



HAL
open science

Effet de l'oxydation sur le comportement mécanique de structures minces en alliages de titane

Jean Baillieux

► **To cite this version:**

Jean Baillieux. Effet de l'oxydation sur le comportement mécanique de structures minces en alliages de titane. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. Français. NNT : 2015INPT0112 . tel-04239020

HAL Id: tel-04239020

<https://theses.hal.science/tel-04239020>

Submitted on 12 Oct 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 (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. JEAN BAILLIEUX

le jeudi 12 novembre 2015

Titre :

EFFETS DE L'OXYDATION SUR LE COMPORTEMENT MECANIQUE DE
STRUCTURES MINCES EN ALLIAGES DE TITANE

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (C.I.R.I.M.A.T.)

Directeur(s) de Thèse :

MME DOMINIQUE POQUILLON

Rapporteurs :

M. MOUKRANE DEHMAS, INP DE NANCY

M. PHILIPPE PILVIN, UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD

Membre(s) du jury :

Mme FLORENCE PETTINARI-STURMEL, CEMES TOULOUSE, Président

Mme CLAUDE ARCHAMBEAU-MIRGUET, AIRBUS FRANCE, Membre

Mme DOMINIQUE POQUILLON, INP TOULOUSE, Membre

M. SÉBASTIEN CHEVALIER, UNIVERSITE DE BOURGOGNE, Membre

« Une fois que vous aurez goûté au vol, vous marcherez à jamais les yeux tournés vers le ciel, car c'est là que vous êtes allés, et c'est là que toujours vous désirerez ardemment retourner. »

Léonard De Vinci

Remerciements

Remerciements

Une période se termine, une autre commence... Et oui il fallait bien commencer les remerciements par une phrase pseudo-philosophique symbolisant la redondance de la vie mais dont la logique est naturelle et ne mérite aucun attardement... Oups, je viens de le faire...

Comme son nom l'indique, cette page sert avant tout à "remercier" les personnes qui ont interagit directement avec mes années de thèse, c'est pourquoi je ne remercierai pas Thoreau ou London bien que leurs lecture mérite sûrement plus d'intérêt que ce manuscrit.

Après avoir relu la définition des "remerciements" sur un dictionnaire, je suis agréablement surpris qu'on omette souvent le double sens où remercier une personne peut être aussi considéré comme négatif. Par conséquent, je me délecte déjà du fait que chaque lecteur de ces remerciements se demandera dans quel cas je le "remercie". Souvent pour se sentir flatté, la personne qui ne lira pas son nom aura au contraire un sentiment de désintéret sans se douter du fait que je l'ai peut être juste oublié ou que ces derniers mois de rédaction ont affecté mon dispositif cérébral. Pour cette personne-là, je m'en excuse déjà... Une chose que je n'affectionne par particulièrement est le classement par ordre décroissant du niveau des remerciements où le premier remercié aura le sentiment d'être le moins considéré et le dernier aura son égo largement flatté. C'est pour cela que je vais commencer par remercier Dust (blague à part je l'aime bien). Les remerciements suivent ensuite l'ordre de mes pensées et ne présentent aucun ordre logique.

Je remercie ma famille qui a toujours été disponible au cours de la thèse et m'a encouragé. Merci à Christina Villeneuve que j'ai rencontré au LAAS et qui m'a donné l'envie de faire une thèse et m'a aussi appuyé pour cela (je lui dois un biplace, c'est écrit maintenant). Je remercie toute l'équipe MEMO du CIRIMAT que j'ai rencontré en stage de fin d'étude et qui par son accueil m'a donné l'envie de faire ma thèse au sein de ce laboratoire. Je remercie Dominique Poquillon qui est venu me voir un beau jour pour me dire qu'elle cherchait un thésard et qui a, par la suite, assumé le rôle de directrice pour les trois années qui ont suivi. Je pourrais m'attarder sur sa richesse humaine et son dynamisme. Je remercie tous les membres de mon jury de thèse et mes partenaires industriels de chez Airbus d'avoir pu juger mes travaux. Merci à Benoit Malard et Olivier Valentin qui m'ont aidé dans l'acquisition de données expérimentales significatives lors de ma thèse. Merci aussi à l'équipe du centre de micro caractérisation Castaing pour les différentes caractérisations, je pense à Teresa, Sophie, Philippe et Claudie. Merci à mes différents collègues de bureau avec qui on a eu de bons moments Pauline, Mathilde, Loïc, Aurélien P et Pierre P, et que la force soit avec vous ! Je pense aussi aux autres collègues Ugras, Aurélien F, André, Alexandra, Sheyla, Alex, Maxime, Eloïse, Coco, Boudu, Marlette, Charlotte, Jacques, Clément, Fouzi, Pierre-Luc, Rosanne, Franck, Jon, Florian, Bertrand, Alexandre, Ronan... J'en oublie sûrement et encore une fois je m'en excuse. Vous avez tous participé à cette thèse et je vous en remercie. Je tiens aussi à remercier les différents permanents du laboratoire Eric, Jacques, Daniel, Aurélie, Julitte, Christine, Bernard...

Cette thèse ne se serait pas bien déroulée sans un bon exutoire et je remercie le parapente et les autres activités qui m'ont offert une certaine stabilité durant ma thèse. Au cours de leurs pratiques j'ai rencontré de nombreuses personnes auxquelles je tiens et je tenais également à les remercier pour leurs bonnes humeurs et leur soutiens. Je remercie donc mes partenaires de vol, glisse, plongée, montagne, voyage, soirée, ciné, restau... qui m'ont accompagné ces trois dernières années, Elise et Gus, Jérémy, la famille Monsaingeon, Norby, Pascal, Jonas, Fabien et bien

d'autres encore. Merci à mon acolyte Samy avec qui on n'est pas loin d'avoir fait les 387 coups (et oui il en manque donc) et à sa copine Sandra qui est sur le point de mettre au monde une belle petite fille (pari sur l'avenir donc). Je remercie Léa que j'aime et qui me supporte depuis 6 ou 7 ans (à force c'est difficile de se rappeler) et qui m'a soutenu dans tous les moments, bons comme mauvais.

Et comme toujours dans mes rapports de stage, mémoires et autres je tiens toujours à remercier en dernier une chose qui m'accompagne depuis plus de 26 ans déjà. Malgré mon profond athéisme, je remercie la chance qui m'a permis d'en arriver là où j'en suis maintenant.

Sommaire général

Sommaire général

Introduction générale	1
<hr style="border: 1px solid black;"/>	
Chapitre I: Etude Bibliographique	9
I.1 Le titane et ses éléments d'alliages.....	9
I.1.1 Le titane pur	9
I.1.1.1 Histoire	9
I.1.1.2 Propriétés générales	9
I.1.1.3 Cristallographie du titane pur	10
I.1.2 Les éléments d'alliage	10
I.1.2.1 Les éléments alphagènes.....	12
I.1.2.2 Les éléments bétagènes.....	13
I.1.2.3 Les éléments bétagènes isomorphes.....	13
I.1.2.4 Les éléments bétagènes eutectoïdes.....	14
I.1.2.5 Les éléments neutres.....	15
I.2 Les alliages de titane.....	15
I.2.1 La production industrielle des alliages de titane.....	15
I.2.2 Les classes d'alliages	16
I.2.2.1 Les alliages α et quasi- α	18
I.2.2.2 Les alliages $\alpha+\beta$	19
I.2.2.3 Les alliages quasi β et β	19
I.2.3 Microstructures des alliages de titane.....	19
I.2.3.1 Les phases β	19
I.2.3.2 Les phases α	20
I.2.3.3 Les phases fragilisantes.....	21
I.2.3.4 Morphologie des microstructures	21
I.3 Oxydation du titane	24
I.3.1 Oxydes et cinétiques.....	24
I.3.1.1 Oxydation des métaux.....	24
I.3.1.2 Mécanismes des croissances de l'oxyde sur les alliages de l'étude.....	26
I.3.2 Diffusion.....	29

