBM-P600-oxydé-500h-600 °C, plus fine que la zone blanche mesurée sur les échantillons TA6V-LBM, -EBM et -LBM-CIC oxydés 500 h à 600 °C. La littérature ne parle pas de zone noire en dessous de la couche d'oxyde. Nous pensons que cette zone noire est liée à la microstructure très fine issue du procédé LBM, induisant un grand nombre d'interfaces ainsi qu'à la présence d'oxygène qui modifie la chimie du matériau, l'équilibre des phases en présence et la réactivité de la zone vis-à-vis de l'attaque chimique utilisée. Cependant, aucune de ces hypothèses n'a été validée dans cette thèse.

Malgré une préparation métallographique et une attaque chimique similaire pour l'échantillon EBM-CIC-P600-oxydé-500h-600 °C, présenté dans la Figure IV. 19 d), la ZDO_{blanche} n'est pas visible. Afin d'essayer de révéler la ZDO_{blanche} sur l'échantillon EBM-CIC-P600-oxydé-500h-600 °C, des attaques chimiques au réactif de Kroll pendant 5, 15, 30, 60 et 90 s ont été testées après la même préparation métallographique faite pour les autres échantillons. La Figure IV. 20 présente deux micrographies de l'échantillon EBM-CIC-P600-oxydé-500h-600 °C attaqué 5 et 90 secondes avec la zone blanche attendue. La zone blanche attendue est présentée sur la figure à titre indicatif et a été déterminée à partir des mesures de la ZDO_{blanche} des autres échantillons oxydés 500 h à 600 °C. Une attaque de 5 secondes suffit pour révéler la microstructure, mais ne permet pas de distinguer la zone blanche. Plus le temps d'attaque augmente, plus la microstructure est attaquée jusqu'à être trop attaquée après 90 secondes d'attaque chimique. Entre ces deux durées d'attaque chimique, la zone blanche de l'échantillon EBM-CIC-P600-oxydé-500-600 °C n'a jamais été observée.

La Figure IV. 19 e) ne montre pas de front de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ observé par Brice *et al.* et Dong *et al.* pour des plus hautes températures entre la ZDO et le métal non affecté par l'oxygène [122, 169]. Cependant, après 500 h d'oxydation à 600 °C, on peut remarquer une légère diminution de la taille des grains β proches de la surface, dans la partie de la ZDO la plus enrichie en oxygène. Les grains β dans la partie la moins enrichie en oxygène de la ZDO ont la même taille que les grains β dans le métal non enrichi en oxygène.

Le Tableau IV. 1 récapitule les $ZDO_{blanche}$ mesurées par microscopie optique pour des échantillons oxydés 500 h à 600 °C et montre une $ZDO_{blanche}$ équivalente pour tous les échantillons lorsque la $ZDO_{blanche}$ a été observée.

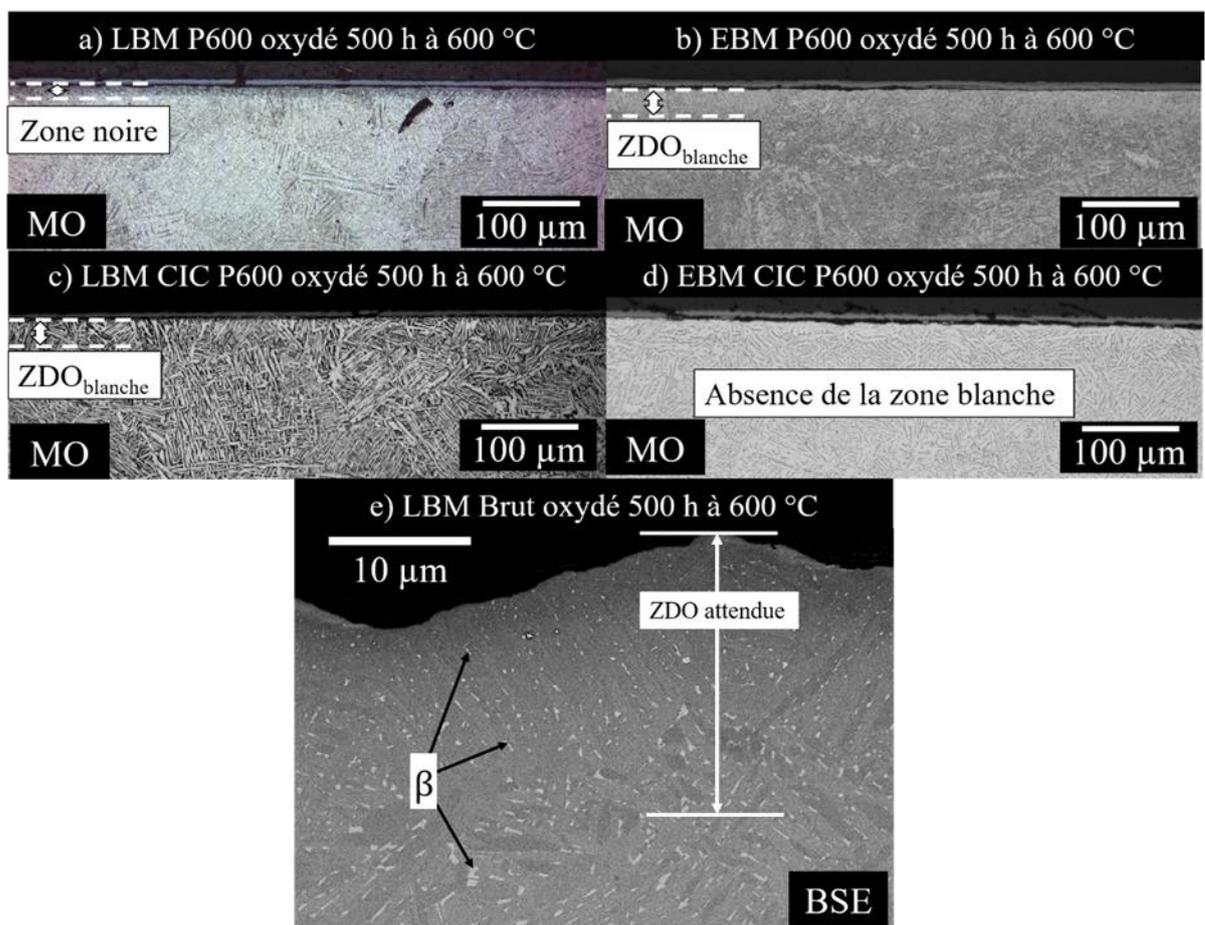


Figure IV. 19 Caractérisation de la $ZDO_{blanche}$ après attaque chimique au réactif de Kroll et 500 h d'oxydation à 600 °C de l'échantillon a) *LBM-P600*, b) *EBM-P600*, c) *LBM-CIC-P600* et d) *EBM-CIC-P600* et e) caractérisation de la diminution de la taille des grains β proches de la surface dans la zone enrichie en oxygène d'un échantillon *LBM-Brut-oxyde-500h- 600 °C*.

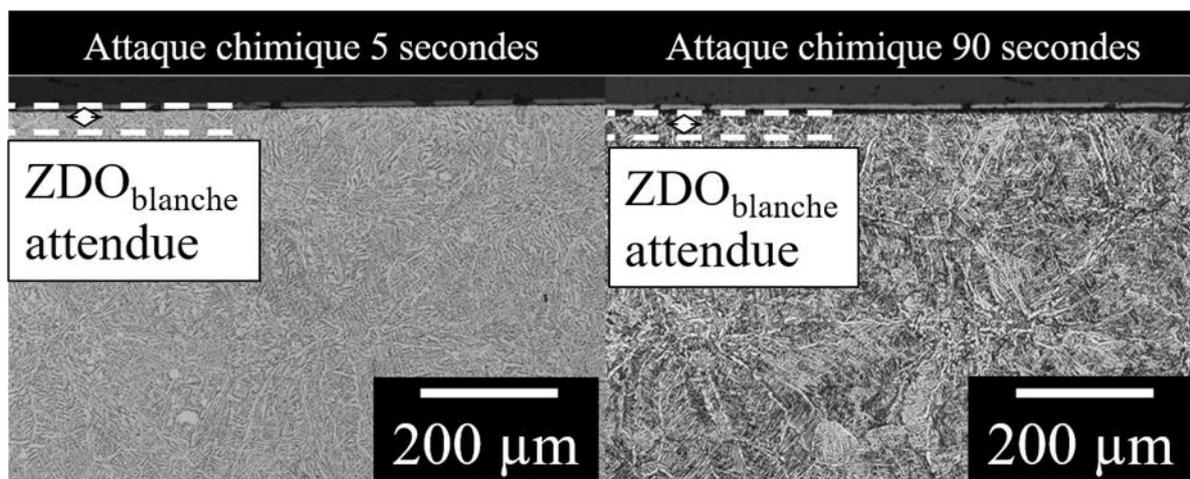


Figure IV. 20 Observation en microscopie optique de la microstructure d'un échantillon *EBM-CIC-oxydé-500h-600 °C* après une attaque chimique 5 et 90 secondes au réactif de Kroll.

	<i>LBM-P600-ox-500h-600 °C</i>	<i>LBM-CIC-P600-ox-500h-600 °C</i>	<i>EBM-P600-ox-500h-600 °C</i>	<i>EBM-CIC-P600-ox-500h-600 °C</i>	<i>Laminé-P600-ox-500h-600 °C</i>
ZDO _{blanche} (μm)	≈ 18	≈ 19	≈ 20	Non mesurable	≈ 20

Tableau IV. 1 Mesure de la ZDO_{blanche} pour des échantillons en TA6V oxydés 500 h à 600 °C.

ZDO_{EPMA} déterminée à partir de profils de concentration en oxygène à la microsonde de Castaing

La Figure IV. 21 présente des profils de concentration en oxygène modélisés pour des échantillons *TA6V-LBM*, *-LBM-CIC*, *-EBM*, *-EBM-CIC* et *-laminé P600* oxydés 500 h à 600 °C. Les coefficients effectifs de diffusion en oxygène D , déterminés avec l'Équation II. 2, ainsi que les ZDO_{EPMA} déterminées à l'aide du critère $4 \cdot \sqrt{D \cdot t}$ ont été calculées. Cette figure montre que pour les échantillons LBM, EBM, LBM CIC et laminé, la ZDO_{EPMA} est la même. La légère différence de profondeur de la ZDO_{EPMA} de l'échantillon *EBM-CIC-P600-oxydé-500h-600 °C* par rapport aux autres échantillons n'est pas suffisamment importante pour révéler une différence significative de la diffusion de l'oxygène dans le métal. Malgré la différence des microstructures présentées dans le Chapitre III, la diffusion de l'oxygène dans le métal n'est pas influencée.

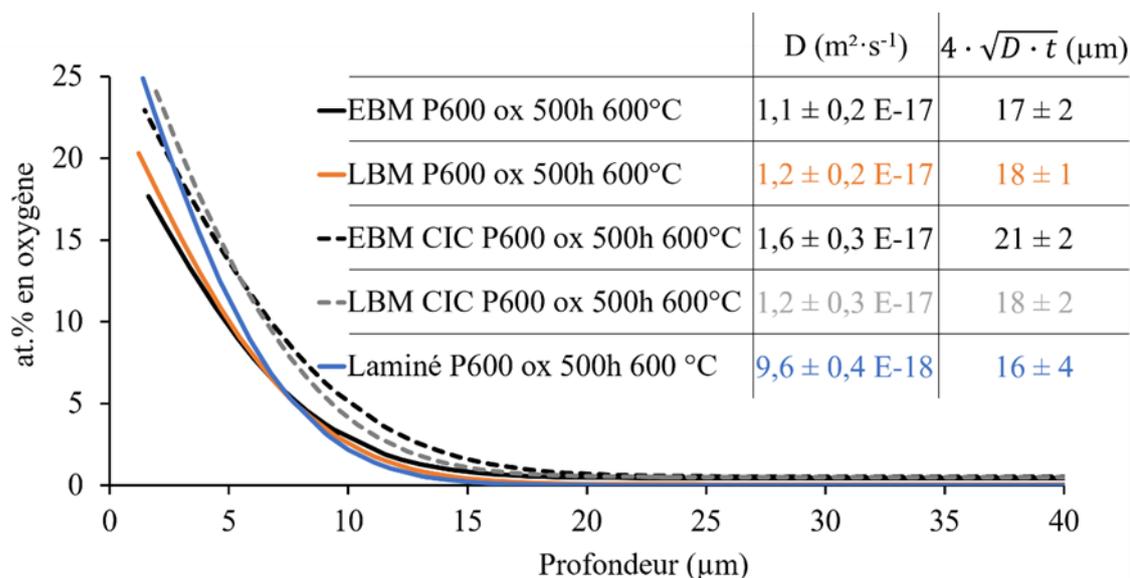


Figure IV. 21 Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 500 h à 600 °C.

Dans certaines études de la littérature, il a été montré que la cinétique d'oxydation est influencée par la microstructure. L'étude de Leyens *et al.* faite sur les alliages de titane IMI 834 et TIMETAL 110 rapporte que l'oxydation à 750 °C est plus importante avec des microstructures fines [150]. Les auteurs font l'hypothèse que cela proviendrait d'une quantité plus importante d'interfaces, et donc de chemins rapides de diffusion. L'étude de Sai Srinadh *et al.* effectuée sur l'alliage IMI 834 de 600 à 800 °C montre une cinétique d'oxydation plus faible pour la microstructure lamellaire que pour la microstructure bimodale [170]. D'après leurs observations, la couche d'oxyde obtenue après 50 h à 700 et 800 °C est relativement plus compacte et uniforme pour la microstructure lamellaire que pour la microstructure bimodale. Une des hypothèses suggérées par Sai Srinadh *et al.*, pour expliquer cette différence, est que la microstructure bimodale comporte une quantité plus importante de joints de grains β que la microstructure lamellaire [170]. Pitt *et al.* ont étudié l'oxydation de l'alliage TA6V à 760 °C avec une microstructure équiaxe composée de grains de 1 µm de large et une même microstructure mais composée de grains de 8 µm de large. Un même gain de masse a été mesuré. Cependant, par mesure de la zone blanche et de microdureté, une zone de diffusion de l'oxygène plus importante d'environ 20 % pour la microstructure fine a été constatée. Les auteurs s'accordent sur le fait que la diffusion de l'oxygène dans la phase α est la même pour les deux microstructures. Cependant, ils avancent que les joints de grains permettent de faire diffuser de l'oxygène plus loin de la surface induisant une plus grande ZDO.

Dans notre étude sur l'alliage TA6V, les échantillons traités CIC présentent des microstructures avec des lamelles α d'environ 2,5 µm de large contre des lamelles $\alpha < 0,7$ µm de large pour les microstructures des échantillons bruts, présentées dans la Figure IV. 22.

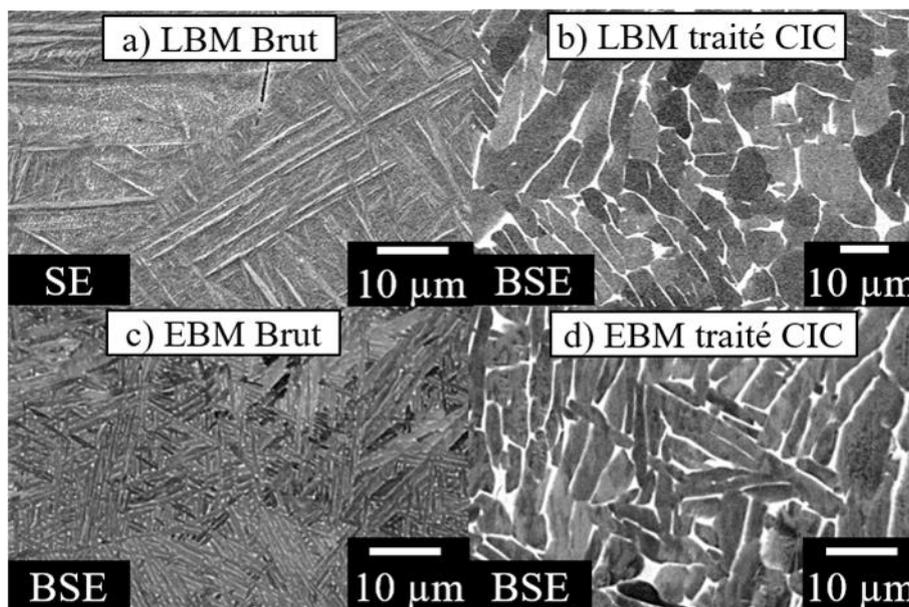


Figure IV. 22 Micrographies pas microscopie électronique à balayage des échantillons *TA6V-LBM-Brut*, *-EBM-Brut*, *-LBM-CIC* et *-EBM-CIC*.

Avec l'hypothèse que cette augmentation de largeur de lamelles α réduit le nombre d'interfaces, les profondeurs des ZDO_{EPMA} des échantillons traités CIC devraient être plus faibles que les profondeurs des ZDO_{EPMA} des échantillons bruts. Or, comme présenté précédemment, il n'y a pas de différence de profondeurs de ZDO_{EPMA} , et s'il y en a une, elle est plutôt à l'opposé avec un coefficient de diffusion de O, présenté dans la Figure IV. 21, légèrement plus élevé pour l'échantillon EBM CIC. Ces résultats tendent à montrer que la diffusion de l'oxygène se fait essentiellement en volume en excluant l'hypothèse d'une diffusion préférentielle de l'oxygène aux interfaces des lamelles α , dans nos conditions d'oxydation, c'est-à-dire à 600°C. Une nouvelle étude de la cinétique d'oxydation d'un alliage TA6V présentant une microstructure équiaxe avec des grains d'une dizaine de micromètres de large pourrait permettre de confirmer ou d'infirmer ces résultats.

Les profils en oxygène d'échantillons *LBM-P600*, *EBM-P600* et *laminé-P600* oxydés 2000 h à 538 et 500 °C, sont présentés dans la Figure IV. 23 et la Figure IV. 24. Comme après 500 h d'oxydation à 600 °C, le coefficient de diffusion de l'oxygène D et la profondeur de la ZDO_{EPMA} des échantillons LBM, EBM et laminé sont similaires. Ces températures plus faibles, de 500 et 538°C, devraient favoriser la diffusion aux interfaces à cause de l'énergie d'activation plus faible pour la diffusion aux interfaces par rapport au volume. Malgré cela, ces résultats confirment que la différence de microstructure étudiée ici (brut de fabrication avec/sans CIC) n'induit pas de différence de diffusion de l'oxygène dans le métal. La diffusion de l'oxygène se fait donc principalement en volume et la diffusion plus rapide de l'oxygène aux joints de grains n'influence pas la profondeur enrichie en oxygène.

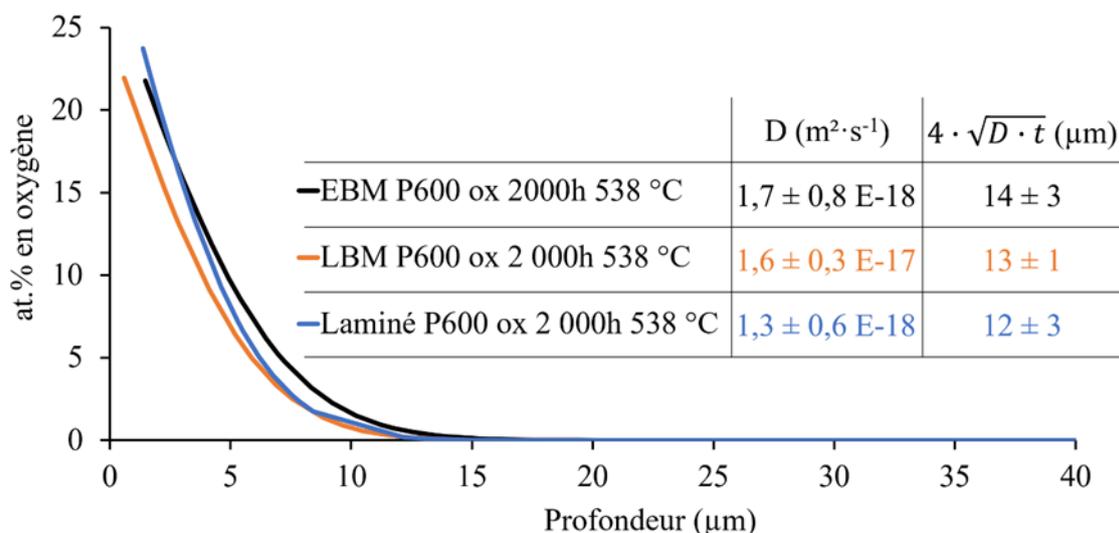


Figure IV. 23 Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 2000 h à 538 °C.

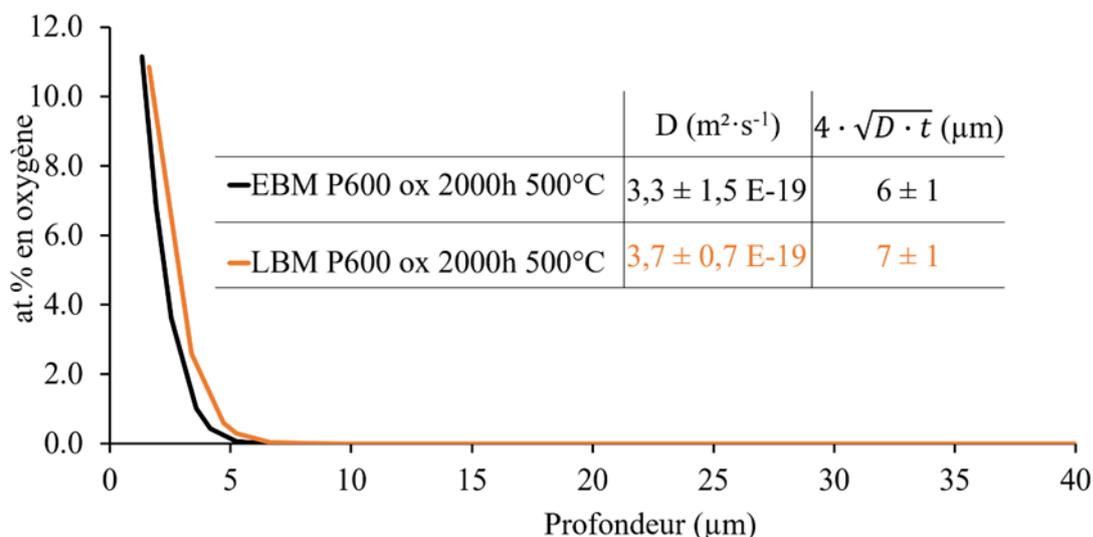


Figure IV. 24 Influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène dans le métal mesurée par microsonde de Castaing sur des échantillons oxydés 2000 h à 500 °C.

ZDO_{SIMS} déterminée à partir de profils de concentration en oxygène au SIMS

Les profils de concentration en oxygène obtenus avec le SIMS sont présentés dans l'Annexe V. Le Tableau IV. 2 présente les valeurs des coefficients de diffusion de l'oxygène D mesurés par SIMS dans cette étude et les ZDO_{SIMS} calculées avec le critère $4 \cdot \sqrt{D \cdot t}$.

	EBM-P600-ox-500h- 500 °C Profil 1	EBM-P600-ox-500h- 500 °C Profil 2	EBM-P600 -ox-100h-500 °C	LBM-P600-ox-500h-500 °C
Cs (at%)	24,7	25,2	23,5	25,6
D (m ² /s)	4,6 ± 0,3.x10 ⁻¹⁹	5,6 ± 0,6 x10 ⁻¹⁹	5,9 ± 0,9 x10 ⁻¹⁹	5,8 ± 0,9 x10 ⁻¹⁹
4 · √D · t (µm)	≈ 3,6	≈ 4,0	≈ 1,8	≈ 4,1

Tableau IV. 2 Coefficients de diffusion de l'oxygène dans le métal et ZDO_{SIMS} mesurés par SIMS.

Comparaison des coefficients de diffusion de l'oxygène expérimentaux avec les données de la littérature

Le diagramme d'Arrhenius, présenté dans la Figure IV. 25, présente les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le titane alpha et dans l'alliage TA6V issus de la littérature et de cette étude. L'étude de Vaché *et al.* montre que les profils de microdureté peuvent être modélisés par la solution de la seconde loi de Fick à condition de prendre en compte que la dureté n'est pas proportionnelle à la concentration en oxygène mais à sa racine carrée [171]. Ce modèle a été utilisé dans cette étude pour déterminer les coefficients de diffusion de l'oxygène dans le TA6V à partir de profils de microdureté de la littérature. La Figure IV. 25 présente aussi les coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus dans cette étude en modélisant des profils de concentration en oxygène mesurés par microsonde de Castaing et par SIMS avec l'Équation II. 2. Les coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus dans cette étude sont cohérents avec la littérature et montrent que la microstructure, et la composition chimique du TA6V par rapport au Ti pur, n'ont pas ou peu d'influence sur la diffusion de l'oxygène dans le métal. La régression linéaire donne un facteur pré-exponentiel $D_0 = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une énergie d'activation $E_a = 223 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces valeurs sont proches de celles données par Liu *et al.* pour le titane- α , indiquées par la ligne rouge dans la Figure IV. 25 [172].

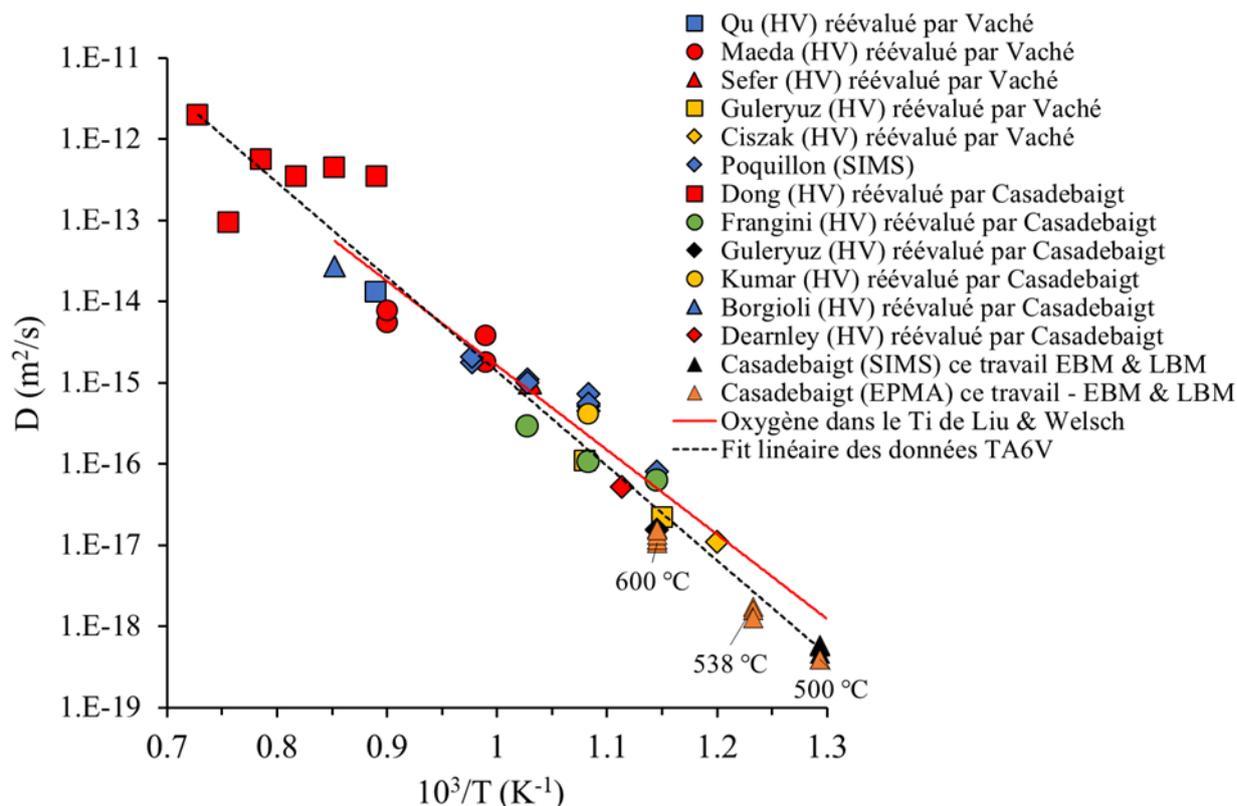


Figure IV. 25 Diagramme d'Arrhenius des coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alliage TA6V obtenus par modélisation de profils de dureté de la littérature par Vaché et al [171], et par cette étude en utilisant le modèle [105, 123, 144, 173-175], données issues de mesures par SIMS par Poquillon *et al.* [129], données dans le titane alpha de la revue de Liu et Welsch [172] et résultats expérimentaux de cette thèse à partir de profils EPMA et SIMS.

Synthèse :

Deux méthodes de caractérisation de la zone de diffusion de l'oxygène dans le métal ont été utilisées, la mesure de la zone blanche (ZDO_{Blanche}) par microscopie optique et la mesure de la zone de diffusion de l'oxygène par microsonde de Castaing (ZDO_{EPMA}).

La caractérisation de la ZDO_{EPMA} d'échantillons LBM et EBM avec un état de surface brut comparée à la ZDO_{EPMA} d'échantillons polis a montré une ZDO_{EPMA} supérieure de 20 % pour les échantillons bruts. Cependant, ces valeurs restent dans l'incertitude de mesure.

La ZDO_{blanche} a été utilisée pour caractériser l'influence de la microstructure sur la diffusion de l'oxygène et a montré que tous les échantillons oxydés 500 h à 600 °C présentaient une ZDO_{blanche} équivalente. La microstructure n'influence donc pas la profondeur de la ZDO_{blanche} . Bien que la mesure de la ZDO_{blanche} soit la méthode la plus couramment utilisée, les résultats obtenus dans cette thèse ont montré qu'elle n'était pas entièrement fiable car, sur certains échantillons, la ZDO_{blanche} n'était pas visible. De plus, pour l'échantillon *LBM-oxydé-500h-600 °C*, l'attaque chimique a révélé une zone noire plus fine que la zone blanche. Aucune observation similaire n'a été trouvée dans la littérature. Enfin, les observations de la ZDO en MEB ont montré qu'il n'y avait pas de front de transformation $\alpha + \beta \rightarrow \alpha$ au niveau de la ZDO mais seulement une diminution de la taille des grains β dans la ZDO.

Comme la ZDO_{blanche} était difficilement observable sur les échantillons oxydés 500 h à 600 °C, la microsonde de Castaing a été utilisée pour mesurer la ZDO_{EPMA} après 500 h à 600 °C mais aussi après 2000 h à 500 et 538 °C. Ces résultats ont montré que tous les échantillons LBM, EBM et laminé présentaient une même profondeur de ZDO_{EPMA} pour chaque condition et donc que la microstructure n'influçait pas la diffusion de l'oxygène dans le métal. De plus, la caractérisation de la ZDO_{EPMA} pour les échantillons *LBM-CIC* et *EBM-CIC*, qui présentaient une même ZDO_{EPMA} que les échantillons non traités CIC, ont montré que la diffusion de l'oxygène se faisait principalement en volume et non aux joints de grains ou autres interfaces.

Les analyses de la concentration en éléments chimiques faites au SIMS ont aussi permis de caractériser la profondeur de la zone de diffusion de l'oxygène pour des valeurs inférieures à 5 μm , obtenues pour des durées de 100 et 500 h à 500 °C. Les analyses de microsonde de Castaing et de SIMS ont aussi permis de déterminer les coefficients de diffusion de l'oxygène dans les différents échantillons, qui sont cohérents avec la littérature. La comparaison des résultats obtenus avec la diffusion de l'oxygène dans le titane pur a montré qu'il y a avait peu d'influence de la microstructure et de la composition chimique du métal sur la diffusion de l'oxygène dans le métal.

IV.IV.Discussion

Cinétiques d'oxydation

L'une des questions principales de cette thèse est de savoir quel est le comportement en oxydation à haute température de l'alliage de titane *TA6V-LBM* et *-EBM*. Pour cela, ces matériaux sont comparés aux données existantes du *TA6V* fabriqué par procédé conventionnel. La Figure IV. 7 montre que les gains de masse des échantillons polis *LBM*, *EBM*, *LBM-CIC*, *EBM-CIC* et *laminé* sont similaires de 400 à 600 °C. Liang *et al.* ont, quant à eux, observé une cinétique d'oxydation à 600 °C bien plus faible pour l'alliage *TA6V* fabriqué par SLS par rapport à des alliages *TA6V-laminé*, *-LBM-CIC* et *-LBM*. Cette cinétique plus faible serait, d'après eux, reliée à la présence des couches d'alumine entre les couches de rutile dans la couche d'oxyde [159]. Les résultats de notre étude, présentés dans la Figure IV. 3, mettent en avant des gains de masse plus importants pour les échantillons *LBM* et *EBM* avec un état de surface brut, que pour les échantillons polis. Ces résultats ont aussi été observés par Sanviemvongsak *et al.* pour des superalliages à base de nickel fabriqués par *LBM* et *EBM* [152]. Sanviemvongsak *et al.* ont expliqué la cinétique plus élevée pour les échantillons bruts par leur aire de surface développée plus importante. Dans notre cas, l'explication précise n'est pas juste la présence d'une surface plus importante mais il s'agit d'une oxydation particulière des grains de poudre présents à la surface des échantillons.

Notons qu'une légère augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde est mesurée sur des échantillons bruts en alliage *TA6V*, mais cette augmentation est insuffisante pour expliquer les gains de masse plus importants. Dans notre étude, nous avons vu que l'oxydation des grains de poudre partiellement fondus, pour les échantillons *EBM* et *LBM*, à la surface des échantillons bruts, ne suivait pas une cinétique d'oxydation parabolique et nous avons observé que ces grains éclataient durant l'oxydation induisant une nouvelle surface réactive, augmentant ainsi le gain de masse par unité de surface. D'autres résultats présentés dans la Figure IV. 18 montre que la ZDO_{EPMA} est équivalente pour les échantillons bruts et polis. Grâce à ces différents résultats, nous pouvons conclure que les gains de masse plus importants des échantillons *LBM-Brut* et *EBM-Brut* proviennent principalement d'une surface spécifique plus importante et de l'oxydation des grains de poudre présents en surface, qui ont une cinétique d'oxydation différente d'une surface plane.

En conséquence, pour caractériser l'oxydation d'un échantillon brut issu des procédés *LBM* ou *EBM*, il vaut mieux privilégier les mesures de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la zone de diffusion de l'oxygène plutôt que la mesure du gain de masse si l'aire n'est pas précisément mesurée avant oxydation. Les deux mesures d'épaisseurs permettent de mieux appréhender l'épaisseur de métal consommé et l'épaisseur de métal affecté par l'oxydation.

Endommagement de la couche d'oxyde

La Figure IV. 12 et la Figure IV. 13 montrent que lorsque la couche d'oxyde s'épaissit, elle s'endommage, forme des pores et se délamine. Ces différents points vont être discutés.

Coddet *et al.* ont essayé d'interpréter le mécanisme d'oxydation de l'alliage *TA6V* de 700 à 1000 °C qui donne une couche d'oxyde sous forme de feuillets [120]. Ils ont remarqué que,

dans leurs conditions expérimentales, les strates du feuillet faisaient environ 2 μm . Ils ont supposé que les ruptures répétées de la couche d'oxyde étaient dues à la présence de contraintes mécaniques dans la couche d'oxyde. A plus hautes températures, ce phénomène est absent sûrement à cause de la ductilité de la couche d'oxyde qui augmente avec la température [120]. En se référant aux travaux de Tien et Davidson, U.R. Evans, Stringer, et plus récemment la revue de H.E. Evans, le mécanisme d'endommagement des couches d'oxyde est lié à la déformation de la couche d'oxyde sous l'action de contraintes d'origine thermiques et des déformations dues à la transformation du métal en oxyde [125, 126, 176, 177]. Les contraintes d'origine thermique sont essentiellement présentes lors de cycles thermiques car la couche d'oxyde et le métal présentent des coefficients de dilatation thermique différents. Dans le cas du titane oxydé, les coefficients de dilatation sont peu différents, entre 10 et $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 25 et 900 °C pour l'alliage TA6V et entre 7,4 et $13,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour TiO_2 entre 50 et 610 °C, et la variation de température est assez faible car le titane n'est pas utilisé à très haute température [178, 179]. Lors d'une oxydation isotherme, la contribution des contraintes d'origine thermique pourrait être liée à la présence d'un gradient thermique dans la couche d'oxyde entre l'interface environnement/oxyde et métal/oxyde, mais ce gradient n'est pas connu.

Une autre source de contraintes mécaniques est l'augmentation de volume qui accompagne la transformation du métal en oxyde. Cette augmentation de volume est quantifiée avec le « Pilling and Bedworth Ratio » ou PBR qui est le ratio du volume de l'oxyde formé et du volume du métal consommé pour former cet oxyde. On peut le calculer en faisant le rapport entre le volume par ion métallique dans l'oxyde, qui est le volume de la maille divisé par le nombre d'ions, divisé par le volume par atome métallique dans le métal. Dans le cas de la transformation du titane en $\text{TiO}_{2, \text{rutile}}$, le PBR est de 1,78 pour le Ti- α et de 1,74 pour le Ti- β . Ce PBR considère une augmentation de volume isotrope. Cependant, la formation de la couche d'oxyde se faisant à l'interface métal/oxyde, l'oxyde n'a pas assez de place pour se former. L'oxyde est peu contraint pour croître perpendiculairement à l'interface métal/oxyde mais sa croissance latérale est, quant à elle, contrainte par le métal. L'oxyde voulant se dilater, le métal met l'oxyde en compression et il est quant à lui en traction. Dans le cas du titane, le métal sous la couche d'oxyde est enrichi en oxygène interstitiel. Il voit donc ses paramètres de maille augmenter ce qui réduit la différence de volume de la maille entre le métal enrichi en oxygène et l'oxyde [167]. Comme noté par H.E. Evans, la zone enrichie en oxygène peut permettre d'accommoder progressivement la différence de taille de maille entre l'oxyde et le métal, et donc réduire l'état de contrainte de l'oxyde à l'interface métal/oxyde [177].

U.R. Evans a proposé plusieurs mécanismes d'endommagement et d'écaillage d'une couche d'oxyde, présentés dans la Figure IV. 26 [126]. Ces différents mécanismes sont possibles pour les couches d'oxyde à croissance cationique et anionique. D'après ce que l'on observe dans la Figure IV. 13 et les travaux de Coddet et al., le mécanisme dit « blistering » semble correspondre à l'endommagement et à la formation des feuillets de la couche d'oxyde [120]. La Figure IV. 26 A, montre que l'endommagement commence par la rupture de l'adhésion au niveau de l'interface métal/oxyde. Tien et Davidson ont proposé un modèle où la contrainte de cisaillement présente à l'interface métal/oxyde devient suffisamment grande pour induire l'arrachement de la couche d'oxyde [125]. Cette rupture de l'interface permettrait de relaxer les contraintes présentes dans la couche d'oxyde. Une fois la couche d'oxyde décollée, l'oxygène diffuse à travers cette couche d'oxyde et ses défauts et permet la formation d'une nouvelle

couche d'oxyde au contact du métal. Le décollement de la couche d'oxyde ne s'étant fait que sur une partie de l'interface métal/oxyde, lors de la croissance de la couche d'oxyde, ces zones arrachées vont apparaître comme des pores présents dans la couche d'oxyde.

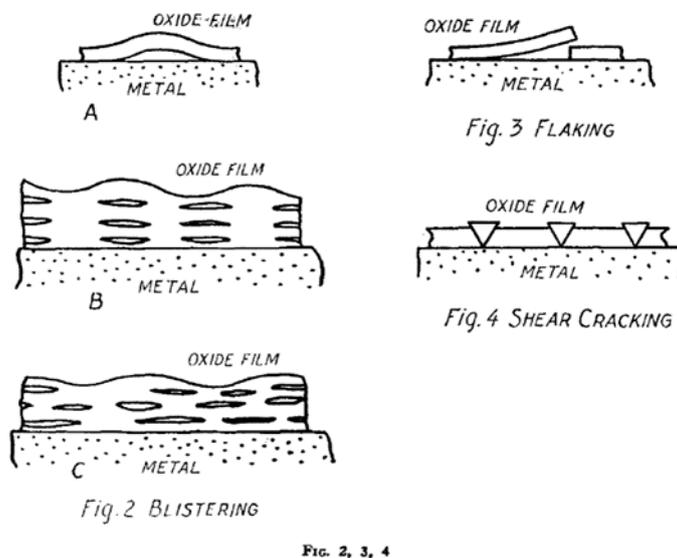


Figure IV. 26 Mécanismes de rupture d'une couche d'oxyde [126].

Les travaux dans cette thèse étant effectués à des températures inférieures à 700 °C, nous pouvons supposer que l'effet de la plasticité de la couche d'oxyde sur son mécanisme d'endommagement est négligeable. Les observations présentées dans la Figure IV. 12 mettent en avant des pores dans la couche d'oxyde ainsi qu'à l'interface métal/oxyde. De plus, ces pores semblent coalescer tout au long de l'oxydation, comme observé au cours d'oxydation à 600 °C dans la Figure IV. 12 et la Figure IV. 13. A ce jour, la majorité des travaux qui traitent de l'endommagement et de l'écaillage de la couche d'oxyde des métaux expliquent que cette formation de feuillet provient de la présence de contraintes mécaniques dans la couche d'oxyde et non pas de la présence de pores dans la couche d'oxyde.

Cependant, il existe quelques travaux qui mettent en avant la présence de pores dans la couche d'oxyde et expliquent leur formation. Frangini *et al.* ont observé des pores répartis uniformément dans la couche d'oxyde mais aussi des pores entre deux couches d'oxyde [123]. Champin *et al.* ont eux aussi observé des pores dans la couche d'oxyde avec une stratification de celle-ci, essentiellement pour les alliages de titane qui comportaient du vanadium [121]. Dans une de ses études, Stringer a mis en avant la présence de pores au sein même des strates de la couche d'oxyde du titane en faisant traverser de l'encre dans la couche d'oxyde [176]. Dans leurs travaux, Dong *et al.* ont observé des pores et des fissures à la surface des couches d'oxyde qui pourraient donner un accès plus facile à l'oxygène pour traverser la couche d'oxyde [122]. H.E. Evans a, quant à lui, proposé dans ses travaux un mode alternatif de l'endommagement de l'interface métal/oxyde qui créerait des pores [177]. Un glissement au niveau de l'interface métal/oxyde agissant comme une zone de cisaillement pourrait induire la formation de trou à l'interface métal/oxyde. Leur présence relaxerait partiellement les contraintes de cisaillement évoquées précédemment et la coalescence des pores mènerait à l'écaillage. Cependant, d'après H.E. Evans *et al.* ce mécanisme reste peu probable car il

impliquerait une augmentation de volume liée aux pores dans une zone déjà en compression [177]. Cependant, nous n'avons pas à ce jour de mécanisme précis pour expliquer un tel phénomène.

Influence du gain de masse, c'est-à-dire de la dégradation de la couche d'oxyde, sur la cinétique d'oxydation

La Figure IV. 27 reprend les données de la Figure IV. 9 auxquelles ont été rajoutés les gains de masse finaux des expériences, qui ont été utilisés pour calculer les constantes paraboliques apparentes k_p . Les ATG anisothermes présentées dans la Figure IV. 2 et la Figure IV. 27, montrent que la cinétique d'oxydation est plus rapide (k_p plus élevé) lors de la descente en température que lors de la montée en température. On sait par ailleurs que l'on observe, à haute température, une transition d'une cinétique parabolique vers une cinétique linéaire lorsque la couche d'oxyde s'épaissit et devient poreuse, fissurée ou délaminée. Lorsqu'on calcule la constante parabolique d'oxydation, alors que la cinétique est paralinéaire ou linéaire, cela donne évidemment un k_p apparent qui augmente avec le temps, et donc avec le gain de masse. Par ce diagramme d'Arrhenius, qui regroupe toutes les données disponibles dans la littérature et dans cette thèse, nous avons donc cherché à savoir si on observait une augmentation du k_p apparent avec le gain de masse à chaque température.

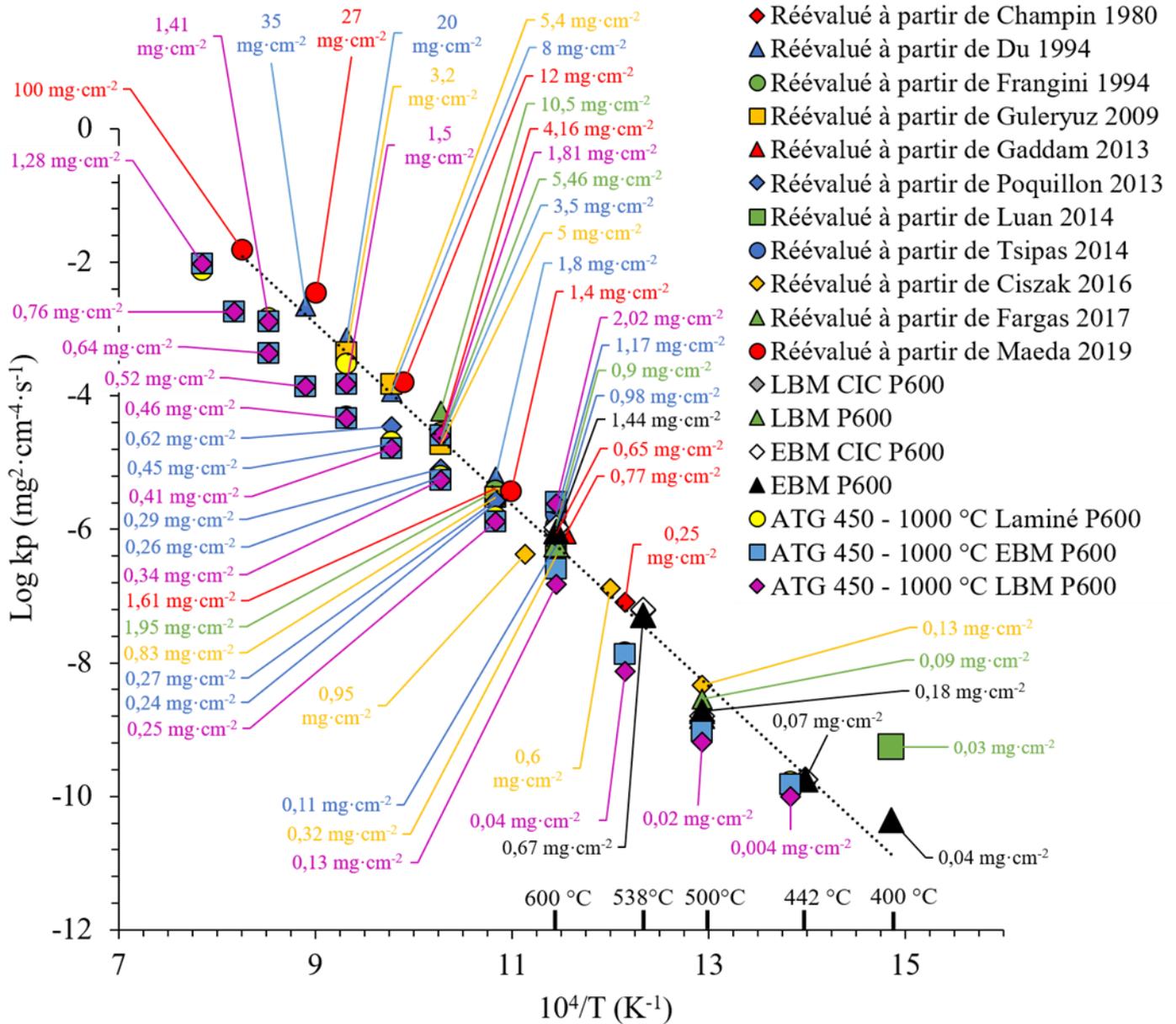


Figure IV. 27 Diagramme d'Arrhenius de la cinétique d'oxydation globale de l'alliage TA6V avec les gains de masse finaux associés.

Le diagramme d'Arrhenius, présenté dans la Figure IV. 27, démontre que les cinétiques d'oxydation (constante parabolique k_p) augmentent avec le gain de masse total à toutes les températures. Cela est observé en mélangeant les données de nos travaux avec celles de la littérature, et en mélangeant les données isothermes avec l'expérience anisotherme avec différents paliers de température, et en mélangeant différents alliages TA6V de microstructures différentes.

La Figure IV. 7 et la Figure IV. 10 présentent les gains de masse et les épaisseurs de couche d'oxyde correspondantes des échantillons oxydés dans cette thèse. Les échantillons *LBM-P600-oxydé-100h-600 °C* et *-1 000-538 °C* présentent, respectivement, des gains de masse de 0,47 et 0,45 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, ainsi qu'une épaisseur de couche d'oxyde d'environ 2,2 μm . Malgré une différence de durée et de température d'oxydation entre ces deux échantillons, un même gain

de masse correspond ici à une même épaisseur de couche d'oxyde. La proportion de gain de masse dû à la croissance de la couche d'oxyde est donc la même pour les deux températures.

Si l'on considère que le gain de masse total est un marqueur de l'avancement de l'épaississement de la couche d'oxyde externe et de son degré d'endommagement, alors des cinétiques d'oxydation apparentes plus importantes pour des gains de masse plus importants sont cohérents entre eux. On remarque que les données obtenues dans notre étude, dont la montée en température pour l'expérience anisotherme, sont en dessous des autres données de la littérature pour lesquelles les gains de masse finaux sont supérieurs. Les différences de cinétiques d'oxydation observées lors des montées et descentes en température des ATG anisotherme, sont aussi en parfait accord avec l'évolution de la constante parabolique avec le gain de masse total.

En caractérisant la couche d'oxyde à la fin du deuxième palier à 600 °C (après le refroidissement) (Figure IV. 28), on s'aperçoit que celle-ci fait environ $10,5 \pm 0,3 \mu\text{m}$ et est plus épaisse qu'après une oxydation isotherme de 500 h à 600 °C qui a une épaisseur de couche d'oxyde d'environ 5 à 9 μm . D'autre part, elle est plus endommagée que les couches d'oxydes observées après 500 h à 600 °C et on observe la formation de feuillets. Cette couche plus épaisse et ce gain de masse total plus grand pour la fin du deuxième palier à 600°C par rapport aux 500 h à 600°C, entraîne une constante parabolique plus grande (Figure IV. 27).

L'oxydation du titane est aussi caractérisée par la zone de diffusion de l'oxygène. Dans notre raisonnement, nous supposons que l'endommagement de la couche d'oxyde n'a pas d'influence sur la diffusion de l'oxygène dans le métal. En fait, une couche endommagée, avec une cinétique de croissance linéaire, qui se compose en fait d'une succession de petits régimes paraboliques pour chaque feuillet, va « consommer » plus rapidement le substrat métallique et peut entraîner une diminution de la cinétique de croissance de la ZDO. Mais cela ne remet aucunement en cause notre interprétation du diagramme d'Arrhenius.

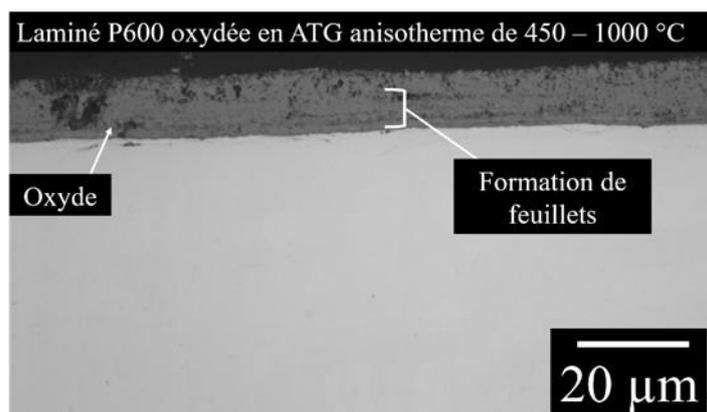


Figure IV. 28 Observation au microscope optique de la couche d'oxyde de l'échantillon laminé oxydé en ATG anisotherme avec des paliers de 450 à 1000 °C.