I.3.2.1	Généralité sur les mécanismes de diffusion.....	29
I.3.2.2	Diffusion de l'oxygène dans le titane	30
I.3.2.3	Méthodes de mesures des coefficients de diffusion de O dans Ti.....	31
I.3.3	Effet de la diffusion de O sur le comportement mécanique du titane	32
I.4	Déformation mécanique du titane.....	33
I.4.1	Déformation élastique du titane α	33
I.4.1.1	Effet de l'anisotropie du titane sur le module de Young.....	34
I.4.1.2	Effet de la taille de grain sur la microstructure équiaxe.....	34
I.4.2	Déformation plastique du titane.....	35
I.4.2.1	Le maclage du titane α	36
I.4.2.2	Mécanisme de glissement dans la phase α	36
I.4.2.3	Mécanismes de glissement dans la phase β	37
I.4.3	Cas du fluage des alliages de titane- α	38
I.4.3.1	Généralités sur le fluage	38
I.4.3.2	Modélisation de la vitesse de déformation stationnaire.....	39
I.4.3.3	Mécanismes de fluage	39
I.4.3.4	Le fluage des alliages titane- α à basse température, $T < 200$ °C	40
I.4.3.5	Le fluage des alliages titane- α aux températures intermédiaires, [250 °C - 400 °C]	41
I.4.3.6	Le fluage des alliages titane- α à $T > 450$ °C.....	41
I.4.3.7	Anomalie de plasticité de 20 °C à 600 °C pour le titane quasi- α	42
I.5	Conclusion	43
I.6	Références	44

Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales.....57

II.1	Matériaux	57
II.1.1	Les alliages utilisés.....	57
II.1.2	Le Ti-50A	57
II.1.2.1	Etat de réception	58
II.1.2.2	Microstructure	59
II.1.3	Le Ti-6242-Si	60
II.1.3.1	Etat de réception	61

II.1.3.2	Microstructure	62
II.2	Méthodes de caractérisation.....	65
II.2.1	Préparation des échantillons.....	65
II.2.2	Les appareils de caractérisation utilisés.....	66
II.2.2.1	Microscopie.....	66
II.2.2.2	Microdureté.....	67
II.2.2.3	Techniques de diffraction	68
II.2.2.4	Techniques d'analyse chimique	70
II.3	Essais d'oxydation	72
II.3.1	Traitements thermiques d'oxydation.....	72
II.3.2	Mesure des prises de masses.....	72
II.4	Essais mécaniques	73
II.4.1	Prélèvement et géométrie des éprouvettes.....	73
II.4.1.1	Prélèvement des éprouvettes	73
II.4.1.2	Géométrie des éprouvettes	73
II.4.2	Mesure des fréquences propres de vibration	75
II.4.3	Essais de traction.....	77
II.4.3.1	Dispositif.....	77
II.4.3.2	Dépouillement des essais	78
II.4.3.3	Mesure de déplacement par corrélation d'images.....	79
II.4.4	Essais de fluage.....	81
II.4.4.1	Dispositif.....	81
II.4.4.2	Dépouillement des essais	82
II.5	Références	85
<hr/>		
Chapitre III:	Etude de l'oxydation des alliages	90
III.1	Cinétique d'oxydation.....	90
III.1.1	Mesures de prise de masse.....	90
III.1.1.1	Résultats pour le Ti50-A.....	91
III.1.1.2	Résultats pour le Ti6242-Si	93
III.1.1.3	Synthèse des résultats pour les deux alliages	95
III.1.2	Caractérisation des oxydes formés	96

III.1.3	Caractérisation de la zone affectée par l'oxygène.....	99
III.1.3.1	Mesure de la profondeur de l'alpha-case.....	99
III.1.3.2	Mesure de la profondeur de l'ODZ (Oxygen Diffusion Zone)	101
III.1.4	Effet des traitements d'oxydation sur la microstructure	104
III.1.4.1	Cas du Ti-50A	105
III.1.4.2	Cas du Ti-6242-Si	105
III.1.5	Discussion	106
III.2	Diffusion de l'oxygène dans les alliages de l'étude	108
III.2.1	Evolution de la microdureté.....	108
III.2.1.1	Loi théorique	108
III.2.1.2	Résultats expérimentaux pour le Ti-50 A.....	108
III.2.1.3	Résultats expérimentaux pour le Ti-6242-Si.....	110
III.2.2	Evolution de la teneur en oxygène (SIMS et EPMA).....	112
III.2.2.1	Loi théorique	112
III.2.2.2	Résultats expérimentaux pour le Ti-50 A.....	112
III.2.2.3	Résultats expérimentaux pour le Ti-6242-Si.....	115
III.2.3	Evolution des paramètres de mailles (DRX)	117
III.2.3.1	Loi théorique	118
III.2.3.2	Résultats pour le Ti-50 A.....	118
III.2.3.3	Résultats pour le Ti-6242-Si.....	121
III.2.4	Synthèse et discussion	123
III.3	Références	128
<hr/>		
Chapitre IV:	Effet de l'oxydation sur le comportement mécanique	134
IV.1	Etude des propriétés élastiques	134
IV.1.1	Définition du paramètre de préoxydation : L'AZP.....	134
IV.1.2	Mesure des modules d'Young	135
IV.1.2.1	Objectif et plan expérimental.....	135
IV.1.2.2	Résultats pour le Ti-50 A.....	136
IV.1.2.3	Résultats pour le Ti-6242-Si.....	138
IV.1.2.4	Discussion des résultats	140
IV.2	Essais de traction.....	143

IV.2.1	Résultats pour le Ti-50 A	143
IV.2.1.1	Influence de l'oxydation sur la traction	143
IV.2.1.2	Essais de traction interrompus	147
IV.2.1.3	Discussion des résultats	149
IV.2.2	Résultats pour le Ti-6242- Si	150
IV.2.2.1	Caractérisation de l'état de réception	150
IV.2.2.2	Influence de l'oxydation sur la traction	151
IV.2.2.3	Discussion des résultats	154
IV.3	Essais de fluage	158
IV.3.1	Résultats pour le Ti-50 A	158
IV.3.1.1	Influence de l'oxydation sur le fluage	158
IV.3.1.2	Discussion des résultats	160
IV.3.2	Résultats pour le Ti-6242-Si	162
IV.3.2.1	Influence de l'oxydation sur le fluage	162
IV.3.2.2	Comparaison avec le Ti-6242-Si (SPF)	171
IV.3.2.3	Discussion des résultats	174
IV.4	Conclusion	176
IV.5	Références	177

Chapitre V:	Modélisation du comportement mécanique après oxydation	183
V.1	Simulation des essais RFDA à température ambiante	183
V.1.1	Méthodologie	183
V.1.1.1	Objectifs	183
V.1.1.2	Logiciel utilisé et données de simulation	183
V.1.2	Résultats	185
V.1.2.1	Simulation de l'état de référence Ti-6242-RFDA-1 à température ambiante ...	185
V.1.3	Estimation du module d'Young de l'ODZ pour les états préoxydés	186
V.1.3.1	Simulation des vibrations, à température ambiante, des poutres préoxydées. .	187
V.1.4	Discussion	190
V.2	Simulation des essais de fluage	192
V.2.1	Méthodologie	192
V.2.1.1	Objectifs	192

V.2.1.2	Logiciel utilisé et démarche adoptée.....	192
V.2.2	Résultats.....	193
V.2.2.1	Simulation des essais de fluage pour l'état de réception.....	193
V.2.2.2	Dépendance de [O] avec la loi de fluage.....	194
V.2.2.3	Identification de la dépendance de [O] avec la loi de fluage à 600 °C	195
V.2.2.4	Simulation des états préoxydés à 550 °C	198
V.2.2.5	Simulation des états préoxydés à 500 °C	199
V.2.3	Discussion	199
V.3	Application du modèle aux structures à AZP variable	200
V.3.1	Essais de fluage suivis par corrélation d'images	200
V.3.1.1	Géométrie de l'éprouvette	200
V.3.1.2	Conditions expérimentales.....	201
V.3.1.3	Observation des déformations par corrélation d'image	202
V.3.1.4	Observations MEB post essais.....	204
V.3.2	Simulation des essais de fluage sur éprouvette "taille de guêpe"	205
V.3.2.1	Modélisation retenue.....	205
V.3.3	Comparaison des résultats expérimentaux avec la simulation.....	207
V.3.3.1	Déformation moyenne de la zone utile.....	207
V.3.3.2	Cartographies de déformations ϵ_{yy}	209
V.3.4	Application du modèle dans la simulation sur une plaque mince s'oxydant.....	211
V.3.4.1	Modélisation retenue.....	211
V.3.4.2	Modèles simulés.....	212
V.3.5	Discussion	214
V.4	Conclusion.....	214
V.5	Références	216
<hr/>		
Conclusion et perspectives		219
<hr/>		
Annexe		223

Introduction générale

Introduction générale

Contexte et problématique

Les alliages de titane apportent un bon compromis du point de vue de leurs propriétés mécaniques et de leur faible masse volumique. En effet, ils possèdent un rapport résistance à la traction sur masse volumique élevé. De plus, leur résistance à la corrosion fait qu'ils sont largement utilisés dans l'industrie chimique. Dans un domaine industriel comme l'aéronautique, la volonté de diminuer la masse des structures est constante car elle est l'une des clés permettant de réduire la consommation en carburant. Les alliages de titane y trouvent une place croissante sur différents composants. Les parties compresseur des moteurs d'avions civils utilisent principalement des pièces en alliage de titane. Les disques sont réalisés en TA6V qui est l'alliage de titane le plus commercialisé. Les aubes de fans et des premiers étages de compression sont traditionnellement réalisés en Ti 17 et TA6V [1]. On trouve aussi les alliages de titane dans la structure primaire du mât réacteur et dans des structures de carénage comme l'APF (aft pylon fairing). Ces matériaux présentent aussi des coefficients de dilatation thermique relativement proches de ceux des composites. L'augmentation du nombre de structures composites dans les avions a contribué à augmenter la part des alliages de titane dans le domaine aéronautique.

Malgré les principaux avantages à l'utilisation des alliages de titane, leur utilisation massive est limitée par la complexité et le coût des méthodes d'extraction et de production [2]. Le nombre de producteurs reste limité, ce qui induit aussi des contraintes économiques et stratégiques. Les producteurs historiques américains (TIMET, RTI, ATI) et russes (VSMPO) se partagent essentiellement la production des alliages utilisés dans l'aéronautique même si de nouveaux acteurs montent en puissance en Chine. Une des problématiques majeures du titane vient du fait que cet élément possède une forte affinité chimique avec l'oxygène. Cette affinité est à l'origine de la difficulté de production qui consiste à réduire par carbo-chloruration les oxydes de titane selon le procédé proposé par Wilhelm Kroll en 1939 et qui est toujours utilisé aujourd'hui. Toute innovation technologique permettant de faire baisser significativement le coût de production de ce matériau peut ainsi avoir un impact considérable sur le développement du marché. Plusieurs projets de recherche dans le monde sont actuellement menés pour supplanter le procédé Kroll.

L'affinité chimique entre l'oxygène et le titane conduit aussi à un phénomène de dissolution de l'oxygène dans le métal qui survient à haute température (>400 °C). Les alliages de titane sont rarement utilisés au-delà de 600 °C mais dans ces domaines de température, la diffusion de l'oxygène aboutit à la formation d'une couche enrichie en oxygène. Cette zone affectée est historiquement appelée " α -case". Certaines propriétés mécaniques y sont moindres que dans le matériau initial et, la plupart du temps, elle est donc ôtée par abrasion mécanique et chimique après que la pièce ait subi ses traitements thermomécaniques. De ce fait, les propriétés de cette zone ont été peu étudiées. Dans le cas de structures en alliages de titane situées près des moteurs, les températures nominales de fonctionnement induisent une oxydation modérée des composants et la zone affectée dans le métal sous-jacent reste négligeable même quand, en conditions extrêmes, certaines températures peuvent avoisiner les 600°C. La volonté de la part des constructeurs d'augmenter la température des moteurs pour améliorer leurs rendements engendre aussi un élargissement des plages de températures vues par des composants périphériques au moteur et en alliages de titane. La formation et la croissance de l' α -case durant la durée de vie d'une telle pièce, reste donc inévitable et il n'est pas envisagé d'enlever cette zone enrichie en

oxygène pendant la durée de fonctionnement de cette pièce. L'influence de la croissance de cette zone sur les propriétés mécaniques est peu étudiée. D'autre part, elle n'est aujourd'hui pas prise en compte dans les codes de calcul utilisés pour les dimensionnements de ces structures. Or, pour les composants minces pour lesquels en fin de vie la zone affectée n'est pas négligeable (c'est-à-dire proche de 10% de l'épaisseur), les méthodes de dimensionnement pourraient tenir compte de l'évolution du matériau. Les travaux menés au cours de cette thèse ont donc pour but d'apporter une meilleure compréhension des effets de la diffusion de l'oxygène sur certaines propriétés mécaniques. L'objectif est de proposer une modélisation simple, intégrable dans les codes de calculs utilisés par les industriels, pour prendre en compte cette zone enrichie en oxygène. La structure industrielle en titane ayant servi de référence est l'APF. Ce composant est soumis à différentes sollicitations mécaniques dont du fluage.

Démarche adoptée

Les objectifs de la thèse peuvent se résumer en quatre points :

- Quantifier la profondeur affectée par la diffusion de l'oxygène et le profil de diffusion dans des conditions choisies.
- Quantifier l'effet de l'augmentation de la teneur en oxygène sur les propriétés élastiques macroscopiques.
- Proposer une modélisation du comportement mécanique tenant compte des modifications liées au taux d'oxygène.
- Simuler le comportement en fluage en prenant en compte l'effet de la zone enrichie en oxygène.

Une étude bibliographique sur le titane et ses alliages, leur oxydation et leur comportement mécanique fait l'objet du chapitre I en se focalisant sur les éléments nécessaires à la compréhension des travaux de cette thèse.

Deux matériaux sont retenus pour notre étude : les alliages Ti-50A et Ti-6242-Si. Ils sont présentés dans le chapitre II où les moyens expérimentaux et méthodologies employées sont aussi détaillés. Afin de répondre aux objectifs présentés ci-dessus, il convient dans un premier temps de s'intéresser à l'oxydation pour comprendre comment l'oxygène diffuse dans le métal en fonction du temps et de la température. Cette partie est développée dans le chapitre III. Cependant, comme cette thèse n'a pas pour objet une étude de l'oxydation des alliages retenus, ce chapitre se focalise uniquement sur les données nécessaires pour la compréhension du comportement mécanique de l'alliage modifié par l'oxydation. Des essais d'oxydation suivis de caractérisations permettent d'identifier les cinétiques de diffusion de l'oxygène et de quantifier ses effets sur la dureté du matériau et sur les propriétés cristallines de la phase α du titane. Ces données servent ensuite de fondations pour élaborer le plan d'essais mécaniques. Ceux-ci sont décrits dans le chapitre IV. Pour la caractérisation du module d'Young, des essais par résonance acoustique (RFDA) ont été menés sur différentes éprouvettes enrichies en oxygène par préoxydation contrôlée. L'évolution des propriétés élastiques (Module d'Young) en fonction de la diffusion de l'oxygène sur les alliages d'étude est mise évidence entre 20 et 600°C. Des essais de traction et de fluage sur des éprouvettes préoxydées ont ensuite été réalisés entre 500 et 600°C. L'étude se focalise volontairement sur les premiers stades de ces essais et non sur l'endommagement et la rupture des éprouvettes. L'approche est macroscopique, et les

mécanismes de plasticité et/ou leurs modifications avec la teneur en oxygène ne sont donc pas étudiés. Des relations entre propriétés mécaniques et profondeur affectée par la diffusion de l'oxygène se dégagent de ces essais sur éprouvettes à gradient de composition en oxygène.