La Figure IV. 29, reprend les données des gains de masse et des cinétiques d'oxydation de 600 à 800 °C de la Figure IV. 27. Elle montre deux choses. Tout d'abord, on voit que la constante parabolique augmente bien avec le gain de masse total, pour toutes les températures. Deuxièmement, on voit qu'aux basses températures, l'augmentation de la constante parabolique en fonction des gains de masse se fait plus rapidement. C'est-à-dire que pour une même

augmentation de gain de masse, l'augmentation de la constante parabolique est plus importante aux faibles températures par rapport aux hautes températures. Cela voudrait dire que l'endommagement de la couche d'oxyde arrive pour des gains de masse plus faibles à basse température et donc que les feuillets ou les pores devraient apparaître pour des gains de masse critiques plus faibles aux plus faibles températures, les feuillets doivent donc être plus fins à plus basse température.

Des courbes de niveaux, correspondant aux gains de masse finaux des expériences, utilisés pour calculer les cinétiques d'oxydation, sont représentées dans la Figure IV. 30. C'est une visualisation différente du même effet que la figure précédente. Ces deux figures mettent en avant une augmentation de la cinétique d'oxydation lorsque le gain de masse augmente, quelle que soit la température. Comme nous avons vu précédemment, un gain de masse plus important correspond à une épaisseur de couche d'oxyde plus importante et plus endommagée. Ainsi, le gain de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde apparaissent comme des indicateurs de l'avancement de la réaction, tant que la couche d'oxyde ne s'est pas totalement écaillée.

Les Figure IV. 27 et Figure IV. 29, montrent que pour pouvoir correctement comparer des cinétiques d'oxydation provenant de deux études différentes, il faudrait que les cinétiques d'oxydation soient déterminées pour des échantillons présentant le même gain de masse et/ou la même épaisseur d'oxyde.

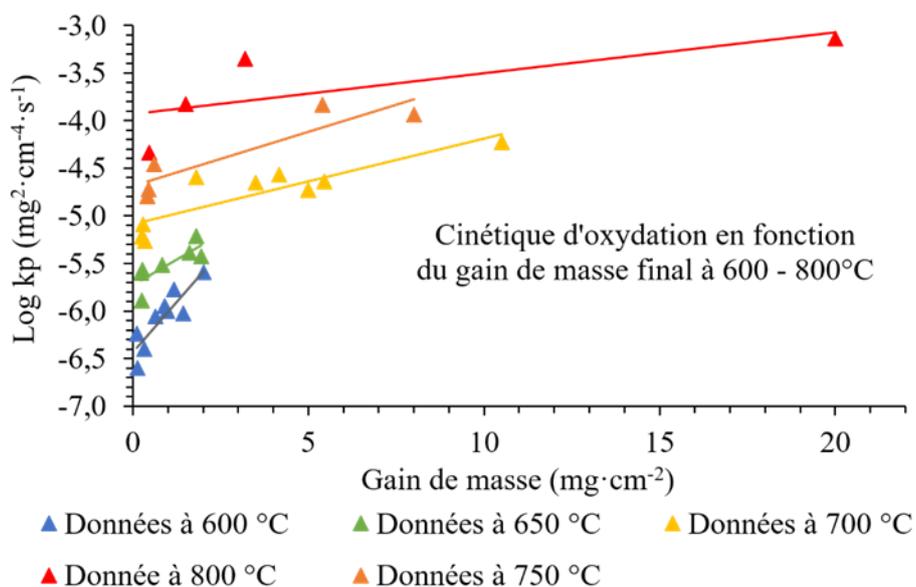


Figure IV. 29 Relation entre la cinétique d'oxydation et le gain de masse maximal pour des alliages TA6V oxydés de 600 à 800 °C.

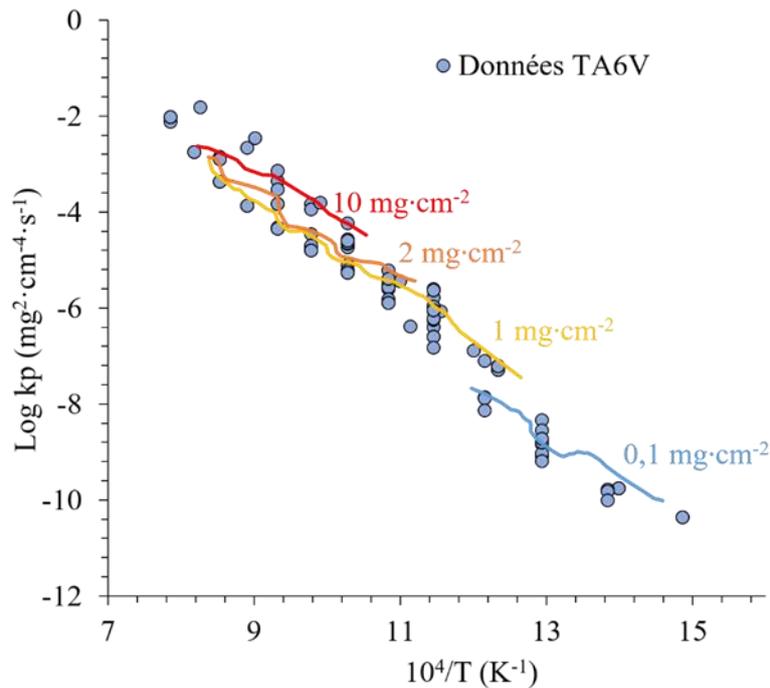


Figure IV. 30 Courbes de niveaux des gains de masse finaux utilisés pour déterminer les constantes paraboliques apparentes.

Pour finir, pour caractériser des cinétiques d'oxydation liées à la diffusion de l'oxygène dans le métal et dans l'oxyde, il est préférable de faire des expériences avec des faibles gains de masse et de faibles épaisseurs de couche d'oxyde, cependant cela demande une meilleure précision de mesure. Pour des gains de masses élevés, les cinétiques deviennent para-linéaires ou linéaire à cause de la croissance accélérée de la couche d'oxyde. De ce fait, les k_p apparents déterminés ne représentent plus simplement la diffusion dans le métal et l'oxyde. Pour pouvoir prévoir la cinétique d'oxydation pour des durées très longues ou des températures élevées, il faudrait intégrer dans la modélisation l'endommagement de la couche d'oxyde et, éventuellement, son effet sur la ZDO.

Cette étude montre également que la dispersion des cinétiques d'oxydation observée dans la littérature provient essentiellement de degrés d'avancement différents de la réaction d'oxydation.

Bien que la majorité des résultats issus de la littérature aient des gains de masse importants, parce que réalisés à hautes températures, et donc des cinétiques d'oxydation plus importantes que ce que l'on pourrait prévoir à partir d'un simple contrôle diffusionnel de la cinétique, nous avons également mis en évidence, dans cette thèse, la dépendance importante de la cinétique d'oxydation avec l'enceinte de traitement thermique.

Dans cette étude, trois fours ont été testés sur des couples durée/température d'oxydation communs pour des échantillons en *TA6V-LBM* et des échantillons en *TA6V-laminé*. Le premier type de four est de la marque Carbolite avec une convection forcée de l'air. Le deuxième four est de marque Nabertherm lui aussi avec une convection forcée de l'air. Le dernier four est de la marque Carbolite avec une convection naturelle de l'air.

Le Tableau IV. 3 présente les gains de masse, les épaisseurs de couche d'oxyde et les épaisseurs de ZDO_{blanche} pour des échantillons en *TA6V-LBM-oxydé-500h- 600 °C* et des

échantillons laminés oxydés 6 h à 750 °C dans le four Carbolite à convection forcée, le four Nabertherm à convection forcée et le four Carbolite à convection naturelle.

	<i>TA6V-LBM-oxydé-500 h-600 °C</i>		<i>TA6V-laminé-oxydé-2h-750 °C</i>		<i>TA6V-laminé-oxydé-6h-750 °C</i>	
Four	Carbolite à convection forcée	Nabertherm à convection forcée	Carbolite à convection naturelle	Nabertherm à convection forcée	Carbolite à convection naturelle	Nabertherm à convection forcée
Gain de masse (mg·cm ⁻²)	≈ 1,1	≈ 4,7	0,5	0,9	Ecaillé	Ecaillé
Epaisseur oxyde (µm)	8 ± 1	16 ± 2 99 ± 5			7 ± 1	14 ± 2
Epaisseur ZDO _{blanche} (µm)					19 ± 3	17 ± 3

Tableau IV. 3 Influence du four sur le gain de masse, l'épaisseur de la couche d'oxyde et l'épaisseur de la ZDO_{blanche} d'échantillons en *TA6V-LBM-oxydé-500h-600 °C* et en *TA6V-laminé-oxydé-2-et-6 h-750 °C*.

Les gains de masse obtenus après 500 h d'oxydation à 600 °C pour le *TA6V-LBM-oxydé* dans les fours à convection forcée sont comparés. Bien que les deux fours soient à convection forcée, le gain de masse est largement supérieur pour le four Nabertherm, d'un facteur 4,5. L'épaisseur de la couche d'oxyde est aussi plus importante pour l'échantillon oxydé dans le four Nabertherm que dans le four Carbolite à convection forcée. L'observation en microscopie optique de la couche d'oxyde obtenue dans le four Nabertherm après 500 h d'oxydation à 600 °C, présentée dans la Figure IV. 31 a), a montré que celle-ci n'est pas homogène. Une partie de la couche d'oxyde est beaucoup plus épaisse avec une épaisseur d'environ 100 µm, contre une partie plus fine d'environ 16 µm. Toutefois, quelle que soit l'épaisseur de la couche d'oxyde considérée, celle-ci est plus importante que l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue dans le four Carbolite à convection forcée, qui fait environ 8 µm, Figure IV. 31 b).

Pour les échantillons en *TA6V-laminé-oxydé-6h-750 °C*, le gain de masse après 6 h d'oxydation n'a pas pu être mesuré car les échantillons étaient écaillés. Cependant, après 2 h d'oxydation à 750 °C, l'échantillon oxydé dans le four Nabertherm à convection forcée avait un gain de masse de 0,9 mg·cm⁻² et l'échantillon oxydé dans le four Carbolite à convection naturelle avait un gain de masse d'environ 0,5 mg·cm⁻². L'épaisseur de la couche d'oxyde, présentée dans le Tableau IV. 3, après 6 h d'oxydation à 750 °C est aussi plus importante pour l'échantillon oxydé dans le four Nabertherm à convection forcée que dans le four Carbolite à convection naturelle. Par contre, les mesures de la ZDO_{blanche}, présentées dans la Figure IV. 31 c) et d), montrent une épaisseur d'environ 18 µm pour les deux échantillons. Cela montre que le gain de masse plus important de l'échantillon oxydé dans le four Nabertherm est uniquement dû à une épaisseur de couche d'oxyde plus importante. Ces résultats montrent une grande dépendance de la cinétique d'oxydation vis-à-vis du type de four utilisé. La température des deux fours a été mesurée pendant l'essai et était de 750 ± 5 °C pour les deux fours utilisés. La principale différence entre ces deux fours est le renouvellement d'air qui est fait par convection

forcée pour le four Nabertherm, alors qu'il est fait par convection naturelle sur le four Carbolite. Une hypothèse est que la convection naturelle ne permet pas un renouvellement suffisant de l'air limitant ainsi la réaction d'oxydation. L'étape limitante ne serait plus la diffusion de l'oxygène dans la couche d'oxyde, mais la quantité d'oxygène disponible pour la réaction. Pour les fours Nabertherm et Carbolite à convection forcée, une différence de cinétique d'oxydation est observée. La température dans les deux fours a été mesurée et était de 600 ± 5 °C. Cependant, plusieurs différences entre les deux fours existent. La première différence est l'architecture des fours où dans le cas du four Carbolite, une seule résistance chauffe l'air qui est poussé dans l'enceinte par une soufflante alors que dans le cas du four Nabertherm, les éléments chauffants sont répartis dans toute l'enceinte et une turbine assure l'homogénéisation de la température dans l'enceinte. La seconde différence est la vitesse de l'air dans les deux fours. Pour le four Carbolite à convection forcée, la vitesse était d'environ $0,5$ à $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ contre $1,5$ à $2,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le four Nabertherm à convection forcée. Le four présentant la plus grande vitesse d'air est le four où la cinétique d'oxydation est la plus grande. Deux hypothèses sont possibles, soit la cinétique d'oxydation augmente avec la vitesse de l'air avec la mise en place d'un mécanisme spécifique, soit le renouvellement d'air présent dans le four Carbolite à convection forcée n'est pas suffisant, limitant la réaction comme dans le cas précédent et expliquant ainsi la cinétique d'oxydation plus faible. A ce jour, une étude est en cours pour déterminer l'influence de la vitesse du gaz sur la cinétique d'oxydation d'alliages métalliques.

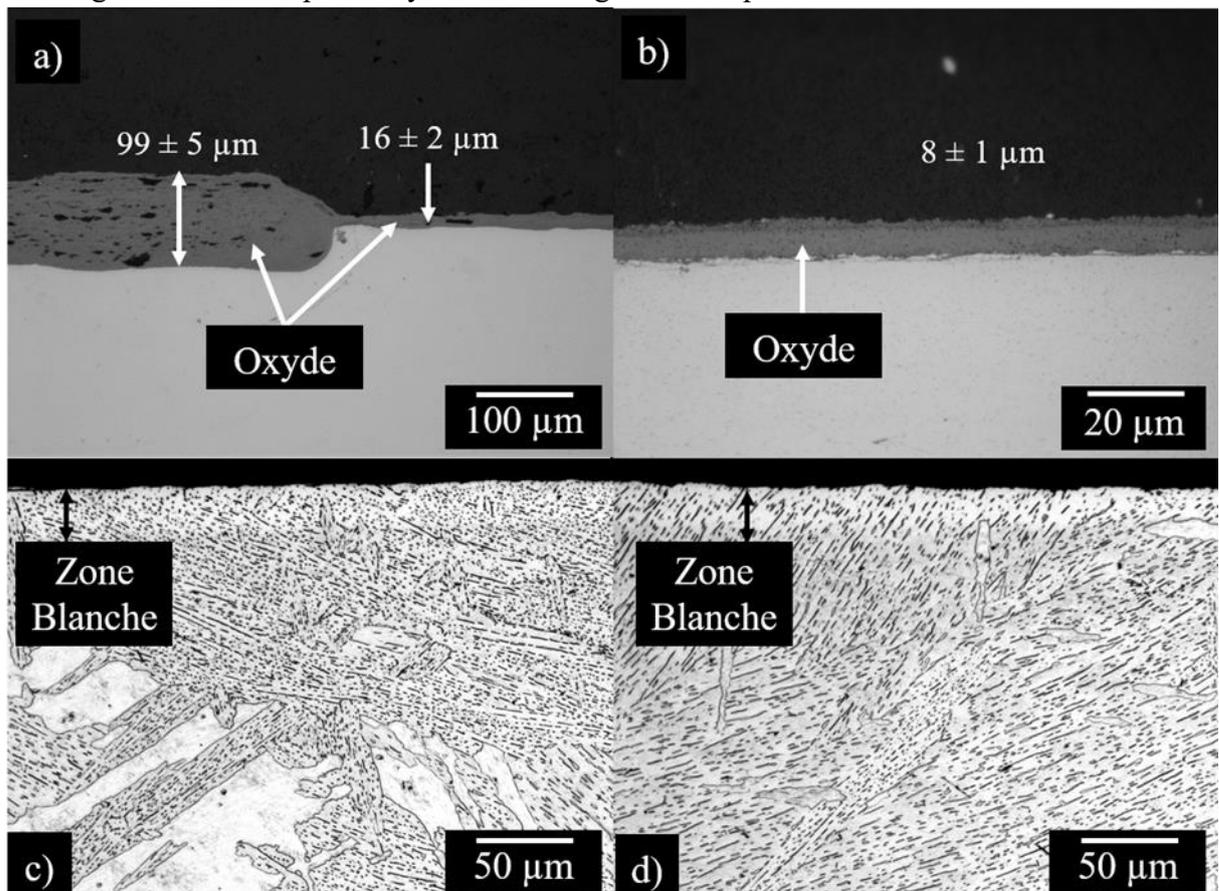


Figure IV. 31 Epaisseur de la couche d'oxyde a) et b) et épaisseur de la zone blanche c) et d) d'échantillons en TA6V-LBM-oxydé-500h- 600 °C dans un four Nabertherm à convection forcée a) et c) et dans un four Carbolite à convection forcée b) et d).

Le fait que la ZDO ne soit pas influencée par le type du four est en accord avec la théorie de Wagner, puisque la cinétique de dissolution de l'oxygène dans le métal est contrôlée par l'équilibre métal/oxyde et la diffusion dans le métal [102]. Ces deux phénomènes n'ont à priori pas de raison de dépendre du type de four.

Cela montre une fois de plus, que par rapport à l'application des alliages de titane comme matériau de structure, le plus important étant la fragilisation par l'environnement, il vaut mieux qualifier les matériaux par leur ZAO ou ZDO que par leurs gains de masse.

Répartition de l'oxygène entre la couche d'oxyde et la ZDO

Cette thèse présente des résultats de cinétiques d'oxydation à faibles températures (< 600 °C) sur du TA6V, très peu présents dans la littérature, bien que les températures d'utilisation de l'alliage TA6V soient en dessous de 400 °C. Les analyses effectuées sur les échantillons oxydés à 500 et 600 °C ont mis en avant une différence au niveau de la répartition du gain de masse entre la couche d'oxyde et la ZDO. La Figure IV. 32 présente la distribution des gains de masse par unité de surface liée à la formation de la couche d'oxyde et à la diffusion de l'oxygène dans le métal ZDO_{EPMA} en % du gain de masse total. Les épaisseurs de chaque couche sont aussi indiquées pour chacun des échantillons oxydés. Après 500 h d'oxydation à 600 °C, la ZDO_{EPMA} est environ 3 fois plus épaisse que la couche d'oxyde, alors qu'après 2 000 h d'oxydation à 500 °C, la ZDO_{EPMA} est environ 50 fois plus épaisse que la couche d'oxyde.

Le gain de masse correspondant à l'oxyde et la ZDO a été calculé suivant deux méthodes différentes. Pour l'oxyde, cette valeur est basée sur le gain de masse total et sur les mesures de l'épaisseur de la couche d'oxyde avec l'hypothèse d'une couche d'oxyde dense. Pour la ZDO, les profils de concentration en oxygène obtenus par microsonde de Castaing ont été intégrés, avec l'hypothèse que l'expansion volumique due à la présence d'oxygène dans le métal ne joue pas sur la densité du métal. La Figure IV. 32 présente la distribution du gain de masse appartenant à la couche d'oxyde et du gain de masse appartenant à la ZDO_{EPMA}.

Après 500 h d'oxydation à 600 °C, la couche d'oxyde est épaisse et équivaut à la majorité du gain de masse ($\approx 85\%$). Après 2 000 h d'oxydation à 500 °C, la couche d'oxyde est très fine et le gain de masse est majoritairement lié à la ZDO_{EPMA}. Après 2 000 h à 500 °C, la couche d'oxyde équivaut à seulement 15 % du gain de masse total. Cette observation peut être reliée à l'endommagement de la couche d'oxyde, présenté précédemment, qui accélère la cinétique de formation de la couche d'oxyde, donc augmente son épaisseur et donc le gain de masse lié à la couche d'oxyde. Comme l'endommagement de la couche d'oxyde ne modifie pas la zone enrichie en oxygène, le gain de masse associé à la zone enrichie en oxygène n'est pas modifié, que la couche d'oxyde soit endommagée ou non. La distribution des gains de masse évolue avec une proportion du gain de masse provenant de la couche d'oxyde plus importante que pour les échantillons oxydés 2 000 h à 500 °C, dont la couche d'oxyde est intacte. Il faut noter aussi qu'aux plus hautes températures, pour les durées les plus longues, la cinétique linéaire de croissance de la couche d'oxyde peut entraîner une diminution de la ZDO à cause de la consommation accélérée du métal. Cela accroît encore l'augmentation du ratio couche d'oxyde/ZDO à haute température.

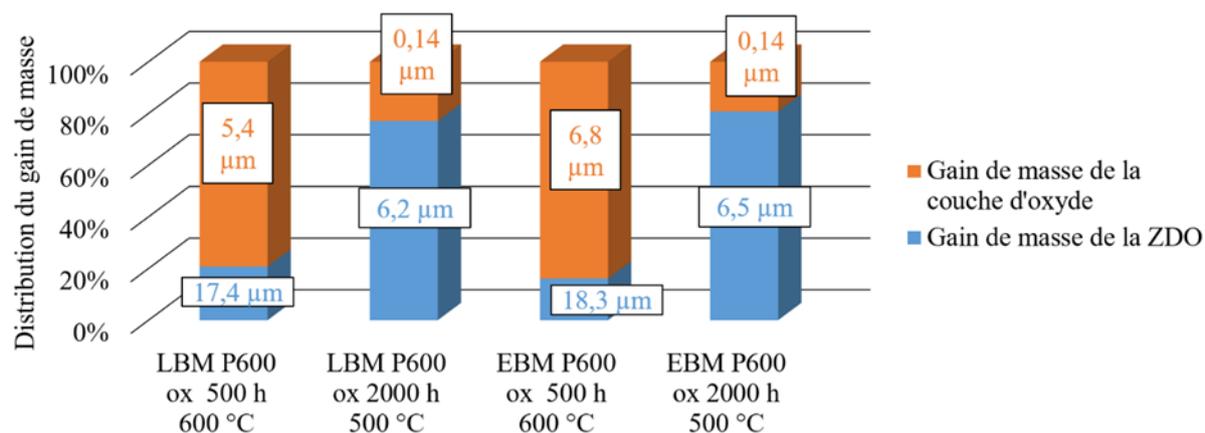


Figure IV. 32 Distribution du gain de masse total entre la couche d'oxyde et la ZDO_{EPMA} pour des échantillons LBM- et EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C et -2 000h-500 °C.

Comparaison des alliages TA6V et Ti6242S

La plupart des études effectuées sur l'alliage de titane TA6V de la littérature a été effectuée à des températures supérieures à 600 °C, comme présenté dans la Figure IV. 9. L'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-xSi (Ti6242S) est un alliage de titane quasi- α utilisé jusqu'à des températures de 600 °C. Gaddam *et al.* ont étudié les alliages TA6V et Ti6242S et ont observé qu'au bout de 200 h à 593 °C l'alliage Ti6242S avait une cinétique d'oxydation nettement inférieure à celle du TA6V en terme de gain de masse, avec 0,2 mg·cm⁻² contre 0,8 mg·cm⁻², respectivement [141]. Dans leur étude, ils ont aussi montré que pour 500 h à 593 °C, la cinétique d'oxydation du TA6V était plus grande que celle du Ti6242S, uniquement à cause d'une croissance plus rapide de la couche d'oxyde. Comme mentionné précédemment, l'épaisseur plus importante de la couche d'oxyde du TA6V à 593 °C est liée à son endommagement et sa délamination lorsqu'elle croît, alors que la couche d'oxyde du Ti6242S reste dense et protectrice. Pour des essais d'oxydation de 2 000 h à 500 °C, la couche d'oxyde du TA6V est, peu, voire pas endommagée, et sa vitesse de formation reste relativement lente, comme le montrent les épaisseurs de couche d'oxyde très fines présentées dans la Figure IV. 10. De plus, la comparaison des ZDO_{EPMA} mesurées dans cette étude, par microsonde de Castaing, pour des échantillons oxydés 2 000 h à 500 °C, avec les ZDO_{blanche} et ZDO_{EPMA} mesurées par microscopie optique et par microsonde de Castaing, de l'alliage Ti6242S oxydé 500 h à 500 °C par Gaddam *et al.*, montre que les alliages TA6V et Ti6242S ont des épaisseurs de ZDO à peu près équivalentes [180]. Ces résultats mettent aussi en avant que sur la totalité de l'épaisseur affectée par l'oxydation, la ZDO est bien plus grande que la couche d'oxyde. La conclusion est donc que, tant que la couche d'oxyde de l'alliage TA6V n'a pas atteint l'épaisseur critique à partir de laquelle elle se délamine et forme des feuillets, la résistance à l'oxydation à des températures inférieures à 600 °C du TA6V est équivalente à la résistance à l'oxydation de l'alliage Ti6242S. De plus, la différence de composition chimique entre ces deux alliages de titane n'influence pas la diffusion de l'oxygène dans le métal.

IV.V.Synthèse

L'oxydation des alliages TA6V fabriqués par LBM et EBM a permis de mettre en avant un gain de masse plus important pour les échantillons avec un état de surface brut que pour les échantillons polis. Ce gain de masse plus important est lié à une surface réactive plus importante que la surface mesurée au pied à coulisse. Cette augmentation de surface spécifique est due à la présence de grains de poudres partiellement fondus en surface. En plus de cet effet purement géométrique, la cinétique d'oxydation des grains de poudre est différente de celle d'une surface plane, puisque celle-ci accélère, dans un premier temps, du fait de leur éclatement, augmentant la surface réactive. Une fois les grains de poudre éclatés, leur cinétique d'oxydation ralentit jusqu'à atteindre une vitesse nulle, lorsqu'ils sont entièrement oxydés. Les échantillons bruts et polis présentent des épaisseurs de couche d'oxyde et des ZDO_{EPMA} légèrement supérieures aux échantillons polis. Cependant, les valeurs de ZDO_{EPMA} des échantillons polis sont comprises dans le domaine d'incertitude de mesure des ZDO_{EPMA} des échantillons bruts. Les cinétiques d'oxydation des échantillons bruts et polis sont donc très proches, en termes de métal consommé et affecté par l'environnement.

Les différentes expériences d'oxydation effectuées sur les échantillons *polis-LBM*, *-LBM-CIC*, *-EBM*, *-EBM-CIC* et *-laminé* ont montré que, quelle que soit la température, les gains de masse sont équivalents. De même, les épaisseurs de couche d'oxyde et de ZDO_{EPMA} sont similaires pour tous les échantillons. Ces résultats montrent que les différences de microstructures présentées par ces échantillons n'ont pas d'influence notable sur la cinétique de formation de la couche d'oxyde et sur la diffusion de l'oxygène dans le métal.

De plus, les cinétiques d'oxydation obtenues dans cette étude sont cohérentes avec les données issues de la littérature. Grâce aux ATG anisothermes, nous avons mis en évidence que l'avancement de la réaction, auquel la cinétique d'oxydation est calculée, a une importance majeure. Pour pouvoir correctement comparer les résultats de deux études différentes, il est important que les échantillons soient caractérisés au même niveau d'avancement de la réaction. Dans cette étude, le gain de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde apparaissent comme des indicateurs, facilement accessibles, de l'avancement de la réaction.

Concernant la caractérisation de la diffusion de l'oxygène dans le métal, trois méthodes de caractérisation ont été utilisées. Bien que l'observation de la zone blanche soit la méthode la plus couramment utilisée, nous avons montré qu'elle ne fonctionnait pas sur tous les échantillons. Pour les caractérisations par microsonde de Castaing et par SIMS, ces méthodes permettent de caractériser la zone enrichie en oxygène jusqu'à des épaisseurs inférieures à 5 μm . Les coefficients de diffusion obtenus dans notre étude suivent une loi d'Arrhenius et sont en accord avec la littérature concernant plusieurs alliages et le titane pur. L'effet de la composition chimique du TA6V sur la cinétique de croissance de la ZAO est donc limité.

Comme reporté dans différentes études, la couche d'oxyde de l'alliage TA6V est composée d'une couche de rutile TiO_2 , qui se forme à l'interface métal/oxyde, avec des stratifications de couches d'alumine Al_2O_3 qui se forme à l'interface externe de la couche d'oxyde et des feuilletts. Cette couche d'oxyde s'endommage au fur et à mesure de sa croissance et forme des pores. La

coalescence des pores et la présence des contraintes mécaniques induisent des délaminations de la couche d'oxyde formant des feuillets. Cette rupture de l'interface métal/oxyde induit une croissance plus rapide de la couche d'oxyde et donc une augmentation de la cinétique d'oxydation. Tant que l'épaisseur de la couche d'oxyde n'a pas atteint l'épaisseur critique à partir de laquelle l'interface rompt pour la première fois, le comportement en oxydation de l'alliage TA6V est similaire à l'alliage Ti6242S.

Une couche d'oxyde plus épaisse au niveau de la phase β a été observée sur les échantillons oxydés à 500 et 538 °C. Cette vitesse de formation de la couche d'oxyde plus importante semble être liée à la dissolution du vanadium dans la couche d'oxyde TiO_2 . En prenant la place d'un ion Ti^{4+} , le vanadium sous forme ionique peut augmenter la concentration en lacunes anioniques qui régissent la vitesse de formation de la couche d'oxyde. Si la concentration en lacunes d'oxygène augmente, la vitesse de formation de la couche d'oxyde augmente. Cependant, cela reste une hypothèse car aucune ségrégation en vanadium n'a été observée dans cette étude.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé le comportement en oxydation à hautes températures des *TA6V-LBM* et *-EBM*. Dans le chapitre suivant, nous allons voir l'influence de cette oxydation entre 500 et 600 °C sur les propriétés mécaniques de ces alliages TA6V.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors d'essais de traction effectués à température ambiante. Dans un premier temps, les propriétés en traction de l'alliage *TA6V-forgé*, *-LBM détendu* et *-EBM* ont été caractérisées et l'influence de l'état de surface et du traitement CIC sur ces propriétés en traction a été évaluée. Dans un second temps, l'influence de l'oxydation à 500, 538 et 600 °C sur les propriétés en traction a été étudiée. Cette seconde partie s'appuie sur les résultats présentés dans les Chapitre III et Chapitre IV qui rapportent l'évolution de la microstructure et l'oxydation de ces alliages.

Les essais de traction ont été effectués avec une cellule de charge ayant une gamme de mesure de 50 kN et une résolution de l'indicateur de force de 1 N. L'incertitude de mesure estimée pour cette cellule de charge est de 5 N. La mesure de l'allongement des éprouvettes a été effectuée avec un extensomètre, présentant une longueur de travail de 18 mm et une incertitude de mesure de $2 \cdot 10^{-3}$ mm. La section des éprouvettes a été mesurée avec un pied à coulisse avec une incertitude de mesure de 20 μm . Le Tableau V. 1 présente les erreurs faites sur la détermination de la limite d'élasticité à 0.2 % de déformation plastique $R_{p0,2}$, de la contrainte maximale R_m , de l'allongement réparti ϵ_m et de l'allongement à rupture ϵ_R à partir des incertitudes de mesure de la cellule de force, du pied à coulisse et de l'extensomètre. L'erreur faite sur les déformations est négligeable vis-à-vis de la dispersion des déformations que nous avons mesurées dans cette partie. Par contre, l'erreur faite sur la détermination des contraintes est assez grande et a une influence lors de la comparaison des propriétés mécaniques des différents matériaux de cette étude avec les données de la littérature.

	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_R (%)
Erreur de mesure moyenne sur les essais LBM	21	23	0,01	0,01
Erreur de mesure moyenne sur les essais EBM	17	19	0,01	0,01

Tableau V. 1 Erreurs de mesures des contraintes et allongements en traction.

V.I.Caractérisation des propriétés mécaniques en traction à température ambiante du *TA6V-forgé*, *-EBM* et *-LBM-détendu* non oxydé

La Figure V. 1 compare le comportement en traction du *TA6V-forgé recuit β* , *-EBM* et *-LBM détendu* d'éprouvettes plates, fabriquées verticalement, polies P600 et ayant la géométrie présentée dans le Chapitre II. Pour chacune des propriétés mécaniques, la valeur moyenne est donnée ainsi que la valeur maximale et la valeur minimale. Pour les conditions où seule une éprouvette a été testée, un double astérisque (**) est annoté derrière la valeur mesurée. La première observation faite est que le *TA6V-LBM-détendu-P600* présente des $R_{p0,2}$ et R_m

supérieurs d'environ 130 et 190 MPa par rapport aux *TA6V-EBM* et *-forgé*. En ce qui concerne les résistances en traction des *TA6V-EBM* et *-forgé*, les résistance mécaniques $R_{p0,2}$ et R_m sont légèrement inférieures aux $R_{p0,2}$ et R_m minimales, de 862 et 931 MPa, respectivement, données par la norme SAE AMS 4928W pour des produits en TA6V forgés. Cependant, il faut noter que la norme SAE AMS 4928W s'applique à des éprouvettes en TA6V grade 5 alors que les éprouvettes en *TA6V-LBM* et *-EBM* sont élaborées avec de la poudre de TA6V ELI grade 23. Or, les interstitiels ont un effet durcissant [16]. De plus, l'erreur faite sur les mesures des $R_{p0,2}$ et R_m est d'environ 20 MPa. Il est donc possible que les *TA6V-EBM* et *-forgé* respectent la norme SAE AMS 4928W. Le TA6V LBM détendu présente quant à lui des résistances mécaniques bien supérieures à celles données par la norme SAE AMS 4928W.

D'après les résultats présentés dans la Figure V. 1, le *TA6V-LBM-détendu* présente un allongement à rupture plus important que celui des *TA6V-EBM* et *-forgé*. Comme pour les résistances mécaniques, le *TA6V-LBM-détendu* présente un allongement à rupture supérieur aux 10 % requis par la norme SAE AMS 4928W alors que les *TA6V-EBM* et *-forgé*, avec respectivement 7,8 et 6,4 %, ont une ductilité trop faible. Pour les trois essais effectués sur le *TA6V-forgé*, une dispersion importante au niveau de l'allongement à rupture a été observée. Cette dispersion peut être expliquée par la localisation des ruptures, pour tous les essais, à proximité de l'un des couteaux de l'extensomètre. Pour le *TA6V-EBM*, une seule éprouvette a été testée et présente un allongement à rupture d'environ 8 %.

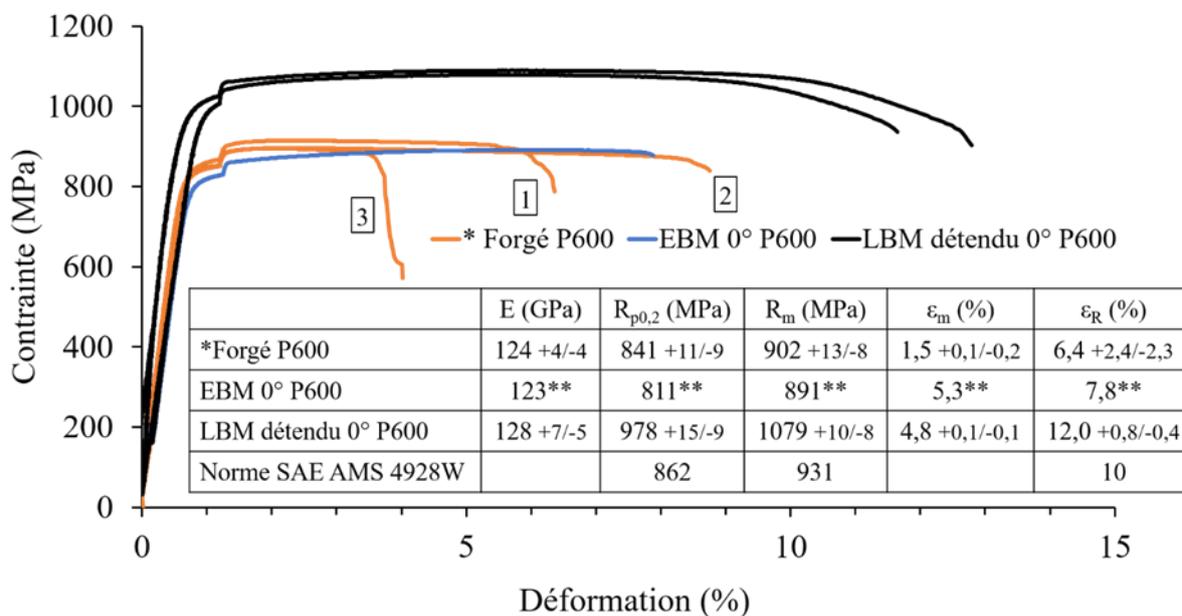


Figure V. 1 Courbe de traction à température ambiante de l'alliage *TA6V-forgé-recuit β P600*, *EBM-P600* et *LBM-détendu-P600*. Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.

Afin d'essayer de comprendre d'où viennent les variations d'allongements à rupture des différentes éprouvettes en *TA6V-LBM-détendu*, *-EBM* et *-forgé*, les faciès de rupture ont été observés en microscopie électronique à balayage en électrons rétrodiffusés, Figure V. 2. La Figure V. 2 a), d) et g) présente le faciès de rupture d'une éprouvette en *TA6V-forgé*, *-EBM* et *LBM-détendu*, respectivement. Le faciès de rupture du *TA6V-forgé* est accidenté avec différents modes de ruptures visibles dans les vues agrandies, Figure V. 2 b) et c). La rupture montrée

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

dans la Figure V. 2 b) semble s'être faite entre les lamelles d'une colonie dans un ancien grain β , correspondant à la microstructure présentée dans la Figure III. 3 d) du Chapitre III. Cette rupture semble être une rupture interlamellaire, probablement fragile au vu des observations, le long des interfaces entre les lamelles α . Ce mode de rupture peut apparaître lorsqu'il y a une différence importante de résistances mécaniques entre deux phases, ici α et β . La Figure V. 2 c) montre, quant à elle, la présence de cupules caractéristiques d'un mode de rupture ductile.

Une des zones entourées en rouge sur le faciès de rupture du *TA6V-EBM* (Figure V. 2 d)), a été agrandie dans la Figure V. 2 e). Ces zones n'ont pas subi d'effort mécanique durant l'essai de traction et correspondent donc à un manque de fusion. La Figure V. 2 e) montre aussi des pores sphériques présents sur le faciès de rupture du *TA6V-EBM* ainsi que des cupules, signe d'un mode de rupture ductile. La rupture du *TA6V-EBM* est ductile. Cependant, le faciès de rupture présente une quantité importante d'accidents provenant de manques de fusion et de pores initialement sphériques réduisant la section portante.

Le faciès de rupture du *TA6V-LBM-détendu*, présenté dans la Figure V. 2 g), montre un mode de rupture homogène sur toute la section. Quelques pores sphériques, entourés en rouge dans la vue agrandie, Figure V. 2 h), sont néanmoins présents sur le faciès de rupture. Comme pour les *TA6V-forgé* et *-EBM*, le mode de rupture principal du *TA6V-LBM-détendu* est ductile, comme l'indique la présence de cupules sur la vue agrandie du faciès de rupture dans la Figure V. 2 i). Cependant, certaines zones entourées en blanc dans la Figure V. 2 g) montrent une ouverture d'interfaces hors du plan de fracture. Dans ces zones, la rupture semble avoir été déviée sur une distance équivalente à la largeur d'un ancien grain β allongé dans la direction de fabrication et perpendiculaire au faciès de rupture, comme l'indique la microstructure présentée dans la Figure III. 7 b) dans le Chapitre III. La fissure semble avoir traversé l'ancien grain β en suivant une orientation préférentielle, probablement le long des lamelles α traversant l'ancien grain β . Une vue en coupe verticale du faciès de rupture ainsi qu'une analyse de l'orientation cristallographique des lamelles α aurait pu permettre de confirmer ou infirmer cette hypothèse, mais elle n'a pas été réalisée dans cette étude.

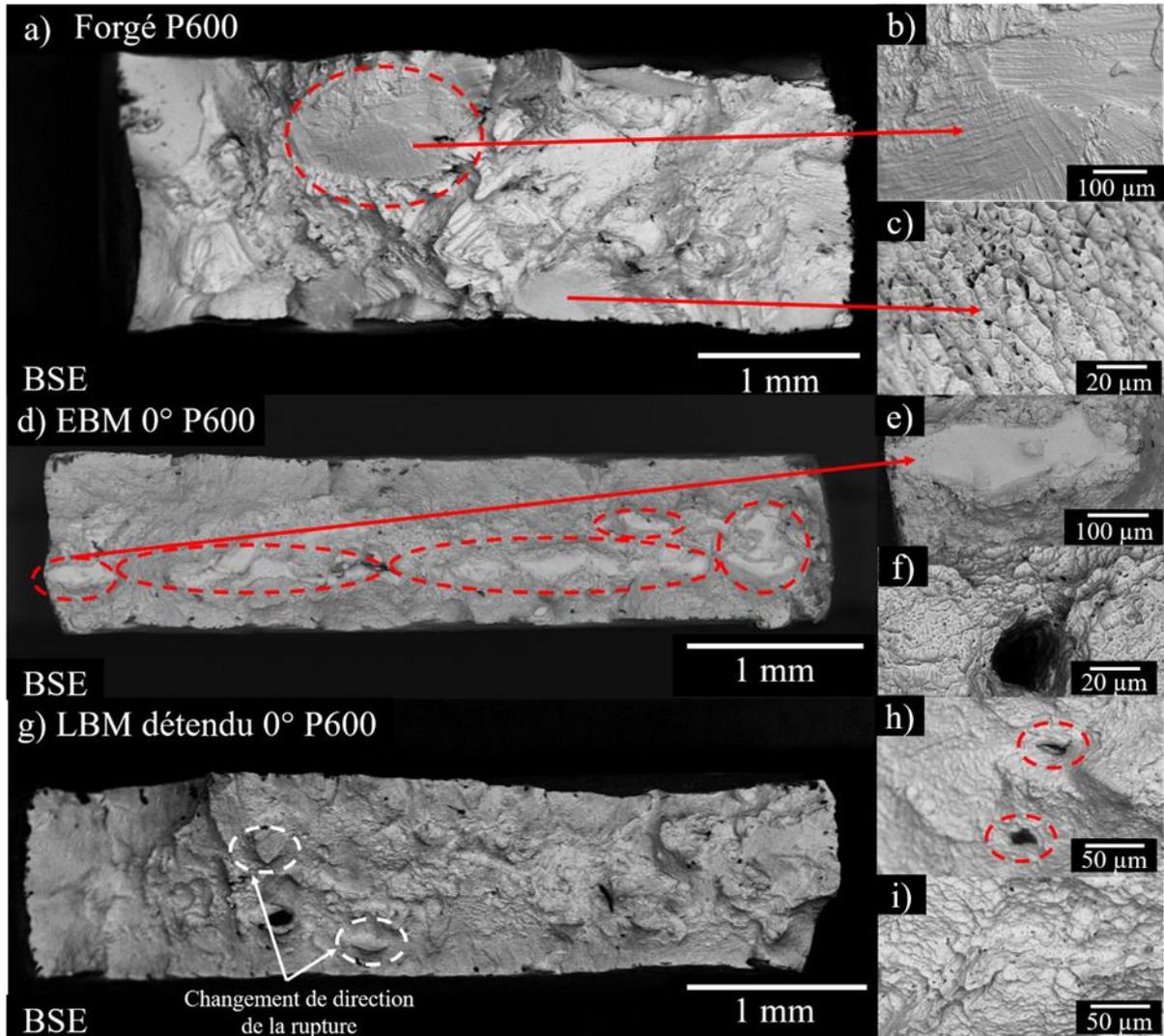


Figure V. 2 Faciès de rupture des éprouvettes en TA6V a) forgé, d) EBM et g) LBM-détendu observés en BSE au MEB avec des vues agrandies b) et c) du TA6V forge, e) et f) du TA6V EBM et h) et i) du TA6V-LBM-détendu montrant les modes de rupture et la présence de pores sur le faciès de rupture.

Les aires des sections des éprouvettes rompues ont été mesurées sur les images de MEB et la réduction de section liée à l'allongement a été calculée. Pour les TA6V-forgé et -EBM, la réduction de section est d'environ 19 - 20 % et pour le TA6V-LBM-détendu elle est d'environ 31 %. Ces résultats sont cohérents avec l'allongement à rupture plus important du TA6V-LBM-détendu et confirme qu'il a une meilleure ductilité que le TA6V-EBM. Lorsque l'on regarde la différence entre l'allongement réparti et l'allongement à rupture des éprouvette TA6V-LBM-détendu, -EBM et -forgé, respectivement de 7,2 %, 2,5 % et 4,9 %, on remarque que cette différence d'allongement est plus importante pour le TA6V-LBM-détendu. La résistance à la localisation de la déformation est donc plus importante pour le TA6V-LBM-détendu que pour les TA6V-EBM et -forgé.

Dans ces travaux de thèse, de nombreuses éprouvettes de traction fabriquées par EBM ont été testées lors de l'étude de l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques, qui est présentée ultérieurement dans ce chapitre. Nous avons remarqué que la rupture se faisait toujours à la même hauteur de l'éprouvette, à environ 5 cm du plateau de fabrication. L'observation de plusieurs faciès de rupture d'éprouvettes en TA6V fabriquées verticalement

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

par EBM, présentés dans la Figure V. 3, révèle la présence de manque de fusion sur chacun des faciès de rupture. La rupture de toutes les éprouvettes EBM est donc largement influencée par la présence de manque de fusion présents dans la section de l'éprouvette, rendant difficile l'interprétation des résultats d'allongement à rupture.

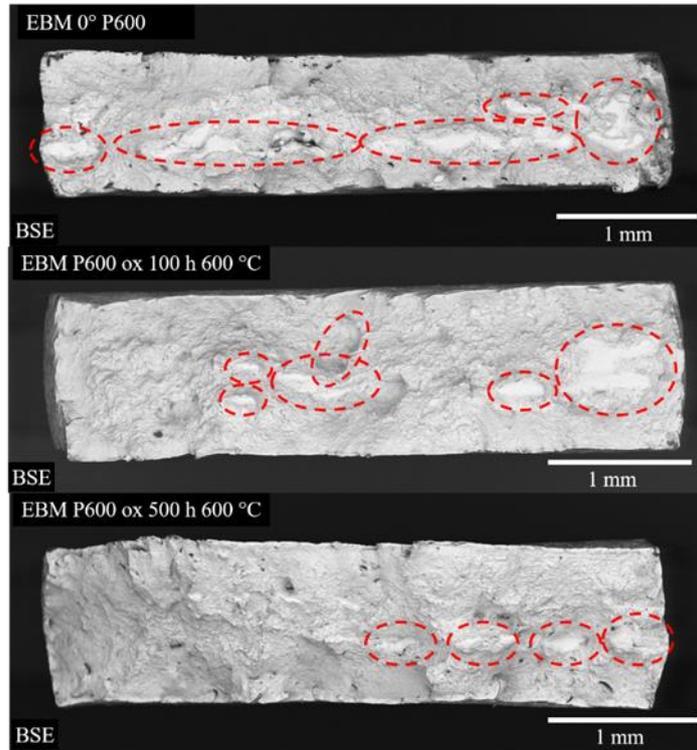


Figure V. 3 Faciès de rupture de d'éprouvettes *TA6V-EBM-P600* présentant des manques de fusion observés en BSE au MEB.

Synthèse :

La caractérisation des *TA6V-forgé*, *-EBM* et *-LBM-détendu* a montré que le *TA6V-LBM-détendu* présentait des résistances mécaniques et une ductilité supérieure aux *TA6V-EBM* et forgé. De plus, seul le *TA6V-LBM-détendu*, étudié dans ces travaux, respecte la norme SAE AMS 4928W avec un $R_{p0,2}$ supérieur à 862 MPa, un R_m supérieur à 931 MPa et allongement à rupture supérieur à 10 %. Concernant les *TA6V-forgé* et *-EBM*, les résistances en traction obtenues pour ces deux matériaux sont légèrement inférieures à la norme SAE AMS 4928W et leurs allongements à rupture présentent une dispersion importante. Bien que l'allongement à rupture des *TA6V-EBM* et *-forgé* soit plus faible que celui du *TA6V-LBM-détendu*, les faciès de rupture des trois matériaux présentent des ruptures majoritairement ductiles. Le faciès de rupture du *TA6V-EBM* comprend, aussi, des zones planes correspondant aux pores de manque de fusion, ce qui indique qu'une partie de la section n'a pas subi d'effort durant l'essai de traction. Pour tous les essais effectués sur le *TA6V-EBM* présentés dans la suite du chapitre, la présence des pores de manque de fusion a rendu difficile l'interprétation de l'évolution des allongements à rupture des éprouvettes fabriquées par EBM. Les résistances mécaniques sont donc uniquement considérées.

V.II. Influence de l'état de surface sur les propriétés mécaniques en traction du TA6V-EBM et -LBM-détendu

La Figure V. 4 présente les courbes de traction obtenues pour des essais effectués sur des éprouvettes fabriquées par EBM et LBM avec un état de surface brut et un état de surface poli P600. L'éprouvette *EBM-0°-P600* est la même que dans la partie précédente. Pour les autres conditions, 3 éprouvettes ont été utilisées pour chacune des conditions. Les éprouvettes avec un état de surface brut ont été directement fabriquées aux côtes demandées, avec une épaisseur de 1 mm pour les éprouvettes *EBM-0°-Brut* et une épaisseur de 2 mm pour les éprouvettes *LBM-détendu-0°-Brut*. Les éprouvettes polies P600 ont été fabriquées avec une épaisseur de 2 mm puis une épaisseur d'environ 350 μm a été enlevée sur chaque face pour retirer la rugosité. Ainsi, les éprouvettes finales présentent une épaisseur de 1.3 mm. Sur la Figure V. 4, on remarque que les résistances mécaniques des éprouvettes *EBM-Brut* et *LBM-détendu-Brut* sont plus faibles, d'environ 300 MPa et 150 MPa, par rapport aux éprouvettes *EBM-P600* et *LBM-détendu-P600*, respectivement.

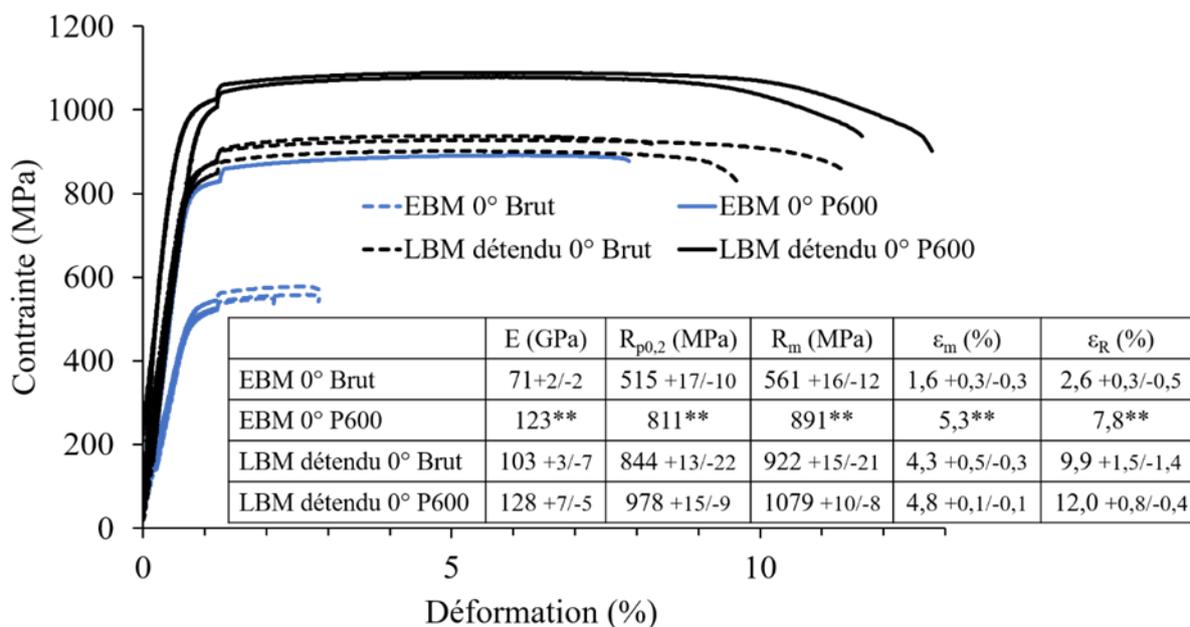


Figure V. 4 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage TA6V-EBM et LBM-détendu avec un état de surface brut et P600. Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.

L'observation des faciès de rupture des éprouvettes *EBM-* et *LBM-détendu-Brut*, présentés dans la Figure V. 5 a) et b), montre que le cœur de l'éprouvette a subi un endommagement jusqu'à rupture, alors qu'on ne voit pas d'élément indiquant une déformation en surface de l'éprouvette.

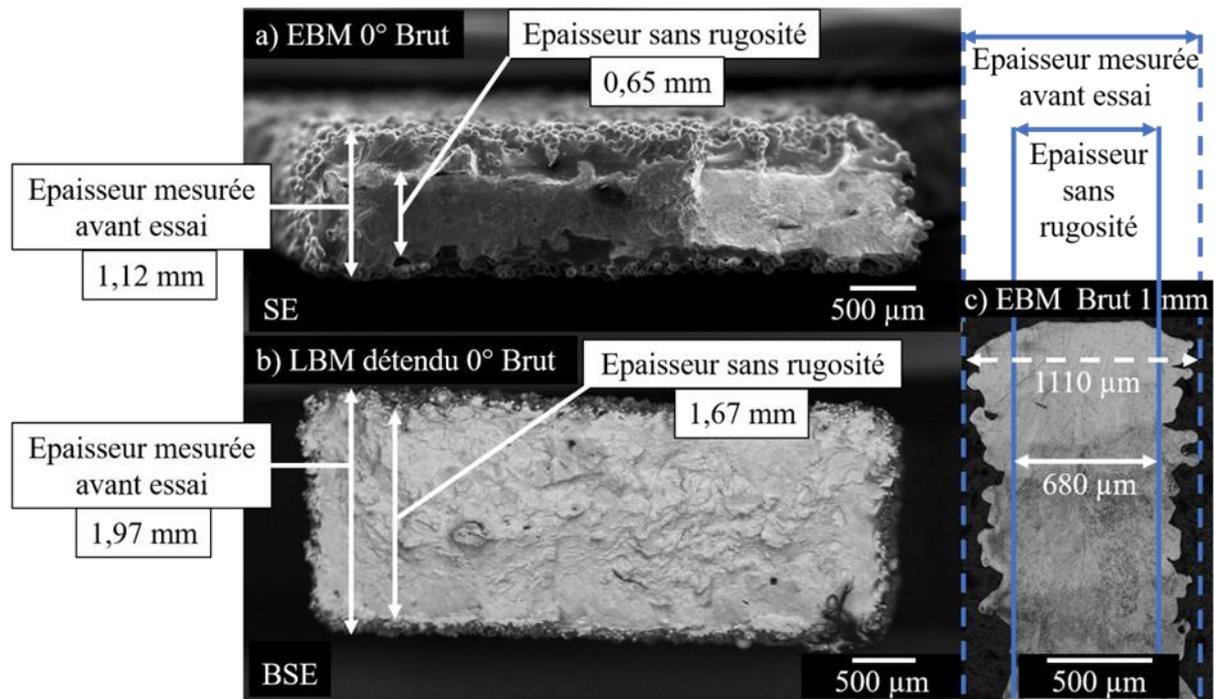


Figure V. 5 Faciès de rupture des éprouvettes *EBM-0°-Brut* et *LBM-détendu-0°-Brut* observés en BSE au MEB.

D'après Formanoir *et al.*, la rugosité de surface réduit la section portante car elle ne transfère pas d'effort mécanique durant l'essai de traction [87]. Ainsi, l'essai ne correspond plus à un essai matériau standard, mais à un essai sur une structure. Afin de déterminer les propriétés matériaux, un ajustement sur la détermination de la section de l'éprouvette doit être effectué. La Figure V. 5 c), présente une coupe longitudinale parallèle à la direction de fabrication d'un mur *EBM-Brut* vertical de 1 mm d'épaisseur. La méthode de Formanoir *et al.*, dans laquelle la rugosité de surface est retirée des dimensions externes, afin de conserver la section portante résiduelle non affectée par la rugosité, est appliquée. Mesurer la section d'une éprouvette brute issue des procédés LBM ou EBM avec un pied à coulisse induit une surévaluation de la section portante, comme indiquée par les lignes pointillées sur la figure. Ainsi, la contrainte calculée à partir de la force et de la section mesurée est sous-évaluée. A partir de la coupe métallographique, présentée dans la Figure V. 5 c), nous estimons qu'il faut retirer environ 430 μm dans l'épaisseur de l'éprouvette *EBM-Brut* de 1 mm d'épaisseur, soit 215 μm sur chaque face pour rendre compte de la section portante réelle de l'éprouvette.

Les mesures de S_z faites en microscopie confocale, présentées dans la Figure III. 29 du Chapitre III, représentant l'amplitude entre le pic le plus haut et la vallée la plus basse, sont d'environ 170 μm pour le *LBM-0°-Brut* vertical et entre 200 et 500 μm pour l'*EBM-Brut* vertical. Les valeurs obtenues sur la coupe métallographique de l'échantillon *EBM-Brut* vertical d'1 mm d'épaisseur sont cohérentes, mais légèrement inférieures, aux valeurs déterminées par microscopie confocale. Cependant, les valeurs de rugosité mesurées sur une coupe métallographique ou par microscopie confocale varient en fonction de la position sur l'échantillon.

Les rapports entre les $R_{p0,2}$ et R_m mesurées sur des éprouvettes brutes et des éprouvettes polies ont été calculés afin de déterminer si les différences de résistances mécaniques pouvaient être expliquées par la simple diminution de section portante due à la rugosité. Pour les

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

éprouvettes *EBM-Brut*, le ratio calculé est cohérent avec une section portante environ 37 % inférieure à la section mesurée avant essai. Pour les éprouvettes *LBM-détendu-Brut*, la section portante serait d'environ 15 % inférieure que la section mesurée avant essai. En faisant le rapport des sections mesurées au pied à coulisse sur les sections portantes réelle déterminées à partir des coupes métallographiques ou à partir des mesures de S_z , pour un mur vertical de 1 mm d'épaisseur fabriqué par EBM, on trouve que la section portante réelle est inférieure d'environ 45 % par rapport à la section utilisée pour calculer les contraintes. Pour un mur vertical de 2 mm d'épaisseur fabriqué par LBM, le rapport des sections donne une section portante réelle inférieure de 10 % par rapport à la section calculée à partir des mesures faites au pied à coulisse. Pour l'*EBM-Brut*, avec l'ajustement de la section portante, le $R_{p0,2}$ passerait à 792 MPa contre 811 MPa pour l'*EBM-P600*. Pour le *LBM-Brut*, avec l'ajustement de la section portante, le $R_{p0,2}$ passerait à 938 MPa contre 978 MPa pour le *LBM-P600*. Ces derniers résultats ont tendance à confirmer l'hypothèse selon laquelle la rugosité diminue simplement la section portante de l'éprouvette lors d'un essai de traction, comme suggéré par Formanoir *et al.* [87].

Concernant l'allongement à rupture, les éprouvettes *EBM-Brut* et *LBM-détendu-Brut* présentent des allongements à rupture plus faibles que les éprouvettes polies. La Figure V. 5 montre qu'à certains endroits, la rugosité de surface présente des zones propices à la concentration de contraintes, ce qui pourrait induire une rupture prématurée de l'éprouvette et donc un allongement à rupture plus faible. Les éprouvettes *LBM-détendu-Brut* et *-P600* présentent des allongements répartis similaires et des allongements à rupture différents. Il semblerait donc que la rugosité de surface influence aussi la tenue à la localisation de la déformation.

Synthèse :

La rugosité de surface des éprouvettes de traction LBM et EBM entraîne une réduction apparente des résistances mécaniques ($R_{p0,2}$ et R_m) des éprouvettes. Cette réduction des résistances mécaniques n'est due qu'à la surévaluation de la section portante à partir des mesures faites au pied à coulisse. La matière présente en surface, dans la zone rugueuse, ne porte pas la charge durant l'essai de traction. La section portante réelle est donc plus petite que la section portante mesurée.

La rugosité des éprouvettes brutes fabriquées par LBM et EBM fait aussi que certaines zones sont le siège de concentrations de contraintes qui peuvent réduire la ductilité du matériau, et donc induire une rupture précoce de l'éprouvette.

V.III. Influence du traitement CIC sur les propriétés du *TA6V-EBM* et *-LBM-détendu*

Pour étudier l'influence du traitement CIC sur le comportement en traction des *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM*, des essais de traction ont été effectués pour chacun des matériaux avant et après traitements CIC. Les résultats sont donnés dans la Figure V. 6. Le traitement CIC induit une diminution des $R_{p0,2}$ et R_m d'environ 40 et 70 MPa, respectivement, pour le *TA6V-EBM* et d'environ 135 et 115 MPa, respectivement, pour le *TA6V-LBM-détendu*. Cette diminution de la résistance en traction s'accompagne d'une augmentation de l'allongement à rupture de 4,8 % pour le *TA6V-LBM-détendu* après CIC et de 8.8% pour le *TA6V-EBM* après CIC. Pour le *TA6V-EBM-CIC*, l'augmentation de cet allongement à rupture provient essentiellement des pores refermés par le CIC mais aussi de l'évolution de la microstructure liée au CIC présentée dans la Figure III. 11 dans le Chapitre III. L'allongement réparti pour le *TA6V-LBM-détendu* est de 4,8 % contre 8,6 % pour le *TA6V-LBM-détendu-CIC* et 5,3 % pour le *TA6V-EBM* contre 7,3 % pour le *TA6V-EBM-CIC*. Le traitement CIC augmente l'allongement réparti et la striction apparaît à des allongements plus élevés. Les allongements répartis et à rupture montrent que la longueur du domaine ductile des éprouvettes CIC est plus importante que celui des non traitées CIC. De plus, la répartition de la zone ductile avant et après striction est légèrement différente. Enfin, on remarque dans la Figure V. 6 que le traitement CIC améliore légèrement la répétabilité des mesures de résistances mécaniques pour le *TA6V-LBM-détendu-CIC* et que les éprouvettes *EBM-CIC* présentent une bonne répétabilité. Les résultats obtenus sont en accord ceux de la littérature présentés dans le Chapitre I [98, 100].

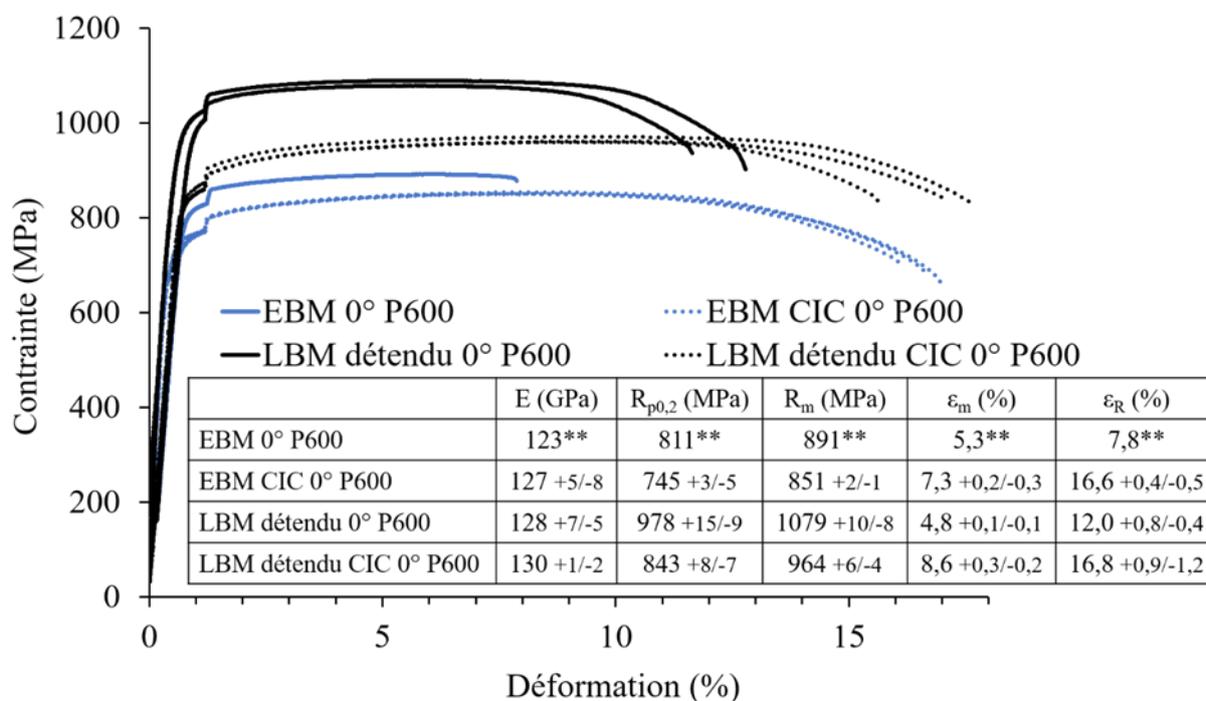


Figure V. 6 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage *TA6V-EBM*, *-EBM-CIC*, *LBM-détendu* et *LBM-détendu-CIC* avec un état de surface poli au papier SiC P600. Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.

Comme il a été observé que le traitement CIC modifiait les propriétés mécaniques, les faciès de rupture ont été observés afin de déterminer l'influence du traitement CIC sur le mode de rupture. Le faciès de rupture d'une éprouvette *EBM-CIC*, Figure V. 7, montre la présence de cupules, caractéristiques d'une rupture ductile comme pour le faciès de rupture du *TA6V-EBM*, observé dans la Figure V. 2 d). De plus, aucun manque de fusion n'est observé sur le faciès de rupture du *TA6V-EBM-CIC*, ce qui confirme que le traitement CIC les referme. Nous avons vu précédemment que le traitement CIC permettait d'allonger le domaine plastique après striction. On peut donc penser que cet allongement du domaine plastique est essentiellement dû à la fermeture des manques de fusion, car ceux-ci génèrent des zones de concentrations de contraintes. Cependant, l'évolution de la microstructure, qui est non négligeable après le traitement CIC, entraîne probablement aussi une évolution de la ductilité. Comme pour le faciès de rupture du *TA6V-LBM-détendu*, Figure V. 2 g), le faciès de rupture du *TA6V-LBM-détendu-CIC*, présente des cupules caractéristiques d'une rupture ductile. Bien que peu de pores sphériques n'aient été observés sur le faciès de rupture du *TA6V-LBM-détendu*, Figure V. 2 h), le faciès de rupture du *TA6V-LBM-détendu-CIC* ne présente pas non plus de pores sphériques. Néanmoins, l'augmentation de la ductilité semble essentiellement liée à l'évolution de la microstructure. La réduction de la section passe d'environ 31 % pour le *TA6V-LBM-détendu* à 36 % pour le *TA6V-LBM-détendu-CIC*. Cette différence de réduction de section n'est pas significative car la dépendance des mesures vis-à-vis de l'opérateur entraînent une incertitude de mesure importante. D'après nos mesures, nous estimons qu'il faut une différence d'au moins 10 % pour que la réduction de section soit significative avec la méthode de mesure employée.

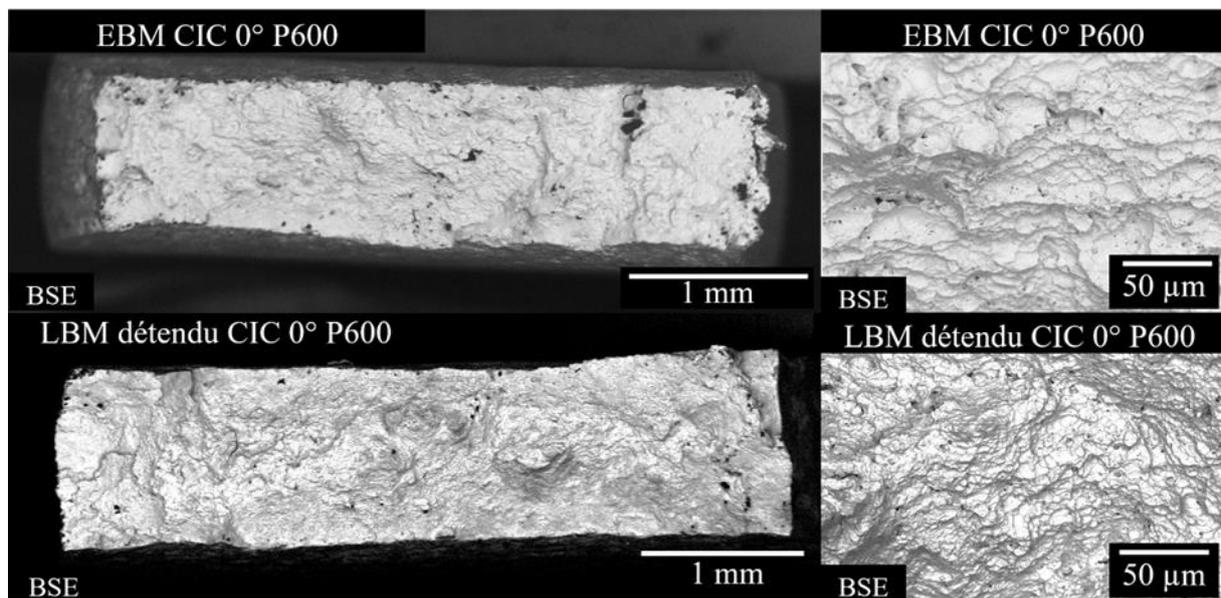


Figure V. 7 Faciès de rupture des éprouvettes *EBM-CIC-0°-P600* et *LBM-détendu-CIC-0°-P600* observés en BSE au MEB.

Sur la Figure V. 6, on remarque que le *TA6V-LBM-détendu-CIC* présente des $R_{p0,2}$ et R_m supérieurs, d'environ 100 MPa, à celles du *TA6V-EBM-CIC*, mais avec une même ductilité. De plus, le *TA6V-LBM-détendu-CIC* présente une réduction de section à la striction d'environ 36 % contre environ 47 % pour le *TA6V-EBM-CIC*. Dans le Chapitre III, la microstructure du *TA6V-LBM-CIC* et du *TA6V EBM CIC* ont été caractérisées. Cependant, la microstructure des

éprouvettes de traction *LBM-détendu-CIC* n'a pas été caractérisée faute de temps. La comparaison des microstructures des *TA6V-LBM-détendu* et *LBM-CIC* montre que le traitement CIC entraîne une évolution de la microstructure beaucoup plus importante que pendant le traitement de détente. Cela est visible avec l'épaississement des lamelles α et l'augmentation de la fraction volumique β . Bien sûr, cela s'explique par le fait que le CIC est effectué à 920 °C pendant 2 h alors que le traitement de détente est effectué à 720 °C pendant 2 h. Elmer *et al.* ont étudié l'évolution de la fraction volumique de la phase β en fonction de la température et ont montré qu'à 920 °C environ 70 – 80 % de phase β était présente contre seulement 15 % de phase β à 720 °C, Figure I. 17 dans le Chapitre I. Nous avons donc considéré que la différence de microstructure initiale entre LBM et LBM détente avant le traitement CIC n'influencait pas la microstructure finale obtenue après CIC. Nous avons donc fait l'hypothèse que les microstructures du *TA6V-LBM-CIC* et *LBM-détendu-CIC* étaient similaires. La microstructure du *TA6V-LBM-CIC* et *-EBM-CIC* est une microstructure $\alpha + \beta$ contenant environ 8 % de phase β avec une taille des lamelles α d'environ 2,5 μm et la présence de la phase α_{GB} aux anciens joints de grains β pour les deux matériaux. En comparant les microstructures observées en microscopie optiques dans les Figure III. 7 c) et Figure III. 11 b) du Chapitre III, on remarque, qu'après le traitement CIC, les anciens grains β sont toujours visibles pour l'*EBM-CIC* alors qu'on ne les distingue plus pour le *LBM-CIC*. On ne sait donc plus si les anciens grains β du *TA6V-LBM-CIC* sont toujours colonnaires ou sont devenus équiaxes, ce qui jouerait sur la morphologie de la phase α_{GB} présente aux anciens joints de grains β . La différence de résistance mécanique pourrait venir d'une morphologie d'ancien grains β et donc de phase α_{GB} différente. Des analyses en EBSD permettraient de mieux distinguer les anciens grains β du *TA6V-LBM-détendu-CIC* et de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Ces résultats montrent que malgré une épaisseur de lamelles α et des fractions volumiques de phases similaires, les éprouvettes *LBM-détendu-CIC* et *EBM-CIC* présentent des différences de résistances mécaniques. Nous n'avons, à ce jour, pas pu déterminer d'où venaient ces différences.

Par rapport à la norme SAE AMS 4928W, le *TA6V-EBM-CIC* présente des $R_{p0,2}$ et un R_m inférieurs de 120 et 80 MPa, respectivement, et le *TA6V-LBM-détendu-CIC* présente un $R_{p0,2}$ légèrement inférieur d'environ 25 MPa. Cependant, les valeurs de résistances mécaniques de la norme SAE AMS 4928W par rapport aux résistances mécaniques du *TA6V-LBM-CIC* sont incluses dans notre incertitude de mesure des contraintes, elle-même due à l'incertitude de la mesure de la force par la cellule de charge et surtout de la section mesurée avec un pied à coulisse.

Synthèse :

Le traitement CIC est utilisé dans la gamme de traitement de pièces réalisées par fabrication additive. Il permet de réduire la porosité qui est l'un des défauts majeurs rencontrés pour ces procédés. Le CIC effectué sur le *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM* entraîne une diminution des résistances en traction et une augmentation de l'allongement réparti et à rupture. Le traitement CIC permet d'avoir une meilleure homogénéité du matériau ce qui conduit à des mesures de résistances mécaniques et de ductilité plus répétables. Pour le *TA6V-EBM-CIC*, l'augmentation de la ductilité est essentiellement liée à la fermeture des pores de manque de fusion qui sont propices à des concentrations de contraintes en bord de pores. Cependant, l'évolution de la microstructure qui est non négligeable après CIC entraîne probablement aussi une évolution de la ductilité. Pour le *LBM-détendu-CIC*, l'augmentation de la ductilité semble surtout venir de l'évolution de la microstructure. Le *TA6V-LBM-détendu-CIC* possède la même ductilité mais des résistances mécaniques supérieures que le *TA6V-EBM-CIC*, bien que les deux microstructures comportent une épaisseur de lamelles α et une fraction volumique de phase équivalentes. A ce jour, la différence de résistances mécaniques entre la *TA6V-LBM-détendu-CIC* et *-EBM-CIC* n'a pas pu être expliquée.

V.IV. Influence de l'angle de fabrication sur les propriétés mécaniques en traction du *TA6V-EBM* et *-LBM-détendu*

Dans le Chapitre III, nous avons vu que le matériau présentait une texture cristallographique des anciens grains β avec la direction $\langle 110 \rangle$ de la phase β avant transformation orientée dans la direction de fabrication. Mais la transformation de la phase β en lamelles α réduit fortement la texture cristallographique de la pièce fabriquée. Pour déterminer si la direction de fabrication influence les propriétés mécaniques, des éprouvettes fabriquées à 45 et 90 ° ont été testées pour comparer aux essais réalisés sur des éprouvettes fabriquées à 0°. Des éprouvettes fabriquées à 0, 45 et 90° ont aussi été traitées CIC pour voir si le CIC modifiait l'influence de l'angle de fabrication sur les propriétés mécaniques.

Pour le procédé LBM, les résultats des essais de traction sont présentés dans la Figure V. 8. L'angle de 0° correspond à une fabrication verticale, l'angle à 45° correspond à une éprouvette inclinée sur la tranche à 45 ° et l'angle de 90° correspond à une éprouvette horizontale couchée sur la tranche, comme présenté dans la Figure II. 2 dans le Chapitre II. La Figure V. 8 montre que l'angle de fabrication a une influence négligeable sur les $R_{p0,2}$ et R_m des éprouvettes *LBM-détendu* et *-détendu-CIC* fabriquées à 0, 45 et 90° alors que les allongements répartis et à rupture diminuent lorsque l'angle de fabrication augmente. Ces essais montrent une légère anisotropie de la ductilité du *TA6V-LBM-détendu*. Les essais après CIC montrent que cette anisotropie est reliée à la microstructure et non à des pores.

Simonelli *et al.*, Vilaro *et al.* et Qiu *et al.* ont observé des résistances mécaniques plus importantes pour des éprouvettes fabriquées horizontalement par LBM que pour des éprouvettes fabriquées verticalement par LBM [72, 88, 181]. L'influence de l'angle de fabrication sur la ductilité fait essentiellement référence aux pores présents dans l'éprouvette et non à la microstructure. Qiu *et al.* ont aussi effectué des essais sur des éprouvettes LBM traitées CIC pour s'affranchir de ces pores et ils ont observé les mêmes tendances qu'avant traitement CIC. Les éprouvettes fabriquées verticalement présentaient une ductilité supérieure et des résistances mécaniques inférieures aux éprouvettes fabriquées horizontalement, montrant ainsi l'anisotropie de comportement mécanique du TA6V élaboré par LBM, et le fait que cet effet n'est pas dû à la présence des pores. Ils pensent que cette différence de propriétés mécaniques vient de l'orientation des anciens grains β vis-à-vis de la direction de chargement.

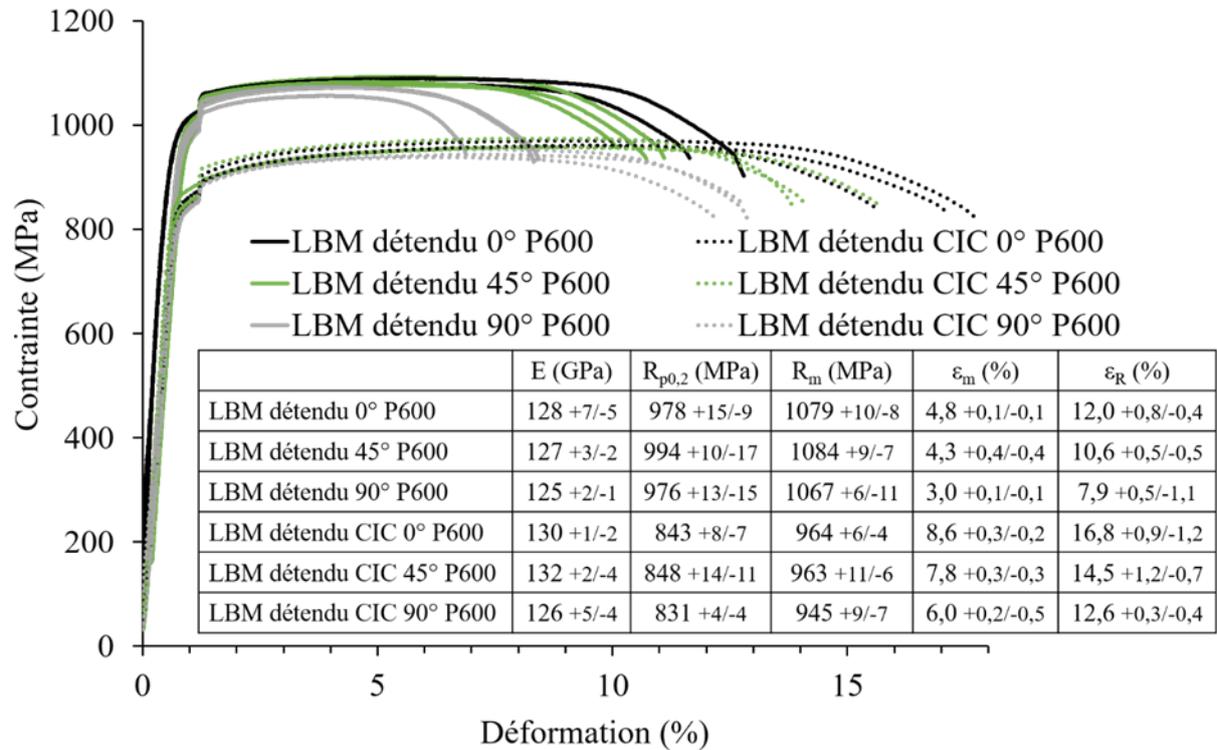


Figure V. 8 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu fabriqué à 0, 45 et 90 ° par rapport à la direction de fabrication, avec et sans traitement CIC

L'analyse des faciès de rupture des éprouvettes *LBM-détendu* fabriquées à 0, 45 et 90° par rapport à la direction de fabrication, Figure V. 9, montre que les trois éprouvettes ont un faciès de rupture ductile avec la présence de cupules. La présence de marches d'environ 100 μm de côté, c'est-à-dire une taille proche de la dimension des anciens grains β, est observée sur les faciès de rupture des éprouvettes *LBM-détendu* fabriquées à 0 et 45°. Ces marches n'ont pas été observées sur le faciès de rupture d'une éprouvette *LBM-détendu-90°*.

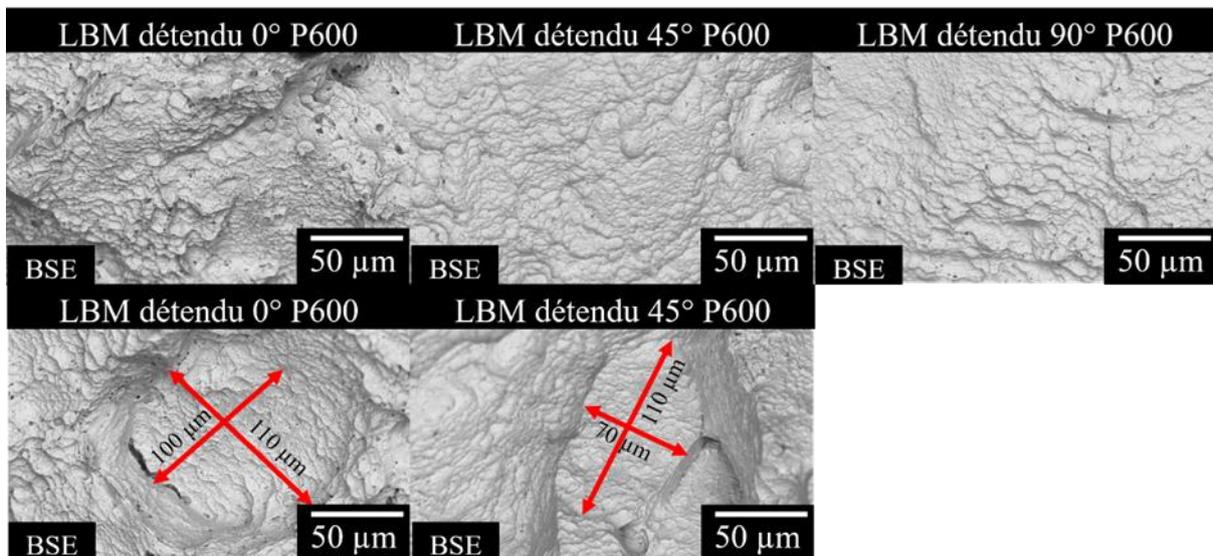


Figure V. 9 Faciès de rupture des éprouvettes *LBM-détendu* fabriquées à 0, 45 et 90° par rapport à la direction de fabrication

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

Dans leur étude, Simonelli *et al.* ont observé des faciès de rupture plus rugueux pour les éprouvettes fabriquées verticalement que pour les éprouvettes fabriquées horizontalement avec pour les deux orientations une rupture intergranulaire le long des lamelles α et des joints d'anciens grains β , Figure V. 10 [181]. Pour l'éprouvette verticale, présentée dans la Figure V. 10 a), la rupture se fait préférentiellement à travers les anciens grains β en suivant l'interface entre deux lamelles α jusqu'à être déviée par des lamelles α orientées dans une autre direction. Pour les éprouvettes horizontales, la rupture semble se faire préférentiellement aux joints d'anciens grains β , Figure V. 10 b), qui sont allongés perpendiculairement à la direction de sollicitation, ce qui facilite leur ouverture. Nous avons montré, dans le Chapitre III, la présence de la phase α_{GB} aux joints d'anciens grains β des échantillons *LBM-détendu-CIC*. La ductilité plus faible des éprouvettes fabriquées à 90° serait donc liée à une rupture préférentielle le long des joints des anciens grains β pour les éprouvettes *LBM-détendu* et à une rupture préférentielle de la phase α_{GB} le long des joints des anciens grains β , pour les éprouvettes *LBM-détendu-CIC*.

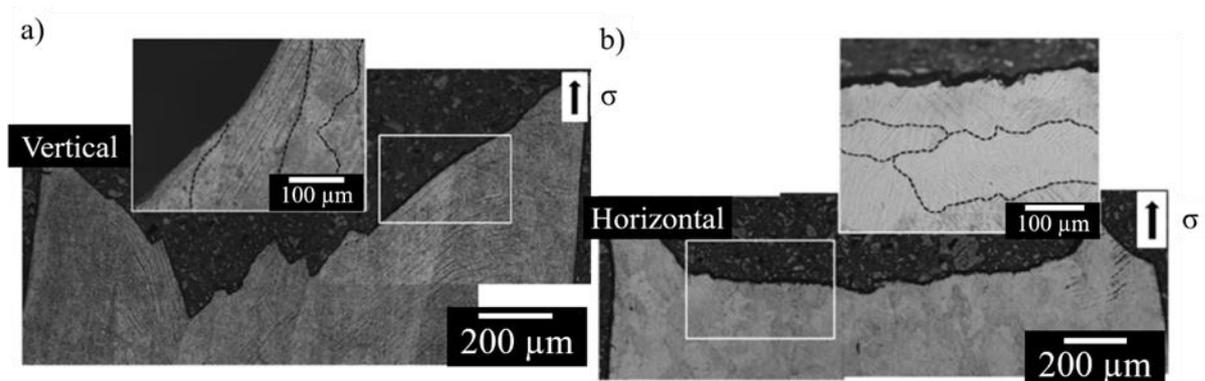


Figure V. 10 Exemples de profils de rupture d'éprouvettes de traction en TA6V fabriquées a) verticalement et b) horizontalement par LBM. Les vues agrandies montrent une rupture intergranulaire le long de α et des anciens grains β [181].

La rupture pour des éprouvettes fabriquées à 0 , 45 et 90° est schématisée dans la Figure V. 11. Pour les éprouvettes fabriquées verticalement, les anciens grains β sont parallèles à la direction de traction. Pour les éprouvettes fabriquées à 45° les anciens grains β sont alignés à 45° par rapport à la direction de traction et vont surtout être sollicités en cisaillement. Pour les éprouvettes fabriquées horizontalement, les anciens grains β sont perpendiculaires à la direction de traction et s'ouvrent donc plus facilement.

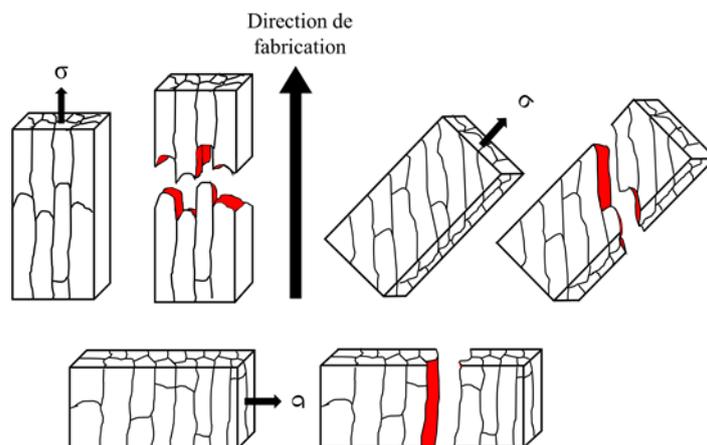


Figure V. 11 Schéma de l'orientation des anciens grains β par rapport à la direction de sollicitation mécanique en fonction de l'angle de fabrication.

Pour les éprouvettes fabriquées par EBM, la Figure V. 12 présente l'influence de l'angle de fabrication sur les propriétés en traction d'éprouvettes fabriquées avec des angles de 0, 45 et 90° par rapport à la direction de fabrication avec et sans traitement CIC. Seule une éprouvette par condition de fabrication $EBM-0^\circ$, $EBM-45^\circ$, $EBM-90^\circ$ et $EBM-CIC-90^\circ$ a été testée contre trois pour les conditions de fabrication 0 et 45° traitées CIC. Contrairement à ce qui a été observé pour les éprouvettes *LBM-détendu*, les résistances mécaniques des éprouvettes *EBM* et *EBM-CIC* augmentent avec l'angle de fabrication, surtout pour les éprouvettes non traitées CIC.

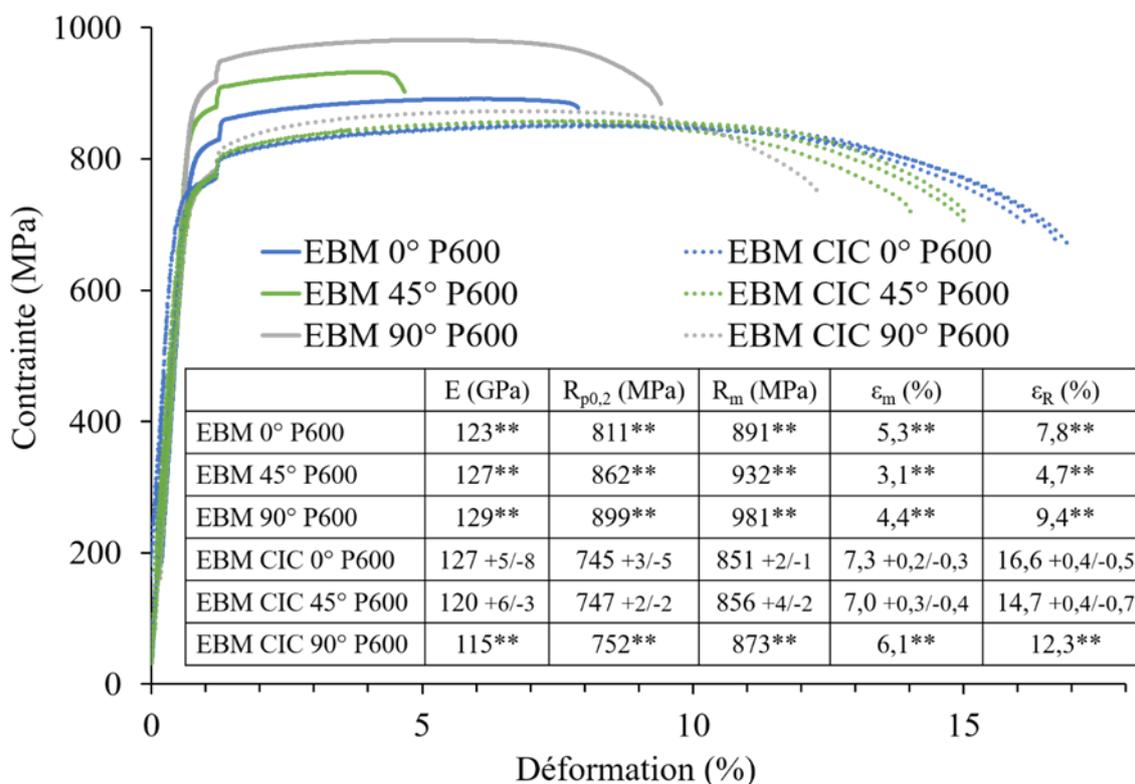


Figure V. 12 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage *TA6V-EBM* fabriqué à 0, 45 et 90° par rapport à la direction de fabrication avec et sans traitement CIC. Les valeurs indiquées sont les moyennes des différents essais, avec indication des valeurs min et max obtenues. Les astérisques ** indiquent qu'une seule éprouvette a été testée.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

L'observation des faciès de rupture présentés dans la Figure V. 13 montre la présence de manque de fusion (entourés en rouge) qui sont plans pour les éprouvettes fabriquées à 0° et orientés à 45° pour les éprouvettes fabriquées à 45° . Le faciès de rupture de l'éprouvette fabriquée à 90° ne présente pas de manque de fusion. Ces faciès de rupture montrent que la manière dont sont sollicités les manques de fusion, c'est-à-dire l'orientation du manque de fusion par rapport à la direction de sollicitation, joue directement sur le comportement mécanique. Un pore allongé perpendiculairement à la direction de sollicitation présentera une concentration de contrainte en bord de pore plus importante qu'un pore allongé parallèlement à la direction de sollicitation [182]. Dans la Figure V. 2 d) et e), nous avons vu que la présence de manques de fusion réduisait la section portante réelle induisant une sous-évaluation de la contrainte subie par le matériau. Le schéma Figure V. 14 présente l'orientation des manques de fusion par rapport à la direction de traction ainsi que la surface projetée des pores de manque de fusion perpendiculairement à la direction de traction pour des éprouvettes fabriquées à 0 , 45 et 90° . La surface projetée représente la partie de la section qui est non-portante par rapport à l'orientation de la contrainte. On remarque que plus l'angle de fabrication augmente, plus la section non portante diminue. Donc plus l'angle de fabrication est faible, plus la contrainte calculée supportée par le matériau dense est sous-évaluée. Ces résultats sont cohérents avec les résistances mécaniques présentées dans la Figure V. 12 où l'éprouvette à 90° présente les résistances mécaniques les plus grandes et l'éprouvette à 0° présente les résistances mécaniques les plus faibles. En posant l'hypothèse que, sans les pores, l'éprouvette *EBM- 0°* et *- 90°* ont les mêmes résistances mécaniques, les résistances mécaniques plus faibles de l'éprouvette *EBM- 0°* seraient due à une section non-portante d'environ 9 %.

En comparant l'augmentation des résistances mécaniques liée à l'angle de fabrication des éprouvettes *EBM* et *EBM-CIC*, on remarque que cette augmentation est moins prononcée pour les éprouvettes *EBM-CIC* avec une augmentation de 10 à 20 MPa entre 0 et 90° contre une augmentation de 90 MPa entre 0 et 90° pour les éprouvettes *EBM*. Les éprouvettes *EBM-CIC* ne présentant plus de manques de fusion, l'influence de l'angle de fabrication et de l'orientation des manques de fusion sur les résistances mécaniques est donc négligeable. L'effet du CIC confirme notre interprétation sur l'effet des manques de fusion pour les éprouvettes non CIC.

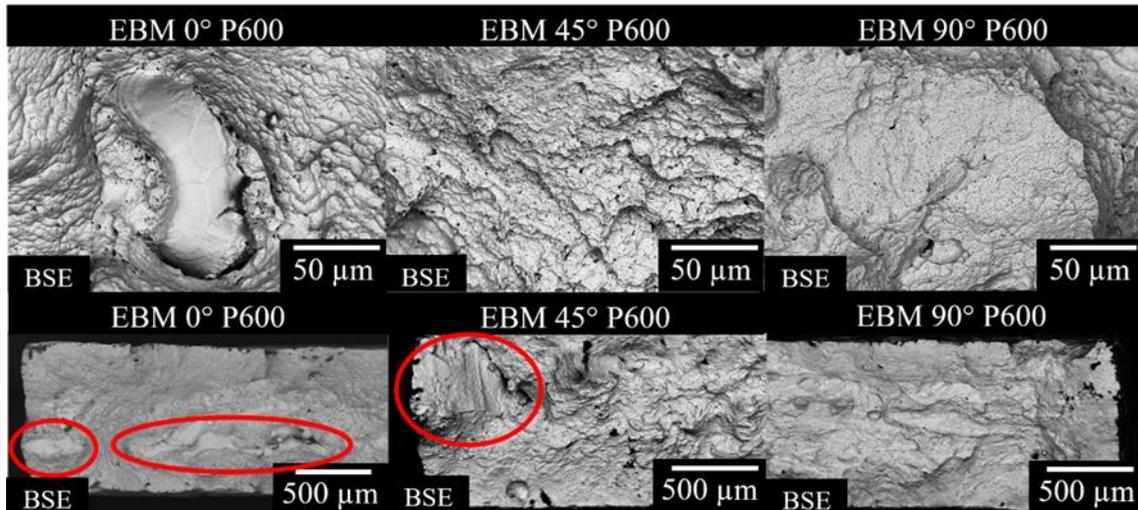


Figure V. 13 Faciès de rupture des éprouvettes *EBM* fabriquées à 0, 45 et 90° par rapport à la direction de fabrication. Les pores de manque de fusion sont entourés en rouge

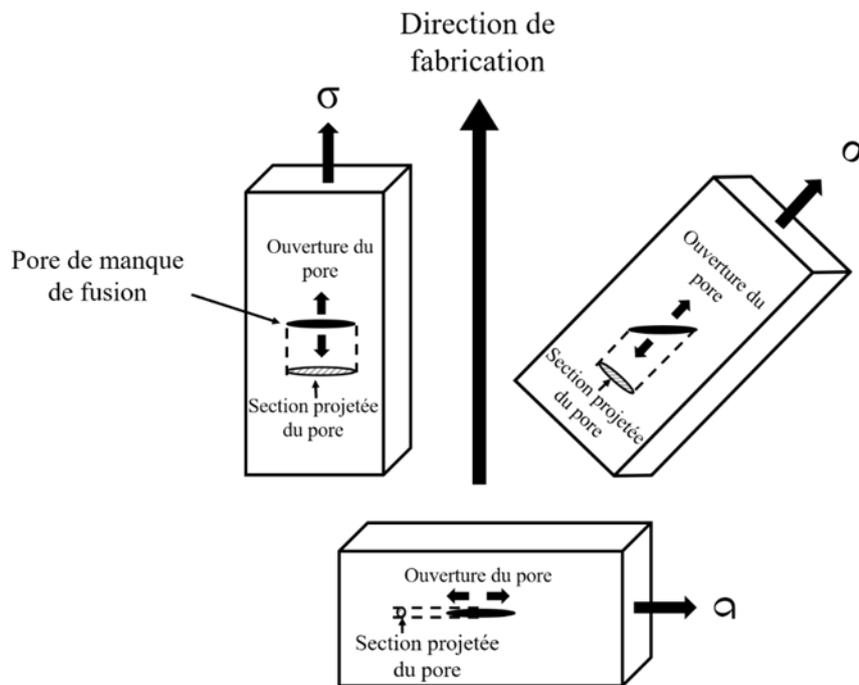


Figure V. 14 Schéma de l'orientation des pores de manque de fusion par rapport à la direction de sollicitation mécanique en fonction de l'angle de fabrication

La Figure V. 12 montre aussi que la ductilité du *TA6V-EBM-CIC* diminue lorsque l'angle de fabrication augmente. Comme pour le *TA6V-LBM-détendu-CIC*, l'influence de l'angle de fabrication sur la ductilité des éprouvettes semble liée à l'orientation des anciens grains β , et de la phase α_{GB} présente aux anciens joints de grains β , par rapport à la direction de traction. Pour les éprouvettes fabriquées à 90°, une rupture préférentielle le long des anciens grains β allongés perpendiculairement à la direction de traction faciliterait la propagation de la fissure et réduirait ainsi la ductilité.

Synthèse :

Grâce aux différents résultats obtenus dans cette thèse, l'anisotropie des propriétés mécaniques des *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM* a été caractérisée. Lorsque l'angle entre la direction de sollicitation et la direction de fabrication augmente, les résistances mécaniques du *TA6V-EBM* augmentent et la ductilité de toutes les éprouvettes en *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM* diminue. Par contre, lorsque cet angle augmente, les manques de fusion allongés parallèlement au plateau de fabrication sont moins nocifs et la ductilité des éprouvettes est plus grande.

V.V. Influence de l'oxydation sur le comportement en traction

L'oxydation des alliages de titane est caractérisée par la formation d'une couche d'oxyde et d'une zone fortement enrichie en oxygène, comme expliqué dans le Chapitre IV. La couche d'oxyde a un comportement mécanique fragile. Le métal enrichi en oxygène voit ses propriétés mécaniques évoluer en fonction de la concentration en oxygène comme présenté dans la Figure I. 10 dans le Chapitre I [16]. Pour étudier l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de l'alliage de titane TA6V, des éprouvettes de traction plates ont été fabriquées afin d'avoir un ratio surface/volume élevé dans la zone utile. Ces éprouvettes de traction ont été polies au papier SiC P600 afin de s'affranchir de l'effet de l'état de surface, puis ont été oxydées à 500, 538 ou 600 °C pendant des durées de 100 à 2 000 h. Les éprouvettes oxydées présentent donc une couche d'oxyde à leur surface ainsi qu'une zone enrichie en oxygène en dessous. La section d'une éprouvette de traction oxydée peut être schématisée par une structure en trois parties, présentée dans la Figure V. 15 :

- Un cœur métallique avec les propriétés mécaniques de l'alliage de titane sain, non affecté par l'oxygène de l'environnement.
- Une zone enrichie en oxygène qui présente un gradient de propriétés mécaniques en fonction de la concentration en oxygène. Ce matériau a des propriétés intermédiaires entre un métal et une céramique.
- Une couche d'oxyde qui a les propriétés mécaniques d'une céramique.

Ce schéma de l'éprouvette met en avant la complexité d'interprétation du comportement mécanique d'un alliage de titane oxydé. La traction n'est pas appliquée sur un matériau homogène mais sur une structure à gradient de propriétés. Lors des essais de traction, pour la majorité des éprouvettes oxydées, la couche d'oxyde s'est écaillée durant l'essai. Elle n'a donc pas été observée après la rupture des éprouvettes.

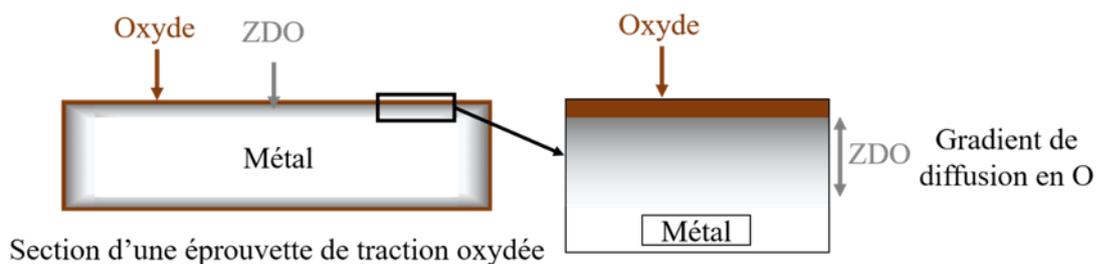


Figure V. 15 Schéma de la section d'une éprouvette oxydée composée de la couche d'oxyde, la zone de diffusion de l'oxygène (ZDO) et du métal à cœur.

Dans un premier temps, l'évolution du faciès de rupture lié à la présence d'oxygène et la formation de fissures le long de fût des éprouvettes de traction ont été caractérisées. Ensuite la zone enrichie en oxygène, ou zone mécaniquement affectée par l'oxygène (ZAO), a été caractérisée par analyse des faciès de rupture après essais de traction à froid d'éprouvettes pré-oxydées. La ZAO_{FR} a ainsi été mesurée et comparée à la mesure de la profondeur des fissures ZAO_{Fiss} observées sur les fûts des mêmes éprouvettes de traction que celles qui ont été utilisées pour l'observation des faciès de rupture. Ces deux méthodes de caractérisation de la ZAO ont aussi été comparées aux $ZDO_{blanche}$ et ZDO_{EPMA} déterminées dans Chapitre IV.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

Des essais de traction interrompus ont été réalisés afin de déterminer le moment d'apparition des fissures et observer l'écaillage des couches d'oxyde.

Dans un second temps, l'influence de l'oxydation sur les résistances mécaniques et la ductilité d'éprouvettes de traction forgées, fabriquées par LBM et EBM a été caractérisée. L'influence de l'évolution de la microstructure pendant les traitements d'oxydation, comme présenté dans le Chapitre III, sur les propriétés mécaniques, a aussi été caractérisée afin de dissocier les effets de l'oxydation et de l'évolution de la microstructure sur les propriétés mécaniques.

V.V.I.Modification du mode de rupture dans la zone enrichie en oxygène

La présence d'oxygène dans le métal induit un changement de mode de rupture de ductile, Figure V. 16 g), h) et i), à fragile comme montré dans la Figure V. 16 a), b) et c) où une partie d'un faciès de rupture des éprouvettes de traction *EBM-, forgé- et LBM-P600-oxydé-500h-600 °C* est observé. A proximité de la surface de l'éprouvette EBM, la Figure V. 16 d) révèle une rupture interlamellaire sans signe de ductilité, ou du clivage, caractéristiques d'un mode de rupture fragile. A cœur de l'éprouvette la présence de cupules est caractéristique d'un mode de rupture ductile. L'éprouvette en *TA6V-forgé-oxydé-500h-600 °C* montre une rupture fragile caractérisée par du clivage à travers les lamelles α , Figure V. 16 e). Avec les éprouvettes en *TA6V-LBM-détendu*, la rupture dans la ZAO est interlamellaire et la fissure est déviée lorsqu'elle rencontre un joint de lamelle α , Figure V. 16 f). Durant les essais de traction, la couche d'oxyde s'écaille complètement pendant la déformation dans le domaine plastique et n'est donc pas visible sur les faciès de rupture au-dessus de la zone fragile. Le mode de rupture fragile proche de la surface est associé à la présence d'oxygène. Cette zone fragile est la ZAO_{FR}.