La simulation numérique est développée dans le chapitre V pour pouvoir remonter aux propriétés locales du matériau et exploiter pleinement les essais du chapitre IV et les modélisations proposées. Ceci passe par l'utilisation des codes COMSOL et CAST3M pour simuler respectivement les essais de résonance acoustique et les essais de fluage. Une nouvelle série d'essais sur une géométrie différente est ensuite réalisée pour tester l'utilisation du modèle proposé et en discuter les perspectives.

Références

- [1] G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [2] P. F. Louvigné, "Le marché du titane veille et enjeux," Étude réalisée pour le compte du Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du développement durable et de la mer dans le cadre de la Convention N° 2008-0005477 du 19 décembre 2008, 2010.

Chapitre I

Table des matières

Chapitre I: Etude Bibliographique.....	9
I.1 Le titane et ses éléments d'alliages	9
I.1.1 Le titane pur.....	9
I.1.1.1 Histoire [1]–[3]	9
I.1.1.2 Propriétés générales.....	9
I.1.1.3 Cristallographie du titane pur.....	10
I.1.2 Les éléments d'alliage.....	10
I.1.2.1 Les éléments alphagènes.....	12
I.1.2.2 Les éléments bétagènes.....	13
I.1.2.3 Les éléments bétagènes isomorphes	13
I.1.2.4 Les éléments bétagènes eutectoïdes	14
I.1.2.5 Les éléments neutres	15
I.2 Les alliages de titane	15
I.2.1 La production industrielle des alliages de titane	15
I.2.2 Les classes d'alliages.....	16
I.2.2.1 Les alliages α et quasi- α	18
I.2.2.2 Les alliages $\alpha+\beta$	19
I.2.2.3 Les alliages quasi β et β	19
I.2.3 Microstructures des alliages de titane	19
I.2.3.1 Les phases β	19
I.2.3.2 Les phases α	20
I.2.3.3 Les phases fragilisantes	21
I.2.3.4 Morphologie des microstructures.....	21
I.3 Oxydation du titane.....	24
I.3.1 Oxydes et cinétiques	24
I.3.1.1 Oxydation des métaux [30]–[35].....	24
I.3.1.2 Mécanismes des croissances de l'oxyde sur les alliages de l'étude	26
I.3.2 Diffusion	29
I.3.2.1 Généralité sur les mécanismes de diffusion	29
I.3.2.2 Diffusion de l'oxygène dans le titane	30
I.3.2.3 Méthodes de mesures des coefficients de diffusion de O dans Ti.....	31
I.3.3 Effet de la diffusion de O sur le comportement mécanique du titane.....	32

I.4	Déformation mécanique du titane	33
I.4.1	Déformation élastique du titane α	33
I.4.1.1	Effet de l'anisotropie du titane sur le module d'Young	34
I.4.1.2	Effet de la taille de grain sur la microstructure équiaxe	34
I.4.2	Déformation plastique du titane	35
I.4.2.1	Le maclage du titane α	36
I.4.2.2	Mécanisme de glissement dans la phase α	36
I.4.2.3	Mécanismes de glissement dans la phase β	37
I.4.3	Cas du fluage des alliages de titane- α	38
I.4.3.1	Généralités sur le fluage.....	38
I.4.3.2	Modélisation de la vitesse de déformation stationnaire	39
I.4.3.3	Mécanismes de fluage.....	39
I.4.3.4	Le fluage des alliages titane- α à basse température, $T < 200$ °C.....	40
I.4.3.5	Le fluage des alliages titane- α aux températures intermédiaires, [250 °C - 400 °C]	41
I.4.3.6	Le fluage des alliages titane- α à $T > 450$ °C, [27], [84], [90], [108].....	41
I.4.3.7	Anomalie de plasticité de 20 °C à 600 °C pour le titane quasi- α	42
I.5	Conclusion.....	43
I.6	Références.....	44

Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1 Le titane et ses éléments d'alliages

I.1.1 Le titane pur

I.1.1.1 Histoire [1]–[3]

C'est en 1791 que l'élément connu aujourd'hui sous le nom de titane aurait été découvert sous la forme de minerai d'ilménite (FeTiO_3) en Cornouailles (Royaume-Uni) par W. Gregor, minéralogiste et pasteur britannique. En 1795, M. H. Klaproth, professeur allemand de chimie analysa du rutile (TiO_2) et identifia aussi le même élément découvert auparavant et jusqu'alors inconnu dans l'oxyde [1]. Il nomma cet élément titane en référence aux Titans de la mythologie grecque mais en ignorant totalement ses propriétés physico-chimiques. Plusieurs tentatives d'isoler l'élément échouèrent et la production d'un titane pur s'avéra très complexe notamment à cause de la haute affinité chimique que l'oxygène et le titane ont entre eux. C'est finalement en 1939 que W. J. Kroll mit au point le procédé commercial, qui porte encore son nom, et qui permet de produire du titane de haute pureté [2] sous forme d'un morceau de métal poreux communément appelé "éponge de titane". Le procédé a peu évolué au cours de son utilisation industrielle, encore brève. En effet, comparée à celle du cuivre, de l'or, de l'argent ou du fer, l'utilisation du titane est extrêmement récente.

I.1.1.2 Propriétés générales

Les propriétés mécaniques et physiques du titane pur sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau I-1 : Propriétés mécaniques et physiques du titane pur [1], [4].

Propriétés mécaniques à 20°C	Module d'élasticité - axe a (20°C)	145 GPa
	Module d'élasticité - axe c (20°C)	100 GPa
	Module d'élasticité - moyen (20°C)	110 GPa
	Allongement à la rupture A%	27 %
	Résistance maximale à la traction R_m	550 MPa
	Limite d'élasticité à 0,2% $R_{p0,2}$	260 MPa
Propriétés physiques	Masse volumique (20°C)	4,51 g/cm ³
	Point de fusion	1670 °C
	Transformation allotropique α à β (T_β)	882 °C
	Résistivité électrique (20°C)	42 $\mu\Omega$.cm
	Coefficient de dilatation - axe a (20°C)	6,6 10 ⁻⁶ K ⁻¹
	Coefficient de dilatation - axe c (20°C)	9,1 10 ⁻⁶ K ⁻¹
	Coefficient de dilatation - moyen (20°C)	7,5 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Capacité calorifique massique (20°C)	520 J/kg.K	

I.1.1.3 Cristallographie du titane pur

Le titane (Ti) est le quatrième métal le plus abondant dans la couche terrestre (entre 0,4 et 0,6 % en masse) après l'aluminium le fer et le magnésium. Sa forme pure existe sous deux mailles cristallines : la phase α qui est hexagonale compacte à température ambiante et la phase β qui est cubique centrée. La transformation allotropique de la phase α à β a lieu à 882 °C et se nomme température de transus β T_β . En dessous de cette température, la maille cubique possède un paramètre $a_\beta = 2,95 \text{ \AA}$. Au-delà de cette température et jusqu'à 1670 °C (température de fusion du titane) la maille hexagonale compacte est dotée d'un paramètre $a_\beta = 2,95 \text{ \AA}$ et d'un paramètre $c_\beta = 4,68 \text{ \AA}$ (cf. Figure I-1). Ces paramètres confèrent à la maille α un rapport c/a de 1,587 plus petit que le rapport idéal de 1,633 pour cette maille [1], [3]. La transformation allotropique du titane est de type martensitique. Elle suit le mécanisme proposé par Burger pour le zirconium [5]. Le passage de la maille cubique centrée à la maille hexagonale est possible grâce au déplacement et au réarrangement de quelques atomes indépendamment de leur diffusion. La Figure I-1 montre le passage de la forme cubique centrée à la forme hexagonale. Cette transformation est régie par les relations de Burgers suivantes :

- plans $(110)_\beta \parallel (0001)_\alpha$
- directions $[111]_\beta \parallel [11\bar{2}0]_\alpha$

L'axe $[0001]$ est unique dans la maille hexagonale mais il existe 6 directions de type $[110]$ dans la maille cubique de β . Ainsi ces relations de Burgers peuvent générer 6 possibilités de microstructure lors de la transformation de la phase α en phase β .