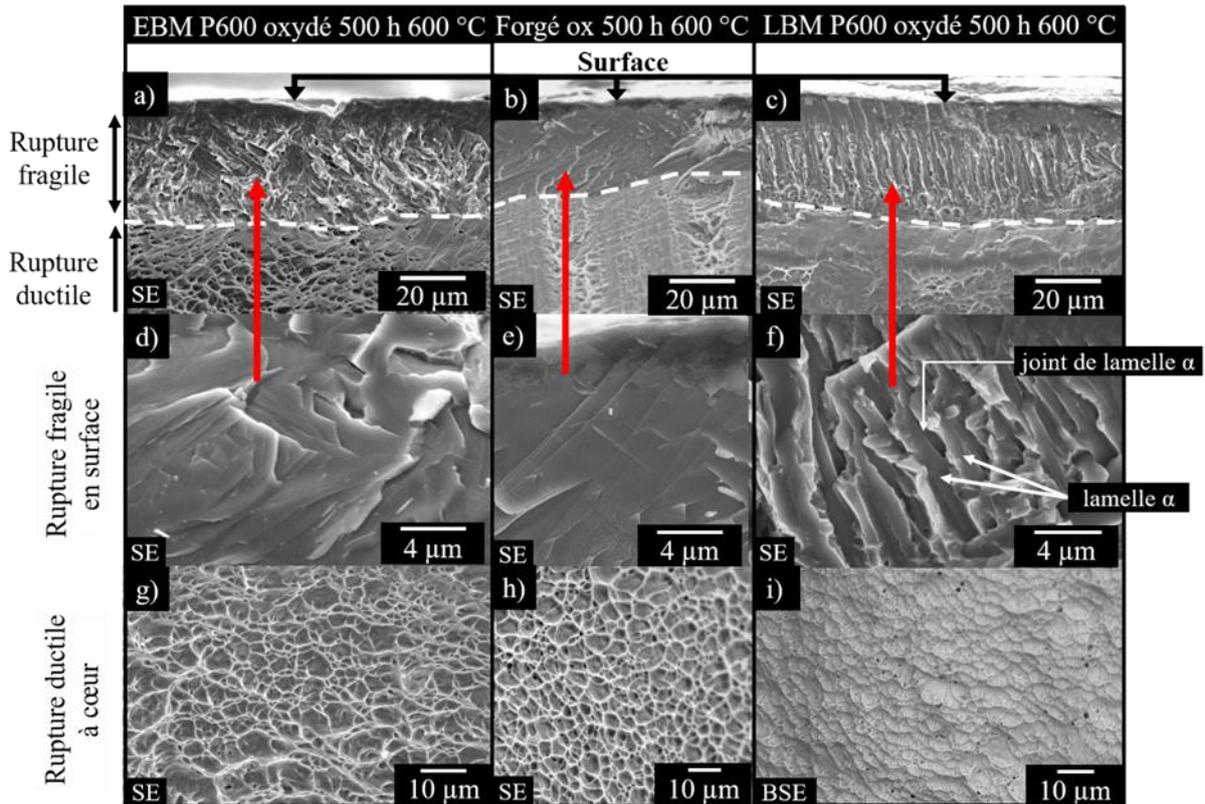


Figure V. 16 Transition ductile/fragile du mode de rupture pour les éprouvettes *TA6V-EBM*, *-forgé-* et *LBM-oxydé-500h-600 °C*

Zone fragile déterminée par analyse de facies de rupture (ZAO_{FR})

La Figure V. 17 regroupe des mesures de ZAO_{FR} effectuées sur les facies de rupture d'éprouvettes de traction *LBM-détendu-P600* oxydées à 500, 538 et 600 °C en fonction de la racine carrée du temps. Plus la température et la durée sont élevées, plus la profondeur de la ZAO_{FR} est grande. Cette représentation montre ainsi que la cinétique de croissance de la ZAO_{FR} suit une loi parabolique. Pour chaque température, une constante parabolique $k'_p{}_{ZAO_{FR}}$ a été déterminée. La régression linéaire des constantes parabolique selon la loi d'Arrhenius donne un facteur pré-exponentiel $k_{p_0} = 5,8 \cdot 10^{-3} m^2 \cdot s^{-1}$ et une énergie d'activation de $E_a = 219 kJ \cdot mol^{-1}$. Ces paramètres sont utilisés dans l'Équation V. 1 afin de modéliser l'évolution de l'épaisseur de la zone fragile en fonction de la température et du temps dans le domaine de températures [500 – 600 °C].

$$ZAO_{FR} = \sqrt{5,8 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{219\,000}{R \cdot T}} \cdot t} \quad \text{Équation V. 1}$$

La Figure V. 18 présente les profondeurs des ZAO_{FR} pour des éprouvettes de traction *LBM-détendu*, *EBM*, *LBM-détendu-CIC*, *EBM-CIC* et *forgé* oxydées 500 h à 600 °C. Cette figure montre que les échantillons *LBM-détendu*, *EBM* et *forgé* ont une ZAO_{FR} similaire et les éprouvettes *LBM-détendu* et *EBM-CIC* semblent avoir une ZAO_{FR} plus grande que les autres éprouvettes.

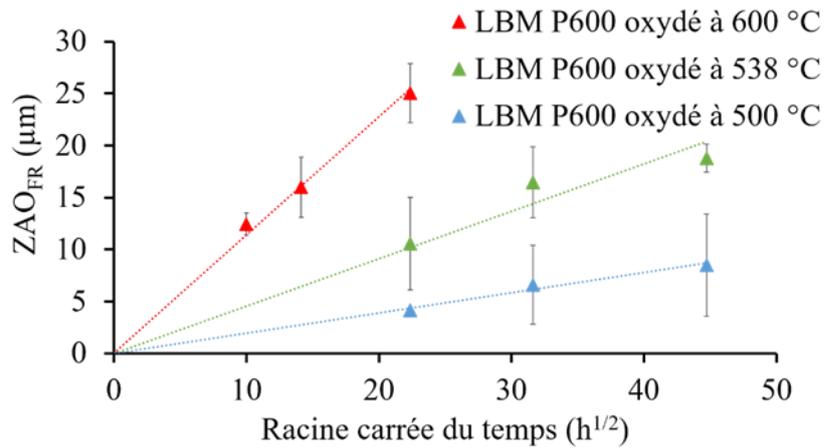


Figure V. 17 Influence de la température et du temps sur les ZAO_{FR} déterminées à partir des faciès de rupture d'éprouvettes LBM P600.

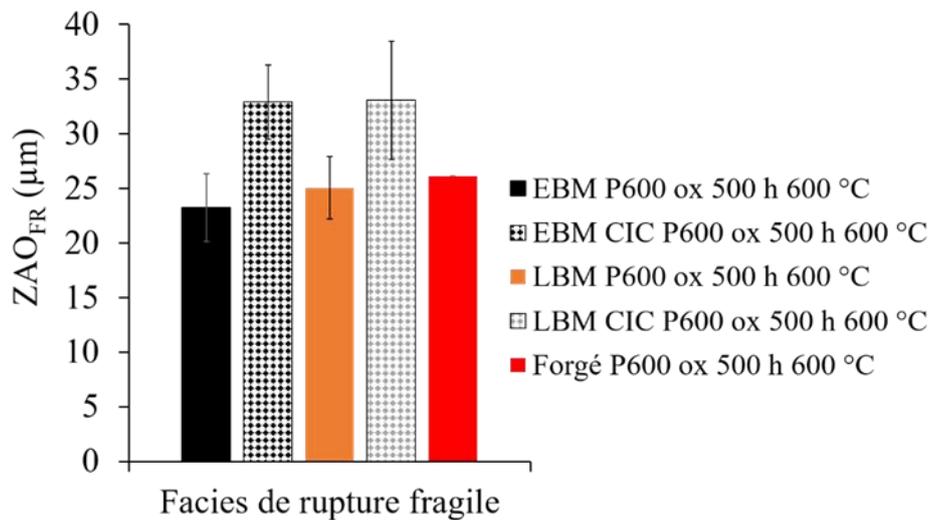


Figure V. 18 Influence de la microstructure sur la profondeur de ZAO_{FR} d'éprouvettes en TA6V oxydées 500 h à 600 °C rompues.

Après avoir effectué les essais de traction et observé les faciès de rupture, des fissures ont été observées le long des fûts des éprouvettes de traction oxydées, comme présenté dans la Figure V. 19. Ces fissures ont aussi été observées sur des éprouvettes après essais traction oxydées par Shamblen *et al.* sur l'alliage de titane Ti6242 et par Bendersky *et al.* sur le TA6V [17, 137]. La Figure V. 19 présente un fût d'une éprouvette de traction rompue EBM P600 oxydée 500 h à 600 °C et montre que les fissures ont une ouverture plus grande lorsqu'elles sont proches du faciès de rupture (FR). Cela correspond à la partie de l'éprouvette qui a subi le plus de déformation plastique durant la striction. Hormis celles qui ont commencé à se propager et celles fortement élargies à proximité du FR, toutes les fissures présentent sensiblement les

mêmes profondeurs et ouvertures. De plus, en regardant la Figure V. 19 au niveau du FR, on remarque une déviation de la fissure proche de la surface qui correspond à la ZAO_{FR} .

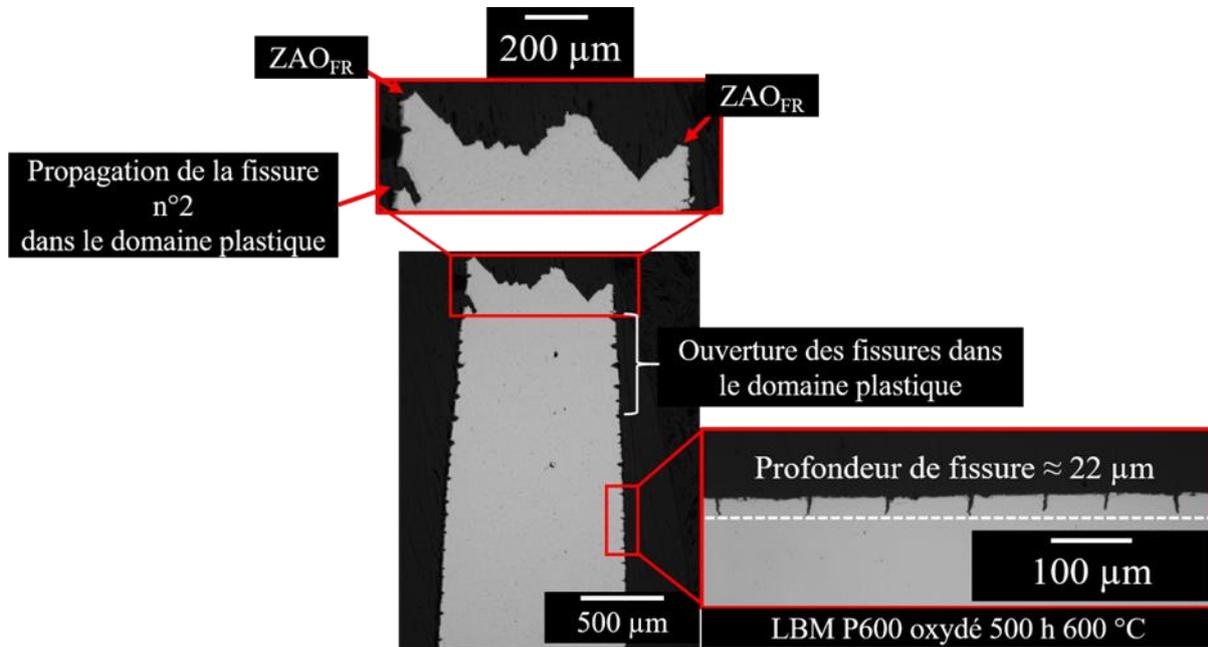


Figure V. 19 Vue en coupe du fût d'une éprouvette de traction rompue EBM P600 oxydée 500 h à 600 °C

La Figure V. 20 présente une vue inclinée du faciès de rupture et de la transition ductile/fragile d'une éprouvette *TA6V-EBM-P600-oxydé-500h-600 °C*. Cette figure montre une transition ductile/fragile difficile à positionner et qui s'accompagne d'une zone de très haute déformation. Cette zone de haute déformation plastique est probablement la dernière zone à rompre lors de la rupture finale de l'éprouvette.

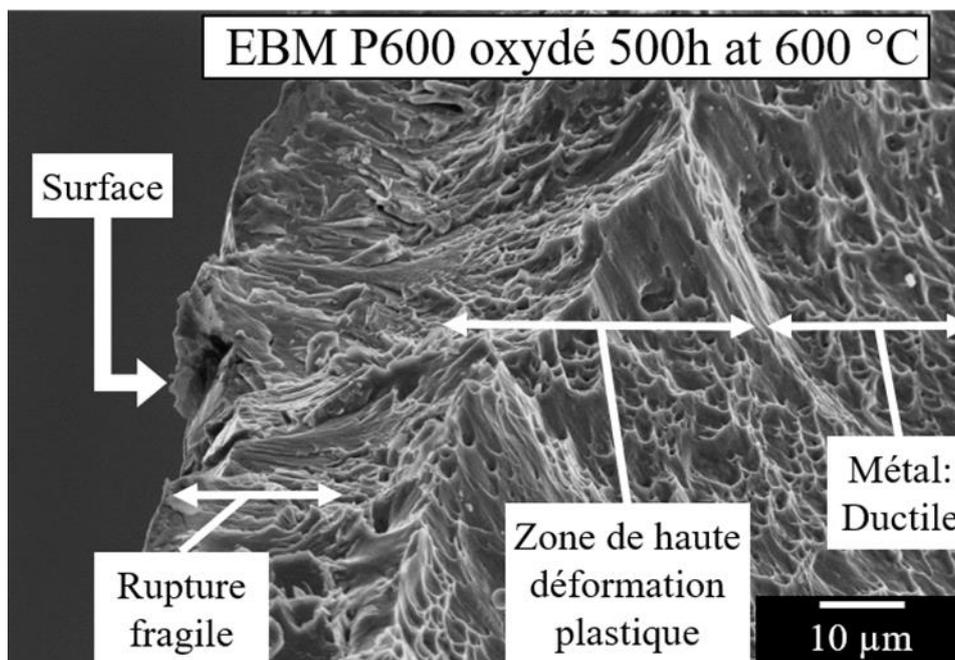


Figure V. 20 Vue inclinée faite au MEB du faciès de rupture d'une éprouvette *TA6V-EBM-P600-oxydé-500h-600 °C*

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

En comparant la zone de haute déformation dans la Figure V. 20 à la zone pointée ZAO_{FR} gauche dans la Figure V. 19, qui toutes deux appartiennent à la même éprouvette de traction, il s'avère que la zone de haute de déformation se situe en pointe de fissure. Néanmoins, une fissure plus importante, notée n°2 sur la Figure V. 19, est observée sur le fût de l'éprouvette. Deux hypothèses sont avancées. La première est que la fissure s'est amorcée durant l'essai de traction mais qu'une autre fissure s'est ouverte préférentiellement et plus rapidement entraînant la rupture. Cette hypothèse indique qu'au moins une partie de la rupture a commencé au niveau des fissures, en surface des éprouvettes oxydées. La deuxième hypothèse est que la fissure n°2 s'est propagée en toute fin de rupture. Ainsi, le dernier ligament de matière correspondrait à la zone de haute déformation présentée dans la Figure V. 20 et au niveau de la ZAO_{FR} gauche au-dessus de la fissure, Figure V. 19. Les fissures présentées dans la Figure V. 19 sont émoussées, ces fissures ne semblent pas se propager durant l'essai de traction. D'après les observations faites sur la Figure V. 20, on peut penser que l'endommagement commence à cœur, et donc que la seconde hypothèse serait plus probable. Cependant, trop peu d'observations ont été faites pour l'affirmer avec certitude.

Nous avons essayé de caractériser les conditions de sollicitation amenant à la formation des fissures dans la zone enrichie en oxygène. Pour cela, 3 essais de traction interrompus à différents niveaux d'allongement ont été réalisés sur des éprouvettes *TA6V-forgé-P600-oxydé-500h-600 °C*. Les résultats sont présentés dans la Figure V. 21. Les valeurs d'allongement ont été choisies afin de déterminer si la formation des fissures concordait avec l'écaillage de la couche d'oxyde observé durant les essais de traction sur éprouvettes oxydées. Pour la majorité des essais de traction effectués sur les éprouvettes *LBM-détendu* et *forgé* oxydées, la couche d'oxyde commence à s'écailler à partir de 0,3 % d'allongement. Entre 0,3 et 0,5 % d'allongement, la couche d'oxyde s'écaille progressivement avec la formation de fissures dans la couche d'oxyde perpendiculaires à la direction de traction. Ces deux niveaux d'allongement ont été choisis afin de déterminer si les fissures se forment dans le domaine élastique. Enfin, après 1% d'allongement, l'écaillage complet de la couche d'oxyde a été observé. A noter que le matériau entre dans le domaine plastique à ce niveau d'allongement.

Sur les coupes métallographiques de la Figure V. 21, on ne distingue pas la couche d'oxyde. Cette observation est cohérente avec les observations faites pendant les essais de traction. Les fissures ne sont observées que pour une déformation imposée de 1%. Cependant, il n'est pas exclu que des fissures se forment dans cet intervalle de déformation, mais que du fait du retour élastique, celles-ci se referment lors de la décharge de l'éprouvette. Des observations in-situ, non réalisées dans ces travaux, pourraient confirmer cette hypothèse. Une autre observation faite sur la coupe métallographique de l'éprouvette à 1 % d'allongement montre que toutes les fissures ont la même profondeur.

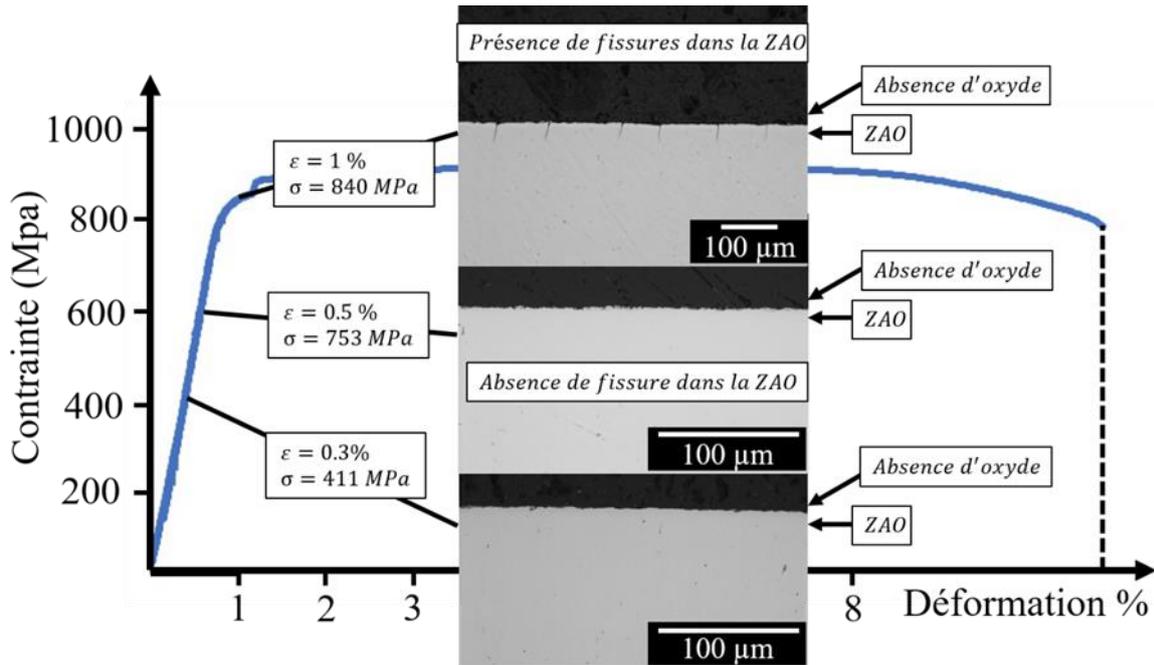


Figure V. 21 Formation des fissures dans la ZAO d'un alliage TA6V-forgé-oxydé-500h-600°C. Images à 0,3, 0,5 et 1% de déformation.

Grâce à ces essais interrompus, nous avons vu que les fissures se formaient pour des allongements inférieurs à 1 % et qu'ensuite ces fissures s'ouvraient et s'émoussaient durant l'essai de traction. D'après nos observations, nous pensons que les fissures se forment dans le métal enrichi en oxygène, en parallèle de l'écaillage de la couche d'oxyde.

Profondeurs de fissures déterminées par l'analyse de fûts d'éprouvettes de traction (ZAO_{Fiss})

La profondeur des fissures (ZAO_{Fiss}) formées en surface des éprouvettes de traction LBM-détendu-P600 oxydées à 500, 538 et 600 °C ont été mesurées et sont présentées dans la Figure V. 22. Comme pour les faciès de rupture, on observe que la ZAO_{Fiss} augmente avec la température et la durée d'oxydation. Pour chaque température, une constante parabolique $k'_{pZAO_{Fiss}}$ a été déterminée et les valeurs ont été rassemblées sur un diagramme d'Arrhenius. La régression linéaire donne un facteur pré-exponentiel $k_{p_0} = 4,9 \cdot 10^{-3} m^2 \cdot s^{-1}$ et une énergie d'activation de $E_a = 220 kJ \cdot mol^{-1}$. Ces paramètres sont utilisés dans l'Équation V. 2 afin de modéliser l'évolution de la profondeur des fissures en fonction de la température et du temps dans le domaine de températures [500 – 600 °C].

$$ZAO_{Fiss} = \sqrt{4,9 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{220\,000}{R \cdot T}} \cdot t} \quad \text{Équation V. 2}$$

La Figure V. 23 présente les ZAO_{Fiss} pour des éprouvettes de traction LBM-détendu, EBM, LBM-détendu-CIC, EBM-CIC et forgé oxydées 500 h à 600 °C. Cette figure montre que les

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

échantillons *LBM-détendu*, *EBM* et *forgé* ont des ZAO_{Fiss} similaires. Comme avec les faciès de rupture, les éprouvettes *LBM-détendu-CIC* et *EBM-CIC* semblent avoir des ZAO_{Fiss} légèrement plus importantes que les autres éprouvettes. Cependant, ces différences sont à nuancer car l'écart-type issu des mesures de profondeur de fissures sur les fûts d'éprouvettes rompues est important.

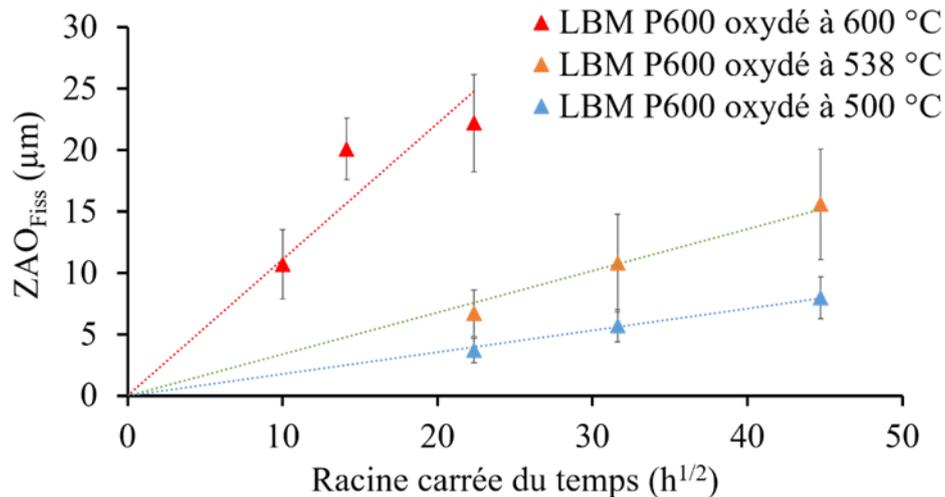


Figure V. 22 Influence de la température et du temps sur la ZAO_{Fiss} d'éprouvettes *LBM-détendu-P600* oxydées rompues.

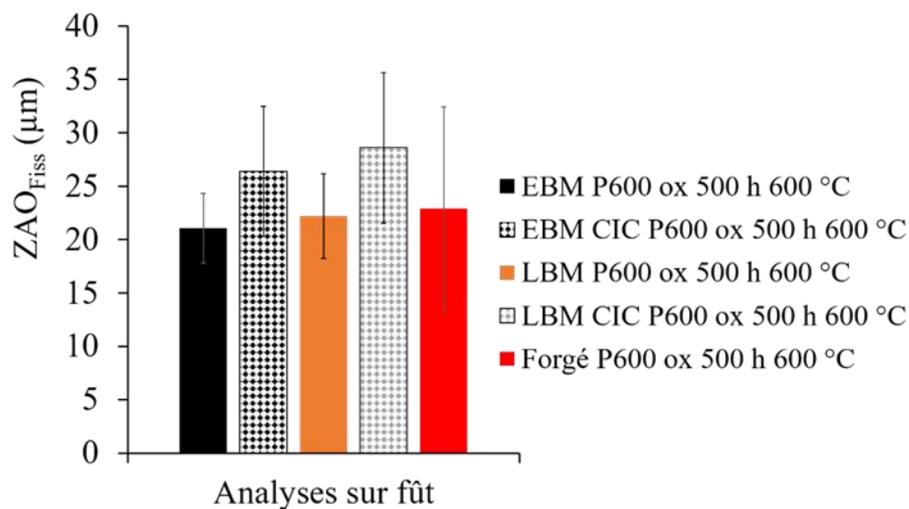


Figure V. 23 Influence de la microstructure sur la ZAO_{Fiss} d'éprouvettes de TA6V oxydées 500 h à 600 °C rompues.

Sur la coupe métallographique dans la Figure V. 21 de l'éprouvette testée jusqu'à 1 % d'allongement, l'espacement entre les fissures est constant. La Figure V. 24 présente une partie des fûts des éprouvettes *LBM-détendu* oxydées 500 h à 500, 538 et 600 °C rompues. Les observations et les mesures montrent que plus les fissures sont profondes, donc la ZAO_{Fiss} étendue, plus l'espace entre les fissures est grand. La Figure V. 25 montre une relation linéaire entre la profondeur des fissures et leur espacement. Deux droites représentant un facteur de proportionnalité de 1 et de 3 entre la profondeur des fissures et leur espacement, ont été rajoutées sur la Figure V. 25. Cela montre que pour la majorité des fissures, un facteur 3 entre la profondeur et l'espacement des fissures est observé.

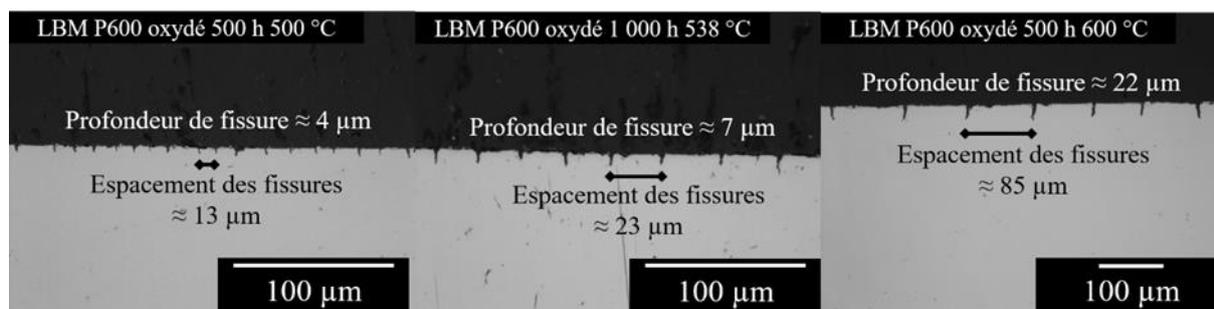


Figure V. 24 Espacement des fissures dans la ZAO_{Fiss} des éprouvettes *LBM-détendu-P600* oxydées 500 h à 500 °C, 1000 h à 538 °C et 500 h à 600 °C.

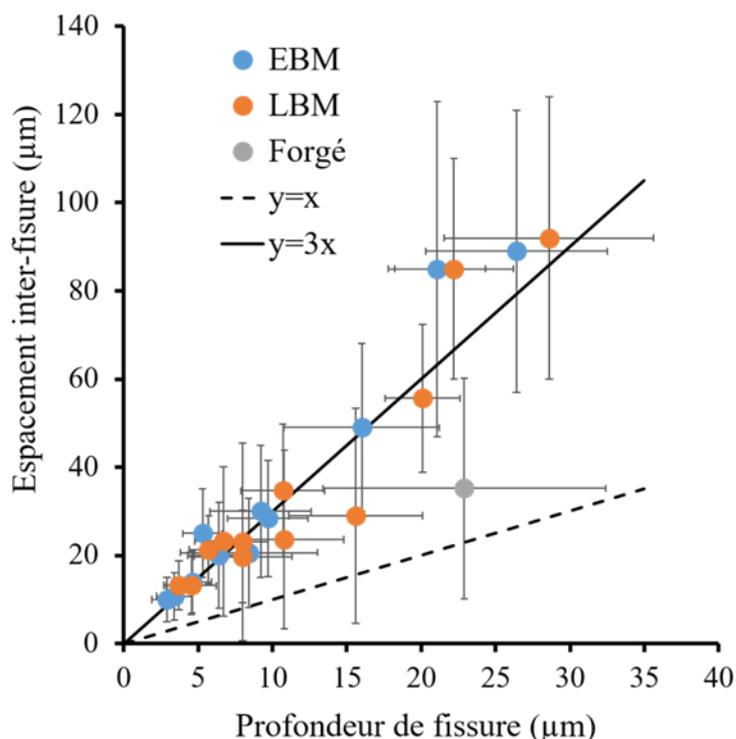


Figure V. 25 Relation entre l'espace entre les fissures et leur profondeur

Comparaison des méthodes de caractérisation de la zone enrichie en oxygène

Quatre méthodes permettant de caractériser la diffusion de l'oxygène dans le métal et la zone affectée mécaniquement par l'oxygène pour différentes durées et températures ont été présentées dans le Chapitre IV et Chapitre V. Les énergies d'activation trouvées pour la ZDO_{EPMA} , la ZAO_{FR} et la ZAO_{Fiss} sont, respectivement, 223, 219 et 220 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les deux énergies d'activation de la ZAO_{FR} et de la ZAO_{Fiss} étant très proches de l'énergie d'activation de la ZDO_{EPMA} , nous pouvons dire que la ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} sont contrôlées par la diffusion de l'oxygène dans le métal. La comparaison des résultats, Figure V. 26, montre une relation linéaire entre les ZAO_{FR} et les ZAO_{Fiss} avec un bon coefficient de détermination $R^2 = 0,93$. Les ZAO_{FR} mesurées sont plus grandes, d'un facteur $\approx 1,2$, que les ZAO_{Fiss} . Dans la Figure V. 27, nous observons une relation linéaire entre la ZAO_{Fiss} et la ZDO_{EPMA} avec un coefficient de détermination élevé $R^2 = 0,90$, et nous observons aussi que les ZAO_{Fiss} mesurées sont plus grandes, d'un facteur $\approx 1,3$, que les ZDO_{EPMA} mesurées par microsonde de Castaing avec notre

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

définition $ZDO_{EPMA} = 4 \cdot \sqrt{(D \cdot t)}$. Enfin, la Figure V. 28 confirme la relation linéaire entre les ZAO_{FR} et les ZDO_{EPMA} avec un R^2 de 0,91 et confirme aussi que les ZAO_{FR} mesurées sont plus grandes, d'un facteur $\approx 1,5$, que les ZDO_{EPMA} mesurées par microsonde de Castaing avec notre définition $ZDO_{EPMA} = 4 \cdot \sqrt{(D \cdot t)}$. Sur chacune des trois figures, deux régressions linéaires ont été tracées afin d'encadrer tous les rapports $\frac{ZAO_{FR}}{ZAO_{Fiss}}$, $\frac{ZAO_{Fiss}}{ZDO_{EPMA}}$ et $\frac{ZAO_{FR}}{ZDO_{EPMA}}$, respectivement. Ces régressions linéaires montrent que les rapports $\frac{ZAO_{FR}}{ZAO_{Fiss}}$, $\frac{ZAO_{Fiss}}{ZDO_{EPMA}}$ et $\frac{ZAO_{FR}}{ZDO_{EPMA}}$ peuvent varier entre 0,9 et 1,2, entre 1 et 1,6 et entre 1,3 et 1,7, respectivement.

Avec ces différents résultats on peut définir :

$$ZAO_{Fiss} = 5,2 \cdot \sqrt{(D \cdot t)} \quad \text{Équation V. 3}$$

et :

$$ZAO_{FR} = 6,0 \cdot \sqrt{(D \cdot t)} \quad \text{Équation V. 4}$$

où D est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Dans le Chapitre IV nous avons montré que ce coefficient de diffusion était proche de celui de l'oxygène dans le titane pur sur une large gamme de température. Ces lois peuvent être très utiles pour la prévision du comportement des éprouvettes et pour la prévision de la durée de vie.

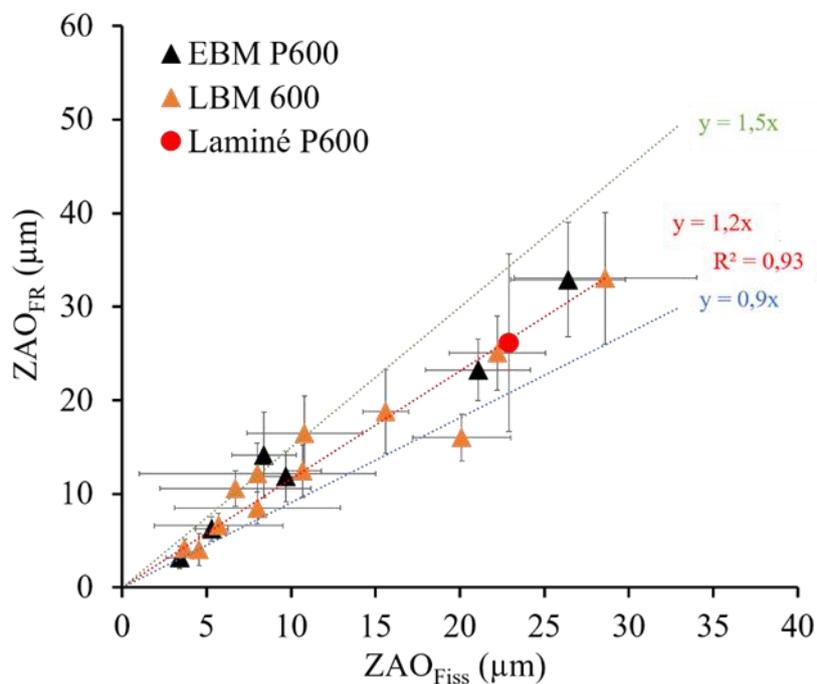


Figure V. 26 Comparaison des profondeurs fragiles mesurées sur les facies de rupture et des profondeurs de fissures mesurées sur les fûts des éprouvettes de traction rompues.

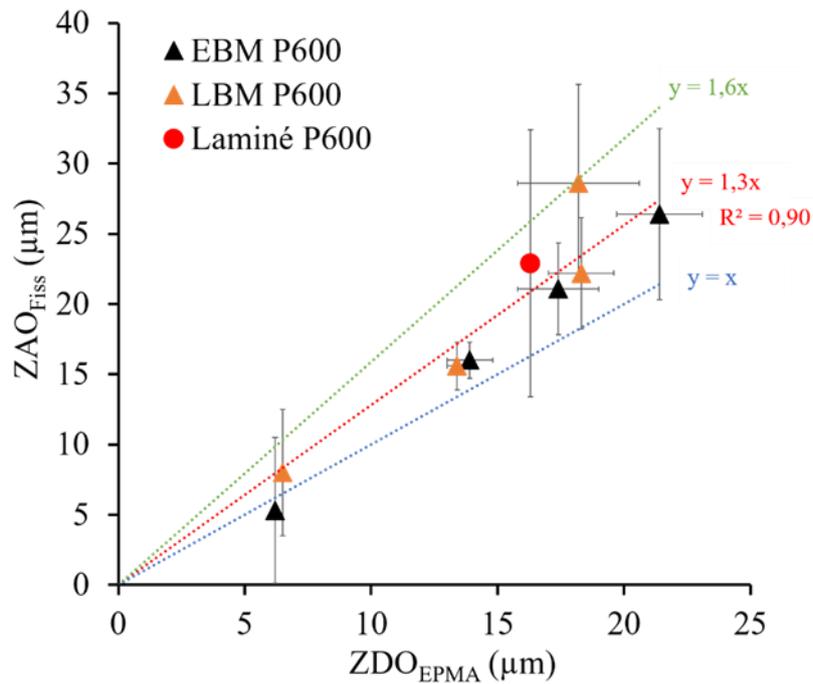


Figure V. 27 Comparaison des profondeurs de fissures mesurées sur les fûts des éprouvettes de traction rompues et des profondeurs des ZDO mesurées par microsonde de Castaing et déterminées avec le facteur $4\sqrt{(D\cdot t)}$.

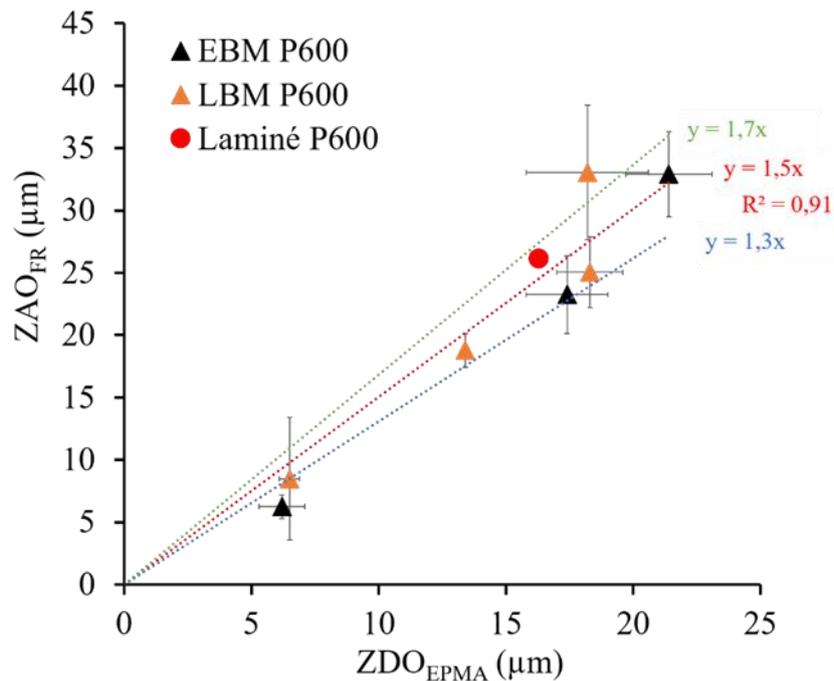


Figure V. 28 Comparaison des profondeurs fragiles mesurées sur les faces de rupture et des profondeurs des ZDO mesurées par microsonde de Castaing et déterminées avec le facteur $4\sqrt{(D\cdot t)}$.

La Figure V. 29 synthétise les résultats des quatre méthodes de caractérisation de la zone enrichie en oxygène pour l'échantillon *EBM-P600-oxydé-500h-600 °C* et montrent les légères différences trouvées entre des zones enrichies en oxygène suivant leur méthode de caractérisation.

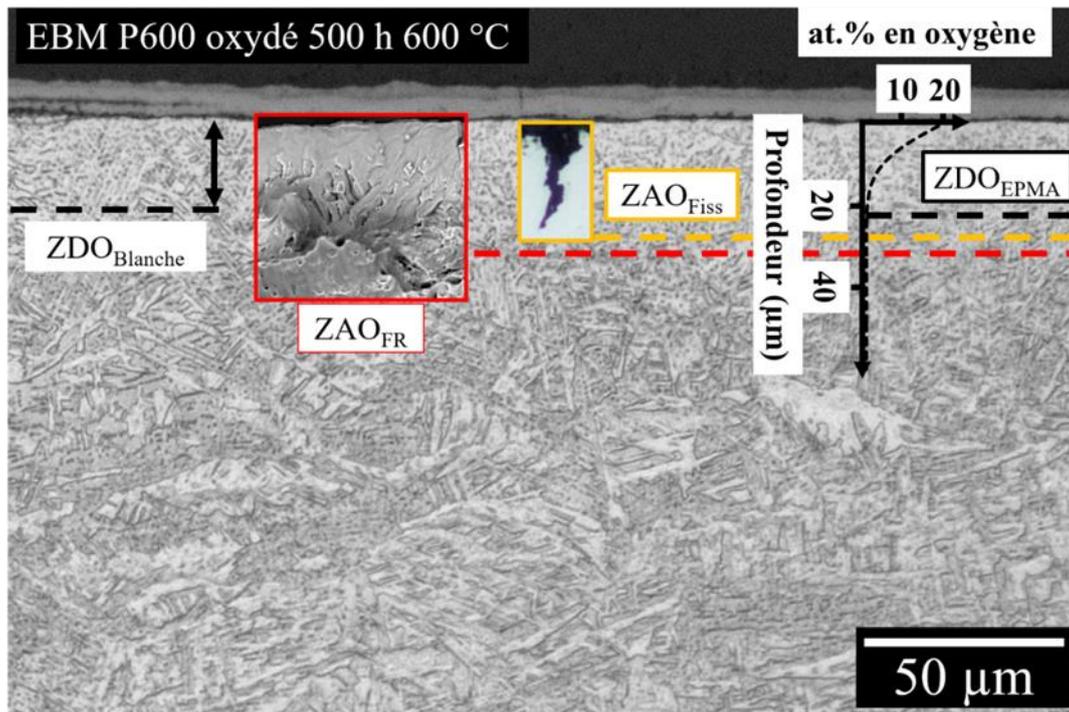


Figure V. 29 Comparaison des ZDO et ZAO caractérisées par microscopie optique, microsonde de Castaing, observation de faciès de rupture et mesure de fissures de l'échantillon EBM P600 oxydé 500 h à 600 °C.

La mesure de la zone blanche après attaque chimique est la méthode la plus fréquemment utilisée dans l'industrie pour révéler la zone enrichie en oxygène. Cependant, nous avons vu dans le Chapitre IV que l'attaque chimique pouvait ne pas la révéler, bien que la zone enrichie en oxygène soit présente. Les analyses faites par microsonde de Castaing permettent de déterminer un coefficient effectif de diffusion de l'oxygène dans le métal. Les mesures de zones fragiles et de profondeurs de fissures permettent quant à elle de déterminer la profondeur affectée mécaniquement par la présence d'oxygène dans le métal. Parmi les mesures de zones de rupture fragiles et de profondeurs de fissures, les mesures de profondeurs de fissures paraissent plus fiables du fait du nombre important de fissures présentes sur les fûts des éprouvettes. Pour chaque échantillon, une centaine de fissures a été mesurée. Ces mesures permettent aussi d'avoir des informations sur plusieurs fissures le long de l'éprouvette, alors que les mesures de zone fragile faites sur les faciès de rupture ne tiennent compte que d'une seule fissure menant à la rupture de l'éprouvette.

En reportant les ZAO_{FR} pour 500 h d'oxydation à 600 °C de la Figure V. 18, de 22 à 32 µm, sur les profils en oxygène de la Figure IV. 21 du Chapitre IV, il est possible d'approcher de la concentration nécessaire pour passer d'un mode de rupture ductile à fragile. Comme expliqué dans le Chapitre II, l'erreur de mesure faite par la microsonde de Castaing sur les concentrations en oxygène a été estimée à $\approx 0,9$ at.%. Néanmoins, la modélisation des profils de diffusion de l'oxygène permet d'estimer la concentration en oxygène à des profondeurs de 22 à 32 µm avec une valeur d'environ $0,4 + 0,9/- 0,4$ at.%, en tenant compte de la concentration en oxygène à cœur de 0,3 at.%. Grâce à ces mesures nous pouvons seulement affirmer que la concentration en oxygène suffisante pour passer d'un mode de rupture ductile à fragile est inférieure à 1,3 at.% en oxygène, valeur qui est cohérente avec la littérature [16, 183]. De plus, Yan *et al.* ont

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

utilisé la sonde atomique et ont trouvé qu'une concentration de 0,33 m.% ($\approx 0,9$ at.%) était suffisante pour réduire drastiquement la ductilité et atteindre « une fragilité totale » dans l'alliage TA6V [132]. De façon similaire, Liu *et al.* ont confirmé qu'une concentration en oxygène d'environ 0,65 m.% (≈ 2 at.%) induisait un changement d'un mode de rupture ductile à un mode de rupture fragile pour un alliage de titane α avec une rupture le long des joints de lamelles α et un clivage à travers les lamelles α [33].

L'ensemble des données de diffusion de l'oxygène dans le métal issues de la littérature et de nos travaux de thèse, Figure IV. 25, nous ont permis de déterminer la cinétique suivante pour la progression du front de diffusion en oxygène dans le TA6V, quelle que soit sa microstructure :

$$ZDO = 4 \cdot \sqrt{6,0 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{223\,000}{R \cdot T}} \cdot t} \quad \text{Équation V. 5}$$

dans le domaine [500°C - 1100°C] pour le TA6V.

En utilisant les rapports entre les ZAO_{FR} , ZAO_{FISS} et ZDO_{EPMA} pour des oxydations faites à 500, 538 et 600°C, on obtient les cinétiques de fragilisation suivantes :

$$ZAO_{FR} = \sqrt{2,2 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{223\,000}{R \cdot T}} \cdot t} \quad \text{Équation V. 6}$$

Et :

$$ZAO_{FISS} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{223\,000}{R \cdot T}} \cdot t} \quad \text{Équation V. 7}$$

Avec ces modèles cinétiques, on peut essayer de prévoir les ZAO_{FR} et ZAO_{FISS} . Le Tableau V. 2 présente les ZAO_{FR} et ZAO_{FISS} calculées pour les oxydations de 2 000 h à 500 et 538 °C et 500 h à 600 °C. Les valeurs des ZAO_{FR} et ZAO_{FISS} obtenues avec le modèle de diffusion sont légèrement supérieures aux valeurs trouvées expérimentalement. Cela est dû à un coefficient de diffusion de l'oxygène utilisé dans le modèle de diffusion plus élevé que celui trouvé avec nos expériences, Figure IV. 25. En n'utilisant que les coefficients de diffusion obtenus par EPMA dans nos expériences, la régression linéaire donne un facteur pré-exponentiel D_0 de $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et une énergie d'activation E_a de $199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces données sont en accord avec les $D_0 = 1,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $E_a = 191 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ calculées par Vaché *et al.* pour le TA6V entre 550 et 850 °C [171]. Les nouvelles cinétiques de fragilisation sont donc :

$$ZAO_{FR} = \sqrt{3,6 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{199\,000}{R \cdot T}} \cdot t} \quad \text{Équation V. 8}$$

Et :

$$ZAO_{Fiss} = \sqrt{2,7 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{199\,000}{R \cdot T}} \cdot t} \quad \text{Équation V. 9}$$

Les valeurs de ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} calculées avec ces nouvelles cinétiques de fragilisation sont présentées dans le Tableau V. 2. Les valeurs de ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} obtenues avec ce deuxième modèle de diffusion sont équivalentes aux ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} mesurées expérimentalement. Les ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} , calculées avec les modèles « bruts » basés sur les mesures d'épaisseur de la zone fragile et de la profondeur des fissures, Équation V. 1 et 2, sont aussi présentées dans le Tableau V. 2

Bien que les données obtenues avec les Équation V. 1, 2, 8 et 9 soient proches des données expérimentales, des données supplémentaires, notamment à des températures inférieures à 500 °C et supérieures à 600 °C, permettraient d'affiner le modèle afin de pouvoir prédire plus précisément les ZAO_{Fiss} et ZAO_{FR} .

Température (°C)	500	538	600
Durée (h)	2 000	2 000	500
ZAO_{FR} (µm) calculée avec $D_{\text{« littérature »}}$ Équation V. 6	≈ 12	≈ 26	≈ 42
ZAO_{FR} (µm) calculée avec $D_{\text{« EPMA »}}$ Équation V. 8	≈ 10	≈ 20	≈ 28
ZAO_{FR} (µm) calculée avec le modèle « brut » Équation V. 1	≈ 8	≈ 18	≈ 29
ZAO_{FR} (µm) mesurée	≈ 6 - 8	≈ 19	≈ 23 - 32
ZAO_{Fiss} (µm) calculée avec $D_{\text{« littérature »}}$ Équation V. 7	≈ 10	≈ 23	≈ 36
ZAO_{Fiss} (µm) calculée avec $D_{\text{« EPMA »}}$ Équation V. 9	≈ 8	≈ 17	≈ 25
ZAO_{Fiss} (µm) calculée avec le modèle « brut » Équation V. 2	≈ 7	≈ 15	≈ 25
ZAO_{Fiss} (µm) mesurée	≈ 5 - 8	≈ 16	≈ 22 - 29

Tableau V. 2 Comparaison entre les valeurs des ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} expérimentales et celles calculées par les modèles Équation V. 1, 2, 6, 7, 8 et 9.

Influence des fissures en surface des éprouvettes oxydées sur la rupture

Les Figure V. 16 à Figure V. 21 ont montré la modification du mode de rupture de ductile à fragile ainsi que la formation de fissures dans la zone enrichie en oxygène. La ZAO_{FR} observée sur un faciès de rupture correspond à une des fissures formées le long du fût de l'éprouvette qui

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

s'est formée pour un allongement inférieur à 1 %, qui s'é moussé dans le domaine plastique et a été rejointe par la fissure responsable de la rupture.

Les essais interrompus, présentés dans la Figure V. 21 ont permis de montrer que la couche d'oxyde s'écaillait, mais n'influçait pas la formation des fissures dans la zone enrichie en oxygène. De plus, nous avons vu que les fissures se formaient à partir d'un certain seuil de déformation et que l'on retrouve une de ces fissures sur le faciès de rupture.

L'éprouvette multi-fissurée avant 1% d'allongement, peut être considérée comme une éprouvette d'épaisseur w avec deux entailles de longueur a , comme schématisé dans la Figure V. 30. Afin de déterminer la criticité des fissures lors des essais de traction, le modèle décrit par François *et al.* pour ce type d'éprouvette sous une contrainte uniaxiale, Figure V. 30, a été utilisé [182]. Comme le montre la Figure V. 31, les fissures font le tour de toute l'éprouvette. La largeur de l'éprouvette étant presque 4 fois supérieure à son épaisseur, on peut supposer que l'influence des fissures des petits bords est négligeable par rapport à celle des fissures présentes sur les faces principales. On peut donc modéliser notre système en ne tenant compte que de l'épaisseur entaillée de nos éprouvettes oxydées comme schématisé dans la Figure V. 30. Une autre hypothèse pour ce modèle est que l'on ne tient pas compte de la variation des propriétés mécaniques du métal enrichi en oxygène à proximité de la pointe de la fissure, et dans la zone fissurée. L'Équation V. 10, présentée ci-dessous, permet de calculer un facteur d'intensité de contraintes en pointe de fissure avec une ouverture de fissure selon le mode I, correspondant à une contrainte perpendiculaire à l'ouverture de la fissure.

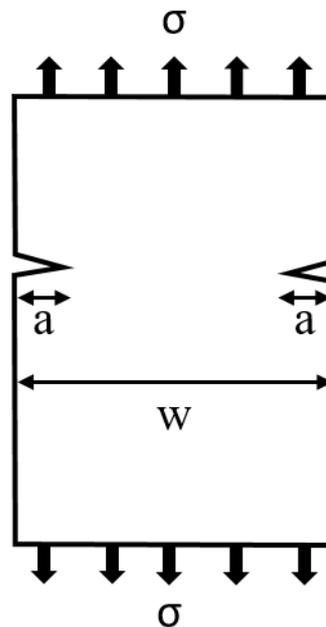


Figure V. 30 Schéma d'une éprouvette de traction oxydée avec deux fissures dans la zone de diffusion en oxygène.

$$[182] \quad K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \left(\frac{w}{\pi a} \tan \frac{\pi a}{w} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Équation V. 10}$$

avec σ la contrainte appliquée, a la profondeur de fissure et w l'épaisseur de la plaque.

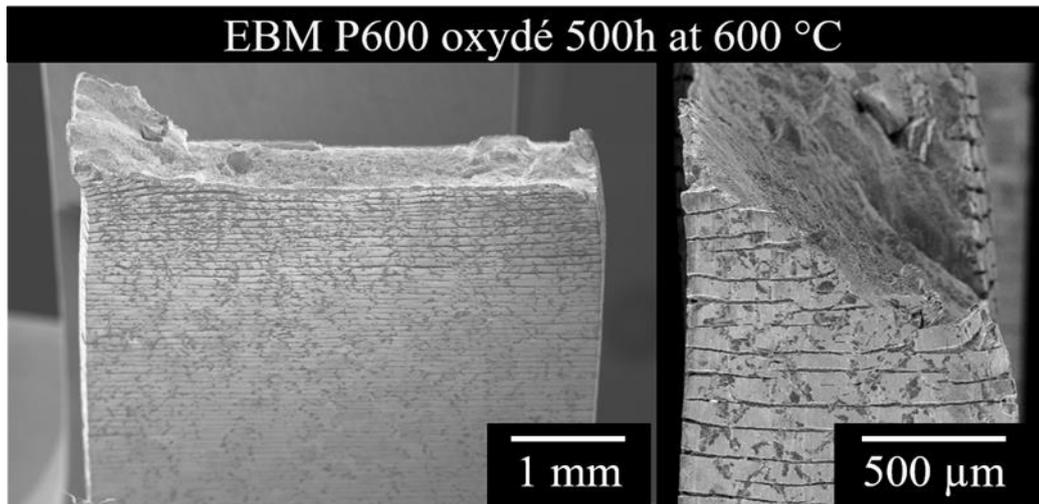


Figure V. 31 Fissuration de la zone enrichie en oxygène d'une éprouvette *EBM-P600-oxydé-500h- 600 °C*.

Ce facteur d'intensité de contraintes est calculé et comparé à la ténacité du matériau. Comme pour un essai de ténacité, si le facteur d'intensité de contrainte est supérieur au critère de ténacité du matériau, la rupture aura lieu. Pour un alliage *TA6V-LBM* non traité thermiquement, la ténacité est d'environ $50 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Pour un *TA6V-LBM-CIC*, la ténacité augmente fortement jusqu'à environ $140 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [184]. Les conditions les plus critiques étudiées dans cette thèse sont celles d'une éprouvette de 1,3 mm d'épaisseur, oxydée 500 h à 600 °C donnant une profondeur de fissures d'environ 25 µm. Le calcul du facteur d'intensité de contrainte K_I obtenu pour une contrainte appliquée de 1000 MPa, qui correspond au $R_{p0,2}$ d'un TA6V, dans ces conditions, est de $8,9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Cette valeur est inférieure aux valeurs des ténacités du *TA6V-LBM-Brut* et du *TA6V-LBM-CIC*. Pour atteindre cette valeur dans ces conditions, il faudrait des fissures de 452 µm de profondeur. Ces premiers calculs montrent que les fissures, créées après une oxydation de 500 à 600 °C, ne sont pas suffisamment grandes pour endommager notablement le matériau et dépasser le critère ténacité en pointe de fissure. Avec les résultats obtenus dans le Chapitre IV, nous avons vu qu'après 2 000 h d'oxydation à 500 et 538 °C, les fissures faisaient respectivement 8 et 16 µm. Avec ces profondeurs de fissures et dans les mêmes conditions, les facteurs d'intensité de contrainte en pointe de fissure calculés sont de 5 et 7 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

La fabrication additive est utilisée pour fabriquer des parois minces jusqu'à 500 voire 200 µm d'épaisseur. Les facteurs d'intensité de contraintes calculés avec les pires conditions d'oxydation de cette étude, une fissure de 25 µm, ainsi qu'une charge de 1 000 MPa, sont de 8,9 et 9,1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivement pour ces deux épaisseurs. Pour ces conditions d'oxydations et ces épaisseurs minimales d'éprouvettes, la ténacité du matériau ne sera jamais atteinte.

Une des questions restées sans réponse à l'issu de ces travaux est de savoir si la rupture s'initie à cœur ou à partir des fissures. D'après les différentes observations de faciès de rupture effectuées sur les éprouvettes oxydées, la rupture semble s'initier au cœur de l'éprouvette jusqu'à ce que l'endommagement soit suffisant pour induire la rupture totale de l'éprouvette, en finissant avec un dernier ligament de matière proche de la pointe d'une fissure, Figure V. 20. Cependant, comme, en pointe de fissures, des zones de concentration de contraintes et de plastification pourraient se mettre en place, l'endommagement à cœur de l'éprouvette nécessaire pour rompre l'éprouvette serait moins important que sur une éprouvette non oxydée.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

Les fissures pourraient donc réduire la tenue à la localisation de la déformation. Ces informations restent hypothétiques et demanderaient un suivi in-situ d'un essai de traction pour déterminer où s'initie la rupture.

Synthèse :

Dans cette partie nous avons vu l'influence de l'oxygène sur le mode de rupture de l'alliage TA6V. La présence d'oxygène dans le métal entraîne un changement du mode de rupture de ductile à fragile pour les *TA6V-LBM-détendu*, *-EBM* et *-forgé*. De plus, nous avons vu que la rupture de la zone fragile se faisait pour des allongements inférieurs à 1 % et qu'elle se faisait sur tout le fût de l'éprouvette avec des fissures d'une même profondeur et espacées régulièrement. La profondeur de la zone fragile et des fissures augmente lorsque la température et la durée d'oxydation augmentent. Elles suivent des cinétiques paraboliques avec une activation thermique similaire à celle de la diffusion de l'oxygène dans le titane. La mesure de la zone fragile sur le faciès de rupture et de la profondeur de rupture permet donc de caractériser la diffusion de l'oxygène dans le métal.

En comparant ces deux méthodes avec la détermination des profils de diffusion de l'oxygène par microsonde de Castaing et par SIMS, nous avons pu déterminer qu'une concentration de 0,4 + 0,9/- 0,4 at.%, d'oxygène était suffisante pour modifier le mode de rupture de ductile à fragile. De plus une relation a été proposée à partir des profils de concentrations en oxygène obtenus par EPMA et du critère $4\sqrt{D \cdot t}$ pour pouvoir déterminer la ZAO_{FR} et la ZAO_{Fiss} en utilisant les facteurs multiplicatifs 1,5 et 1,3, respectivement. L'évolution de la ZAO_{FR} et de la ZAO_{Fiss} en fonction de la durée et de la température d'oxydation a été modélisée, dans un premier temps, en utilisant les données de la littérature et de cette thèse et surévaluent légèrement les ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} et les ZAO_{FR} . Dans un second temps, les ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} ont été modélisées en utilisant les données issues des mesures de microsondes de Castaing obtenues dans cette thèse et sont proches des ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} obtenues expérimentalement.

Enfin une interprétation de l'influence des fissures dues à la fragilisation par l'oxygène, sur la rupture des éprouvettes oxydées a été proposée. Nous proposons que la formation de zones de concentration de contraintes en pointe de ces fissures peut réduire la tenue à la localisation de la déformation.

V.V.II. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du *TA6V-forgé*

La Figure V. 32 présente les courbes de traction de l'alliage *TA6V-forgé-non-oxydé* et *-oxydé-500h-600 °C*. Les éprouvettes oxydées 500 h à 600 °C présentent des $R_{p0,2}$ et R_m légèrement plus faibles, de 10 et 30 MPa, respectivement, que les éprouvettes non oxydées. L'influence la plus importante de l'oxydation sur les propriétés mécaniques apparaît sur la ductilité des éprouvettes qui est fortement diminuée. Pour l'éprouvette oxydée présentant le plus faible allongement à rupture, celle-ci s'est faite proche d'un des couteaux, ce qui peut expliquer cette valeur. Pour les deux autres éprouvettes, la rupture s'est faite entre les couteaux de l'extensomètre. D'après les observations faites dans la partie précédente et les résultats obtenus, présentés dans la Figure V. 32, la présence des fissures en surface des éprouvettes de traction oxydées réduit fortement la ductilité de l'éprouvette.

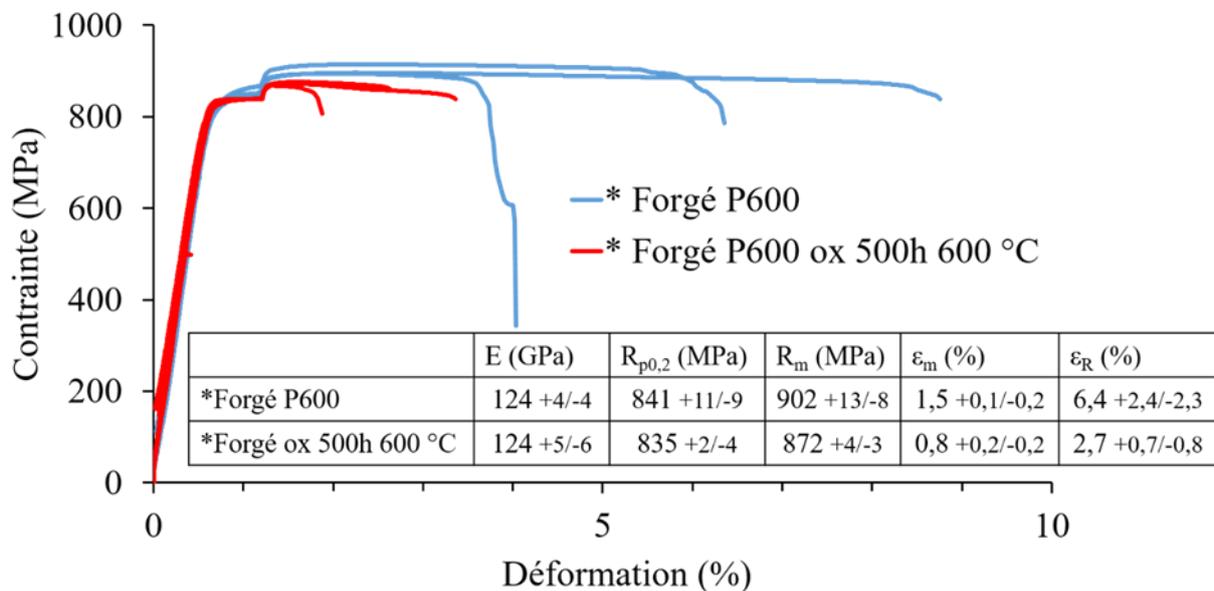


Figure V. 32 Courbe de traction à température ambiante de l'alliage *TA6V-forgé-recuit β -P600-non-oxydé* et *-oxydé-500h-600 °C*.

Bien que les éprouvettes en *TA6V-forgé-oxydé* et *-non-oxydé* aient présentés de grandes variations d'allongement à rupture, l'oxydation 500 h à 600 °C sur des éprouvettes de 1,3 mm d'épaisseur réduit fortement la ductilité et légèrement les résistances mécaniques. Pour 500h d'oxydation à 600 °C, le TA6V présentait des fissures d'environ 25 μm de profondeur. Ces fissures semblent responsables de la perte de ductilité des éprouvettes *TA6V-forgé-oxydé* et réduisent la résistance à la localisation de la déformation.

Les études de l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques faites sur le *TA6V-LBM* et *-EBM* ont été faites pour les températures de 500, 538 et 600 °C et pour 3 durées d'oxydation pour chaque température. Le grand nombre de résultats permet de mieux appréhender l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques.

V.V.III. Influence de l'oxydation sur les propriétés du *TA6V-LBM-détendu* et *LBM-détendu-CIC*

Les propriétés mécaniques moyennes de l'alliage *TA6V-LBM-détendu-non-oxydé* et *-oxydé* à 600, 538 et 500 °C sont présentées dans la Figure V. 33, la

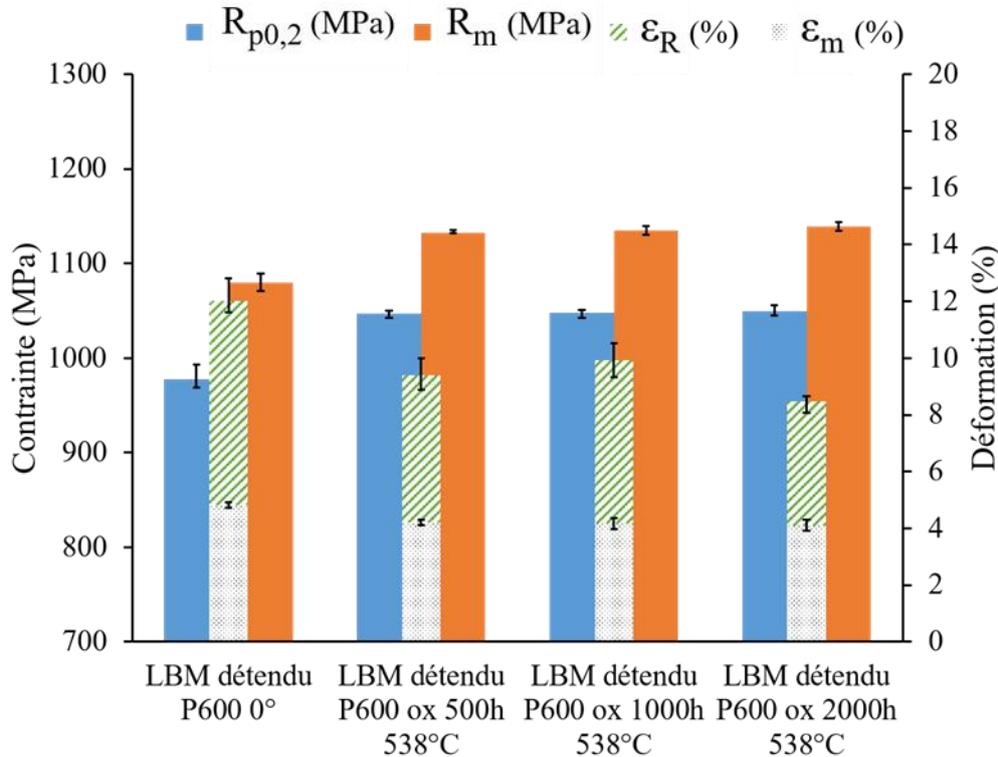


Figure V. 34 et la Figure V. 35, respectivement. Les barres d'erreur rappellent les valeurs minimum et maximum de chacune des propriétés mécaniques pour chaque triplet d'éprouvettes testées. Après des oxydations à 600 °C, les résultats montrent une légère hausse du $R_{p0,2}$ et du R_m d'environ 30 et 10 MPa, respectivement, au bout de 100 h. Après 200 h, cette hausse est très importante, d'environ 130 et 120 MPa pour $R_{p0,2}$ et R_m , respectivement. Et enfin, après 500 h à 600 °C, les $R_{p0,2}$ et R_m sont légèrement plus faibles, d'environ 30 MPa. Par contre après des oxydations à 538 °C, les résultats montrent une augmentation d'environ 50 – 60 MPa des $R_{p0,2}$ et du R_m , dès 500 h d'oxydation à 538 °C puis restent stables. Pour les oxydations à 500 °C, l'augmentation des propriétés mécaniques est encore plus importante avec une augmentation des $R_{p0,2}$ et R_m d'environ de 110 MPa, pour toutes les éprouvettes oxydées.

Les éprouvettes oxydées présentent des ϵ_R plus faibles entre 7,6 et 10,1 % comparés aux 12,0 % mesurés sur les éprouvettes non oxydées. Cette diminution de l'allongement à rupture semble augmenter avec la durée d'oxydation. Les résultats obtenus après 100 h d'oxydation à 600 °C montrent que les éprouvettes présentent un allongement à rupture moyen plus faible qu'après 200 h d'oxydation à 600 °C. En complément, les éprouvettes oxydées présentent des ϵ_m légèrement plus faibles, de 0,2 à 0,7 %, par rapport aux éprouvettes non oxydées. La différence entre l'allongement réparti et l'allongement à rupture caractérise la tenue à la localisation de la déformation. Plus la durée d'oxydation augmente, plus cette différence est faible, montrant ainsi l'influence de l'oxydation. Comme après une oxydation à 600 °C, les

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

éprouvettes oxydées à 538 °C présentent des allongements à rupture plus faibles que les éprouvettes non oxydées. Il ne semble pas y avoir de tendance mais cette diminution de l'allongement à rupture est légèrement plus importante après 2 000 h à 538°C. Les éprouvettes oxydées à 500 °C présentent aussi des allongements à rupture plus faibles que les éprouvettes non oxydées. Pour ces essais-là, plus la durée d'oxydation augmente, plus l'allongement à rupture est faible. Pour les trois températures, l'oxydation diminue la différence entre l'allongement réparti et à rupture et donc diminue la tenue à la localisation de la déformation.

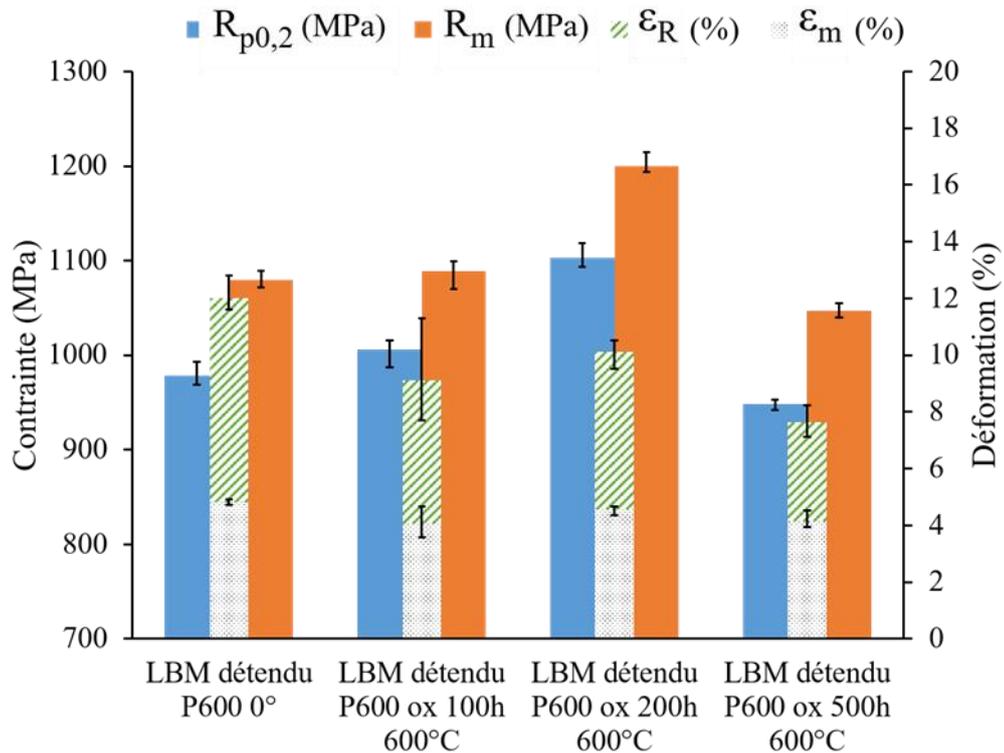


Figure V. 33 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé et oxydé-600 °C.

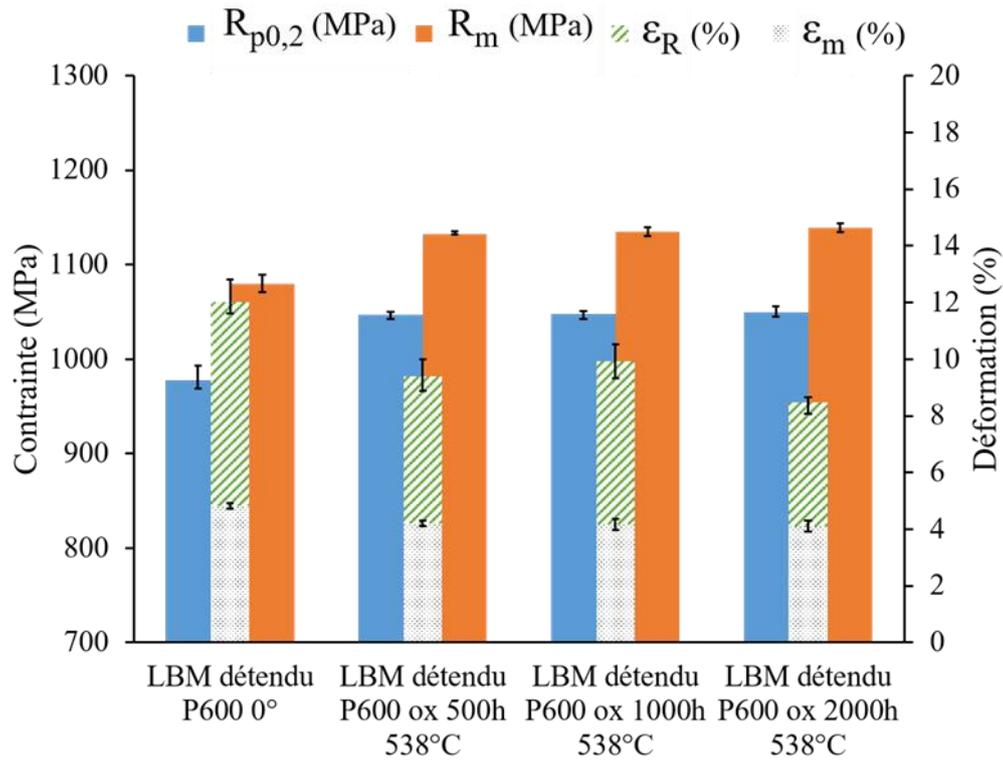


Figure V. 34 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé et -oxydé- 538 °C.

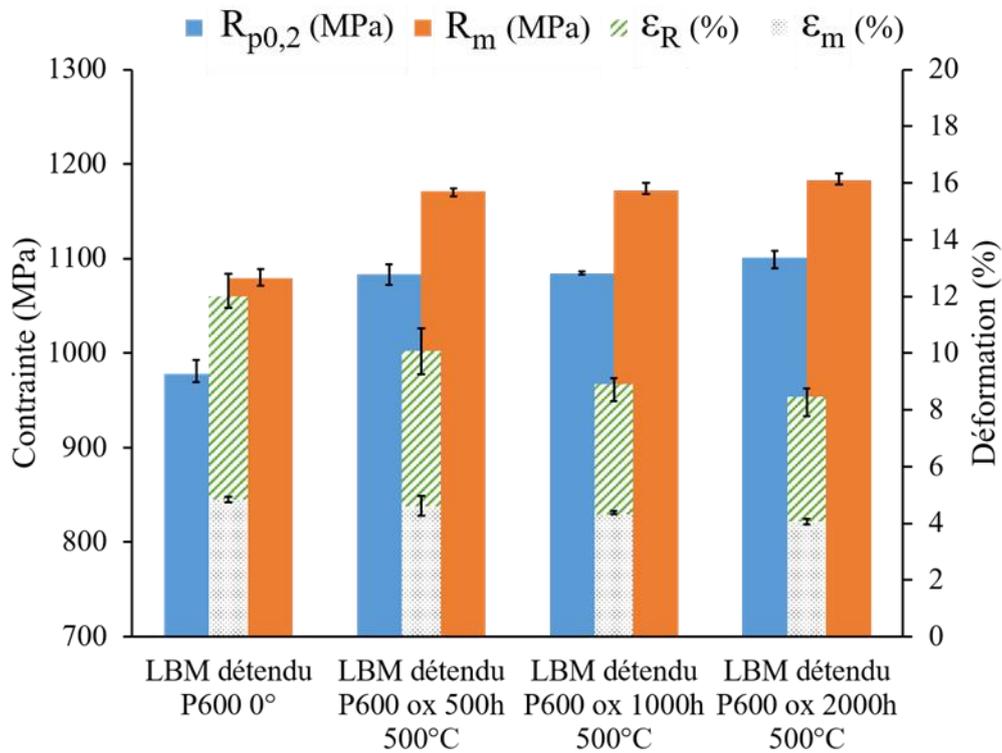


Figure V. 35 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé et -oxydé-500 °C.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

L'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques a aussi été caractérisé sur les éprouvettes en *TA6V-LBM-détendu-CIC* oxydées 500 h à 500, 538 et 600 °C et les résultats sont comparés dans la Figure V. 36. Les barres d'erreur rappellent les valeurs minimum et maximum de chacune des propriétés mécaniques pour chaque triplet d'éprouvettes testées. Comme pour les éprouvettes *LBM-détendu*, l'oxydation réduit l'allongement à rupture des éprouvettes *LBM-détendu-CIC*. Sur cette figure, on remarque que pour une même durée d'oxydation, plus la température est élevée, plus l'allongement à rupture est faible. Pour les allongements répartis, les oxydations à 500 et 538 °C n'ont pas d'influence alors que l'oxydation à 600 °C entraîne une diminution non négligeable. Pour les résistances mécaniques, les oxydations à 500 et à 538 °C augmentent les résistances en traction, alors que l'oxydation à 600 °C diminue légèrement la contrainte maximale en traction. Une partie de cette différence vient de la formation de fissures plus profondes pour les oxydations à 600 °C par rapport aux oxydations à 500 et 538 °C, qui entraînent une réduction de la section portante plus importante (3,5 % pour une oxydation 500 h 600 °C, 2,5 % après 2000 h à 538 °C et 1 % après 2000 h à 500 °C) et donc provoquent une sous-évaluation plus importante des contraintes calculées. Cependant, avec cette hypothèse, les résistances mécaniques des éprouvettes oxydées à 500 et 538 °C devraient aussi être inférieures aux résistances mécaniques des éprouvettes non oxydées. L'augmentation des résistances mécaniques pourrait être due à une évolution de la microstructure et est discutée ultérieurement dans le chapitre.

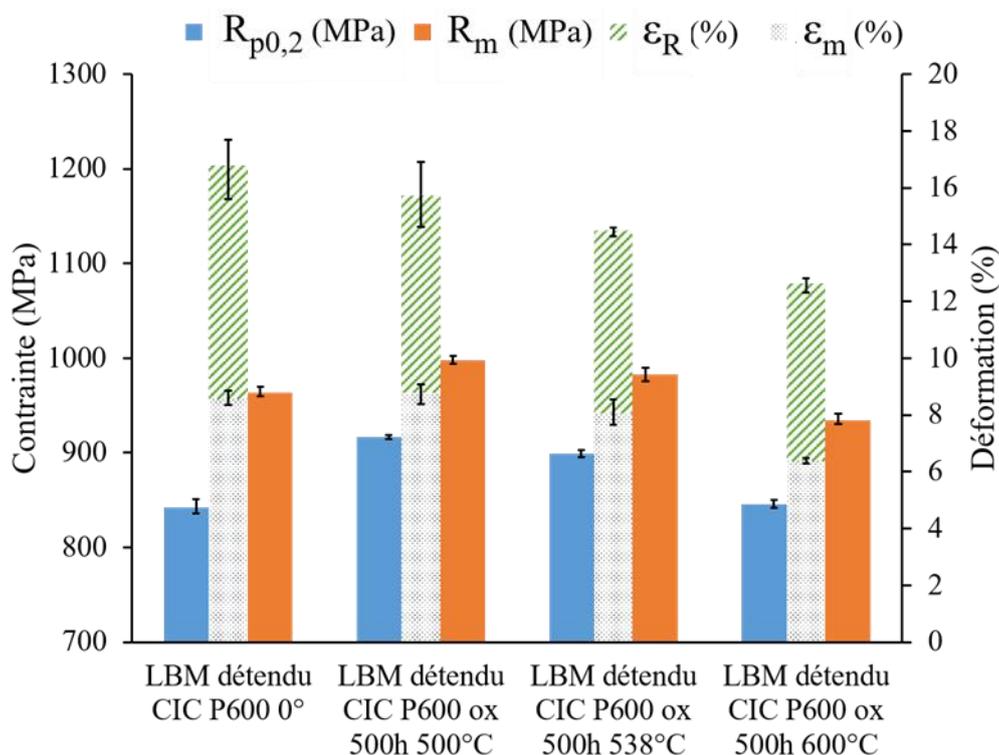


Figure V. 36 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage *TA6V-LBM-détendu-CIC-P600-non-oxydé* et *-oxydé* à 500, 538 et 600 °C.

V.V.IV. Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du *TA6V-EBM* et -
EBM-CIC

Les Figure V. 37, Figure V. 38 et Figure V. 39 présentent, comme pour le *TA6V-LBM*, les propriétés mécaniques d'une éprouvette non oxydée et des éprouvettes *EBM* oxydées à 600, 538 et 500 °C, respectivement. Comme pour les éprouvettes non oxydées, il est difficile d'interpréter les allongements à rupture à cause de la présence de manques de fusion, comme présenté dans la Figure V. 40. Aucune interprétation ne sera donc faite ici sur l'évolution de la ductilité. En ce qui concerne les résistances en traction, comme pour les éprouvettes *LBM-détendu*, les $R_{p0,2}$ et R_m sont légèrement plus faibles pour les éprouvettes oxydées à 600 °C et plus grandes pour les éprouvettes oxydées à 538 et 500 °C. Cette différence est expliquée ultérieurement dans le chapitre.

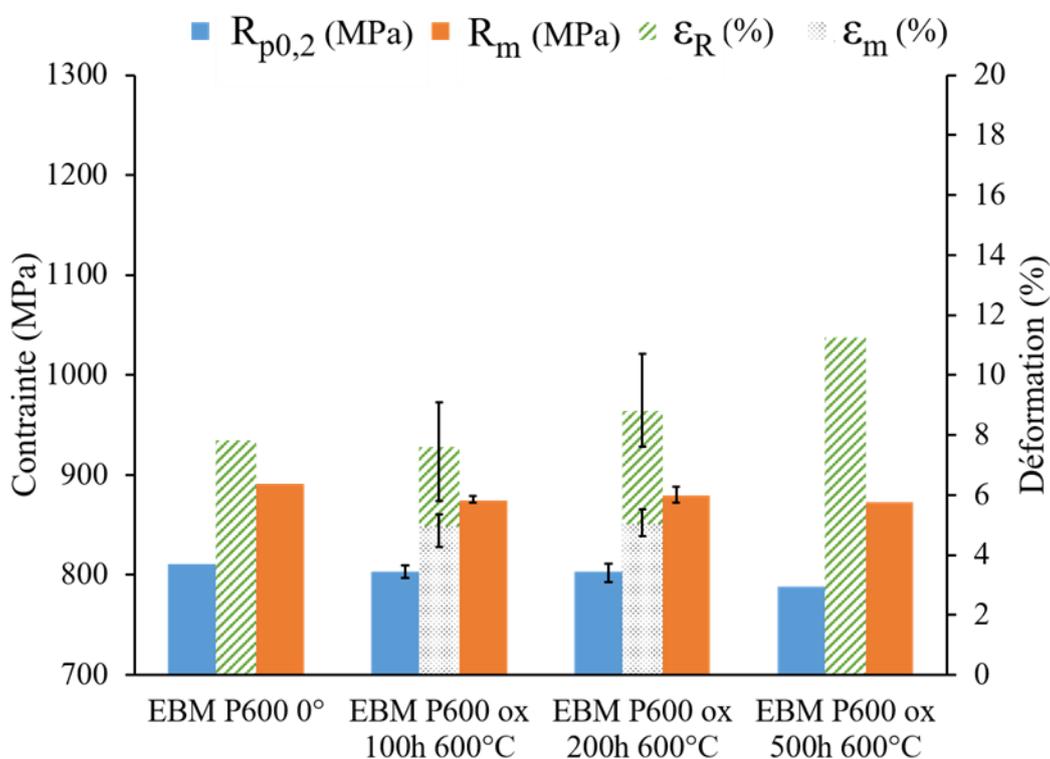


Figure V. 37 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage *TA6V-EBM-P600-non-oxydé* et -oxydé-600 °C.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

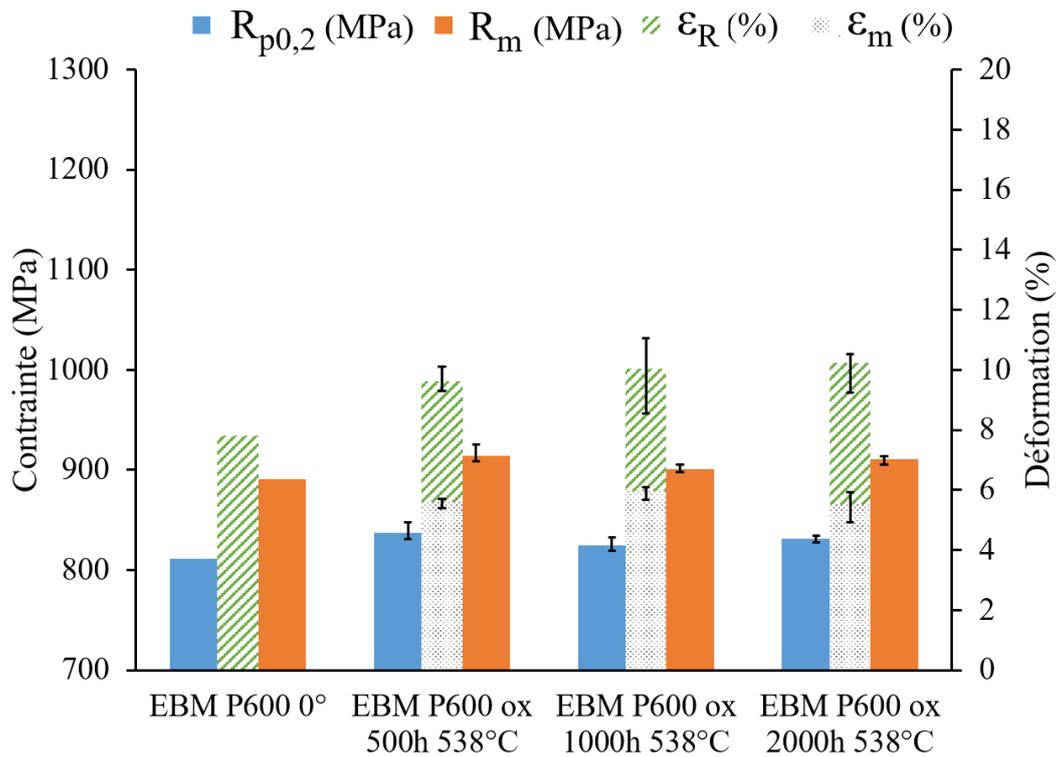


Figure V. 38 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-EBM-P600-non-oxydé et -oxydé-538 °C.

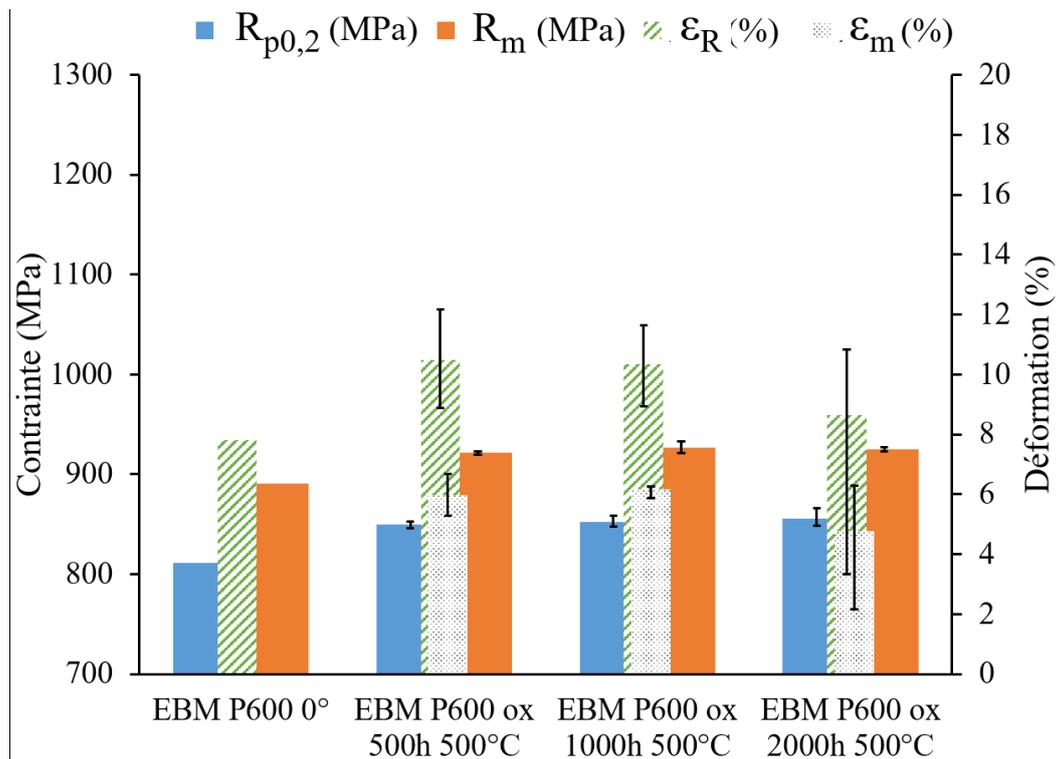


Figure V. 39 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-EBM-P600-non-oxydé et -oxydé-500 °C.

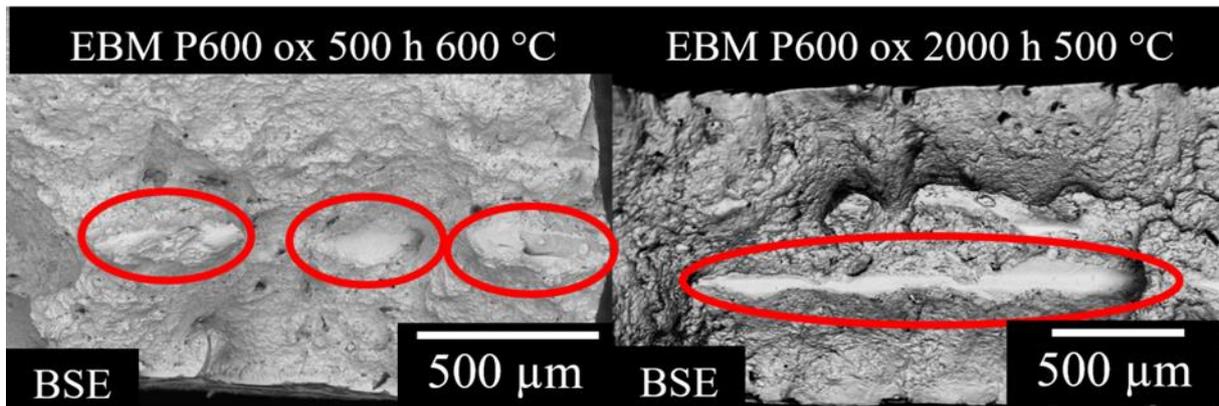
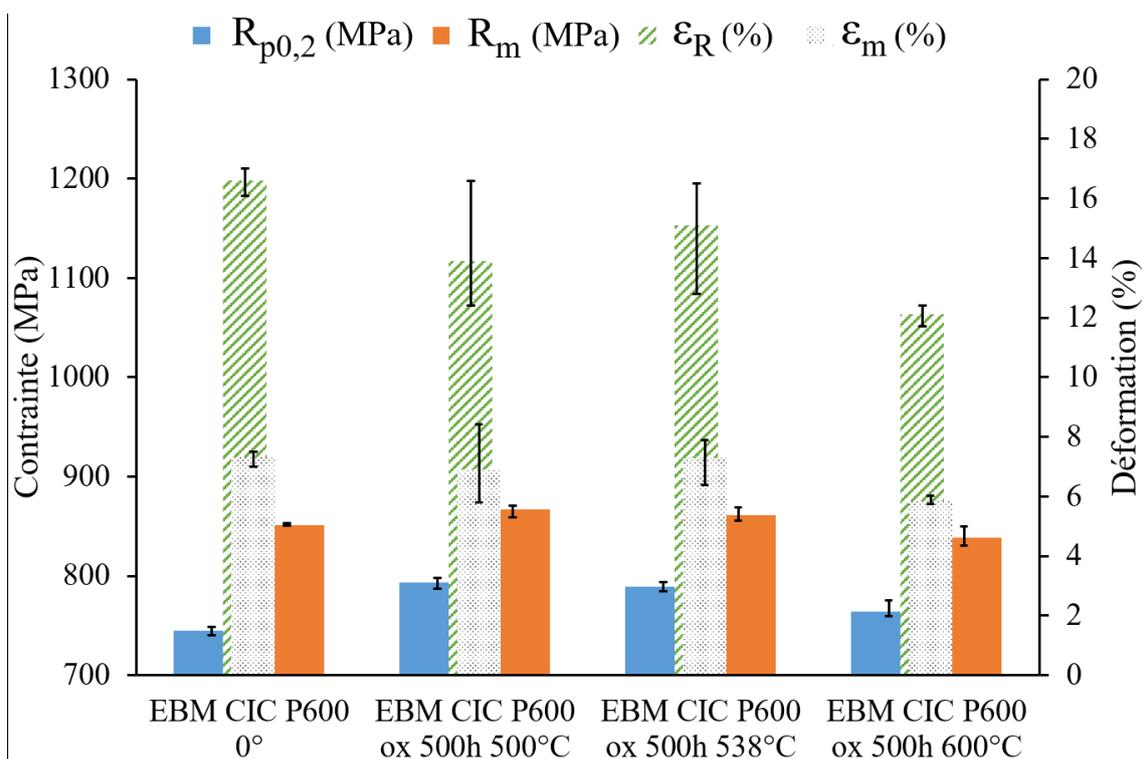


Figure V. 40 Manques de fusion présents sur les faciès de rupture d'éprouvettes *EBM* oxydées 500 h à 600 °C et 2 000 h à 538 °C.

Le traitement CIC étant couramment utilisé après EBM, des éprouvettes en *TA6V-EBM-CIC* oxydées 500 h à 500, 538 et 600 °C ont été testées, les résultats sont regroupés sur la Figure V. 41. Les barres d'erreur rappellent les valeurs minimum et maximum de chacune des propriétés mécaniques pour chaque triplet d'éprouvettes testées. Comme pour les éprouvettes *LBM-détendu* non traitées et traitées CIC, l'oxydation réduit l'allongement rupture. Cependant, une dispersion plus importante est observée pour les allongements à rupture des éprouvettes oxydées à 500 et 538 °C. Plus la température augmente, plus les allongements à rupture diminuent. Pour les allongements répartis, les oxydations effectuées à 500 et 538 °C n'ont pas d'influence alors que l'oxydation à 600 °C entraîne une diminution non négligeable. Comme pour les éprouvettes *LBM-détendu*, l'oxydation réduit la tenue à la localisation de la déformation. Contrairement aux éprouvettes *LBM* détendu oxydées, les oxydations à 500, 538 et 600 °C augmentent les résistances mécaniques, sauf à 600 °C où le R_m est légèrement plus faible. Cependant la dispersion des valeurs des résistances maximales est importante.



Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

Figure V. 41 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage *TA6V-EBM-CIC-P600-non-oxydé* et -oxydé à 500, 538 et 600 °C.

Synthèse :

Les essais de traction effectués sur des éprouvettes en *TA6V-LBM-détendu* oxydées ont permis de montrer que l'oxydation diminuait la ductilité des éprouvettes oxydées. Pour les oxydations à 500 et 538 °C, les résistances mécaniques sont légèrement plus élevées pour les éprouvettes oxydées que pour les éprouvettes non oxydées. En revanche, les oxydations à 600 °C diminuent légèrement les résistances mécaniques du *TA6V-LBM-détendu*. L'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques du *TA6V-EBM* est la même que pour le *TA6V-LBM-détendu*. Cependant, la présence de manques de fusion limite l'interprétation de l'influence de l'oxydation sur la ductilité des éprouvettes *EBM* oxydées. Les essais effectués sur le *TA6V-LBM-détendu-CIC* et *EBM-CIC* ont montré que plus la température d'oxydation était élevée, plus la ductilité diminuait. Comme pour les éprouvettes oxydées non traitées CIC, les oxydations à 500 et 538 °C augmentent les résistances mécaniques alors que les oxydations à 600 °C diminuent les résistances mécaniques. Cette évolution des résistances mécaniques est discuté à présent dans la suite de ce manuscrit.

V.V.V. Propriétés mécaniques du *TA6V-LBM-détendu-vieilli* à 500, 538 et 600 °C

Des éprouvettes de traction oxydées ont été polies afin de retirer la couche d'oxyde et la zone de diffusion de l'oxygène, et s'affranchir ainsi de l'effet de l'oxydation sur le comportement mécanique de l'alliage. On peut ainsi décorrélérer les effets d'oxydation et de vieillissement thermique. Ces éprouvettes seront appelées *TA6-LBM-détendu-vieilli* avec la durée et/ou la température de vieillissement. Cette étude n'a été faite que sur les éprouvettes fabriquées par *LBM-détendu*.

Les propriétés mécaniques en traction des éprouvettes *TA6V-LBM-détendu-vieilli* à 600, 538 et 500 °C sont présentées dans la Figure V. 42, la Figure V. 43 et la Figure V. 44, respectivement. Les traitements thermiques de 100 h et 500 h à 600 °C entraînent une augmentation du $R_{p0.2}$ d'environ 25 MPa, et de la contrainte maximale d'environ 5 à 10 MPa et une légère diminution de l'allongement à rupture d'environ 1 % par rapport aux éprouvettes non oxydées. L'allongement réparti est, quant à lui, plus faible d'environ 0,2 – 0,3 %. A l'inverse, le traitement thermique de 200 h à 600 °C entraîne une diminution de la contrainte d'écoulement d'environ 15 MPa par rapport aux éprouvettes non oxydées. La contrainte maximale est elle aussi plus faible d'environ 10 MPa. Les allongements répartis et à rupture sont eux aussi plus faibles de 0,2 et 0,7 %, respectivement, par rapport aux éprouvettes non oxydées. On en conclut que les traitements thermiques à 600 °C n'affectent pas significativement les résistances mécaniques et l'allongement réparti et réduit très légèrement l'allongement à rupture.

Les traitements thermiques de 500 et 1000 h à 538 °C entraînent une augmentation de la contrainte d'écoulement et de la contrainte maximale d'environ 50 MPa ainsi qu'une diminution des allongements répartis et à rupture par rapport aux éprouvettes non oxydées. Plus la durée du traitement est grande, plus la diminution de l'allongement à rupture est importante. Elle passe de 12,0 % pour les éprouvettes non oxydées à 9,7 % après 500 h à 538 °C et 8,2 % après 1 000 h à 538 °C. De même, l'allongement réparti passe de 4,8 % pour les éprouvettes non oxydées, à 4,4 % après 500 h à 538 °C et 3,7 % après 1 000 h à 538 °C. Les traitements thermiques de 500 h et 1000 h à 500 °C induisent une augmentation de la contrainte d'écoulement et de la contrainte maximale, plus importante qu'à 538 °C, d'environ 80 et 50 MPa, respectivement, ainsi qu'une diminution des allongements répartis et à la rupture par rapport aux éprouvettes non oxydées. Les résistances mécaniques semblent augmenter durant les 500 premières heures de traitement thermique puis elles se stabilisent. Comme à 538 °C, plus la durée du traitement est grande, plus la diminution de l'allongement à rupture est importante. Il passe de 12,0 % pour les éprouvettes non oxydées à 10,5 % après 500 h à 500 °C et 9,0 % après 1 000 h à 500 °C. De même, l'allongement réparti passe de 4,8 % pour les éprouvettes non oxydées, à 4,4 % après 500 h à 500 °C et 3,9 % après 1 000 h à 500 °C. Ces résultats montrent que les vieillissements thermiques à 500 et 538 °C induisent une évolution de la microstructure qui fragilise le matériau.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

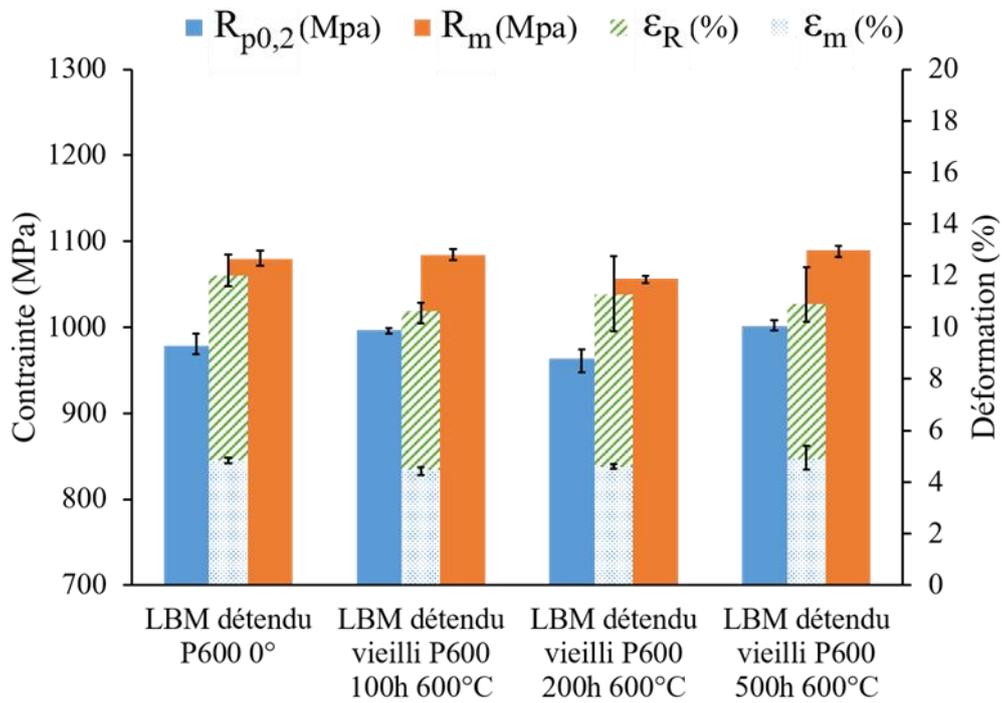


Figure V. 42 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé et -vieilli-600 °C.