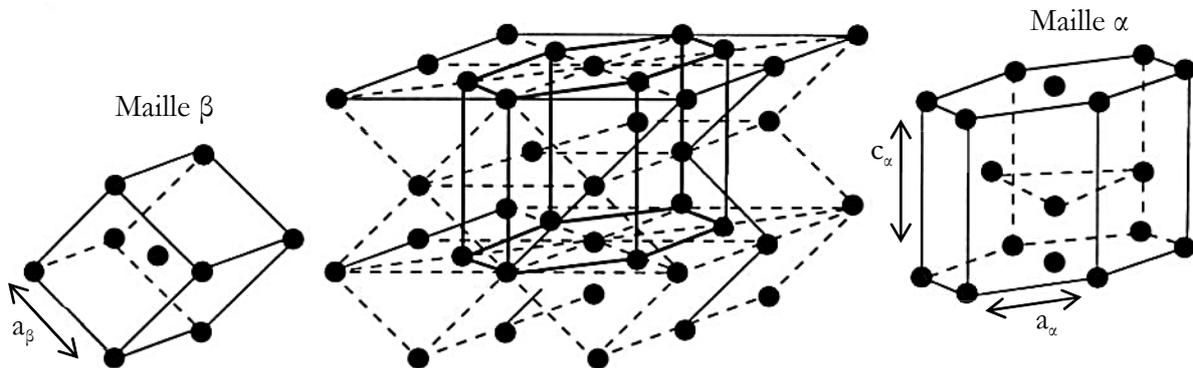


Figure I-1 : Mailles cristallographiques du titane pur et relations de Burgers [6]

I.1.2 Les éléments d'alliage

Les éléments d'alliage trouvent leur place dans les phases α et β en substitution pour les atomes "volumineux" et en insertion pour les atomes de plus faible volume. La maille cristalline hexagonale peut accueillir deux types de sites interstitiels : les sites tétraédriques et les sites octaédriques. Les rayons de ces sites pour la structure hexagonale compacte ainsi que pour le cas particulier du titane α sont donnés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Rayons des sites interstitiels pour la phase α [7]

Site interstitiel	Rayon du site interstitiel 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	$\frac{a}{2\sqrt{3}} \times \left(\sqrt{2 + \frac{4}{3} \times \left(\frac{a}{c}\right)^2 + \frac{3}{4} \left(\frac{c}{a}\right)^2} - \sqrt{1 + \frac{3}{4} \left(\frac{c}{a}\right)^2} \right)$	0,62 Å

Un exemple de valeurs de rayon atomique de quelques éléments d'alliage est donné dans le Tableau I-3. Compte tenu de ces valeurs, dans le cas du titane α , seuls les sites octaédriques sont capables d'être occupés par certains éléments comme l'oxygène et l'azote [8]. Les atomes comme l'aluminium et le vanadium seront exclusivement présents en substitution à cause de leurs rayons supérieurs aux rayons des sites interstitiels.

Tableau I-3 : Rayons atomiques de certains éléments d'alliages [7]

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

Les éléments d'addition présents dans le titane changent les domaines de stabilité des phases α et β . Ils peuvent être classés en 4 catégories (cf. Figure I-2) :

- Les éléments alphagènes tels que Al, C, O, N et B qui stabilisent la phase hexagonale α tout en augmentant la température de transus β .
- Les éléments bétagènes eutectoïdes tels que Fe, Si, Mg et H qui forment des précipités avec Ti.
- Les éléments bétagènes isomorphes tels que Mo, V, Nb, et Ta qui sont solubles dans la phase β .
- Les éléments neutres tels que Sn et Zr en substitution qui peuvent participer à l'ancrage des dislocations et donc contribuer au durcissement du matériau.

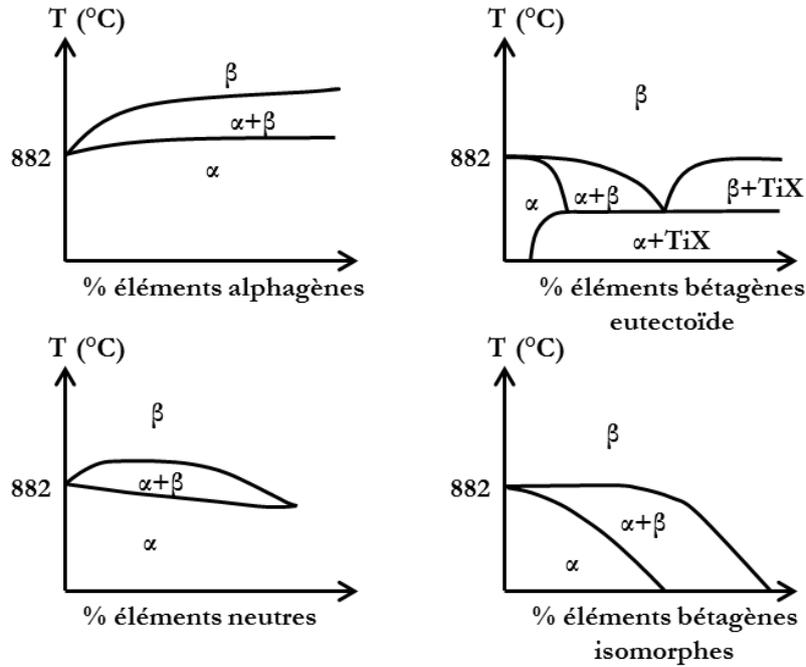


Figure I-2 : Influence des éléments d'alliage sur la température de transus T_{β} adapté de [9]

I.1.2.1 Les éléments alphagènes

L'aluminium accroît le rapport c/a de la phase α par substitution. Il joue le rôle d'élément durcissant, augmente la résistance mécanique de l'alliage et diminue sa ductilité. Pour une même sollicitation thermomécanique, les vitesses de fluage diminuent. Ces modifications du comportement mécaniques sont liées à l'augmentation de la scission critique des systèmes de glissements prismatiques [10]. Gray et al. [11] ont cependant montré qu'au-delà de 6 % en masse d'aluminium, des précipités cohérents fragilisant de Ti_3Al apparaissent. Cette dernière phase est appelée α_2 . L'aluminium étant fortement soluble dans les phases α et β , il est souvent utilisé comme élément d'alliage. Les effets des éléments alphagènes sur le comportement mécanique et plus particulièrement leur pouvoir durcissant sont souvent décrits en termes d'aluminium équivalent :

$$\% Al_{eq\ mass.} = \% Al_{mass.} \cdot 9 + \frac{1}{3} \% Sn_{mass.} + \frac{1}{6} \% Zr_{mass.} + 10 (\% O_{mass.} + \% C_{mass.} + 2 \% N_{mass.}) \quad \text{Équation I-1}$$

L'oxygène, le carbone et l'azote, fortement alphagènes, viennent se placer en insertion en distordant le réseau de la maille hexagonale et plus particulièrement dans les sites octaédriques grâce à leur rayon atomique comparable aux rayons de ces sites (cf. Tableau I-2 et Tableau I-3). Ces trois éléments ont des effets similaires sur les propriétés mécaniques et une teneur en oxygène équivalent est souvent employée pour se ramener à une grandeur unique :

$$\% O_{eq\ mass.} = \% O_{mass.} + \% C_{mass.} + 2 \% N_{mass.} \quad \text{Équation I-2}$$

L'azote est responsable de la nitruration des alliages de titane qui conduit à une couche en surface composée de Ti_2N/TiN [3] plus dure que le matériau initial. Cette couche améliore les propriétés en frottement des alliages et augmente leur capacité de chargement.