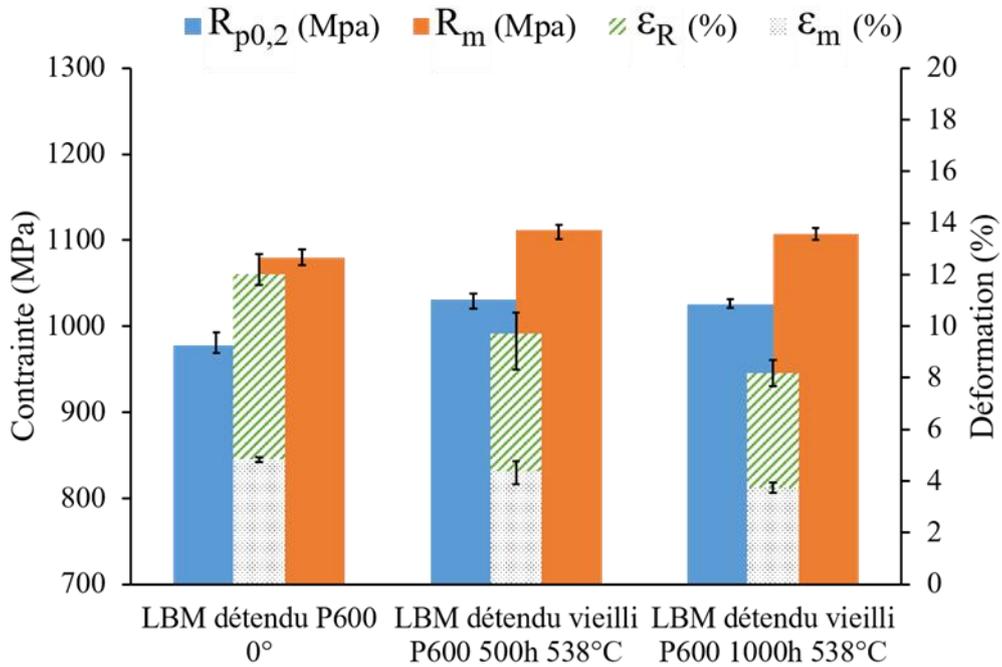


Figure V. 43 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-P600-non-oxydé et -vieilli-538 °C.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

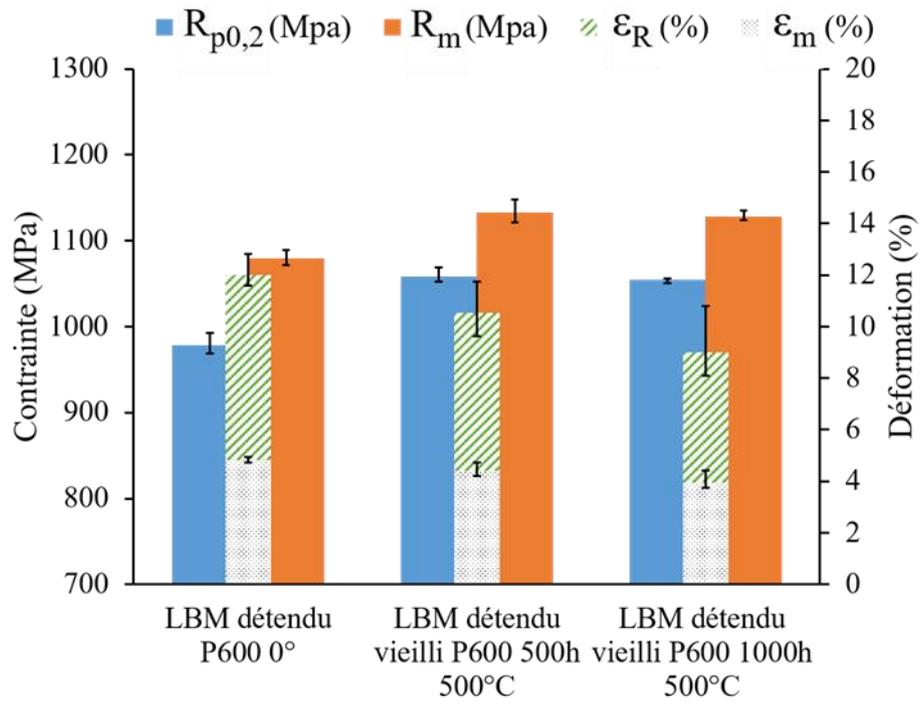


Figure V. 44 Propriétés mécaniques à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé et -vieilli-500 °C.

Synthèse :

Dans le Chapitre III nous avons vu que les traitements d'oxydation effectués sur les éprouvettes *LBM-détendu* et *EBM* entraînent une évolution de la microstructure de l'alliage. Dans cette partie, les éprouvettes *LBM-détendu-oxydées* ont été polies afin de conserver la section saine et non affectée par l'oxydation. Cela a permis de tester les microstructures vieilles, sans effet de l'oxydation. Cette étude s'est focalisée sur les éprouvettes *LBM-détendu*, car les éprouvettes *EBM* présentaient des pores de manque de fusion qui rendent difficile l'interprétation des allongements à rupture. Le traitement thermique effectué à 600 °C n'induit pas de modifications importantes des propriétés mécaniques du *TA6V-LBM-détendu*. Par contre, les traitements thermiques effectués à 500 et 538 °C entraînent une augmentation des résistances mécaniques et une diminution de la ductilité.

V.VI.Discussion

Influence de l'oxydation sur le module d'Young (E)

Dans la Figure I. 3 du Chapitre I, nous avons vu que le module d'Young de la phase α est anisotrope, avec une valeur évoluant de 100 à 145 GPa si la maille est sollicitée, respectivement, selon l'axe a ou c [22]. Pour un alliage de titane, le module d'Young varie aussi en fonction de la composition chimique et pour un alliage donné, il varie en fonction de la concentration en éléments interstitiels, comme présenté dans la Figure I. 10 dans le Chapitre I [16]. Pour l'alliage TA6V, Lee *et al.* ont vu que le module d'Young variait d'environ 10 % lorsque la concentration en oxygène passait de 0 à 3 at.% [32]. Pour les éprouvettes oxydées *LBM-détendu*, *LBM-détendu-CIC*, *EBM* et *EBM-CIC*, des variations de modules d'Young ont été constatées, avec des valeurs entre 120 et 132 GPa contre environ 125 GPa pour les *TA6V-LBM-détendu*, *-EBM* et *-forgé* non oxydés. Aucune corrélation monotone n'est apparue entre la valeur du module d'Young, déterminé sur la décharge dans le domaine élastique, et la durée ou la température d'oxydation. Précédemment, nous avons vu qu'au maximum, 25 μm sur chaque face étaient affectés par l'oxygène ce qui représente 5 % de la section de l'éprouvette au maximum. Si 5 % de la section de l'éprouvette à un module d'Young 10 % supérieur au reste de la section de l'éprouvette, le module d'Young global de l'éprouvette augmenterait de 0,5 %. Il est donc normal que l'influence de l'oxydation sur le module d'Young soit négligeable dans notre cas.

Augmentation des résistances mécaniques des éprouvettes oxydées

Nous avons vu dans la Figure V. 33, que les éprouvettes *TA6V-LBM-détendu-oxydé-200h-600 °C* présentaient des résistances mécaniques significativement supérieures aux éprouvettes *TA6V LBM-détendu-non-oxydé* ou *-oxydé 100 h et 500 h à 600°C*. La Figure V. 45 compare les courbes de traction obtenues après essais sur des éprouvettes *LBM-détendu-non-oxydé*, *LBM-détendu-oxydé* et *LBM-détendu-vieilli* pendant 200 h à 600 °C. On remarque qu'il n'y a pas de différence de résistances mécaniques entre les éprouvettes *LBM-détendu-non-oxydé* et *-vieilli*. Ces résultats montrent clairement que l'augmentation de résistance mécanique et la diminution de ductilité du *200h-600°C* n'est pas due à l'évolution de la microstructure à cœur. L'augmentation des résistances mécaniques n'a pas été observée sur les éprouvettes *LBM-détendu-oxydé-100h et 500h à 600 °C*, Figure V. 46. De plus, pour les éprouvettes *EBM-oxydé-200h-600 °C*, cette augmentation de résistances mécaniques n'a pas, non plus, été observée. A ce jour nous n'avons pas d'explication pour cette augmentation de résistances mécaniques pour les éprouvettes *TA6V-LBM-détendu-oxydé-200h- 600 °C*.

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

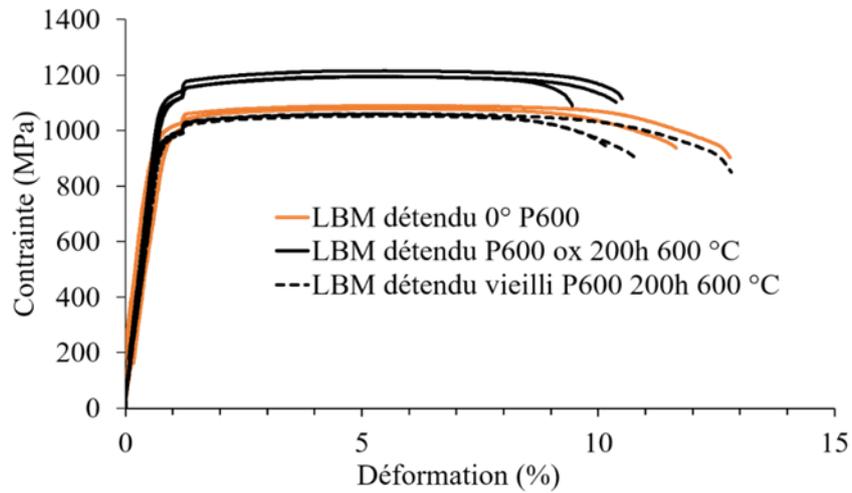


Figure V. 45 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé, -oxydé-200h- 600 °C et -vieilli-200h-600 °C

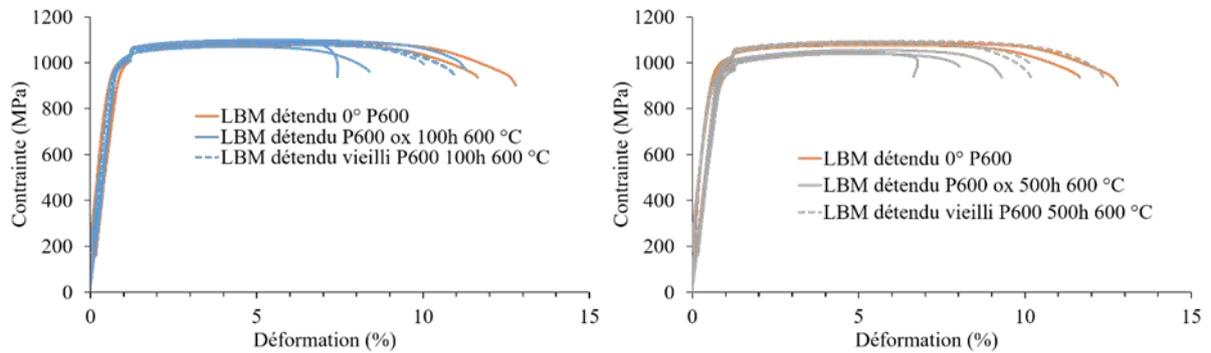


Figure V. 46 Courbes de traction à température ambiante de l'alliage TA6V-LBM-détendu-P600-non-oxydé, -oxydé-100h-et-500h-600°C et -vieilli-100h-et-500h- 600 °C

Pour toutes les éprouvettes *LBM-détendu-oxydé* à 500 et 538 °C, une augmentation des résistances en traction, présentées dans les

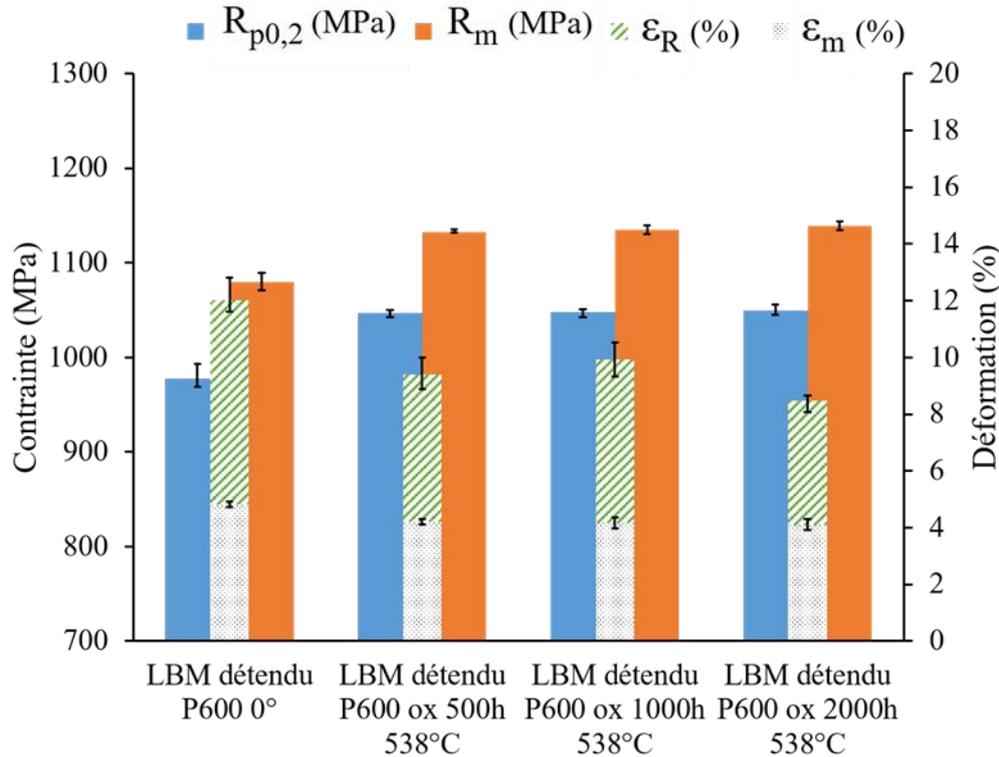


Figure V. 34 et Figure V. 35, a été observée. Les essais menés sur des éprouvettes vieilles montrent que les résistances mécaniques augmentent avec la durée d'exposition et la température, Figure V. 43 et Figure V. 44. Le Tableau V. 3 récapitule les résistances mécaniques des éprouvettes *LBM-détendu-oxydé* et *-vieilli* à 500 et 538 °C avec une moyenne des résistances en traction pour 500 h, 1 000 h et 2 000 h à chaque fois. Les résistances mécaniques des éprouvettes vieilles sont plus importantes que pour les éprouvettes *LBM-détendu-non-oxydé*. En comparant les $R_{p0,2}$ et R_m des éprouvettes *LBM-détendu-oxydé* et *LBM-détendu-vieilli*, pour chacune des températures, on remarque que les éprouvettes oxydées ont des résistances mécaniques plus importantes. La zone oxydée entraîne une augmentation des résistances mécaniques en traction plus faible que l'augmentation des résistances mécaniques dues aux vieillissements thermiques. A 500 °C, l'augmentation des $R_{p0,2}$ et R_m due à l'oxydation est d'environ 30 et 40 MPa alors qu'elle est de 78 et 52 MPa pour le vieillissement thermique. De même, à 538 °C l'augmentation des $R_{p0,2}$ et R_m due à l'oxydation est d'environ 20 et 26 MPa alors qu'elle est de 50 et 31 MPa pour le vieillissement thermique. On peut aussi remarquer que c'est le traitement thermique à 500 °C qui provoque la plus grande augmentation des résistances mécaniques, par rapport au traitement thermique à 538 °C. Ces résultats vont à l'encontre de la diminution des résistances mécaniques dues à la diminution de la section portante des éprouvettes oxydées à 600 °C. Nous pensons qu'il y a une compétition entre deux phénomènes dus à l'oxydation. Le premier est la réduction de la section portante provenant de la formation des fissures dans la zone enrichie en oxygène. Le second est l'augmentation des propriétés mécaniques due à la présence d'oxygène dans le métal proche de la pointe des fissures correspondant à la fin des profils de diffusion de l'oxygène. La comparaison des résistances mécaniques, données par la norme ASTM B265, pour les TA6V grade 5 et TA6V

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

ELI grade 23, qui comportent, respectivement, 0,2 m.% et 0,13 m.% d'oxygène, montre qu'une augmentation de 700 ppm massiques en oxygène augmente le $R_{p0,2}$ d'environ 70 MPa [185]. A 500 et 538 °C, l'augmentation des résistances mécaniques due à l'oxygène prendrait le dessus sur la diminution de la section portante liée aux fissures car celles-ci sont peu profondes. Cependant, à 600 °C, la taille des fissures est suffisamment grande et contre-balance l'augmentation des résistances mécaniques due à l'oxygène présent dans le métal.

Nous avons constaté, lors de ces traitements thermiques à 500 et 538 °C, comme vu dans la Figure III. 26 du Chapitre III, que la microstructure évoluait durant les traitements thermiques. Cette augmentation de propriétés mécaniques, suite aux vieillissements thermiques à 500 et 538°C, pourrait être dû à la formation de la phase α_2 -Ti₃Al [38, 186]. Lee *et al.* ont observé une augmentation des propriétés mécaniques de l'alliage TA6V vieilli et ont relié cette augmentation à la précipitation de Ti₃Al [186]. D'après Welsch *et al.*, la présence des précipités de Ti₃Al rendrait plus difficile le déplacement des dislocations induisant une augmentation de la résistance du matériau [38]. Cependant, cette phase n'a pas été observée dans ces travaux de thèse. Mais cela est compatible avec le fait que l'augmentation des propriétés mécaniques n'est pas visible à 600 °C. En effet, le solvus de la phase Ti₃Al se situe entre 550 °C et 600°C dans le TA6V, en fonction de la composition exacte de l'alliage [11]. Afin de déterminer la fraction volumique de phase α_2 -Ti₃Al présente dans le matériau après vieillissement, des calculs avec la base de données TCTI 1 du logiciel Thermo-Calc ont été effectués. Ces calculs ont été faits avec la composition chimique des alliages TA6V LBM et EBM, pour des températures entre 500 et 600 °C. La fraction volumique de phase α_2 -Ti₃Al diminue de 4,8 à 2,4 % pour le LBM et de 2,4 à 0 % pour l'EBM, lorsque la température passe de 500 à 600 °C. Plus la température est faible, plus la fraction volumique de phase α_2 -Ti₃Al est grande. Ces calculs sont cohérents avec l'augmentation des propriétés mécaniques plus importantes à 500 °C qui serait due à une fraction volumique de phase α_2 -Ti₃Al plus importante. Des analyses MET, non menées dans ces travaux, pourraient confirmer ou non la présence de la phase Ti₃Al dans les éprouvettes de traction oxydées. D'après les travaux de Welsch *et al.*, l'évolution des résistances mécaniques ne viendrait donc pas de l'évolution de la taille des nodules β et de la fraction volumique β observée dans le Chapitre III [38].

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

	LBM détendu non oxydé	LBM détendu oxydé 500 °C	LBM détendu vieilli 500 °C	LBM détendu oxydé 538 °C	LBM détendu vieilli 538 °C
$R_{p0,2}$ (MPa)	978 ± 13	≈ 1089	≈ 1056	≈ 1048	≈ 1028
R_m (MPa)	1079 ± 9	≈ 1175	≈ 1131	≈ 1136	≈ 1110
ϵ_R (%)	$12 \pm 0,7$	$\approx 9,2$	$\approx 9,8$	$\approx 9,3$	$\approx 8,9$
$\Delta R_{p0,2}$ avec LBM détendu non oxydé (MPa)		111	78	70	50
ΔR_m avec LBM détendu non oxydé (MPa)		96	52	57	31
$\Delta \epsilon_R$ avec LBM détendu non oxydé (%)		- 2.8	- 2.2	- 2.7	- 3.1

Tableau V. 3 Propriétés mécaniques et évolution des propriétés mécaniques des éprouvettes LBM détendu oxydées et vieilles à 500 et 538 °C par rapport aux éprouvettes LBM détendu non oxydées.

V.VII.Synthèse

Dans ce chapitre, les propriétés mécaniques en traction de l'alliage TA6V fabriqué par *LBM* et par *EBM* ont été caractérisées et comparées à un TA6V conventionnel *forgé*. Dans cette étude, les *TA6V-EBM* et *-forgé* ont des résistances mécaniques et une ductilité légèrement inférieure aux valeurs données par la norme SAE AMS 4928W (862 MPa, pour le $R_{p0,2}$, 931 MPa pour le R_m et 10 % pour l'allongement à rupture), alors que le *TA6V-LBM-détendu* a des propriétés mécaniques supérieures à celles données par cette norme. Bien que les allongements à rupture des *TA6V-forgé* et *EBM* soient plus faibles que le *TA6V-LBM-détendu*, les faciès de rupture des trois matériaux montrent une rupture à caractère ductile. Cependant, des zones de rupture interlamellaire, probablement fragile, pour le *TA6V-forgé*, et des zones planes correspondant aux manques de fusion pour le *TA6V-EBM*, sont présentes sur leur faciès de rupture respectifs. La forte rugosité présente à la surface des éprouvettes brutes de *LBM-détendu* et *EBM*, schématisé dans la Figure V. 47, réduit aussi cette section portante et ainsi les propriétés apparentes des éprouvettes. Cependant, elle n'affecte pas la tenue mécanique du matériau à cœur, puisque seule la ductilité est affectée du fait de concentrations de contrainte. La rugosité du *TA6V-EBM* étant plus importante que le *TA6V-LBM-détendu*, ces effets sont plus marqués pour l'*EBM*.

En plus des évolutions de microstructure décrites dans le Chapitre III, le traitement CIC permet de refermer les manques de fusion. Ces évolutions induisent, sur le *TA6V-LBM-détendu* et *EBM*, une diminution des résistances mécaniques en traction et une augmentation de la ductilité, en grande partie reliées à l'évolution de la microstructure. Néanmoins, pour le *TA6V-EBM-CIC*, l'augmentation de l'allongement à rupture est essentiellement liée à la fermeture des manques de fusion, qui sont des sources de concentration de contraintes.

Un dernier paramètre étudié, spécifique à la fabrication additive, est l'influence de l'angle de fabrication sur les propriétés mécaniques en traction. La microstructure du *TA6V-LBM-détendu* et *EBM* est orientée, notamment en ce qui concerne les anciens grains β qui sont allongés dans la direction de fabrication, Figure V. 47. Les joints d'anciens grains β semblent être une zone privilégiée pour la propagation de la fissure à cause de la désorientation importante des lamelles α dans cette zone mais aussi la présence de la phase α aux joints d'anciens grains β . Lorsqu'ils sont orientés verticalement et sont parallèles à la direction de sollicitation, comme pour les éprouvettes fabriquées à 0° , Figure V. 47, la propagation d'une fissure à un joint d'ancien grain β n'est pas privilégiée. En revanche, pour les éprouvettes fabriquées horizontalement, à 90° de l'axe de fabrication, les anciens grains β sont allongés perpendiculairement à la direction de sollicitation, configuration propice à l'ouverture de ces interfaces.

L'angle de fabrication a aussi une influence sur l'orientation des manques de fusion qui ont leur axe long perpendiculaire à la direction de fabrication. L'influence de l'orientation des manques de fusion sur la ductilité est inversée par rapport à l'effet de l'orientation des ex-grains β . Une éprouvette fabriquée verticalement, présente des manques de fusion perpendiculaires à la direction de sollicitation. C'est pour cette orientation des manques de fusion que les concentrations de contrainte sont les plus importantes en bord de pores. Bien que l'orientation des anciens grains β ait une influence sur la ductilité d'une éprouvette, la présence de manques

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

de fusion est plus nocive que celle des anciens grains β allongés perpendiculairement à la direction de sollicitation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'influence de l'oxydation sur le mode de rupture et les propriétés mécaniques du *TA6V-forgé*, *LBM-détendu* et *EBM* a été étudiée. L'oxydation se traduit par la formation d'une couche d'oxyde et d'une zone enrichie en oxygène. Durant l'essai de traction, la couche d'oxyde s'écaille avant 1% de déformation et ne supporte plus d'effort mécanique. Pour la zone enrichie en oxygène, la présence d'oxygène dans le métal induit un changement du mode de rupture de ductile à fragile, observé pour toutes les conditions. La présence d'oxygène dans le métal induit la formation de fissures en surface de l'éprouvette sur tout le fût de l'éprouvette de traction durant l'essai, comme présenté dans la Figure V. 47. Les fissures d'une même éprouvette ont toutes la même profondeur et sont espacées régulièrement, mais dépendent des conditions d'oxydation. Lorsque la température et la durée d'oxydation augmentent, la profondeur et l'espacement des fissures augmentent. La formation de fissures à la surface de l'éprouvette de traction induit des concentrations de contraintes en pointes de fissures pouvant entraîner une rupture précoce de l'éprouvette. Le calcul du facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure montre que plus la fissure est grande par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette, plus elle endommagera l'éprouvette. Ce calcul montre surtout que la concentration de contrainte en pointe de fissure n'est pas suffisante pour atteindre la ténacité du matériau, dans notre cas où la profondeur des fissures est faible devant l'épaisseur des éprouvettes.

Avec des observations réalisées après différentes durées et températures étudiées, nous avons pu montrer que la croissance de la profondeur de la zone fragile sur le faciès de rupture (ZAO_{FR}) et la profondeur des fissures (ZAO_{Fiss}) suivaient des cinétiques paraboliques en fonction du temps. Ces constantes paraboliques associées suivent une loi d'Arrhenius avec des énergies d'activation proches de celle du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le TA6V, lui-même proche du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le Ti pur. Cela nous a permis d'établir une relation entre la profondeur de la zone de diffusion de l'oxygène mesurée avec la microsonde de Castaing ou le SIMS (ZDO_{EPMA}), avec la profondeur de la zone fragile sur le faciès de rupture (ZAO_{FR}) et la profondeur des fissures (ZAO_{Fiss}). Cette relation permet de déterminer les ZAO_{FR} et ZAO_{Fiss} seulement avec des mesures de la profondeur de la zone de diffusion en oxygène avec la microsonde de Castaing, évitant ainsi de faire des essais de traction sur des éprouvettes oxydées, ou tout simplement à partir de la connaissance du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le titane, puisque nous avons montré que ce dernier ne variait pas avec la microstructure de l'alliage. La microsonde de Castaing a aussi permis de déterminer la concentration en oxygène minimum en pointe de fissure responsable du changement de mode de rupture de ductile à fragile qui est de $0,4 + 0,9/- 0,4$ at.% d'oxygène.

En ce qui concerne l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques, nous avons vu que la diminution de l'allongement à rupture des éprouvettes oxydées était de plus en plus importante avec l'augmentation de la température et de la durée d'oxydation. D'après les observations du faciès de rupture et des fûts des éprouvettes de traction, la diminution de la ductilité semble être liée à la formation des fissures dans la zone enrichie en oxygène qui

Chapitre V: Influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante

induisent des zones de concentrations de contraintes et provoqueraient une rupture prématurée de l'éprouvette. Cependant, même pour les conditions d'oxydation les plus importantes, 500 h à 600 °C, qui font peu évoluer le comportement mécanique du matériau à cœur et provoquent des fissures de 25 – 30 µm sur une éprouvette de 1,3 mm d'épaisseur, la diminution de la ductilité est faible. De plus les concentrations de contraintes en pointe de fissures obtenues dans les conditions présentées précédemment sont insuffisantes pour atteindre localement la ténacité du matériau.

Pour les oxydations effectuées à 500 et 538 °C, les fissures étant moins profondes, leur influence sur la ductilité est encore plus réduite. Cependant, nous avons vu que les traitements thermiques à 500 et 538 °C induisaient une évolution de la microstructure. D'après la littérature, la phase α_2 -Ti₃Al aurait précipité durant les traitements thermiques. Les essais sur les éprouvettes vieillies à 500 et 538 °C ont montré que l'évolution de la microstructure, c'est à dire probablement la formation de la phase α_2 -Ti₃Al (non observée dans nos travaux mais prédite par la thermodynamique), entraînait une augmentation des résistances mécaniques et une diminution de la ductilité. L'évolution des propriétés mécaniques sur les éprouvettes oxydées à 500 et 538 °C semble donc provenir de deux composantes. L'oxydation en surface diminue la section portante du fait de la formation de fissures en début de déformation, et diminue la ductilité à cause des concentrations de contraintes en pointes de fissures. Cette oxydation s'accompagne d'un vieillissement thermique, avec certainement la formation de la phase α_2 -Ti₃Al, qui durcit le matériau et diminue la ductilité. L'influence de l'oxydation est schématisé dans la Figure V. 47.

Pour conclure, les essais effectués sur les éprouvettes de traction oxydées ont montré une influence faible de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM*, dans nos conditions d'oxydation. Cependant, dès lors que la section de l'éprouvette diminue, l'oxydation aura une influence de plus en plus nocive sur la ductilité du matériau jusqu'à entraîner une rupture de l'éprouvette en ténacité et plus en traction.

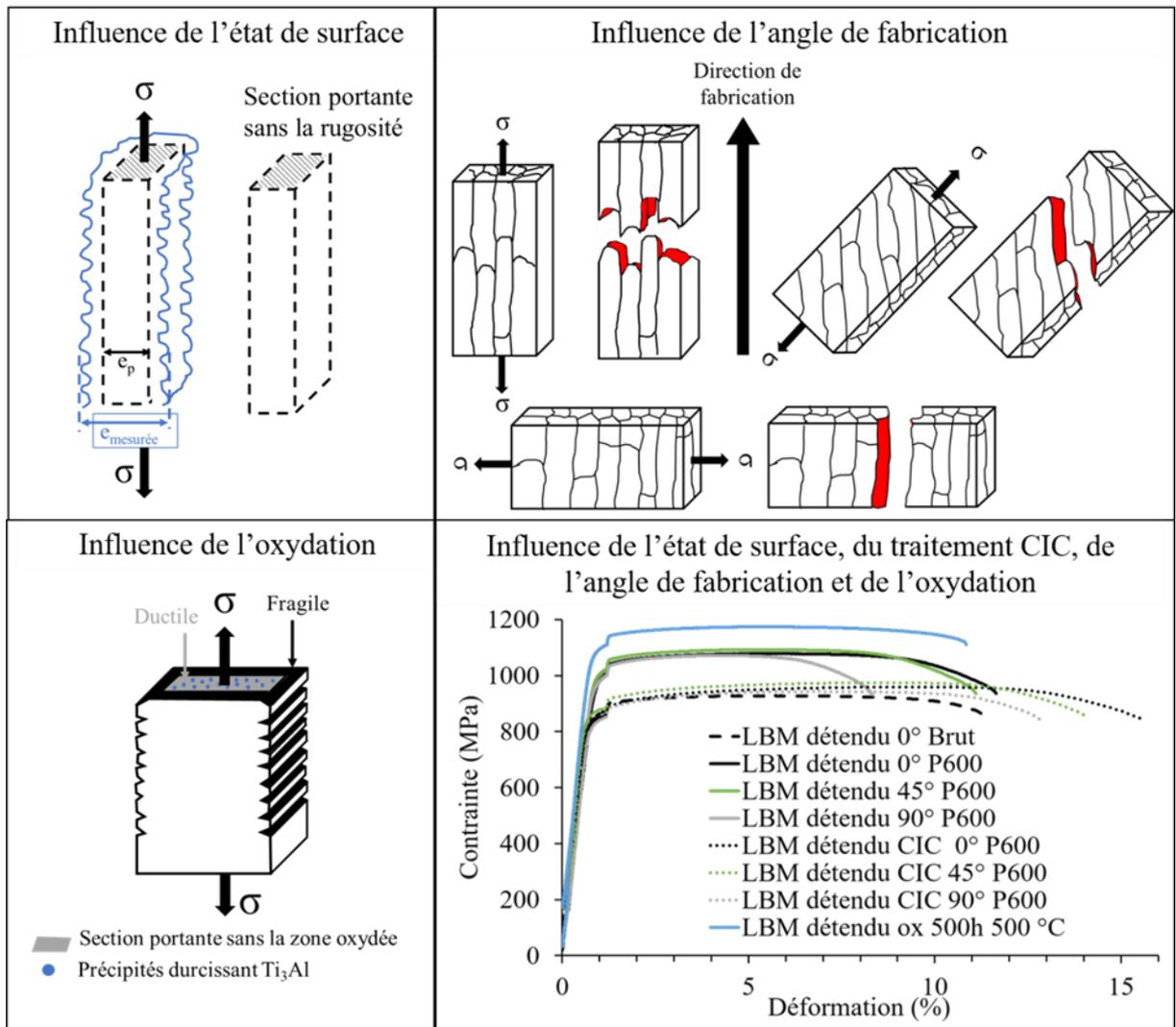


Figure V. 47 Synthèse graphique

Conclusions et perspectives

Cette thèse avait pour objectif de caractériser le comportement en oxydation de l'alliage de titane TA6V élaboré par LBM et EBM et de le comparer avec un alliage TA6V fabriqué par procédé conventionnel. Les températures d'oxydation étudiées, de 400 à 600 °C, sont élevées par rapport aux applications actuelles. Elles ont été choisies pour se rapprocher des températures maximales d'utilisation de cet alliage tout en ayant des résultats significatifs dans la durée de la thèse. Le second objectif principal de cette thèse était de déterminer l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante des *TA6V-LBM* et *-EBM*. La plupart des résultats que nous avons obtenus vient combler un manque de données dans la littérature.

Les procédés LBM et EBM induisent des microstructures très différentes pour l'alliage TA6V par rapport à un TA6V conventionnel. La microstructure du *TA6V-LBM* est martensitique aciculaire α' avec des largeurs d'aiguilles inférieures à 600 nm et des anciens grains β colonnaires allongés dans la direction de fabrication de plusieurs centaines de micromètres. Un traitement de détente à 720 °C pendant 2 h et un traitement CIC à 920 °C sous 1020 bar pendant 2 h sont utilisés pour relaxer les contraintes résiduelles et refermer les pores présents dans le *TA6V-LBM*. Le traitement de détente entraîne la décomposition de la phase α' en phases $\alpha + \beta$ sans épaissir les éléments de la microstructure. Le traitement CIC entraîne lui aussi la décomposition de la phase α' en phase $\alpha + \beta$ ainsi qu'un épaississement des lamelles d'un facteur 3 au maximum. Pour le TA6V EBM, la microstructure lamellaire fine $\alpha + \beta$, a des lamelles α d'épaisseur inférieure à 1 μm , et présente aussi des anciens grains β colonnaires allongés dans la direction de fabrication. Le traitement CIC entraîne un épaississement des lamelles α , d'un facteur 2 à 3, ainsi qu'une augmentation de la fraction volumique de phase β . Les *TA6V-laminé-recuit- β* et *-forgé-recuit- β* , servant de référence pour les TA6V fabriqués par procédés conventionnels, présentent aussi une microstructure lamellaire $\alpha + \beta$. La principale différence entre la microstructure des *TA6V-LBM* et *-EBM* avec la microstructure des laminé et forgé est que pour les *TA6V-laminé* et *-forgé* les lamelles α sont organisées en colonies de lamelles α alors que pour les *TA6V-LBM* et *-EBM*, les lamelles α sont enchevêtrées en panier tressé.

Les traitements thermiques effectués entre 500 et 600 °C entraînent une évolution de la microstructure des *TA6V-LBM*, *-LBM-détendu* et *-EBM*. Pour le *TA6V-LBM*, la microstructure, initialement martensitique, devient lamellaire $\alpha + \beta$ avec la présence de nodules β d'une longueur inférieure à 150 nm. Pour les *TA6V-LBM-Détendu* et *-EBM*, ces traitements thermiques entraînent seulement un léger épaississement de la phase β .

L'influence de la microstructure sur le comportement en oxydation a été caractérisée en comparant les cinétiques d'oxydation des alliages *TA6V-LBM*, *-EBM*, *LBM-CIC*, *EBM-CIC* et *-laminé* qui présentent des microstructures différentes. Aucune influence de la microstructure sur la cinétique d'oxydation, en terme de gain de masse, n'est observée. De plus, l'extrapolation, aux basses températures, des données de la littérature, obtenues à des températures supérieures à 600 °C, a montré que nos résultats sont cohérents avec les données

de la littérature. La première conclusion majeure de cette thèse est que l'alliage de titane TA6V fabriqué par LBM et EBM possède la même résistance à l'oxydation que le TA6V fabriqué par procédé conventionnel.

La microstructure n'est pas le seul élément qui varie avec le procédé de fabrication. La surface des pièces fabriquées par des procédés par fusion de lit de poudre est rugueuse et présente des grains de poudre partiellement fondus. La surface développée des échantillons issus des procédés LBM et EBM a été caractérisée à une échelle pertinente par rapport à l'épaisseur des couches d'oxyde, et est plus grande d'un facteur 1,6 à 4,7, par rapport à la surface plane correspondante, en fonction du procédé et de la zone caractérisée. Cette importante surface développée est due à une ondulation de surface ainsi qu'à la présence de grains de poudre. Une surface développée plus grande implique une surface d'oxydation plus grande.

Les cinétiques d'oxydation des échantillons LBM et EBM, avec un état de surface brut de fabrication, sont plus grandes que les cinétiques d'oxydation des échantillons polis. Un facteur 2 à 3 est observé entre les gains de masse des deux types d'états de surface. Les mesures de l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la zone de diffusion de l'oxygène ont montré que les échantillons bruts présentaient des épaisseurs de couche d'oxyde légèrement supérieures, d'un facteur 1,4, et que leurs zones de diffusion de l'oxygène étaient 20 % supérieures à celle des échantillons polis. Cependant, ces valeurs restent dans l'incertitude de mesure. De plus, cette augmentation d'épaisseurs de couches d'oxyde et de zone de diffusion ne suffisent pas à expliquer la cinétique d'oxydation deux à trois fois supérieure en terme de gain de masse. L'analyse quantitative des résultats montre que les cinétiques d'oxydation plus importantes, en terme de gains de masse, des échantillons avec un état de surface brut sont essentiellement dues à l'oxydation des grains de poudre présents à la surface des échantillons bruts. Il faut rappeler le fait que les grains de poudre présents à la surface des échantillons s'oxydent avec une cinétique différente de celle d'une surface plane. L'oxydation d'une poudre de TA6V pendant 1100 h à 600 °C, jusqu'à l'oxydation totale des grains de poudre, a montré que la cinétique d'une poudre n'est pas parabolique. La cinétique d'oxydation de la poudre suit trois régimes. On observe un régime parabolique initial, tant que l'épaisseur de la couche d'oxyde est faible devant le rayon des grains de poudre, puis la cinétique d'oxydation augmente, à cause de l'éclatement des grains de poudre, et enfin la cinétique d'oxydation diminue à cause de la diminution de la surface de métal non oxydé, jusqu'à ce que les grains de poudre soient entièrement oxydés. Une fois les grains de poudre, présents à la surface des échantillons bruts LBM et EBM, entièrement oxydés, ils ne jouent plus de rôle dans la cinétique d'oxydation de l'échantillon. Sanviemvongsak *et al.* avaient montré que les prises de masse des échantillons de 718 LBM et EBM bruts s'expliquaient juste par une surface développée beaucoup plus grande que pour des échantillons polis [152]. Nous avons ajouté un point spécifique aux alliages de titane, avec le fait que les grains de poudre de TA6V se fissurent du fait de la croissance anionique de TiO₂, ce qui augmente encore plus la cinétique d'oxydation des matériaux bruts. Mais au final, pour les deux alliages, 718 ou TA6V, le matériau brut de fabrication n'est pas plus affecté par l'oxydation que le matériau poli en termes d'épaisseurs « portante » de pièce consommée par l'oxydation.

Conclusion et perspectives

La couche d'oxyde qui se forme sur le métal, est sous contrainte à cause de l'augmentation de volume importante liée à sa formation. A partir d'une épaisseur critique, cette couche rompt à l'interface métal/oxyde laissant un accès libre à l'oxygène à la surface du métal. En s'épaississant, elle forme des feuillettes et entraîne une accélération de la cinétique de croissance de la couche d'oxyde. Cet endommagement de la couche d'oxyde est responsable de la moins bonne résistance à l'oxydation du TA6V comparé à l'alliage de titane Ti6242S. Nous avons vu, qu'avant d'atteindre l'épaisseur critique de la couche d'oxyde à laquelle elle commence à former des feuillettes, la couche d'oxyde est fine et la zone de diffusion de l'oxygène est la même pour les deux alliages. Une étude comparant les alliages TA6V et Ti6242S pour des oxydations entre 400 et 500 °C et des durées supérieures à 10 000 h permettraient de confirmer si les deux alliages ont la même résistance à l'oxydation, tant que l'épaisseur critique de la couche d'oxyde n'est pas atteinte pour l'alliage TA6V.

Le TA6V est utilisé pour des températures inférieures à 400 °C. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés au comportement en oxydation de l'alliage TA6V à des températures de 400, 442 et 500 °C, plus proches de ses températures maximales d'utilisation. Ces températures sont très rarement étudiées car elles nécessitent des durées d'oxydation très longues. Afin de compléter les résultats obtenus, des oxydations pour des durées supérieures à 10 000 h à 400, 442 et 500 °C d'échantillons de tailles assez importantes, permettraient de réduire l'incertitude de mesure de la prise de masse et de caractériser plus facilement l'épaisseur de la couche d'oxyde et de la zone enrichie en oxygène. Le SIMS semble être adapté pour mesurer des épaisseurs de zones enrichies en oxygène très fines et déterminer des coefficients de diffusion de l'oxygène dans le métal à des températures faibles.

Les études issues de la littérature faites à des températures supérieures à 600 °C et des durées suffisamment longues pour atteindre l'épaisseur critique de la couche d'oxyde ne permettent pas d'extrapoler le comportement en oxydation du TA6V à des températures inférieures à 400 °C. Néanmoins, à partir de l'extrapolation des résultats de cette étude, nous estimons que l'alliage TA6V atteindra cette épaisseur critique de la couche d'oxyde pour des centaines de milliers d'heures à 400 °C. Ce point soulève un manque de données dans la littérature sur les cinétiques d'oxydation du TA6V à des températures inférieures à 600 °C. De plus, il a été montré la nécessité de comparer des cinétiques d'oxydation du TA6V pour un même avancement de réaction, c'est-à-dire, pour un même endommagement de la couche d'oxyde.

Il serait aussi intéressant de déterminer l'influence de la température sur l'épaisseur critique de la couche d'oxyde à des températures inférieures à 600 °C. Comme il avait déjà été montré dans la littérature, pour des températures d'oxydation élevées, au-dessus de 800 °C, la cinétique d'oxydation du TA6V suit un régime para-linéaire ou linéaire, contre un régime parabolique en dessous de 800 °C. Le régime linéaire résulte d'une succession de régimes paraboliques pour chaque sous-couche d'oxyde.

Les différentes expériences d'ATG anisothermes effectuées dans cette thèse ont montré que le gain de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde étaient de bons indicateurs de l'avancement de la réaction d'oxydation. De plus, nous avons remarqué que l'influence de l'avancement de la réaction sur la cinétique d'oxydation du TA6V était plus importante que l'influence de la

Conclusion et perspectives

microstructure sur la cinétique d'oxydation. Un autre point capital exposé dans cette thèse est que pour pouvoir comparer le comportement en oxydation de deux alliages TA6V avec des microstructures différentes, il est nécessaire d'avoir le même avancement de la réaction, sinon les résultats sont biaisés.

Le dernier élément caractéristique de la couche d'oxyde formée sur du TA6V est observé pour des épaisseurs de couche d'oxyde inférieures à 1 μm , et donc un avancement de réaction faible. Nous avons remarqué que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde était plus grande lorsque l'oxyde se formait sur la phase β plutôt que sur la phase α . Cette différence semble être due à la concentration en vanadium plus importante de la phase β qui se retrouve dans la couche d'oxyde. La présence de vanadium dans la couche d'oxyde en substitution du titane entraîne une augmentation des lacunes d'oxygène et donc une accélération de la croissance de la couche d'oxyde. Une étude plus poussée de la composition chimique de la couche d'oxyde formée, pour un faible avancement de réaction, sur la phase α et β permettrait de confirmer que la différence de cinétique de croissance de la couche d'oxyde vient de la concentration en vanadium dans la couche d'oxyde.

Bien caractériser le comportement en oxydation de l'alliage *TA6V-LBM* et *-EBM* a été nécessaire pour pouvoir interpréter l'influence de cette oxydation sur leurs propriétés mécaniques en traction. Préalablement, les *TA6V-LBM* et *-EBM* ont aussi été caractérisés avant oxydation afin de déterminer l'influence du procédé, de l'état de surface, de l'angle de fabrication et du traitement CIC sur les propriétés mécaniques en traction.

Les propriétés mécaniques en traction à température ambiante des *TA6V-LBM-détendu*, *-EBM*, *-LBM-détendu-CIC*, *-EBM-CIC* et *-forgé* ont été caractérisées et comparées avec la norme AMS 4928W utilisée pour des produits forgés en TA6V fixant une valeur de 862 MPa, pour le $R_{0,2}$, 931 MPa pour le R_m et 10 % pour la déformation à la rupture. Les *TA6V-EBM* et *-forgé* présentent des propriétés mécaniques légèrement inférieures aux valeurs minimales données par la norme AMS 4928W. De plus, les essais effectués sur le *TA6V-EBM* ont montré une grande dispersion des valeurs de déformation à la rupture dû à la présence de manques de fusion dans la section de l'éprouvette de traction.

Les essais de traction effectués sur des éprouvettes *LBM-détendu* et *EBM* avec un état de surface brut ont montré que la rugosité réduisait les résistances mécaniques en traction et la ductilité à température ambiante des éprouvettes. La diminution des résistances mécaniques provient d'un facteur géométrique avec la partie « rugueuse » de la section de l'éprouvette qui est non-portante. En corrigeant la section de l'éprouvette avec la section portante réelle, les résistances mécaniques retrouvent une valeur équivalente aux éprouvettes avec un état de surface poli. La diminution de la ductilité n'est pas influencée par la diminution de la section portante mais par la rugosité qui forme des zones qui sont le siège de concentration de contraintes fortement nocives pour l'éprouvette et qui entraînent sa rupture précoce. Nous pensons que plus l'épaisseur de l'éprouvette est fine, par rapport à la rugosité, plus l'influence de la rugosité sur les propriétés mécaniques en traction est grande. Une étude avec des éprouvettes d'épaisseurs différentes permettrait de confirmer cette hypothèse.

Conclusion et perspectives

Lors de l'étude de l'influence de l'angle de fabrication sur les propriétés mécaniques, nous avons vu, pour les éprouvettes EBM, que les manques de fusion étaient l'élément le plus nocif pour la ductilité des éprouvettes. Comme pour la rugosité, les bords des manques de fusion sont des zones propices aux concentrations de contraintes et entraînent une rupture précoce de l'éprouvette. Malgré la présence de manques de fusion, nous avons vu que les éprouvettes EBM fabriquées horizontalement étaient moins affectées par la présence des manques de fusion que les éprouvettes fabriquées verticalement. Cette différence est liée à l'orientation des manques de fusion par rapport à la direction de sollicitation en traction. Pour les éprouvettes fabriquées verticalement, les manques de fusion sont allongés perpendiculairement à la direction de sollicitation, alors que pour les éprouvettes fabriquées horizontalement, les manques de fusion sont allongés parallèlement à la direction de sollicitation. Enfin, pour les éprouvettes qui présentent des manques de fusion, plus l'angle de fabrication augmentent, de vertical (0°) à horizontal (90°), plus les résistances mécaniques augmentent. Pour les éprouvettes ne présentant pas de manque de fusion, l'angle de fabrication n'a pas d'influence sur les résistances mécaniques. Pour la ductilité, plus l'angle de fabrication augmente, plus la ductilité diminue. Ces derniers résultats semblent être liés à la fissure qui se propage le long des joints d'anciens grains β , où se trouve la phase α_{GB} , qui sont perpendiculaires à la direction de fabrication pour les éprouvettes horizontales alors qu'ils sont parallèles à la direction de fabrication pour les éprouvettes verticales.

Pour les pièces fabriquées par EBM, le fabricant recommande fortement l'utilisation du traitement CIC. Nous avons vu dans cette thèse que le CIC refermait les manques de fusion des éprouvettes EBM, participant à une meilleure répétabilité des résultats. Malgré une bonne ductilité, retrouvée grâce au traitement CIC, les résistances mécaniques du *TA6V-EBM-CIC* sont inférieures à la norme 4928W. Le *TA6V-LBM-détendu* présente, quant à lui, des propriétés supérieures à cette norme. Le traitement CIC appliqué sur ces éprouvettes entraîne une réduction de la résistance en traction, passant légèrement en dessous des valeurs données par la norme. Cependant, le traitement CIC a permis d'augmenter la ductilité, avec un allongement à rupture passant à 17%.

Une fois les différents paramètres microstructuraux et de surface caractérisés en traction pour les éprouvettes non oxydées, nous avons étudié l'influence de l'oxydation entre 500 et 600 °C de l'alliage *TA6V-LBM-détendu* et *-EBM* sur les propriétés mécaniques en traction. Cette étude de l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante a montré que la fragilisation du matériau ne provient pas de la présence d'une couche d'oxyde en surface mais uniquement de la présence de la zone enrichie en oxygène dans le métal. L'oxyde commence à s'écailler pour des déformations inférieures à 1 % et ne supporte plus d'effort mécanique. La présence d'oxygène dans le métal induit un changement du mode de rupture de ductile à fragile ainsi que la formation de fissures en surface de l'éprouvette sur tout le fût de l'éprouvette de traction. L'observation des faciès de rupture des éprouvettes oxydées nous laisse penser que la rupture s'initie au cœur de l'éprouvette jusqu'à ce que l'endommagement soit suffisant et induise la rupture totale de l'éprouvette en finissant avec un dernier ligament de matière proche de la pointe de la fissure formée près de la surface. La formation de fissures à la surface de l'éprouvette de traction entrainerait des concentrations de

Conclusion et perspectives

contraintes en pointes de fissures et induirait une rupture précoce de l'éprouvette. Pour des oxydations effectuées à 500 et 538 °C, les fissures sont moins profondes et leur influence sur la ductilité est réduite. Cependant, les traitements thermiques effectués à 500 et 538 °C entraînent une évolution de la microstructure ainsi qu'une augmentation des résistances mécaniques. D'après la littérature, cette augmentation des résistances mécaniques semble être liée à la formation de précipités α_2 -Ti₃Al durcissant.

Il serait intéressant de modéliser le système d'une éprouvette entaillée avec les propriétés du métal à cœur, les propriétés de la zone enrichie en oxygène sur l'épaisseur des fissures et de rajouter, dans un second temps, l'augmentation des propriétés mécaniques en pointes de fissures due à la présence de l'oxygène correspondant aux queues des profils de diffusion de l'oxygène.

Bien que l'oxydation ait une influence limitée dans nos conditions expérimentales, nous avons vu que la zone enrichie en oxygène réduisait la ductilité des éprouvettes. Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser la zone enrichie en oxygène. L'analyse par microsonde de Castaing est gênée par la pollution en oxygène à la surface des échantillons observés en coupe. La mesure de la zone fragile sur le faciès de rupture est difficile car la transition ductile/fragile peut ne pas être évidente. La microdureté présente des indents de tailles trop importantes pour mesurer de faibles épaisseurs enrichies en oxygène. La nanodureté serait plus adaptée que la microdureté, cependant, elle peut être fortement dépendante de la microstructure et notamment de la texture cristallographique. En comparant la mesure des profondeurs de fissures sur le fût d'une éprouvette de traction oxydée avec les autres méthodes de caractérisation, il nous semble que cette méthode est la plus fiable pour caractériser la zone enrichie en oxygène, avec sa conséquence directe sur la ductilité du matériau.

Une étude complémentaire permettant de comprendre le rôle de la ZAO sur l'abatement des propriétés mécaniques en traction est nécessaire. Notamment, la caractérisation de la formation des fissures à l'aide d'essais avec un suivi en temps réel de la déformation locale par des moyens de corrélation d'images, permettrait de déterminer la déformation à laquelle se forment les fissures et si celles-ci se forment toutes en même temps. Une étude sur l'influence de l'épaisseur des éprouvettes oxydées reste aussi à faire afin de pouvoir modéliser l'effet de la ZAO sur la ductilité des éprouvettes en fonction de leur épaisseur. La FA étant utilisée pour faire des parois fines jusqu'à 200 – 500 μm , des essais de traction d'éprouvettes oxydées avec ces épaisseurs permettrait d'étudier les cas les plus critiques. De même, augmenter la durée d'oxydation jusqu'à atteindre une réduction drastique des propriétés mécaniques, liée à l'oxydation, permettrait de définir des couples de conditions d'oxydation maximales, température et durée, pour des épaisseurs d'éprouvette données. Les résultats que nous avons obtenus devraient permettre de dimensionner ces nouveaux essais.

Une dernière étude, qui avait été envisagée en début de thèse, consisterait à combiner l'influence de l'état de surface, l'influence de l'angle de fabrication sur l'état de surface et l'influence de l'oxydation sur les propriétés mécaniques en traction à température ambiante, pour se placer dans un cas critique d'une pièce ne pouvant pas subir de traitement de surface. D'après les résultats que nous avons obtenus sur l'influence de l'état de surface et de l'oxydation sur les propriétés mécaniques, nous pouvons supposer que la nocivité de

Conclusion et perspectives

l'environnement serait augmentée avec la rugosité importante due aux procédés LBM et EBM. La rugosité formant des zones qui sont le siège de concentrations de contraintes, l'oxydation et la formation de fissures dans ces zones là, augmenteraient la nocivité de ces zones.

Pour conclure, cette thèse apporte des premiers résultats sur l'influence de l'oxydation à haute température sur les propriétés mécaniques en traction de l'alliage TA6V fabriqué par LBM et EBM. Néanmoins, des études similaires restent à faire pour d'autres types de sollicitations mécaniques, tels que la fatigue ou le fluage, qui sont les principaux essais mécaniques qui permettent de dimensionner des pièces pour des applications industrielles.