L'**oxygène** est considéré comme un des éléments d'alliage qui affecte le plus les propriétés mécaniques [12]. C'est la teneur en cet élément qui définit principalement le grade de titane commercialement pur. Comme pour l'aluminium, il agit comme élément durcissant et aura pour effet de diminuer la ductilité et d'augmenter la résistance mécanique du matériau. Lee et al. [13] ont défini la relation entre le module d'Young et le pourcentage en O_{eq} pour l'alliage TA6V :

$$E \text{ (GPa)} = E_0 + 13,5 \%O_{eq \text{ mass.}} \quad \text{Équation I-3}$$

E_0 étant défini comme le module d'Young du matériau à une teneur nulle en oxygène équivalent. L'Équation I-3 montre à quel point la teneur en O_{eq} influe sur le module d'Young, il convient donc de maîtriser précisément les teneurs des alliages en oxygène, carbone et azote. Il a été montré que les modes de glissement sont aussi influencés par ces éléments [14]. De plus, la scission critique effective dans les plans prismatiques évolue linéairement selon la racine carrée de la concentration massique en oxygène équivalent ($T < 600 \text{ K}$) [7], [15], [16] :

$$\tau_c = A \sqrt{\%O_{eq \text{ mass.}}} \quad \text{Équation I-4}$$

Où A est une constante.

Ces éléments alphas perturbent la température de transus β en l'augmentant. Par exemple et pour l'alliage TA6V, Kahveci et al. [17] ont défini la relation entre T_β et le pourcentage en O_{eq} selon l'Équation I-5 :

$$T_\beta \text{ (}^\circ\text{C)} = 937 + 242,7 \%O_{eq \text{ mass.}} \quad \text{Équation I-5}$$

I.1.2.2 Les éléments bétagènes

Ces éléments bétagènes isomorphes comme le vanadium, le molybdène et le niobium tendent à abaisser la température de transus T_β tout en accroissant le domaine de stabilité de la phase β à plus basse température (cf. Figure I-2). Il est important de noter que ces éléments ont un effet plus faible que les éléments bétagènes eutectoïdes.

Comme pour l'aluminium, une teneur équivalente en molybdène peut être utilisée. Elle a été proposée par Weiss et al. [18] pour quantifier l'impact des éléments bétagènes sur les propriétés du titane :

$$\begin{aligned} \%M_{O_{eq \text{ mass.}}} = \%M_{O_{\text{mass.}}} + 0,6\%V_{\text{mass.}} + 0,44\%W_{\text{mass.}} \\ + 0,28\%Nb_{\text{mass.}} + 0,22\%Ta_{\text{mass.}} + 1,25\%Cr_{\text{mass.}} \\ + 1,22\%Ni_{\text{mass.}} + 1,7\%Co_{\text{mass.}} + 2,5\%Fe_{\text{mass.}} \end{aligned} \quad \text{Équation I-6}$$

I.1.2.3 Les éléments bétagènes isomorphes

Le **vanadium** est utilisé pour diminuer l'abaissement de ductilité dû à l'aluminium. Si l'aluminium accroît le rapport c/a de la maille hexagonale, le vanadium l'augmente. La teneur en vanadium est limitée à 20% en masse pour éviter de stabiliser entièrement la phase β . Lutjering et al. [19] ont montré que cet élément, comme l'oxygène, influe directement sur les propriétés mécaniques et agit comme élément durcissant (cf. Figure I-3).

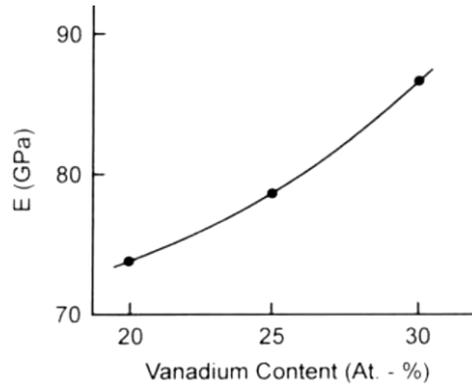


Figure I-3 : Evolution du module d'Young en fonction de la teneur en vanadium dans un alliage Ti-V [19]

Le **molybdène** améliore les propriétés mécaniques comme le fluage aux températures intermédiaires (200 °C – 400 °C) et augmente la tenue en oxydation de l'alliage.

I.1.2.4 Les éléments bétagènes eutectoïdes

Le **fer** a pour effet de diminuer T_{β} et améliore la résistance mécanique du matériau et ses propriétés en fluage entre 200 °C et 400 °C.

L'**hydrogène** est un élément qui s'insère dans les sites tétraédriques [15] grâce à son faible rayon. Il influence de manière prépondérante les propriétés mécaniques à cause de la formation d'hydrures qui augmentent la limite élastique tout en abaissant la ductilité (cf. Figure I-4).

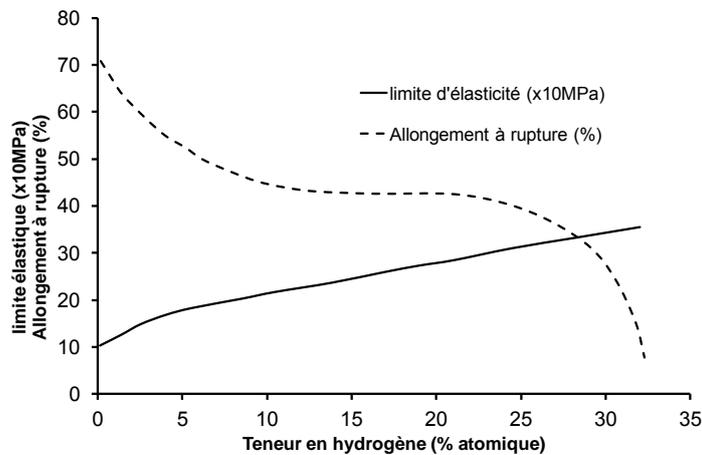


Figure I-4 : Influence de la teneur en hydrogène sur les propriétés mécaniques d'un alliage de titane commercialement pur [20]

Le **silicium** améliore la tenue en fluage en précipitant sous forme de siliciures fragilisant mais qui bloquent le mouvement des dislocations [21]. Sa teneur est généralement limitée à 1% en masse pour limiter la diminution de la ductilité.

I.1.2.5 Les éléments neutres

L'**étain** participe au durcissement de la solution solide. Il ne modifie pas la température de transus T_{β} et possède une grande solubilité dans la phase α . Il améliore les propriétés en fluage et optimise la résistance mécanique et la ductilité aux températures cryogéniques. L'étain peut aussi remplacer l'aluminium dans la phase hexagonale ordonnée Ti_3Al (α_2).

Le **zirconium** et le **hafnium** se substituent au titane dans les phases α et β . Ils participent au durcissement des deux phases et permettent d'optimiser les propriétés en fluage selon les contraintes thermomécaniques subies par l'alliage. Ces éléments n'ont pas d'effet notable sur la température de transus T_{β} [3], [22].

I.2 Les alliages de titane

I.2.1 La production industrielle des alliages de titane

Les procédés de mise en forme pour aboutir aux produits finis comme les tôles ou les tubes en alliages de titane sont décrits dans la Figure I-5.