Annexes

Annexe I : Correction des profils de microsonde (EPMA)

La correction des profils EPMA consiste à retirer la partie du signal en oxygène correspondant à l'oxyde présent à la surface de l'échantillon lors de l'analyse, Figure VI. 1.

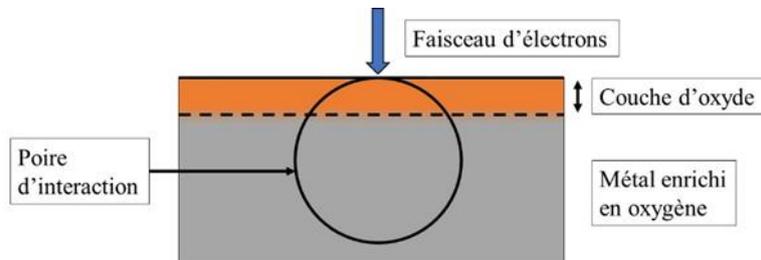


Figure VI. 1 Poire d'interaction de la microsonde de Castaing d'un échantillon de titane contaminé

Plusieurs méthodes de correction de la contamination en oxygène ont été testées afin de savoir laquelle était la plus adaptée et la plus cohérente. L'idée principale était de ramener la concentration en oxygène dans le métal, mesurée par la microsonde de Castaing, à la valeur réelle de la concentration en oxygène dans le métal, mesurée par IGA.

A l'issue des mesures faites par microsonde de Castaing, un fichier résultat contenant les données brutes est obtenu. L'unité de ces données brutes est en coups (cps). Le logiciel de la microsonde calcule directement les concentrations en m. % et en at. % à partir des signaux bruts en cps en ne tenant compte que des éléments analysés. Pour les concentrations en at. % les valeurs sont normalisées pour obtenir un total de concentrations à 100%. Dans le cas de notre alliage, seuls les éléments Ti, Al, V et O ont été analysés. Les données brutes obtenues qui nous intéressent sont : le nombre de coups total et le nombre de coup correspondant au fond continu pour chaque élément. Le logiciel détermine automatiquement une valeur de fond continu initiale pour tous les éléments.

Pour corriger la contamination en oxygène, il faut jouer sur la valeur du fond continu en oxygène (cps) qui est retirée au pic d'oxygène total (cps) pour retrouver la concentration en oxygène réelle à cœur. La Figure VI. 2 présente le résultat de la calibration du fond continu. La valeur du fond continu peut être déterminée de plusieurs façons, soit en utilisant des pointés à cœur ponctuels faits préalablement au profil, soit en utilisant les derniers points des profils, considérés comme « à cœur ». Il a été remarqué que le nombre de derniers points utilisés pour déterminer le fond continu du signal en oxygène avait une influence. Le nombre de points choisi est de 20 points, Figure VI. 3, afin d'avoir une moyenne sur un assez grand nombre de valeurs tout en évitant de se rapprocher trop près de la zone de diffusion de l'oxygène.

Pour déterminer la valeur du fond continu en oxygène, il faut ramener la fin de la courbe, entre 40 et 60 μm dans la Figure VI. 2, proche de 0 at. % ($\approx 0,3$ at. % dans notre cas). Manuellement, la valeur de fond continu (cps) est modifiée pour chacun des derniers points pour obtenir une concentration en oxygène d'environ 1000 ppm massiques ou environ 0,3 at. %. Une fois que les 20 derniers points ont une concentration en oxygène proche des 1000 ppm, la moyenne des valeurs de fond continu en oxygène (cps) de ces 20 pts est calculée.

Pour l'étape d'après, la valeur moyenne du fond continu en oxygène (cps) obtenu pour les 20 derniers points du profil est soustraite à tous les points de la courbe. Le logiciel recalcule les nouvelles concentrations en oxygène en m. % et en at. % avec les nouvelles valeurs en coups que l'on a déterminé pour obtenir un profil corrigé comme dans la Figure VI. 3.

Cette méthode ne correspond pas juste à retirer une concentration en oxygène en m. % ou at. %. Pour les concentrations en at. %, le logiciel normalise les données pour obtenir un total de 100 %. Lors de la correction, une concentration en oxygène est retirée et le total des concentrations en at. % ne fait plus 100 %. Le logiciel répartit la perte de concentration en oxygène entre les autres éléments analysés.

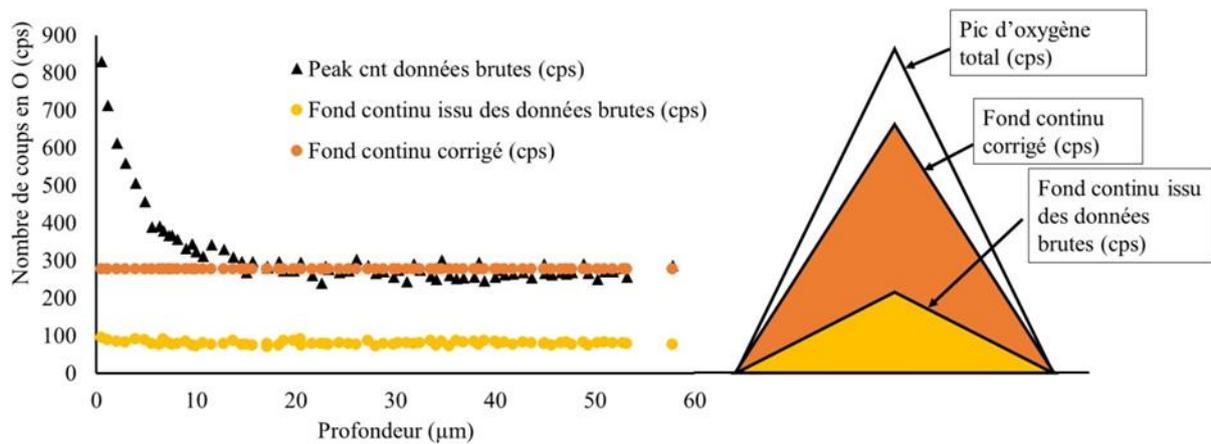


Figure VI. 2 Calibration du fond continu en oxygène.

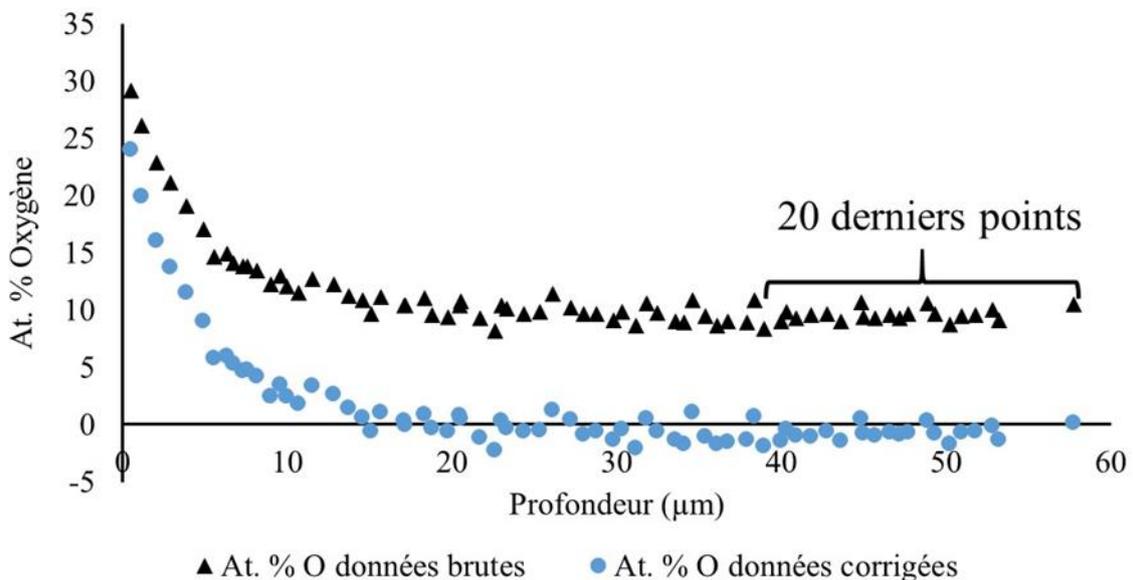


Figure VI. 3 Correction des profils microsonde de Castaing en utilisant les 20 derniers points pour calibrer le fond continu.

La méthode présentée ci-dessus prend un temps assez conséquent lorsque le nombre de profils se multiplie. Afin de gagner du temps, la méthode a été légèrement modifiée.

Dans les données brutes obtenues après avoir fait un profil, la déviation standard est aussi donnée. Dans notre cas, la déviation standard du signal en oxygène est estimée à ± 3000 ppm

massiques. Cette déviation standard est trois fois plus importante que la valeur d'oxygène à cœur mesurée par IGA pour les échantillons LBM & EBM. La décision a donc été prise de ramener la valeur à cœur à zéro plutôt qu'à 1000 ppm d'oxygène. De ce fait, l'étape manuelle où le fond continu de chacun des 20 derniers points est ramené à 1000 ppm se transforme en une étape semi automatisée où l'on demande au logiciel de ramener toutes les concentrations en oxygène à 0 en modifiant la valeur du fond continu en oxygène.

Comme présenté précédemment, ces mêmes méthodes peuvent être appliquées en utilisant des pointés à cœur plutôt que les derniers points des profils tracés.

La Figure VI. 3 présente un profil corrigé comportant des concentrations atomiques en oxygène négative. Ces valeurs-là n'ont pas de sens physique, cependant, il est important de les garder pour la modélisation du profil de diffusion et la détermination du coefficient de diffusion. Retirer ces valeurs reviendrait à modifier les résultats en augmentant la concentration moyenne à cœur. Les valeurs négatives sont dues au fait que la valeur de concentration en oxygène mesurée est faible par rapport à la valeur de concentration en oxygène liée à la contamination ($\approx 0,3$ at. % comparé à ≈ 10 at. % respectivement)

Annexe II : Programme essai de traction

Le programme utilisé pour les essais de traction à température ambiante, présenté Figure VI. 4, est un contrôle en vitesse de déformation de la zone de travail et une mesure de la force. Dans un premier temps, une charge jusqu'à 3000 N suivie d'une décharge jusqu'à 1000 N, à une vitesse de déformation de 5.10^{-3} s^{-1} , sont effectuées pour mettre le système sous tension et pouvoir déterminer le module d'Young lors de la décharge. Ensuite une seconde charge est effectuée jusqu'à la rupture. A 1,2 % de déformation la vitesse de déformation passe à 5.10^{-2} s^{-1} afin de réduire la durée des essais dans le domaine plastique jusqu'à la rupture.

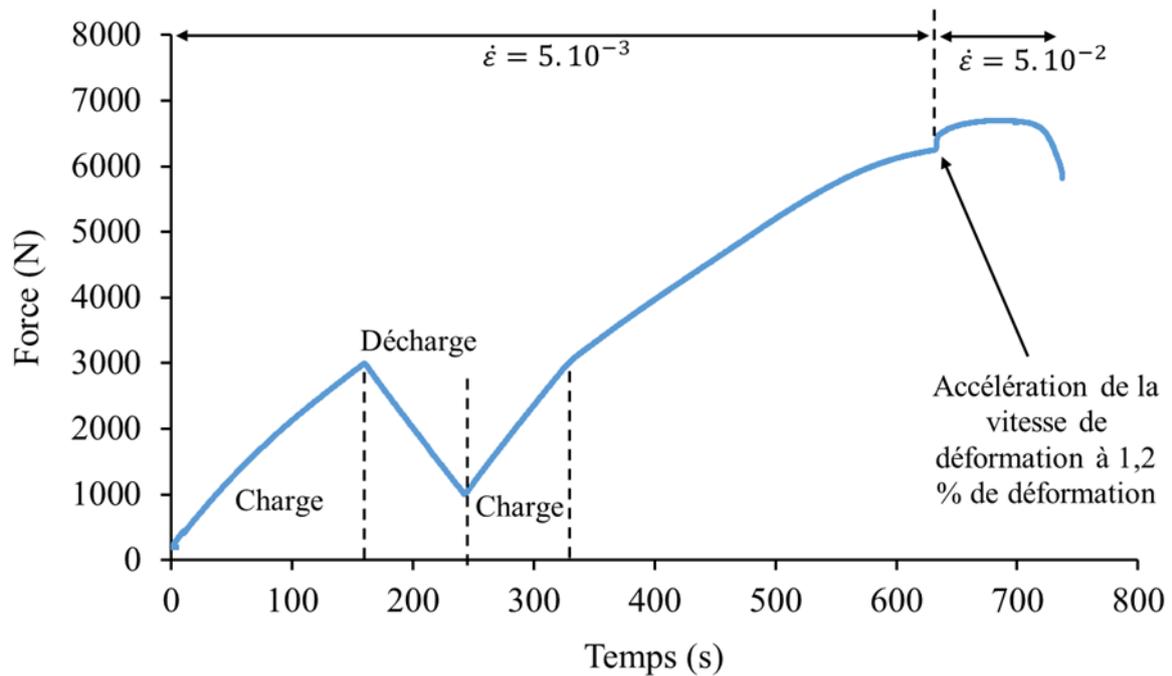


Figure VI. 4 Programme des essais de traction contrôlé par l'évolution de la force en fonction du temps et de la vitesse de déformation.

Annexe III : Erreur de mesure de l'aire de la surface par microscopie confocale

L'une des limites de la microscopie confocale est qu'elle ne peut pas mesurer les surfaces cachées. En prenant l'exemple d'un grain de poudre, le laser qui vient balayer le grain de poudre ne détecte que la surface de la demi-sphère supérieure du grain de poudre alors que la surface de la demi-sphère inférieure est cachée. Les surfaces cachées participent à l'erreur faite sur la mesure de l'aire de surface. La Figure VI. 5 présente le résultat du calcul de l'erreur sur la mesure de l'aire de la surface pour un grain de poudre partiellement fondu sur un échantillon de surface plane, Eq. 1. Lorsque le microscope confocal caractérise le grain de poudre, il l'assimile à un cylindre vertical avec une calotte sphérique, comme représenté par la surface 1 dans la Figure VI. 6. La hauteur du cylindre est variable en fonction de l'enchâssement du grain dans la surface, sa surface « 2 » est représentée dans la Figure VI. 6. R représente la hauteur maximale du cylindre correspondant au rayon du grain et h correspond à la hauteur enchâssée dans la surface. La hauteur du cylindre mesurée est (R-h). L'appareil sous-estime donc l'aire de la surface des échantillons. Dans la Figure VI. 5 les calculs ont été faits entre une situation où un grain de poudre est posé sur la surface et une situation où le grain de poudre est à moitié fondu. La situation où le grain de poudre n'a qu'un contact ponctuel avec la surface plane et présente la surface cachée la plus importante. Dans cette situation, l'erreur est maximale et correspond à une sous-estimation de la surface de 20%. Dans la situation où le grain de poudre est à moitié fondu, la surface cachée est nulle et donc l'erreur faite par le microscope confocal est nulle.

$$\frac{5R^2 - 4Rh + h^2}{4R^2 - 2Rh} \quad \text{Eq. 1}$$

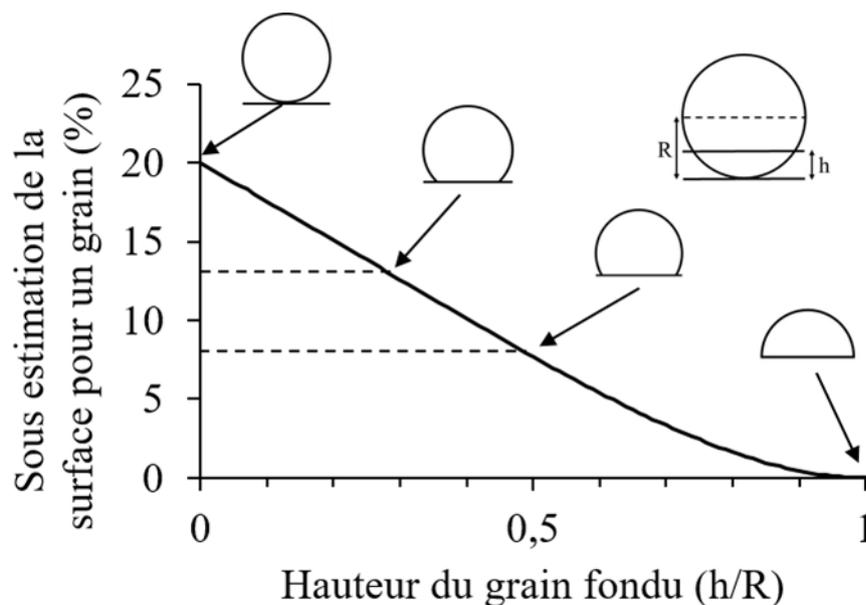


Figure VI. 5 Sous-estimation de la surface réelle (Sdar) déterminée par microscopie confocal.

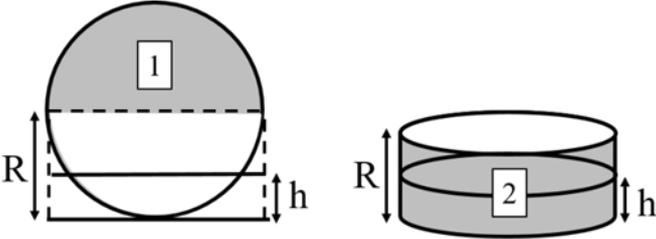
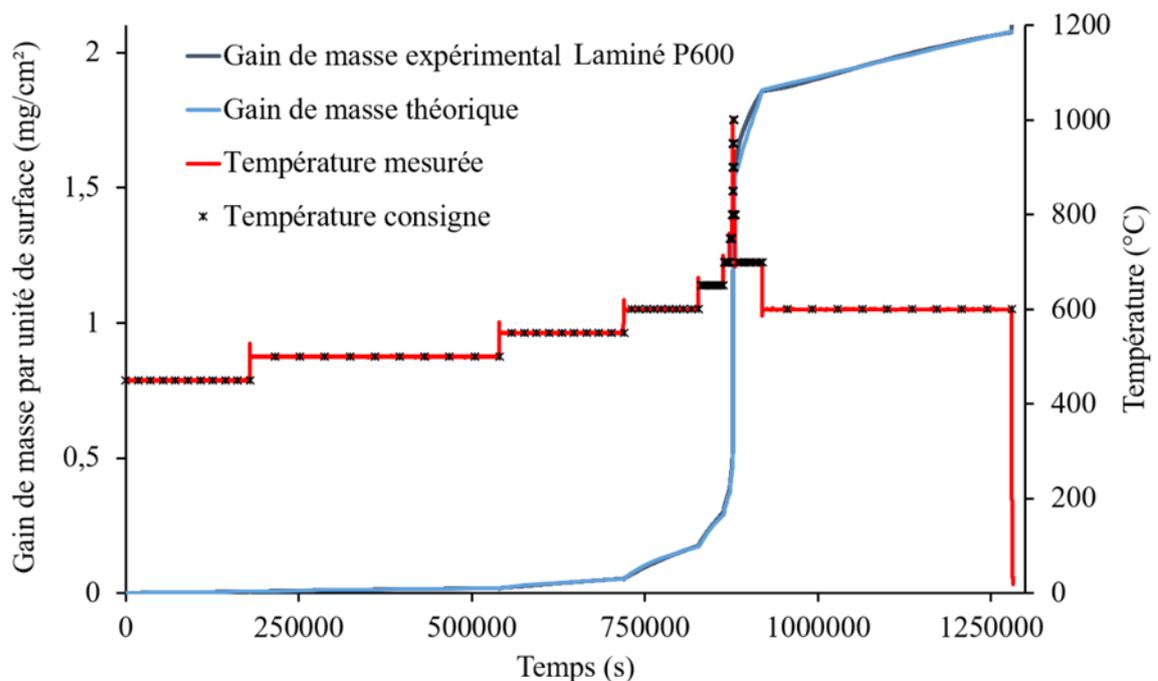


Figure VI. 6 Schema des surfaces mesurées par microscope confocal d'un grain de poudre sur une surface plane.

Annexe IV : Traitement des données des ATG anisothermes

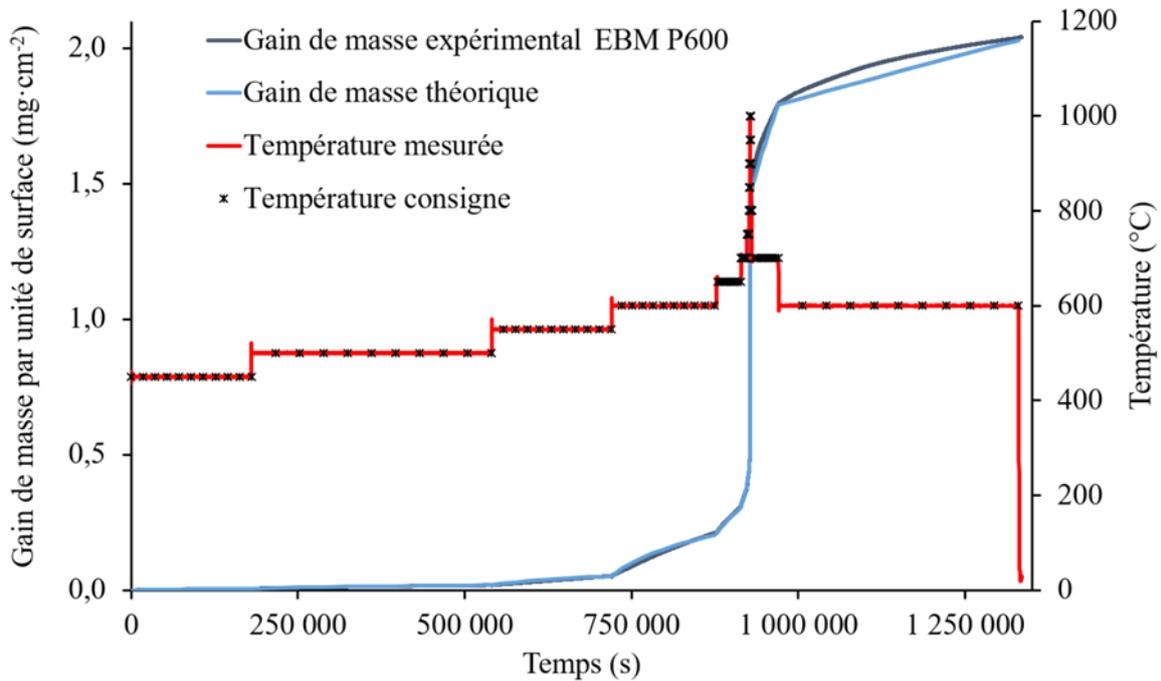
La méthode de détermination des constantes paraboliques sur une large gamme de températures, en une seule expérience, a été présentée dans l'article de Monceau et Pierragi [165]. L'idée est de construire l'intégralité du diagramme d'Arrhenius à partir de l'oxydation d'un seul échantillon, en thermobalance. Pour cela on effectue une succession d'oxydations isothermes suivant un programme de température en escalier. Si la cinétique d'oxydation est parabolique, plus l'oxydation progresse, plus sa vitesse ralentit. La cinétique d'oxydation augmente également très fortement avec la température. On doit donc trouver le bon programme de température pour que les gains de masse soient mesurables avec la même précision quel que soit la température. De plus, on peut faire face à des effets d'histoire. Une couche d'oxyde formée à une température de 400°C, par exemple, portée ensuite à 500°C, n'a pas nécessairement la même microstructure qu'une couche formée à 500°C depuis le début, et donc pas nécessairement la même cinétique de croissance. Pour vérifier cela, une fois que l'on a monté toutes les marches de l'escalier, on va les redescendre afin de comparer les constantes paraboliques obtenus à la montée et à la descente.

Pour calculer les constantes paraboliques après l'expérience, il faut déterminer la constante parabolique locale sur chaque palier de température avec la loi parabolique complète, comme expliqué dans [165]. En effet, la loi parabolique complète permet de s'affranchir du régime transitoire, c'est-à-dire ici, permet de s'affranchir de l'oxydation lors des paliers de températures précédents.



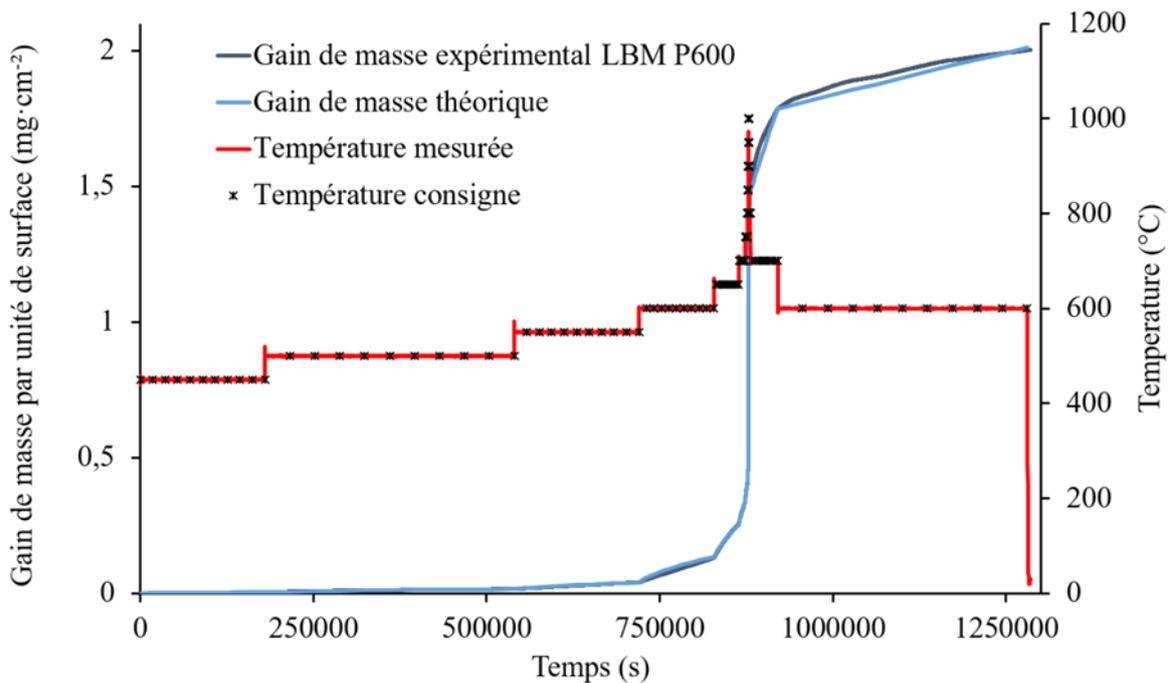
Annexes

Laminé P600	Température (°C)	1/T (K ⁻¹)	durée (s)	k _p (mg ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹)	Gain de masse (mg·cm ⁻²)
Montée en température	450	1,38E-03	180000	1,67E-10	0,005
	500	1,29E-03	360000	8,34E-10	0,013
	550	1,21E-03	180000	1,41E-08	0,035
	600	1,15E-03	108000	2,54E-07	0,120
	650	1,08E-03	36000	1,52E-06	0,118
	700	1,03E-03	9000	6,22E-06	0,084
	750	9,77E-04	3492	2,05E-05	0,085
	800	9,32E-04	1008	4,79E-05	0,048
	850	8,90E-04	370,8	1,38E-04	0,048
	900	8,52E-04	219,6	4,30E-04	0,077
	950	8,18E-04	86,4	1,83E-03	0,114
	1000	7,85E-04	108	7,63E-03	0,427
	Descente en température	900	8,52E-04	252	1,43E-03
800		9,32E-04	2160	3,00E-04	0,224
700		1,03E-03	39600	2,74E-05	0,318
600		1,15E-03	360000	2,39E-06	0,216



EBM P600	Température (°C)	1/T (K ⁻¹)	durée (s)	k _p (mg ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹)	Gain de masse (mg·cm ⁻²)
Montée en température	450	1,38E-03	180000	1,52E-10	0,005
	500	1,29E-03	360000	9,48E-10	0,014

	550	1,21E-03	180000	1,33E-08	0,033
	600	1,15E-03	108000	2,54E-07	0,152
	650	1,08E-03	36000	1,30E-06	0,098
	700	1,03E-03	9000	5,47E-06	0,075
	750	9,77E-04	3492	1,62E-05	0,070
	800	9,32E-04	1008	4,61E-05	0,039
	850	8,90E-04	370,8	1,38E-04	0,050
	900	8,52E-04	219,6	4,30E-04	0,080
	950	8,18E-04	86,4	1,83E-03	0,117
	1000	7,85E-04	108	9,54E-03	0,517
Descente en température	900	8,52E-04	252	1,29E-03	0,124
	800	9,32E-04	2160	1,50E-04	0,111
	700	1,03E-03	39600	2,53E-05	0,306
	600	1,15E-03	360000	2,54E-06	0,237



LBM P600	Température (°C)	1/T (K ⁻¹)	durée (s)	k _p (mg ² ·cm ⁻⁴ ·s ⁻¹)	Gain de masse (mg·cm ⁻²)
Montée en température	450	1,38E-03	180000	9,81E-11	0,004
	500	1,29E-03	360000	6,50E-10	0,0117
	550	1,21E-03	180000	7,45E-09	0,024
	600	1,15E-03	108000	1,50E-07	0,094
	650	1,08E-03	36000	1,30E-06	0,120

Annexes

	700	1,03E-03	9000	5,47E-06	0,083
	750	9,77E-04	3492	1,62E-05	0,075
	800	9,32E-04	1008	4,61E-05	0,051
	850	8,90E-04	370,8	1,38E-04	0,052
	900	8,52E-04	219,6	4,30E-04	0,083
	950	8,18E-04	86,4	1,83E-03	0,120
	1000	7,85E-04	108	9,54E-03	0,524
Descente en température	900	8,52E-04	252	1,29E-03	0,124
	800	9,32E-04	2160	1,50E-04	0,112
	700	1,03E-03	39600	2,53E-05	0,307
	600	1,15E-03	360000	2,39E-06	0,224

Annexe V : Analyses des profils EPMA et SIMS

Dans les figures ci-dessous, sont présentés tous les profils bruts en oxygène obtenus par microsonde de Castaing (EPMA) et par SIMS ainsi que la modélisation du profil en oxygène avec la fonction erreur (erf), présentée dans l'Equation II. 2:

$$C_x = C_0 + (C_s - C_0) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} \right) \right) \quad \text{Equation II. 2}$$

On remarque que la qualité des fits à partir des mesures EPMA est très bonne, mais qu'elle est moins bonne pour les mesures SIMS. Une étude est en cours pour améliorer la quantification faite en SIMS. Il est possible qu'un effet de matrice soit présent, c'est-à-dire que la concentration en oxygène ne soit pas parfaitement proportionnelle à l'intensité mesurée en SIMS sur toute la gamme de concentration en oxygène (de 0.1 à 25 at%).

Un tableau récapitulatif des concentrations en oxygène à l'interface métal/oxyde (C_s), du coefficient effectif de diffusion de l'oxygène (D) et de la profondeur de la zone de diffusion de l'oxygène calculée avec le critère $4 \cdot \sqrt{D \cdot t}$ sont aussi présentés ci-dessous.

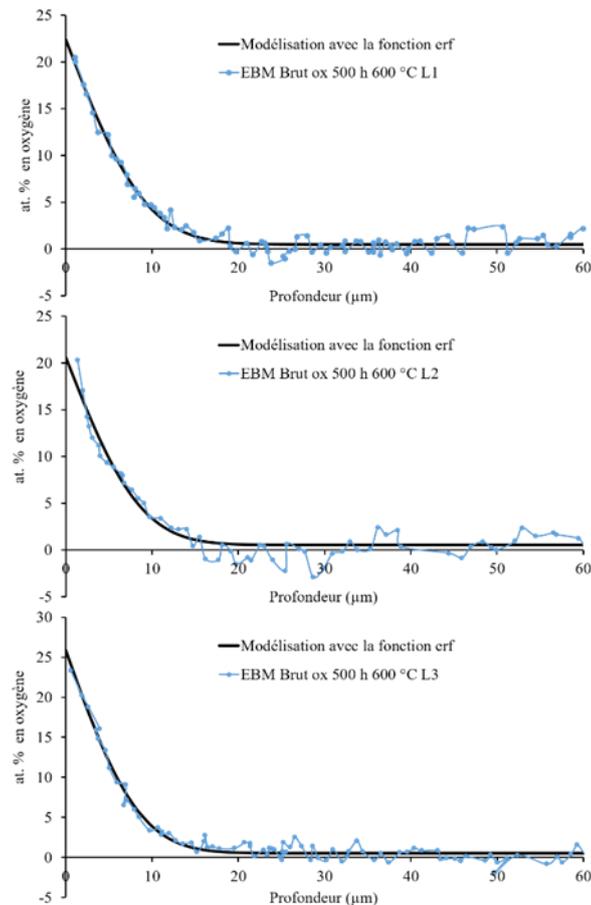


Figure VI. 7 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM Brut oxydé 500 h à 600 °C.

Annexes

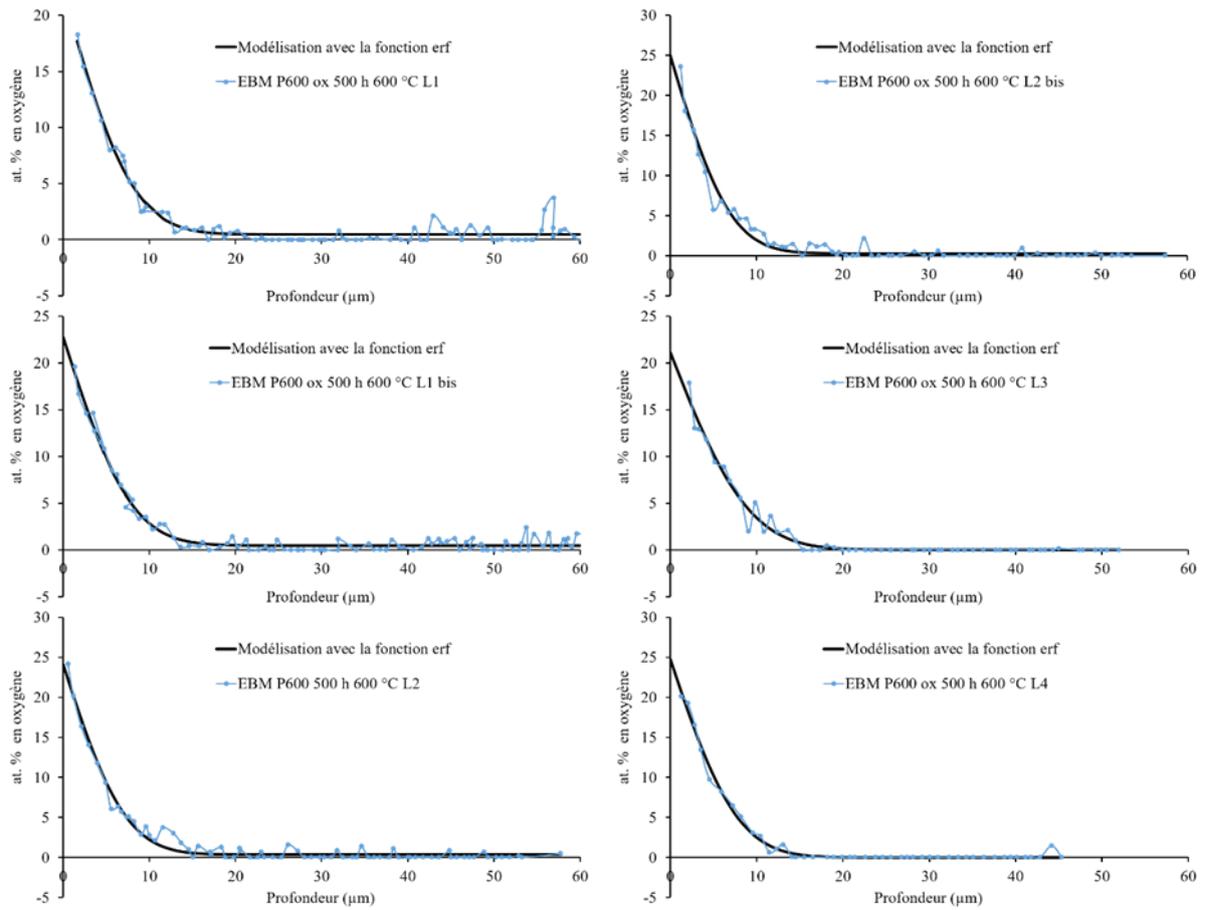


Figure VI. 8 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM P600 oxydé 500 h à 600 °C.

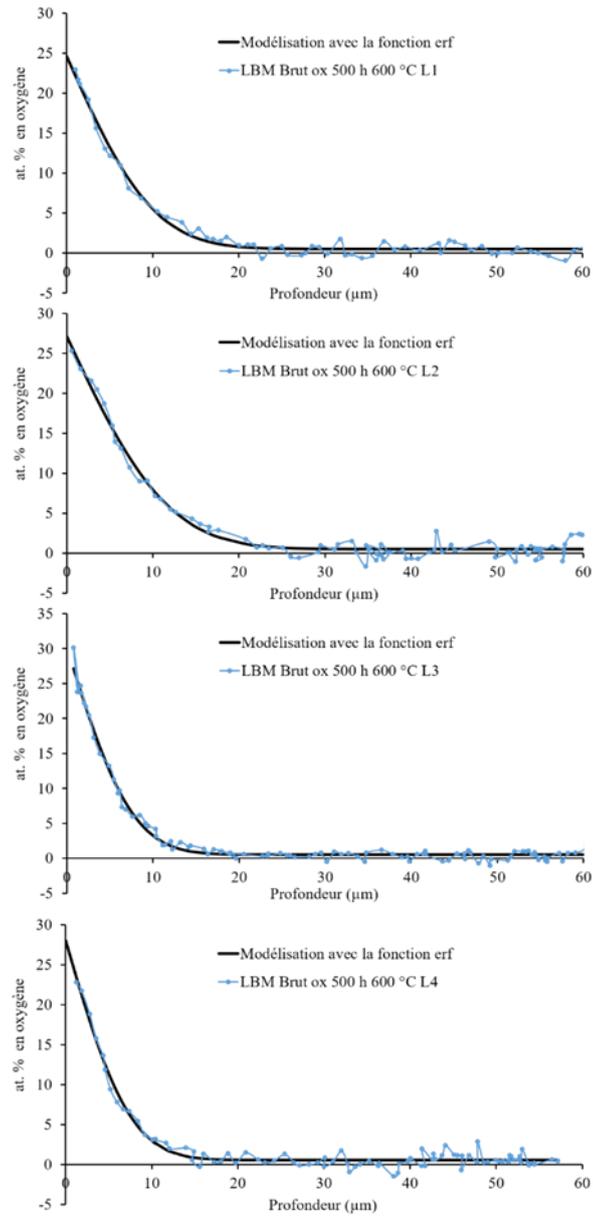


Figure VI. 9 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM Brut oxydé 500 h à 600 °C.

Annexes

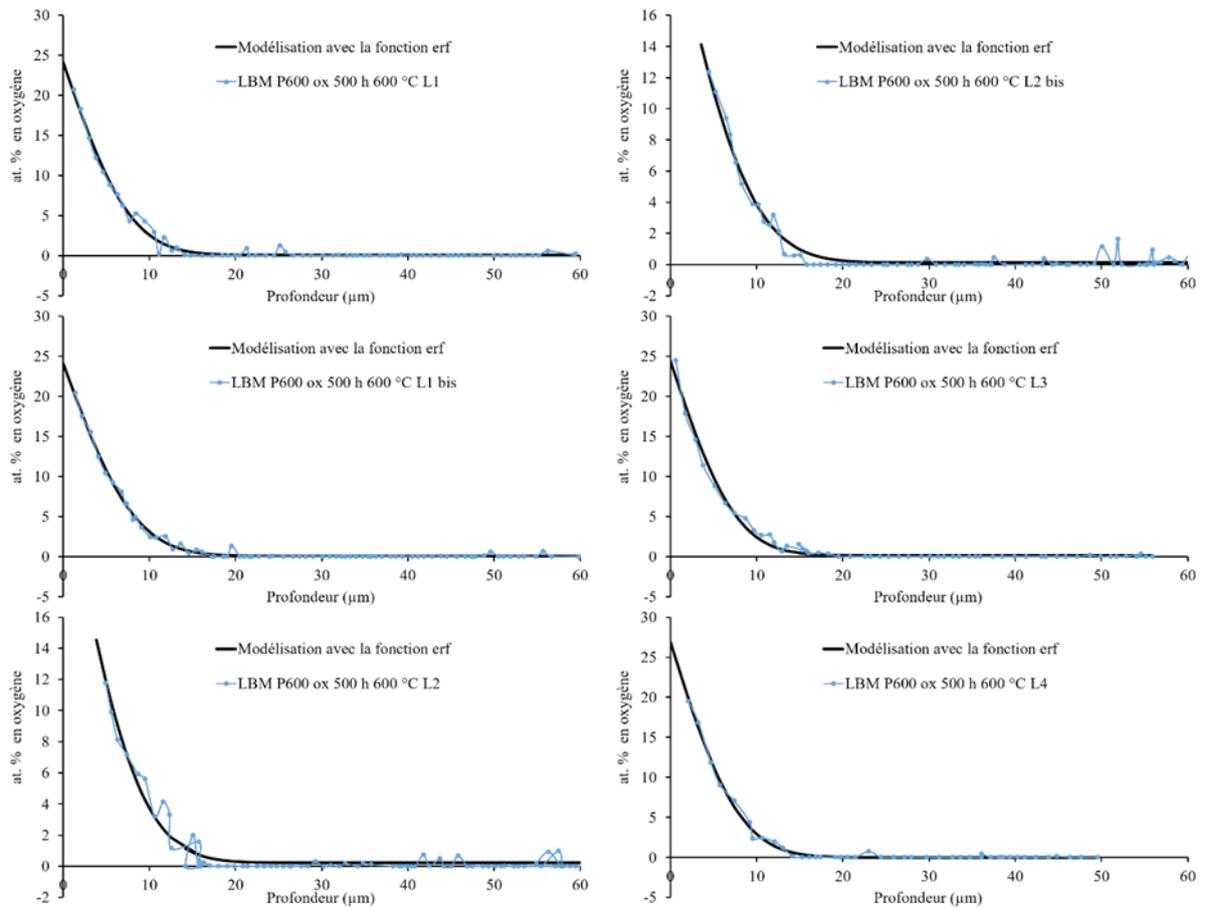


Figure VI. 10 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM P600 oxydé 500 h à 600 °C.

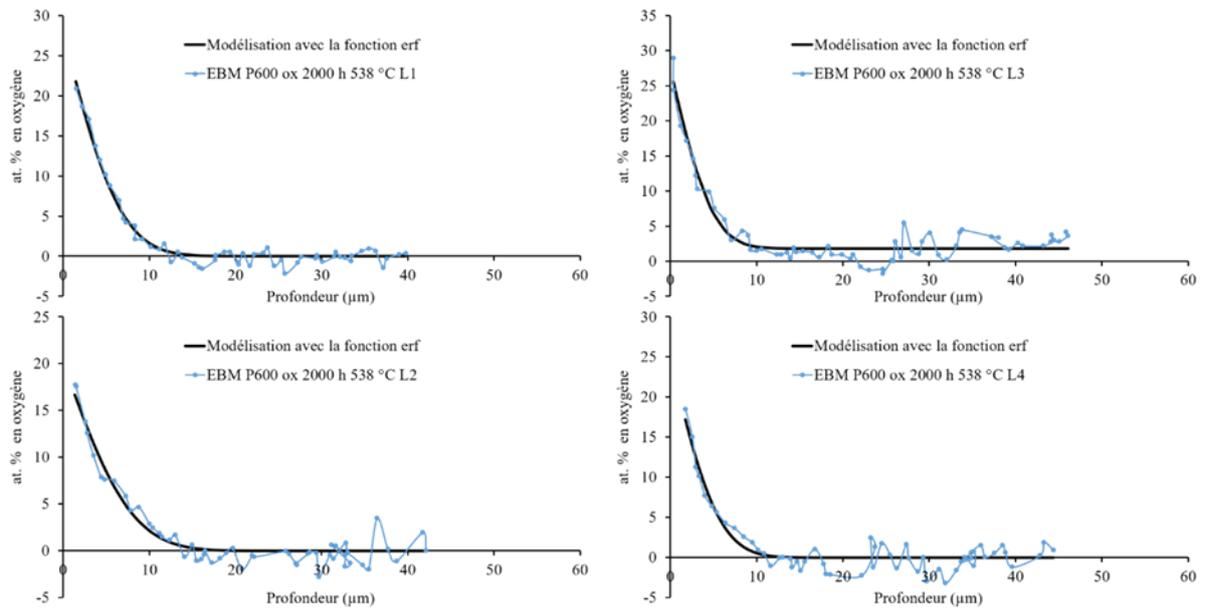


Figure VI. 11 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM P600 oxydé 2000 h à 538 °C.

Annexes

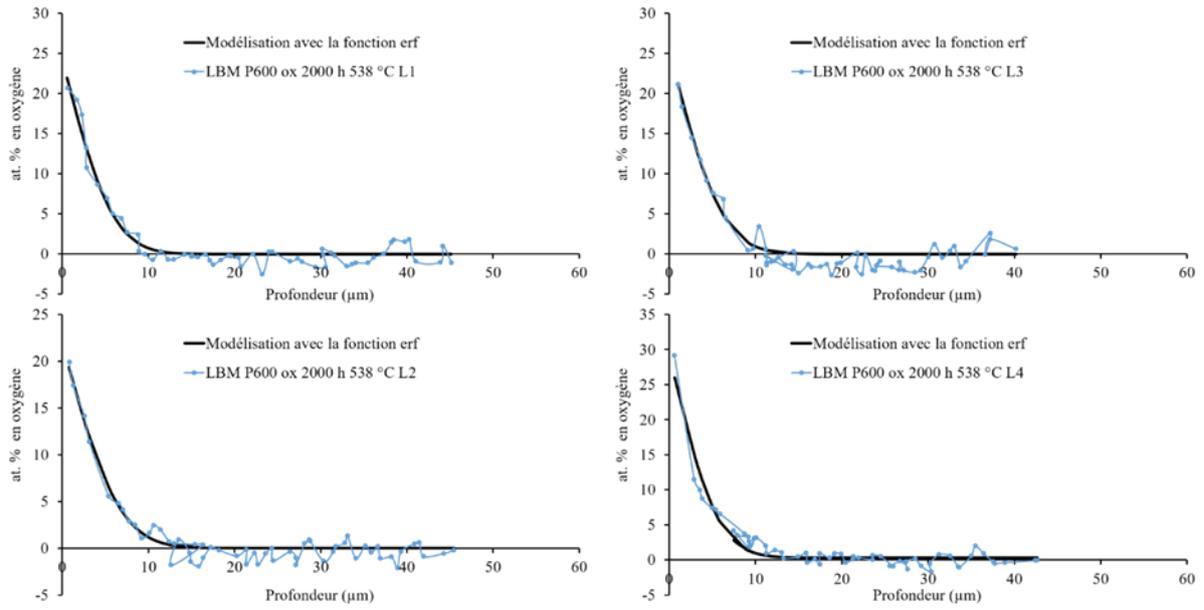


Figure VI. 12 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM P600 oxydé 2000 h à 538 °C.

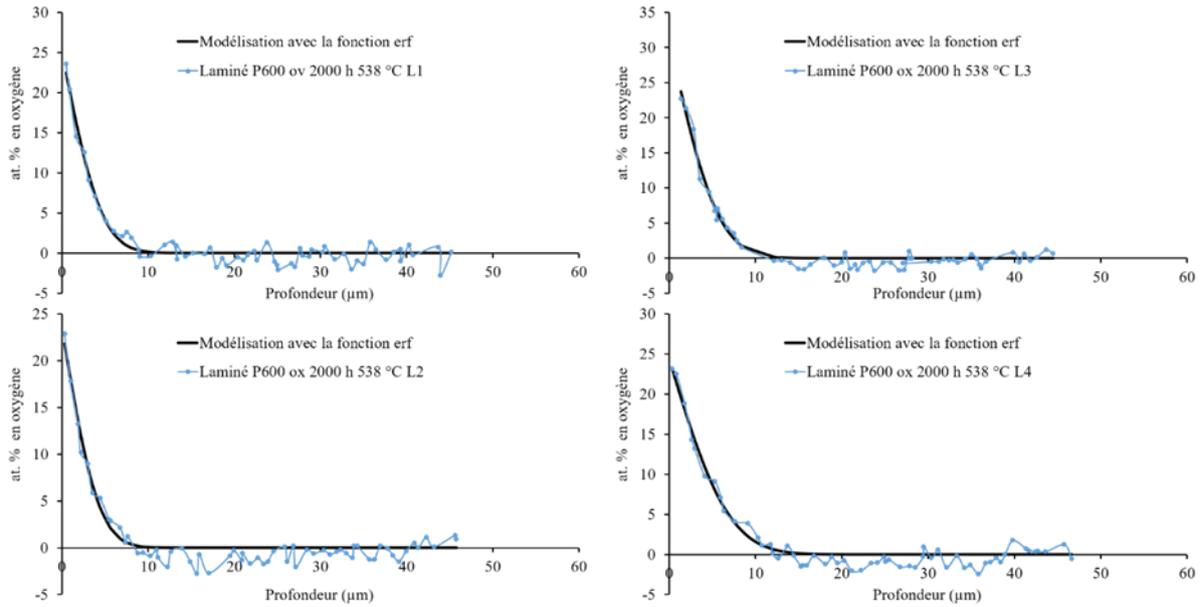


Figure VI. 13 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon Laminé P600 oxydé 2000 h à 538 °C.

Annexes

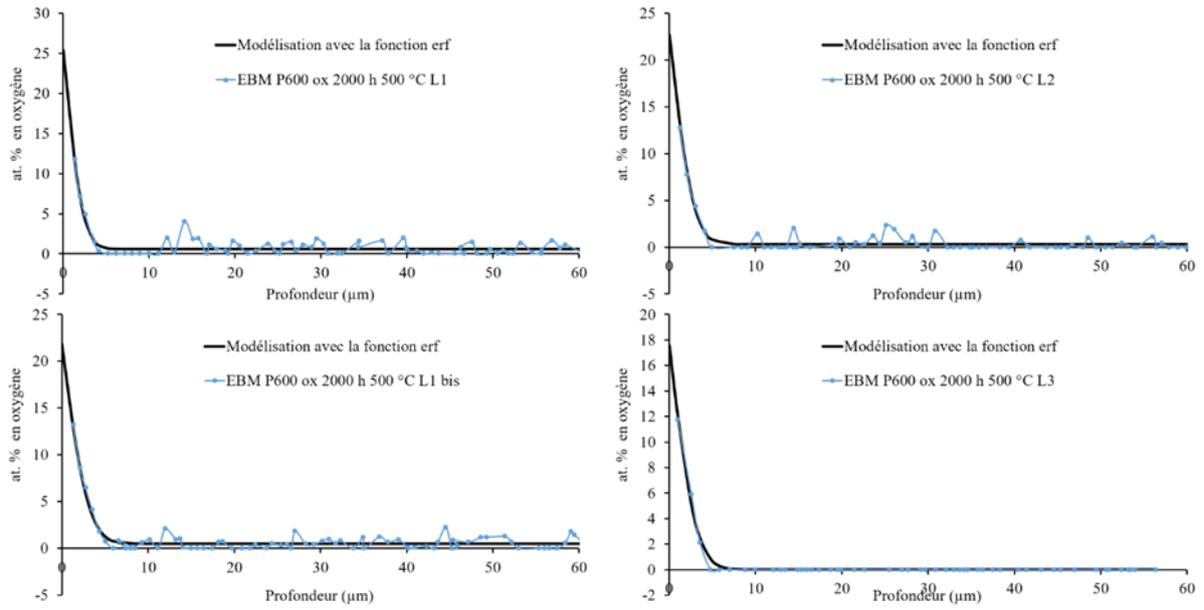


Figure VI. 14 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon EBM P600 oxydé 2000 h à 500 °C.