Tout d'abord, la production des éponges de titane est réalisée par la réduction des minerais composés d'oxyde de titane en utilisant le procédé Kroll. Dans ce procédé, le TiO_2 réagit avec le gaz Cl_2 afin d'obtenir du tétrachlorure de titane ($TiCl_4$). Le $TiCl_4$ est purifié et réduit grâce à un procédé de distillation à base de magnésium pur.

L'éponge de titane, une fois obtenue, est fondue avec les éléments d'alliages désirés sous atmosphère inerte (Hélium ou Argon) pour former une électrode. Cette électrode, qui peut atteindre des dimensions 4,5 m de longueur et 50 cm de diamètre, est ensuite refondue sous forme de lingots grâce au procédé VAR (vacuum arc remelting).

Les lingots sont par la suite transformés sous forme de billettes ou de produits semi-finis comme des tôles, feuillards ou barres à l'aide de procédés tels que le forgeage et le laminage.

Pour finir, ces produits sont transformés selon la forme désirée par une seconde étape de mise en forme thermomécanique. C'est dans cette étape de fabrication qu'ont lieu les principaux traitements thermiques sous atmosphère contrôlée permettant d'aboutir aux microstructures voulues tout en éliminant les contraintes résiduelles issues des procédés de mise en forme.

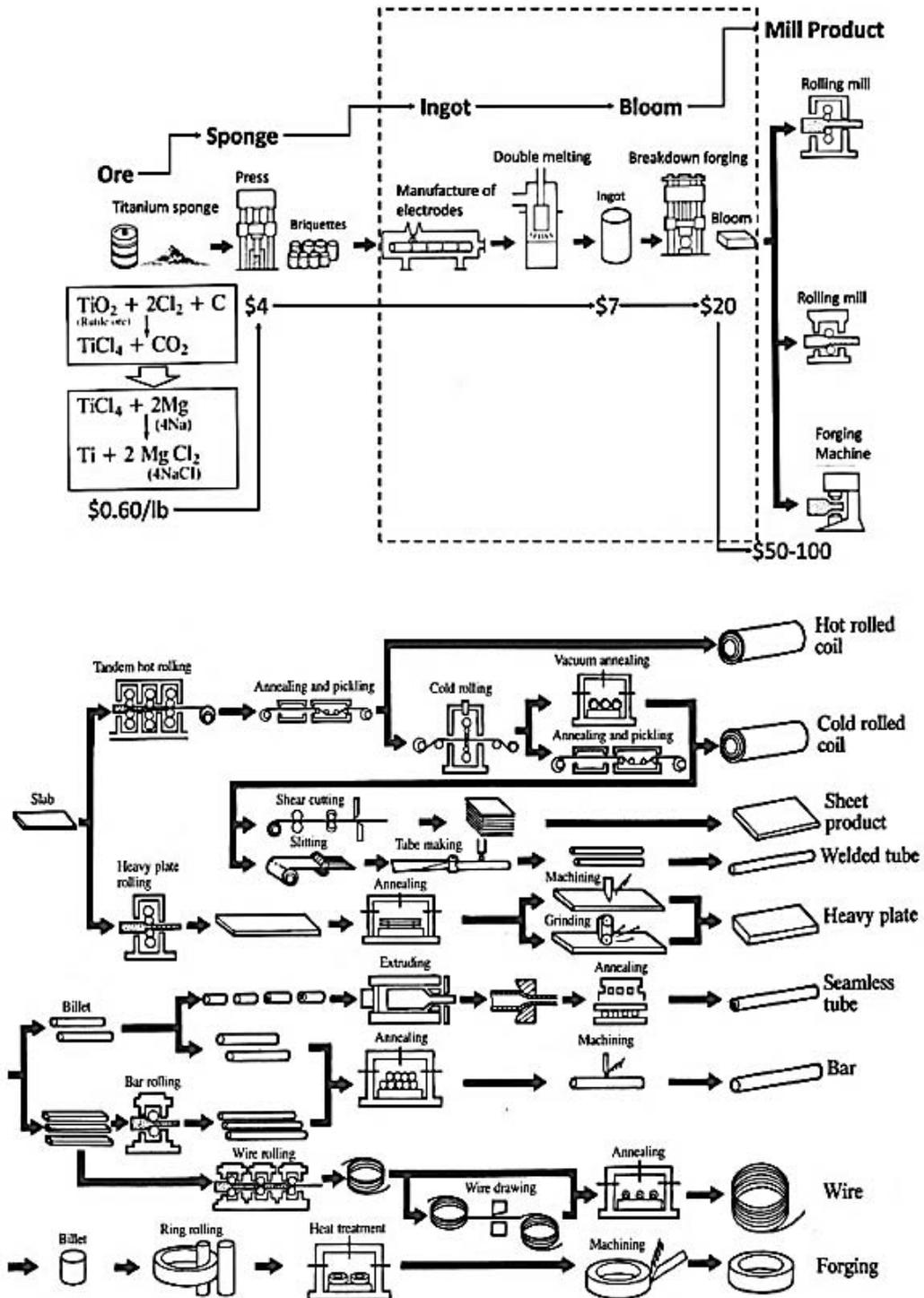


Figure I-5 : Synthèse des procédés industriels réalisés sur les alliages industriels [23]

I.2.2 Les classes d'alliages

Les alliages de titane peuvent être classés en 5 catégories qui dépendent principalement des quantités de phase α et β stabilisées à température ambiante. Ces catégories sont liées aux proportions en éléments α -gènes et β -gènes et peuvent être définies à partir des concentrations équivalentes en molybdène ($\%Mo_{eq}$) et en aluminium ($\%Al_{eq}$) grâce au ratio $X = \frac{\%Mo_{eq} \text{ mass.}}{\%Al_{eq} \text{ mass.}}$

- Les alliages α , composés uniquement de phase α et pour lesquels $X = 0,3$
- Les alliages quasi α , qui ont très peu de phase β où $0 < X \leq 0,3$
- Les alliages $\alpha+\beta$, constitués des deux phases et où $0,3 < X \leq 1,5$
- Les alliages quasi β , qui sont constitués majoritairement de phase β avec des traces de α et pour lesquels $1,5 < X \leq 3$
- Les alliages β , entièrement constitués de phase β et où $X > 3$

Cette classification basée sur la quantité et le type d'éléments d'alliage est décrite par la Figure I-6 :

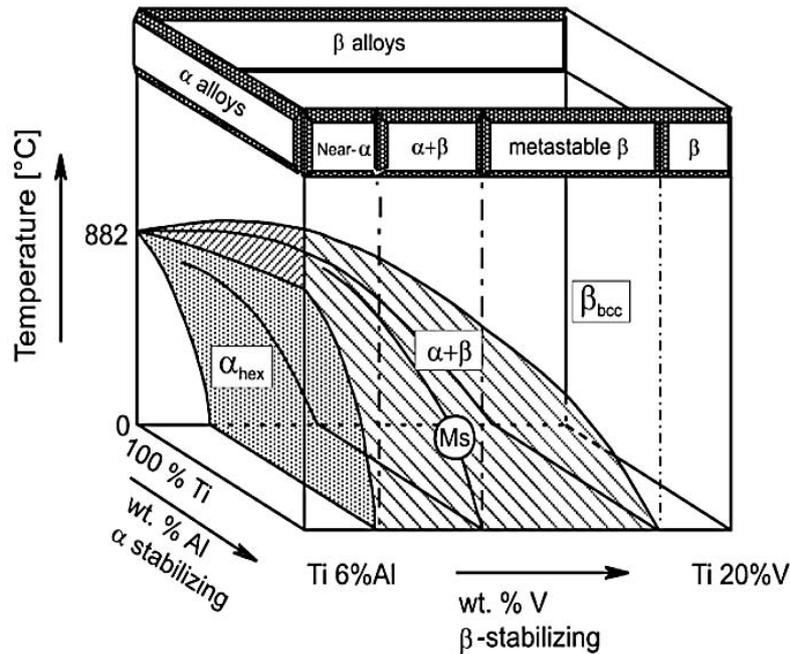


Figure I-6 : Représentation schématique des alliages de titane en fonction de la prépondérance de phase[24]

Selon les propriétés recherchées, une classe d'alliages est choisie plutôt qu'une autre comme illustrée sur la Figure I-7.