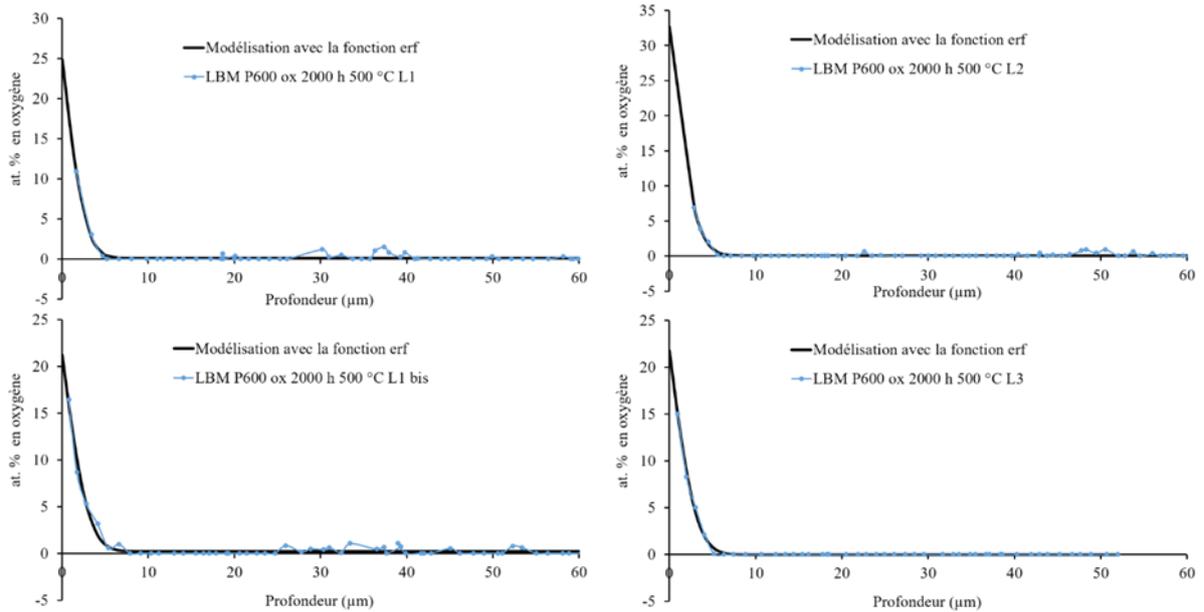


Figure VI. 15 Profils en oxygène par EPMA d'un échantillon LBM P600 oxydé 2000 h à 500 °C.

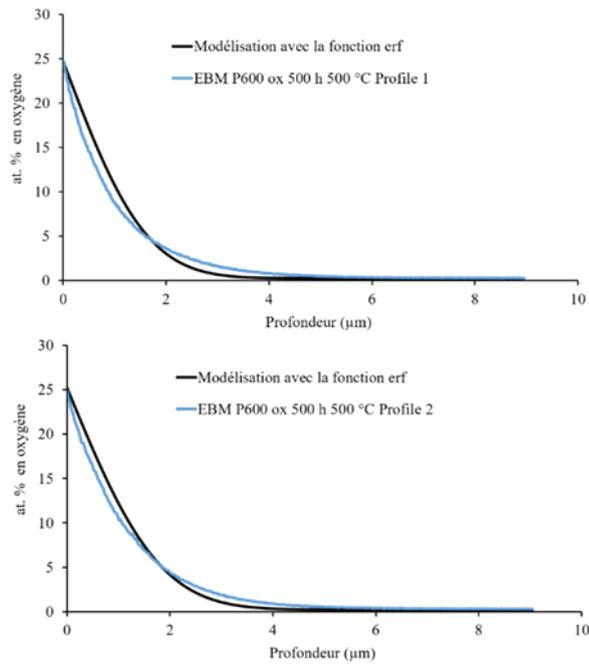


Figure VI. 16 Profils en oxygène par SIMS d'un échantillon EBM P600 oxydé 500 h à 500 °C.

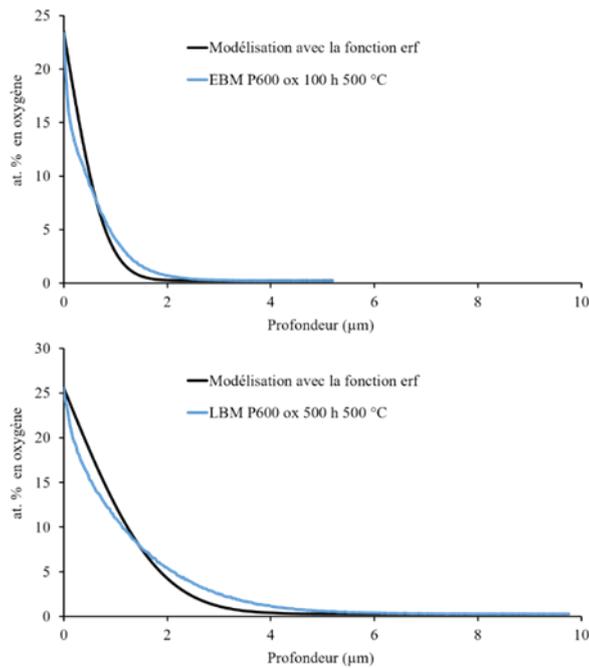


Figure VI. 17 Profils en oxygène par SIMS d'un échantillon EBM P600 oxydé 100 h à 500 °C et d'un échantillon LBM P600 oxydé 500 h à 500 °C.

Annexes

Microsonde de Castaing (EPMA)	Cs (at. %)	D (m ² ·s ⁻¹)	4 · √D · t (μm)
EBM brut 500 h 600 °C L1	22,4	1,5.10 ⁻¹⁷	20,8
EBM brut 500 h 600 °C L2	20,6	1,3.10 ⁻¹⁷	19,3
EBM brut 500 h 600 °C L3	25,8	1,2.10 ⁻¹⁷	18,6
EBM P600 500 h 600 °C L1	22,1	1,1.10 ⁻¹⁷	17,8
EBM P600 500 h 600 °C L1 bis	22,7	1,1.10 ⁻¹⁷	17,8
EBM P600 500 h 600 °C L2	24,0	9,0.10 ⁻¹⁸	16,1
EBM P600 500 h 600 °C L2 bis	25,1	8,4.10 ⁻¹⁸	15,6
EBM P600 500 h 600 °C L3	21,1	1,4.10 ⁻¹⁷	20,1
EBM P600 500 h 600 °C L4	24,7	1,0.10 ⁻¹⁷	17,0
LBM brut 500 h 600 °C L1	24,6	1,8.10 ⁻¹⁷	22,8
LBM brut 500 h 600 °C L2	27,2	2,4.10 ⁻¹⁷	26,3
LBM brut 500 h 600 °C L3	30,2	9,8.10 ⁻¹⁸	16,8
LBM brut 500 h 600 °C L4	28,0	9,6.10 ⁻¹⁸	16,6
LBM P600 500 h 600 °C L1	24,1	1,0.10 ⁻¹⁷	17,0
LBM P600 500 h 600 °C L1 bis	24,1	1,2.10 ⁻¹⁷	28,6
LBM P600 500 h 600 °C L2	25,4	1,3.10 ⁻¹⁷	29,3
LBM P600 500 h 600 °C L2 bis	22,7	1,4.10 ⁻¹⁷	20,1
LBM P600 500 h 600 °C L3	24,4	9,9.10 ⁻¹⁸	16,9
LBM P600 500 h 600 °C L4	26,9	1,1.10 ⁻¹⁷	17,8
Laminé P600 500 h 600 °C L1	33	8,5.10 ⁻¹⁸	15,6
Laminé P600 500 h 600 °C L2	28,7	7,0.10 ⁻¹⁸	14,2
Laminé P600 500 h 600 °C L3	29,2	6,8.10 ⁻¹⁸	14,0
Laminé P600 500 h 600 °C L4	23,4	1,6.10 ⁻¹⁷	21,5
EBM P600 2000 h 500 °C L1	25,4	2,1.10 ⁻¹⁹	4,9
EBM P600 2000 h 500 °C L1 bis	21,9	4,0.10 ⁻¹⁹	6,8
EBM P600 2000 h 500 °C L2	22,7	3,3.10 ⁻¹⁹	6,2
EBM P600 2000 h 500 °C L3	17,6	4,0.10 ⁻¹⁹	6,8
LBM P600 2000 h 500 °C L1	24,9	3,0.10 ⁻¹⁹	5,9
LBM P600 2000 h 500 °C L1 bis	21,2	3,9.10 ⁻¹⁹	6,7
LBM P600 2000 h 500 °C L2	32,6	3,7.10 ⁻¹⁹	6,5
LBM P600 2000 h 500 °C L3	21,8	4,0.10 ⁻¹⁹	6,8
EBM P600 2000 h 538 °C L1	27,9	1,9.10 ⁻¹⁸	14,8
EBM P600 2000 h 538 °C L2	20,2	2,7.10 ⁻¹⁸	17,6
EBM P600 2000 h 538 °C L3	27,4	1,0.10 ⁻¹⁸	10,7
EBM P600 2000 h 538 °C L4	25	1,3.10 ⁻¹⁸	12,2
LBM P600 2000 h 538 °C L1	24,4	1,5.10 ⁻¹⁸	13,1
LBM P600 2000 h 538 °C L2	22	1,9.10 ⁻¹⁸	14,8
LBM P600 2000 h 538 °C L3	25,5	1,6.10 ⁻¹⁸	13,6
LBM P600 2000 h 538 °C L4	29,2	1,3.10 ⁻¹⁸	12,2
Laminé P600 2000 h 538 °C L1	25	9,0.10 ⁻¹⁹	10,2
Laminé P600 2000 h 538 °C L2	23,4	7,6.10 ⁻¹⁹	9,4
Laminé P600 2000 h 538 °C L3	31,4	1,4.10 ⁻¹⁸	12,7
Laminé P600 2000 h 538 °C L4	24,4	2,0.10 ⁻¹⁸	15,2
SIMS	Cs (at. %)	D (m ² ·s ⁻¹)	4 · √D · t (μm)
EBM P600 ox 500 h at 500 °C Profile 1	24,7	4,6 ± 0,3.10 ⁻¹⁹	3,6
EBM P600 ox 500 h at 500 °C Profile 2	25,2	5,6 ± 0,6.10 ⁻¹⁹	4,0

Annexes

EBM P600 ox 100 h at 500 °C	23,5	$5,9 \pm 0,9 \cdot 10^{-19}$	1,8
LBM P600 ox 500 h at 500 °C	25,6	$5,8 \pm 0,9 \cdot 10^{-19}$	4,1

Tableau VI. 1 Tableau récapitulatif des concentrations en oxygène à l'interface metal/oxyde (C_s), du coefficient effectif de diffusion de l'oxygène dans le métal (D) et de la profondeur de la zone de diffusion de l'oxygène déterminée avec le critère $4 \cdot \sqrt{(D \cdot t)}$.

Références bibliographiques

- [1] Y. Combres, Mise en forme des alliages de titane, Techniques de l'ingénieur, M3160 (2010).
- [2] L.E. Murr, E. Martinez, K.N. Amato, S.M. Gaytan, J. Hernandez, D.A. Ramirez, P.W. Shindo, F. Medina, R.B. Wicker, Fabrication of Metal and Alloy Components by Additive Manufacturing: Examples of 3D Materials Science, J. Mater. Res. Technol., 1 (2012) 42-54.
- [3] I. Gibson, D.W. Rosen, B. Stucker, Additive Manufacturing Technologies, (2010).
- [4] S. Pillot, Fusion laser sélective de lit de poudres métalliques, in, Techniques de l'ingénieur, (2016).
- [5] M. Brandt, S.J. Sun, M. Leary, S. Feih, J. Elambasseril, Q.C. Liu, High-Value SLM Aerospace Components: From Design to Manufacture, Advanced Materials Research, 633 (2013) 135-147.
- [6] <http://www.machine-outil.com/actualites/t685/a6819-repmo.html>, 2020-07-31.
- [7] https://www.safran-group.com/fr/media/20150109_turbomeca-introduit-la-fabrication-additive-dans-la-fabrication-de-ses-moteurs, 2020-31-07.
- [8] <https://www.liebherr.com/fr/int/actualit%C3%A9s/news-communiqu%C3%A9s-de-presse/detail/premi%C3%A8re-mondiale-premier-vol-d%E2%80%99une-pi%C3%A8ce-critique-de-commande-de-vol-primaire-imprim%C3%A9-en-3d-par-liebherr-aerospace-%C3%A0-bord-d%E2%80%99un-avion-airbus.html>, 2020-07-31.
- [9] <https://www.3dnatives.com/implant-imprime-en-3d-15072019/#!>, in, 2020-08-26.
- [10] S.L. Sing, J. An, W.Y. Yeong, F.E. Wiria, Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs, Journal of Orthopaedic Research, 34 (2016) 369-385.
- [11] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, (2007).
- [12] R.R. Boyer, Titanium for aerospace: Rationale and applications, Advanced Performance Materials, 2 (1995) 349-368.
- [13] R.R. Boyer, An overview on the use of titanium in the aerospace industry, Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 213 (1996) 103-114.
- [14] L. Badea, M. Surand, J. Ruau, B. Viguiet, Creep behavior of Ti-6Al-4V from 450°C to 600°C, University Polytechnica of Bucharest Scientific Bulletin, Series B, vol. 76 (2014) 185-196.
- [15] P. Kofstad, High Temperature Oxidation of Metals, Wiley, New York, (1966).
- [16] W.L. Finlay, J.A. Snyder, Effects of three interstitial solutes (Nitrogen, Oxygen and Carbon) on the mechanical properties of high-purity alpha titanium, Journal of Metals, 188 (1950) 227-286.
- [17] C.E. Shamblen, T.K. Redden, Air Contamination and Embrittlement of Titanium Alloys, Science, Technology, and Application of Titanium. / Jaffee, R. I. (ed.). Oxford Pergamon Press Ltd. (1970) 199-208.
- [18] C. Buirette, Étude des mécanismes de propagation de fissure dans un alliage de titane TA6V soudé par faisceau d'électrons, in, Université de Toulouse, (2011).
- [19] M.K. McQuillan, Phase transformation in titanium and its alloys, Metallurgical Reviews, 8 (1963) 41.
- [20] Y. Combres, Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'ingénieur, M1335 (2013).
- [21] Cnam, G. Elisabeth, Cnam - CACEMI - Le titane et ses alliages : applications industrielles- Le titane - Généralités, (2009).

Références bibliographiques

- [22] A. Zarkades, F.R. Larson, ELASTICITY OF TITANIUM SHEET ALLOYS, in: R.I. Jaffee, N.E. Promisel (Eds.) *The Science, Technology and Application of Titanium*, Pergamon, (1970), pp. 933-941.
- [23] P.G. Partridge, The crystallography and deformation modes of hexagonal close-packed metals, *Metallurgical Reviews*, 12 (1967) 169-194.
- [24] M.H. Yoo, Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals, *Metallurgical Transactions A*, 12 (1981) 409-418.
- [25] J.H. D.Connétable, E. Andrieu, C. Mijoule, First-principles study of diffusion and interactions of vacancies and hydrogen in hcp-titanium, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23 (2011).
- [26] R. Montanari, G. Costanza, M.E. Tata, C. Testani, Lattice expansion of Ti-6Al-4V by nitrogen and oxygen absorption, *Materials Characterization*, 59 (2008) 334-337.
- [27] G.T. Gray, G. Luetjering, J.C. Williams, The influence of oxygen on the structure, fracture, and fatigue crack propagation behavior of Ti-8.6 Wt Pct Al, *Metallurgical Transactions A*, 21 (1990) 95-105.
- [28] A.M. Chaze, C. Coddet, Influence of aluminium on the oxidation of titanium between 550 and 750°C, *Journal of the Less-Common Metals*, 157 (1990) 55-70.
- [29] H. Baker, *ASM Handbook, Section 1 Introduction to Alloy Phase Diagrams*, ASM International, (1992).
- [30] G. Welsch, W. Bunk, Deformation modes of the α -phase of ti-6al-4v as a function of oxygen concentration and aging temperature, *Metallurgical Transactions A*, 13 (1982) 889-899.
- [31] H. Okamoto, O-Ti (Oxygen-Titanium), *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011) 473-474.
- [32] Y.T. Lee, G. Welsch, 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 (1990) 77-89.
- [33] J. Liu, G.E. Welsch, Effects of Oxygen and Heat Treatment on the Mechanical Properties of Alpha and Beta Titanium Alloys, *Metallurgical Transactions*, 19A (1988) 527-542.
- [34] A.I. Kahveci, G.E. Welsch, Effect of oxygen on the hardness and alpha/beta phase ratio of Ti6Al4V alloy, *Scripta Metallurgica*, 20 (1986) 1287-1290.
- [35] R.I. Jaffee, H.R. Ogden, D.J. Maykuth, Alloys of titanium with carbon, oxygen, and nitrogen, *JOM*, 2 (1950) 1261-1266.
- [36] P. Poupeau, *Diagrammes d'équilibre d'alliages binaires*, (1978).
- [37] E. Uta, Etude des hétérogénéités de texture et de microstructure au sein de disques forgés en IMI834 : influence sur les propriétés en fatigue-dwel, in, Université de Metz, (2009).
- [38] G. Welsch, G. Lütjering, K. Gazioglu, W. Bunk, Deformation characteristics of age hardened Ti-6Al-4V, *Metallurgical Transactions A*, 8 (1977) 169-177.
- [39] M. Surand, Étude du comportement viscoplastique en traction et en fluage de l'alliage TA6V de 20 à 600 degrés Celsius, in, Université de Toulouse, (2013).
- [40] E. Lee, Microstructure evolution and microstructure/mechanical properties relationships in α and β titanium alloys, in, The Ohio State University, (2004).
- [41] J.W. Elmer, T.A. Palmer, S.S. Babu, E.D. Specht, In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering: A*, 391 (2005) 104-113.
- [42] G. Welsch, R. Boyer, E.W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International, (1993).
- [43] C. Meric, An investigation on the elastic modulus and density of vacuum casted aluminum alloy 2024 containing lithium additions, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 9 (2000) 266-271.

- [44] J. Mao, S.B. Kang, J.O. Park, Grain refinement, thermal stability and tensile properties of 2024 aluminum alloy after equal-channel angular pressing, *Journal of Materials Processing Technology*, 159 (2005) 314-320.
- [45] R.E. Schafrik, D.D. Ward, J.R. Groh, Application of Alloy 718 in GE Aircraft Engines: Past, Present and Next Five Years, *The Minerals, Metals & Materials Society, Superalloys 718, 625, 706 and Various Derivatives* (2001) 1-12.
- [46] S. Malinov, W. Sha, Z. Guo, C.C. Tang, A.E. Long, Synchrotron X-ray diffraction study of the phase transformations in titanium alloys, *Materials Characterization*, 48 (2002) 279-295.
- [47] B. Sefer, Oxidation and alpha-case phenomena in titanium alloys used in aerospace industry - Ti6242 and TA6V, in, *University of Technology Lulea*, (2014), pp. 112.
- [48] A.Z. F. Larson, Properties of Textured Titanium Alloys, in: *M.D.L.A.M. Mechanics* (Ed.), Research Center Watertown, Massachusetts, (1974).
- [49] R.I.J. H. R. Ogden, The effects of carbon, oxygen, and nitrogen on the mechanical properties of titanium and titanium alloys, in: *TML Report n°20*, (1955).
- [50] F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.M. Manero, J.A. Planell, Formation of α -Widmanstätten structure: effects of grain size and cooling rate on the Widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 329 (2001) 142-152.
- [51] B.D. Venkatesh, D.L. Chen, S.D. Bhole, Effect of heat treatment on mechanical properties of Ti-6Al-4V ELI alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 506 (2009) 117-124.
- [52] P. Krakhmalev, G. Fredriksson, I. Yadroitsava, N. Kazantseva, A.d. Plessis, I. Yadroitsev, Deformation Behavior and Microstructure of Ti6Al4V Manufactured by SLM, *Physics Procedia*, 83 (2016) 778-788.
- [53] G. Chen, S.Y. Zhao, P. Tan, J. Wang, C.S. Xiang, H.P. Tang, A comparative study of Ti-6Al-4V powders for additive manufacturing by gas atomization, plasma rotating electrode process and plasma atomization, *Powder Technology*, 333 (2018) 38-46.
- [54] <http://advancedpowders.ca/>, 2020-31-07.
- [55] A.T. Sutton, C.S. Kriewall, M.C. Leu, J.W. Newkirk, Powder characterisation techniques and effects of powder characteristics on part properties in powder-bed fusion processes, *Virtual and Physical Prototyping*, 12 (2017) 3-29.
- [56] C. Van Gestel, Study of physical phenomena of selective laser melting towards increased productivity, in, *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne*, (2015).
- [57] C.O. W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, *Direct Generation of Metal Parts and Tools by Selective Laser Powder Remelting (SLPR)*, (1999).
- [58] B. Dutta, F.H. Froes, 24 - The additive manufacturing (AM) of titanium alloys, in: *M. Qian, F.H. Froes (Eds.) Titanium Powder Metallurgy*, Butterworth-Heinemann, Boston, (2015), pp. 447-468.
- [59] B. Song, S. Dong, B. Zhang, H. Liao, C. Coddet, Effects of processing parameters on microstructure and mechanical property of selective laser melted Ti6Al4V, *Materials & Design*, 35 (2012) 120-125.
- [60] X. Gong, T. Anderson, K. Chou, Review on Powder-Based Electron Beam Additive Manufacturing Technology, (2012) 507-515.
- [61] C. Körner, Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting — a review, *International Materials Reviews*, 61 (2016) 361-377.
- [62] L. Thijs, M.L. Montero Sistiaga, R. Wauthle, Q. Xie, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, Strong morphological and crystallographic texture and resulting yield strength anisotropy in selective laser melted tantalum, *Acta Materialia*, 61 (2013) 4657-4668.

Références bibliographiques

- [63] Y. Liu, Y. Yang, D. Wang, A study on the residual stress during selective laser melting (SLM) of metallic powder, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 87 (2016) 647-656.
- [64] B. Vrancken, Study of Residual Stresses in Selective Laser Melting, in, KU Leuven - Faculty of Engineering Science, (2016).
- [65] N. Dumontet, Étude de l'alliage de titane TA6V obtenu par fabrication additive : microstructure, élasticité et contraintes résiduelles, (2019).
- [66] C. Qiu, C. Panwisawas, M. Ward, H.C. Basoalto, J.W. Brooks, M.M. Attallah, On the role of melt flow into the surface structure and porosity development during selective laser melting, *Acta Materialia*, 96 (2015) 72-79.
- [67] H. Shipley, D. McDonnell, M. Culleton, R. Coull, R. Lupoi, G. O'Donnell, D. Trimble, Optimisation of process parameters to address fundamental challenges during selective laser melting of Ti-6Al-4V: A review, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 128 (2018) 1-20.
- [68] Tom Craeghs a, StijnClijsters a, EvrenYasa a, FlorianBechmann b, SebastianBerumen b,, J.-P.K. a, Determination of geometrical factors in Layerwise Laser Melting using optical process monitoring, *Optics and Lasers in Engineering*, (2011).
- [69] S. Kleszczynski, J. Zur Jacobsmühlen, J.T. Sehr, G. Witt, Error detection in laser beam melting systems by high resolution imaging, (2012).
- [70] D.D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms, *International Materials Reviews*, 57 (2012) 133-164.
- [71] D. Gu, Y.-C. Hagedorn, W. Meiners, G. Meng, R.J.S. Batista, K. Wissenbach, R. Poprawe, Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium, *Acta Materialia*, 60 (2012) 3849-3860.
- [72] C. Qiu, N.J.E. Adkins, M.M. Attallah, Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering: A*, 578 (2013) 230-239.
- [73] V. Juechter, T. Scharowsky, R.F. Singer, C. Körner, Processing window and evaporation phenomena for Ti-6Al-4V produced by selective electron beam melting, *Acta Materialia*, 76 (2014) 252-258.
- [74] C. Guo, W. Ge, F. Lin, Effects of scanning parameters on material deposition during Electron Beam Selective Melting of Ti-6Al-4V powder, *Journal of Materials Processing Technology*, 217 (2015) 148-157.
- [75] M.F. Zaeh, M. Kahnert, The effect of scanning strategies on electron beam sintering, *Production Engineering*, 3 (2009) 217-224.
- [76] M. Koike, K. Martinez, L. Guo, G. Chahine, R. Kovacevic, T. Okabe, Evaluation of titanium alloy fabricated using electron beam melting system for dental applications, *Journal of Materials Processing Technology*, 211 (2011) 1400-1408.
- [77] T. Scharowsky, V. Juechter, R.F. Singer, C. Körner, Influence of the Scanning Strategy on the Microstructure and Mechanical Properties in Selective Electron Beam Melting of Ti-6Al-4V, *Advanced Engineering Materials*, 17 (2015) 1573-1578.
- [78] S.L. M. Sigl, M. F. Zaeh, Transient Physical Effects in Electron Beam Sintering, in: *I.f.M.T.a.I. Management (Ed.)*, (2006).
- [79] J. Milberg, M. Sigl, Electron beam sintering of metal powder, *Production Engineering*, 2 (2008) 117-122.
- [80] B. Vayssette, N. Saintier, C. Brugger, M. Elmay, E. Pessard, Surface roughness of Ti-6Al-4V parts obtained by SLM and EBM: Effect on the High Cycle Fatigue life, *Procedia Engineering*, 213 (2018) 89-97.

- [81] A. Safdar, Microstructures and surface roughness of EBM produced Ti-6Al-4V, in, *Solid Mechanics*, Lund University, (2010), pp. 71.
- [82] J. Karlsson, M. Norell, U. Ackelid, H. Engqvist, J. Lausmaa, Surface oxidation behavior of Ti-6Al-4V manufactured by Electron Beam Melting (EBM®), *Journal of Manufacturing Processes*, 17 (2015) 120-126.
- [83] A. Safdar, H.Z. He, L.Y. Wei, A. Snis, L.E.C.d. Paz, Effect of process parameters settings and thickness on surface roughness of EBM produced Ti-6Al-4V, *Rapid Prototyping Journal*, 18 (2012) 401-408.
- [84] P.B. Bacchewar, S.K. Singhal, P.M. Pandey, Statistical modelling and optimization of surface roughness in the selective laser sintering process, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture*, 221 (2007) 35-52.
- [85] M. Suard, G. Martin, P. Lhuissier, R. Dendievel, F. Vignat, J.J. Blandin, F. Villeneuve, Mechanical equivalent diameter of single struts for the stiffness prediction of lattice structures produced by Electron Beam Melting, *Additive Manufacturing*, 8 (2015) 124-131.
- [86] M. Jamshidinia, R. Kovacevic, The influence of heat accumulation on the surface roughness in powder-bed additive manufacturing, *Surface Topography: Metrology and Properties*, 3 (2015) 014003.
- [87] C.d. Formanoir, S. Michotte, O. Rigo, L. Germain, S. Godet, Electron beam melted Ti-6Al-4V: Microstructure, texture and mechanical behavior of the as-built and heat-treated material, *Materials Science and Engineering: A*, 652 (2016) 105-119.
- [88] T. Vilaro, C. Colin, J.D. Bartout, As-Fabricated and Heat-Treated Microstructures of the Ti-6Al-4V Alloy Processed by Selective Laser Melting, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 42 (2011) 3190-3199.
- [89] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, G.D. Janaki Ram, T. Starr, B. Stucker, Influence of defects on mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by selective laser melting and electron beam melting, *Materials & Design*, 86 (2015) 545-554.
- [90] S. Tammam-Williams, H. Zhao, F. Léonard, F. Derguti, I. Todd, P.B. Prangnell, XCT analysis of the influence of melt strategies on defect population in Ti-6Al-4V components manufactured by Selective Electron Beam Melting, *Materials Characterization*, 102 (2015) 47-61.
- [91] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J.V. Humbeeck, J.-P. Kruth, A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V, *Acta Materialia*, 58 (2010) 3303-3312.
- [92] H. Galarraga, D.A. Lados, R.R. Dehoff, M.M. Kirka, P. Nandwana, Effects of the microstructure and porosity on properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM), *Additive Manufacturing*, 10 (2016) 47-57.
- [93] A. Mertens, S. Reginster, H. Paydas, Q. Contrepois, T. Dormal, O. Lemaire, J. Lecomte-Beckers, Mechanical properties of alloy Ti-6Al-4V and of stainless steel 316L processed by selective laser melting: influence of out-of-equilibrium microstructures, *Powder Metallurgy*, 57 (2014) 184-189.
- [94] L.Y. Chen, J.C. Huang, C.H. Lin, C.T. Pan, S.Y. Chen, T.L. Yang, D.Y. Lin, H.K. Lin, J.S.C. Jang, Anisotropic response of Ti-6Al-4V alloy fabricated by 3D printing selective laser melting, *Materials Science and Engineering: A*, 682 (2017) 389-395.
- [95] J. Yang, H. Yu, J. Yin, M. Gao, Z. Wang, X. Zeng, Formation and control of martensite in Ti-6Al-4V alloy produced by selective laser melting, *Materials & Design*, 108 (2016) 308-318.
- [96] M. Simonelli, Y.Y. Tse, C. Tuck, On the Texture Formation of Selective Laser Melted Ti-6Al-4V, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (2014) 2863-2872.
- [97] M. Simonelli, Y.Y. Tse, C. Tuck, Further understanding of Ti-6Al-4V selective laser melting using texture analysis, (2012), pp. 1-4.

Références bibliographiques

- [98] S.S. Al-Bermani, M.L. Blackmore, W. Zhang, I. Todd, The Origin of Microstructural Diversity, Texture, and Mechanical Properties in Electron Beam Melted Ti-6Al-4V, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41 (2010) 3422-3434.
- [99] H.K. Rafi, N.V. Karthik, H. Gong, T.L. Starr, B.E. Stucker, Microstructures and Mechanical Properties of Ti6Al4V Parts Fabricated by Selective Laser Melting and Electron Beam Melting, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22 (2013) 3872-3883.
- [100] X. Zhao, S. Li, M. Zhang, Y. Liu, T.B. Sercombe, S. Wang, Y. Hao, R. Yang, L.E. Murr, Comparison of the microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting and electron beam melting, *Materials & Design*, 95 (2016) 21-31.
- [101] B. Vrancken, L. Thijs, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, Heat treatment of Ti6Al4V produced by Selective Laser Melting: Microstructure and mechanical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 541 (2012) 177-185.
- [102] C. Wagner, The theory of the warm-up process, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie*, 21 (1933) 25-41.
- [103] D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, Elsevier, Amsterdam, (2008).
- [104] D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals - Second Edition*, Elsevier, Amsterdam, (2016).
- [105] P.A. Dearnley, K.L. Dahm, H. Çimenoglu, The corrosion-wear behaviour of thermally oxidised CP-Ti and Ti-6Al-4V, *Wear*, 256 (2004) 469-479.
- [106] H.L. Du, P.K. Datta, D.B. Lewis, J.S. BurnellGray, High-temperature corrosion of Ti and Ti-6Al-4V alloy, *Oxidation of Metals*, 45 (1996) 507-527.
- [107] W. Guo, H. Wang, P. Peng, B. Song, H. Zhang, T. Shao, H. Huan, H. Qiao, G. Qu, D. Zhu, J. Yan, Effect of laser shock processing on oxidation resistance of laser additive manufactured Ti6Al4V titanium alloy, *Corrosion Science*, 170 (2020) 108655.
- [108] G. Beranger, P. Lacombe, Contribution a l'etude de la cinetique de l'oxydation du zirconium α et de la diffusion de l'oxygene dans le metal sous-jacent a l'oxyde, *Journal of Nuclear Materials*, 16 (1965) 190-207.
- [109] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Springer, London and New York, (1988).
- [110] G.R. Wallwork, A.E. Jenkins, Oxidation of Titanium, Zirconium, and Hafnium, *Journal of The Electrochemical Society*, 106 (1959) 10.
- [111] D. Siva Rama Krishna, Y.L. Brama, Y. Sun, Thick rutile layer on titanium for tribological applications, *Tribology International*, 40 (2007) 329-334.
- [112] I. Abdallah, C. Dupressoire, L. Laffont, D. Monceau, A. Vande Put, STEM-EELS identification of TiOXNY, TiN, Ti₂N and O, N dissolution in the Ti₂642S alloy oxidized in synthetic air at 650 °C, *Corrosion Science*, 153 (2019) 191-199.
- [113] E. Gemelli, N.H.A. Camargo, Oxidation kinetics of commercially pure titanium, *Revista Matéria*, 12 (2007) 525-531.
- [114] S. Andersson, B. Collen, G. Kruuse, U. Kuylenstierna, A. Magneli, H. Pestmalis, S. Asbrink, Identification of Titanium oxides by X-ray powder patterns, *Acta Chemica Scandinavica*, 11 (1957) 1653-1657.
- [115] D.T. Cromer, K. Herrington, The structures of anatase and rutile, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4708-4709.
- [116] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, PPUR presses polytechniques, 1997.
- [117] G. Tammann, Über Anlauffarben von Metallen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 111 (1920) 78-89.
- [118] H.L. Du, P.K. Datta, D.B. Lewis, J.S. Burnellgray, Air Oxidation Behavior of Ti-6al-4v Alloy between 650-Degrees-C and 850-Degrees-C, *Corrosion Science*, 36 (1994) 631-642.

Références bibliographiques

- [119] J. Rakowski, D. Monceau, F.S. Pettit, G.H. Meier, R.A. Perkins, The oxidation and embrittlement of alpha 2 (Ti₃Al) titanium aluminides, in: S.B. Newcomb, M.J. Bennett (Eds.) *Microscopy of Oxidation 2*, The Institute of Materials, Selwyn College, U. of Cambridge, (1993), pp. 476-487.
- [120] C. Coddet, P. Sarrazin, J. Besson, Essai d'interprétation du mécanisme d'oxydation de l'alliage de titane TA6V4 par l'oxygène sec entre 700°C et 1000°C, *Journal of the Less Common Metals*, 51 (1977) 1-12.
- [121] B. Champin, L. Graff, M. Armand, G. Béranger, C. Coddet, Oxydation des alliages de titane au voisinage des températures d'utilisation dans les turbomoteurs, *Journal of the Less Common Metals*, 69 (1980) 163-183.
- [122] E. Dong, W. Yu, Q. Cai, L. Cheng, J. Shi, High-Temperature Oxidation Kinetics and Behavior of Ti-6Al-4V Alloy, *Oxidation of Metals*, 88 (2017) 719-732.
- [123] S. Frangini, A. Mignone, F. de Riccardis, Various aspects of the air oxidation behaviour of a Ti6Al4V alloy at temperatures in the range 600–700 °C, *Journal of Materials Science*, 29 (1994) 714-720.
- [124] P. Stratton, Ellingham diagrams – their use and misuse, *International Heat Treatment and Surface Engineering*, 7 (2013) 70-73.
- [125] J.K. Tien, J.M. Davidson, Oxide spallation mechanisms, in: J.V. Cathcart (Ed.) *Stress Effects and the Oxidation of Metals Proc. TMS-AIME Fall Meeting*, TMS-AIME, New York (1975), pp. 200.
- [126] U.R. Evans, The Mechanism of Oxidation and Tarnishing, *Transactions of The Electrochemical Society*, 91 (1947) 547.
- [127] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, Oxidation of Ti-6Al-4V alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (2009) 241-246.
- [128] H. Fukai, H. Iizumi, K. Minakawa, C. Ouchi, The effects of the oxygen-enriched surface layer on mechanical properties of alpha+beta type titanium alloys, *Isij International*, 45 (2005) 133-141.
- [129] D. Poquillon, C. Armand, J. Huez, Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti-6al-4V Alloy: Improving Measurements During Sims Analysis by Rotating the Sample, *Oxidation of Metals*, 79 (2013) 249-259.
- [130] C. Ciszak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, NaCl induced corrosion of Ti-6Al-4V alloy at high temperature, *Corrosion Science*, vol. 110 (2016) pp. 91-104.
- [131] P.A.J. Bagot, A. Radecka, A.P. Magyar, Y. Gong, D.C. Bell, G.D.W. Smith, M.P. Moody, D. Dye, D. Rugg, The effect of oxidation on the subsurface microstructure of a Ti-6Al-4V alloy, *Scripta Materialia*, 148 (2018) 24-28.
- [132] M. Yan, M.S. Dargusch, T. Ebel, M. Qian, A transmission electron microscopy and three-dimensional atom probe study of the oxygen-induced fine microstructural features in as-sintered Ti-6Al-4V and their impacts on ductility, (2014).
- [133] S. Nsengiyumva, M. Topic, L. Pichon, C.M. Comrie, C. Mtshali, Oxygen depth profiling by resonant backscattering and glow discharge optical emission spectroscopy of Ti-6Al-4V alloy oxidized by ion implantation and plasma based treatment, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 384 (2016) 50-60.
- [134] K. Maeda, S. Suzuki, K. Ueda, T. Kitashima, S.K. Bhattacharya, R. Sahara, T. Narushima, Experimental and theoretical study of the effect of Si on the oxidative behavior of Ti-6Al-4V alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 776 (2019) 519-528.
- [135] M. Topic, L. Pichon, S. Nsengiyumva, G. Favaro, M. Dubuisson, S. Halindintwali, S. Mazwi, J. Sibanyoni, C. Mtshali, K. Corin, The effect of surface oxidation on hydrogen absorption in Ti-6Al-4V alloy studied by elastic recoil detection (ERD), X-ray diffraction and nanohardness techniques, *Journal of Alloys and Compounds*, 740 (2018) 879-886.

Références bibliographiques

- [136] D. Samelor, L. Baggetto, R. Laloo, V. Turq, T. Duguet, D. Monceau, C. Vahlas, Amorphous Alumina Films Efficiently Protect Ti6242S against Oxidation and Allow Operation above 600 °C, *Materials Science Forum*, 941 (2019) 1846-1852.
- [137] L. Bendersky, A. Rosen, The effect of exposure on fracture of Ti-6Al-4V alloy, *Engineering Fracture Mechanics*, 13 (1984) 111-118.
- [138] W.J. Jia, W.D. Zeng, J.R. Liu, Y.G. Zhou, Q.J. Wang, Influence of thermal exposure on the tensile properties and microstructures of Ti60 titanium alloy, *Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 530 (2011) 511-518.
- [139] J. Ruste, Microanalyse X par sonde électronique - Principe et instrumentation, in: T.d. l'Ingénieur (Ed.), 2009.
- [140] W.R. Tyson, Solution hardening of titanium by oxygen, *Scripta Metallurgica*, 3 (1969) 917-921.
- [141] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.L. Antti, Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 48 (2013) 012002.
- [142] C. Dupressoire, A. Rouaix - Vande Put, P. Emile, C. Archambeau-Mirguet, R. Peraldi, D. Monceau, Effect of nitrogen on the kinetics of oxide scale growth and of oxygen dissolution in the Ti6242S titanium-based alloy, *Oxidation of Metals*, vol. 87 (2017) pp. 343-353.
- [143] J.R. B. Sefer, A. Mateo, R. Pederson, M-L. Antti, Evaluation of the Bulk and Alpha-Case Layer Properties in Ti-6Al-4V at Micro-And Nano-Metric Length Scale, in: *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*, (2016), pp. 1619-1624.
- [144] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation, *Surface and Coatings Technology*, 192 (2005) 164-170.
- [145] F. Sansoz, M. Almesallmy, H. Ghonem, Ductility exhaustion mechanisms in thermally exposed thin sheets of a near-beta titanium alloy, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 35A (2004) 3113-3127.
- [146] W.J. Boettinger, M.E. Williams, S.R. Coriell, U.R. Kattner, B.A. Mueller, Alpha case thickness modeling in investment castings, *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 31 (2000) 1419-1427.
- [147] S.A. Tsipas, E. Gordo, A. Jiménez-Morales, Oxidation and corrosion protection by halide treatment of powder metallurgy Ti and Ti6Al4V alloy, *Corrosion Science*, 88 (2014) 263-274.
- [148] G. Fargas, J.J. Roa, B. Sefer, R. Pederson, M.L. Antti, A. Mateo, Oxidation behavior of Ti-6Al-4V alloy exposed to isothermal and cyclic thermal treatments, in: *26th International Conference on Metallurgy and Materials METAL 2017*, Brno, Czech Republic, May 24th-26th, 2017, TANGER Ltd., (2017), pp. 1573-1579.
- [149] F. Pitt, M. Ramulu, Influence of grain size and microstructure on oxidation rates in titanium alloy Ti-6Al-4V under superplastic forming conditions, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 13 (2004) 727-734.
- [150] C. Leyens, M. Peters, K. W.A., Influence of microstructure on oxidation behaviour of near-alpha titanium alloys, *Materials Science and Technology*, 12 (1996) 213-218.
- [151] J.H. Luan, Z.B. Jiao, G. Chen, C.T. Liu, Improved ductility and oxidation resistance of cast Ti-6Al-4V alloys by microalloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 602 (2014) 235-240.
- [152] T. Sanviemvongsak, D. Monceau, B. Macquaire, High temperature oxidation of IN 718 manufactured by laser beam melting and electron beam melting: Effect of surface topography, *Corrosion Science*, 141 (2018) 127-145.

Références bibliographiques

- [153] C. Juillet, A. Oudriss, J. Balmain, X. Feugas, F. Pedraza, Characterization and oxidation resistance of additive manufactured and forged IN718 Ni-based superalloys, *Corrosion Science*, (2018).
- [154] N. Ramenatte, A. Vernouillet, S. Mathieu, A. Vande Put, M. Vilasi, D. Monceau, A comparison of the high-temperature oxidation behaviour of conventional wrought and laser beam melted Inconel 625, *Corrosion Science*, 164 (2020) 108347.
- [155] M. Romedenne, R. Pillai, M. Kirka, S. Dryepondt, High temperature air oxidation behavior of Hastelloy X processed by Electron Beam Melting (EBM) and Selective Laser Melting (SLM), *Corrosion Science*, 171 (2020) 108647.
- [156] M.J. Bermingham, J. Thomson-Larkins, D.H. St John, M.S. Dargusch, Sensitivity of Ti-6Al-4V components to oxidation during out of chamber Wire + Arc Additive Manufacturing, *Journal of Materials Processing Technology*, 258 (2018) 29-37.
- [157] J.D. A. Caballero, Y. Bandari, S. Williams, Oxidation of Ti-6Al-4V During Wire and Arc Additive Manufacture, *3D Printing and Additive Manufacturing*, 6 (2019) 91-98.
- [158] Y. Zhou, S.F. Wen, B. Song, X. Zhou, Q. Teng, Q.S. Wei, Y.S. Shi, A novel titanium alloy manufactured by selective laser melting: Microstructure, high temperature oxidation resistance, *Materials & Design*, 89 (2016) 1199-1204.
- [159] Z. Liang, B. Tang, Y. Gui, Q. Zhao, High-Temperature Oxidation Behavior of the Ti-6Al-4V Alloy Manufactured by Selective Laser Sintering, *JOM*, 71 (2019) 3600-3605.
- [160] M. Terner, S. Biamino, G. Baudana, A. Penna, P. Fino, M. Pavese, D. Ugues, C. Badini, Initial Oxidation Behavior in Air of TiAl-2Nb and TiAl-8Nb Alloys Produced by Electron Beam Melting, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (2015) 3982-3988.
- [161] I. Som, V.K. Balla, M. Das, D. Sukul, Thermally oxidized electron beam melted γ -TiAl: In vitro wear, corrosion, and biocompatibility properties, *Journal of Materials Research*, 33 (2018) 2096-2105.
- [162] J. Wang, Z. Pan, Y. Ma, Y. Lu, C. Shen, D. Cuiuri, H. Li, Characterization of wire arc additively manufactured titanium aluminide functionally graded material: Microstructure, mechanical properties and oxidation behaviour, *Materials Science and Engineering: A*, 734 (2018) 110-119.
- [163] L. Zeng, T.R. Bieler, Effects of working, heat treatment, and aging on microstructural evolution and crystallographic texture of α , α' , α'' and β phases in Ti-6Al-4V wire, *Materials Science and Engineering: A*, 392 (2005) 403-414.
- [164] P. Pietrokowsky, P. Duwez, Partial Titanium-Vanadium Phase Diagram, *JOM*, 4 (1952) 627-630.
- [165] D. Monceau, B. Pieraggi, Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves, *Oxidation of Metals*, 50 (1998) 477-493.
- [166] Z.-s. Nong, Y.-n. Lei, J.-c. Zhu, Effect of α phase on evolution of oxygen-rich layer on titanium alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29 (2019) 534-545.
- [167] S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, Phase analysis studies on the titanium-oxygen system, *Acta Chemica Scandinavica*, 11 (1957) 1641-1652.
- [168] E.H. GREENER, F.J. BARONE, W.M. HIRTHE, Electrical Conductivity of Single and Polycrystalline Near-Stoichiometric Rutile in the Range 600° to 1400°C, *Journal of the American Ceramic Society*, 48 (1965) 623-627.
- [169] D.A. Brice, P. Samimi, I. Ghamarian, Y. Liu, R.M. Brice, R.F. Reidy, J.D. Cotton, M.J. Kaufman, P.C. Collins, Oxidation behavior and microstructural decomposition of Ti-6Al-4V and Ti-6Al-4V-1B sheet, *Corrosion Science*, 112 (2016) 338-346.
- [170] K.V. Sai Srinadh, V. Singh, Oxidation behaviour of the near alpha-titanium alloy IMI 834, *Bulletin of Materials Science*, 27 (2004) 347-354.
- [171] N. Vaché, D. Monceau, Oxygen Diffusion Modeling in Titanium Alloys: New Elements on the Analysis of Microhardness Profiles, *Oxidation of Metals*, 93 (2020) 215-227.

Références bibliographiques

- [172] Z. Liu, G. Welsch, Literature Survey on Diffusivities of Oxygen, Aluminium and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium and in Rutile, *Metallurgical Transactions*, 19A (1988) 1121-1125.
- [173] E. Dong, W. Yu, Q. Cai, Alpha-case kinetics and high temperature plasticity of Ti-6Al-4V alloy oxidized in different phase regions, *Procedia Engineering*, 207 (2017) 2149-2154.
- [174] S. Kumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S. Ganesh Sundara Raman, S.K. Seshadri, Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization, *Materials Chemistry and Physics*, 119 (2010) 337-346.
- [175] F. Borgioli, E. Galvanetto, F. Iozzelli, G. Pradelli, Improvement of wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by means of thermal oxidation, *Materials Letters*, 59 (2005) 2159-2162.
- [176] J. Stringer, The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures, *Acta Metallurgica*, 8 (1960) 758-766.
- [177] H.E. Evans, Stress Effects in High Temperature Oxidation of Metals, *International materials reviews*, 40 (1995) 1-40.
- [178] H. Choo, P. Rangaswamy, M.A.M. Bourke, J.M. Larsen, Thermal expansion anisotropy in a Ti-6Al-4V/SiC composite, *Materials Science and Engineering: A*, 325 (2002) 236-241.
- [179] K.V.K. RAO, S.V.N. NAIDU, L. IYENGAR, Thermal Expansion of Rutile and Anatase, *Journal of the American Ceramic Society*, 53 (1970) 124-126.
- [180] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.-L. Antti, Oxidation and alpha-case formation in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy, *Materials Characterization*, 99 (2015) 166-174.
- [181] M. Simonelli, C. Tuck, N.T. Aboulkhair, I. Maskery, I. Ashcroft, R.D. Wildman, R. Hague, A Study on the Laser Spatter and the Oxidation Reactions During Selective Laser Melting of 316L Stainless Steel, Al-Si10-Mg, and Ti-6Al-4V, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46 (2015) 3842-3851.
- [182] A. Pineau, D. François, A. Zaoui, *Comportement Mécanique des Matériaux*, I et II (1991).
- [183] R.N. Shenoy, J. Unnam, R.K. Clark, Oxidation and Embrittlement of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Alloy, *Oxidation of Metals*, 26 (1986) 105-124.
- [184] H. Zhang, D. Dong, S. Su, A. Chen, Experimental study of effect of post processing on fracture toughness and fatigue crack growth performance of selective laser melting Ti-6Al-4V, *Chinese Journal of Aeronautics*, 32 (2019) 2383-2393.
- [185] TIMET, TIMET DATASHEET Ti-6Al-4V, in, TIMET, (2020).
- [186] D.-G. Lee, S. Lee, C.S. Lee, Quasi-static and dynamic deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy containing fine α -Ti₃Al precipitates, *Materials Science and Engineering: A*, 366 (2004) 25-37.

Résumé : En associant fabrication additive (FA) et usage des alliages de titane, d'importantes réductions de masse et de coût sont possibles dans l'aéronautique et le spatial. Mais lorsque les alliages de Ti sont utilisés à des températures de plusieurs centaines de degrés, cela peut entraîner une fragilisation par l'oxygène. Dans cette thèse, le comportement en oxydation ainsi que l'influence de la FA et de l'oxydation sur les propriétés mécaniques de l'alliage de titane TA6V élaboré par LBM et EBM ont été étudiés. Des oxydations ont été effectuées de 400 à 600 °C pour des durées de 25 à 10 000 h. La cinétique globale d'oxydation, la croissance de la couche d'oxyde et la diffusion de l'oxygène dans le métal ont été caractérisées. Quatre méthodes de caractérisation de la diffusion de l'oxygène dans le métal ont été comparées. Il a été observé que l'oxydation des grains de poudre présents à la surface des échantillons bruts de FA augmente les gains de masse de façon importante. Cependant, il a été montré que la rugosité élevée des pièces de FA ainsi que l'importante modification de microstructure induite par le traitement CIC, n'ont pas d'influence sur la croissance de la couche d'oxyde ainsi que sur la diffusion de l'oxygène dans le métal. L'utilisation de l'analyse thermogravimétrique anisotherme a permis d'obtenir les cinétiques d'oxydation de 450 à 1000 °C en une seule expérience. Il a ainsi été montré que les cinétiques d'oxydation des TA6V LBM et EBM sont proches d'un TA6V conventionnel et des données de la littérature. Le gain de masse plus élevé du TA6V comparé au Ti6242 provient de la couche d'oxyde plus épaisse alors que la zone de diffusion de l'oxygène est équivalente. Cette zone de diffusion de l'oxygène se fissure durant les essais de traction et réduit légèrement la ductilité des éprouvettes de 1,3 mm d'épaisseur oxydées 2 000 h à 500 et 538 °C et 500 h à 600 °C. Dans les conditions d'oxydation étudiées, les cinétiques d'oxydation des TA6V LBM, EBM et conventionnel sont proches, et l'oxydation influence peu les propriétés mécaniques en traction à température ambiante.

Abstract : By combining additive manufacturing (AM) and titanium alloys, high mass and cost savings in aeronautic and space fields can be achieved. For these applications, titanium alloys can be used at high temperatures, up to 300-600°C depending on the alloy, and this can induce oxygen embrittlement. In this thesis, oxidation behaviour and influence of AM and oxidation on mechanical properties of Ti-6Al-4V titanium alloy fabricated by LBM and EBM were studied. Oxidations were performed from 400 to 600 °C and last between 25 and 10 000 h. Global oxidation kinetics, oxide layer growth rate and oxygen diffusion in the metal were characterized. Four characterizations methods of oxygen diffusion in the metal were compared. It was shown that oxidation of powder particles on the surface of as-built AM samples increases the mass gains. Nevertheless, high roughness of AM parts and HIP treatment, which one highly modified the alloy microstructure, do not influence oxide layer growth rate and diffusion of oxygen in the metal. Using thermogravimetric analysis allowed to obtain oxidation kinetics from 450 to 1 000 °C during a single experiment. With this method, it was shown that oxidation kinetics of LBM and EBM Ti-6Al-4V are close to conventionally processed Ti-6Al-4V and literature data. Higher mass gain of Ti-6Al-4V compared to Ti6242 comes from a thicker oxide layer whereas the oxygen diffusion zone is similar. This oxygen diffusion zone cracks during tensile tests, decreasing the ductility of 1.3 mm thick tensile specimens oxidized for 2000 h at 500 and 538 °C and 500 h at 600 °C. In the oxidation conditions studied, oxidation kinetics of LBM, EBM and conventionally processed Ti-6Al-4V are close to each other and oxidation influences only slightly tensile properties at room temperature.