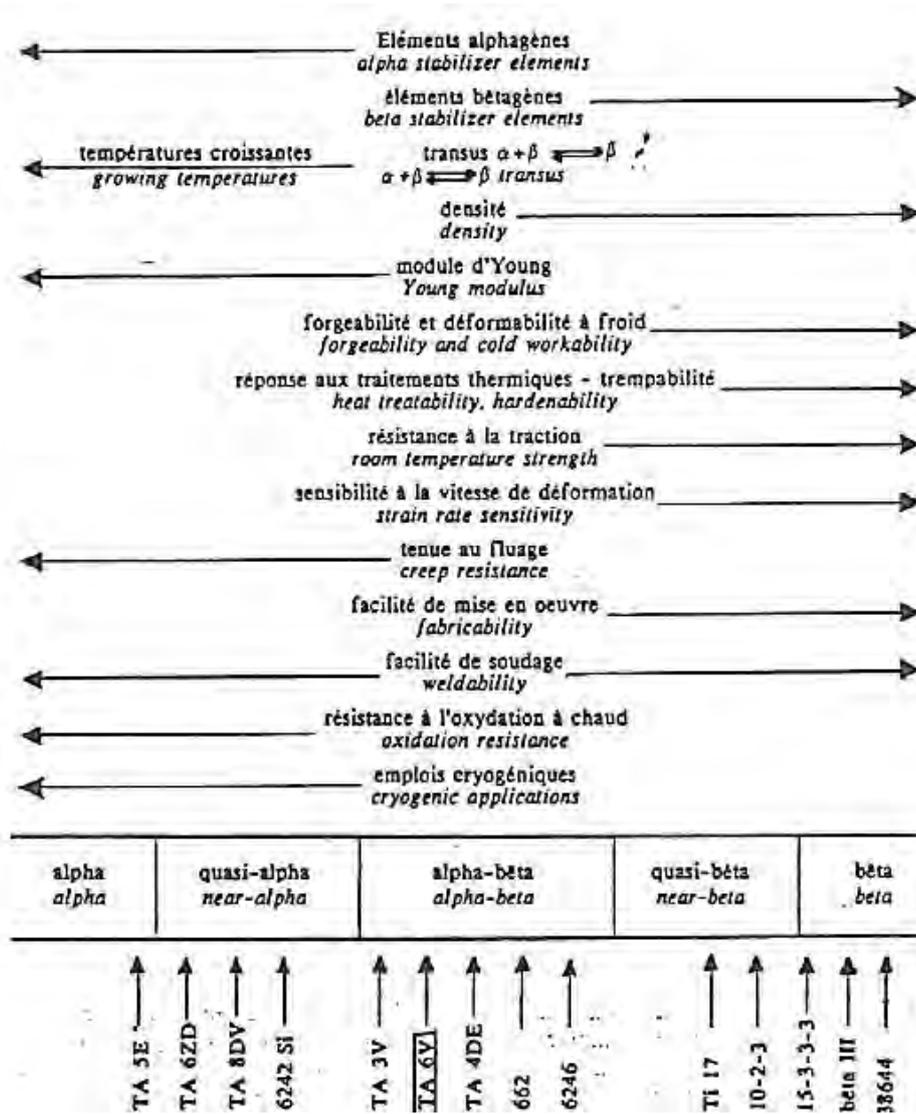


Figure I-7 : Schéma des classes d'alliages de titane et de leurs atouts [25]

I.2.2.1 Les alliages α et quasi- α

Les alliages α comprennent la série des alliages dits "commerciallement purs" dont les compositions en éléments d'alliage tels que l'aluminium et l'oxygène conditionnent l'appellation industrielle. C'est le cas du Ti-50 A utilisé dans cette étude et qui est un alliage de titane "commerciallement pur" de grade 2 (grade aéronautique). Ces alliages sont pratiquement monophasés α à la température ambiante ce qui les rend peu déformables à froid. Ils possèdent une bonne résistance à l'oxydation mais leurs propriétés mécaniques s'avèrent en général plus faibles que celles des alliages des autres classes.

Les alliages quasi- α comportent une fraction mineure d'éléments bêtagènes. Ils présentent, à température ambiante, de la phase β en très faible quantité. Les propriétés mécaniques sont améliorées grâce aux éléments d'alliage et la présence de phase β améliore la ductilité.

Ces matériaux sont fréquemment utilisés pour des applications à haute température (500°C - 600°C) en raison de leurs excellentes propriétés en fluage et leur résistance mécanique élevée. Le Ti-6242-Si qui est le second alliage utilisé pour cette étude est dans cette catégorie.

I.2.2.2 Les alliages $\alpha+\beta$

Les alliages $\alpha+\beta$ contiennent des éléments alphagènes tel que l'aluminium et des éléments bêtagènes comme le molybdène et le vanadium en grande quantité par rapports aux alliages quasi- α . Cette classe d'alliages est la plus utilisée avec l'alliage Ti-6Al-4V. Ces alliages présentent en effet un bon compromis en termes de propriétés mécaniques, trempabilité et soudabilité. En revanche, leur microstructure est relativement sensible aux traitements thermiques. Ils ne sont le plus souvent utilisés qu'à des températures maximales de 450 °C.

I.2.2.3 Les alliages quasi β et β

Les alliages quasi- β sont obtenus après une trempe rapide à partir d'une température supérieure au transus β pour piéger une importante proportion de phase β métastable à température ambiante. Ces alliages sont souvent utilisés sur des pièces de structure pour des températures d'utilisation inférieures à 450 °C. Ils ont une bonne trempabilité et une facilité de soudage ce qui réduit les coûts de mise en forme.

Les alliages β ont une structure biphasée $\alpha+\beta$ avec une quantité de phase β importante à température ambiante. Les propriétés mécaniques sont relativement bonnes mais ne sont stables qu'entre -60 °C et 400 °C ce qui implique un usage pour des températures inférieures à 400 °C.

I.2.3 Microstructures des alliages de titane

Le titane n'est composé que de deux phases α et β mais il présente une large variété de microstructures. Ces dernières résultent de la composition chimique et de l'histoire thermomécanique de l'alliage.

I.2.3.1 Les phases β

On distingue 4 types de phase β :

- **La phase β primaire (β_p).** Cette phase cubique centrée est stable au-delà du transus β . La microstructure obtenue est équiaxe et la taille des grains est liée à la température. Une fois que la température descend en dessous du transus β , la phase n'est plus stable mais la formation des autres phases résulte de l'héritité structurale de la microstructure équiaxe de β_p .
- **La phase β métastable (β_m).** Cette phase résulte de la phase β_p hors équilibre qui apparaît à température ambiante si la composition chimique locale est relativement proche de celle au-delà du transus β .
- **La phase β stable à température ambiante (β_s).** Cette phase est celle qui apparaît à température ambiante grâce à la teneur en éléments bêtagènes suffisante dans l'alliage. Contrairement à β_m , cette phase ne peut être transformée par traitement thermique en dessous du transus β .
- **La phase β transformée (β_t).** En réalité, cette phase correspond à un grain β_p qui est devenu β_m au refroidissement où la phase α commence à se former. β_t s'apparente à un grain biphasé composé de fines lamelles de phase α dans une matrice β .

I.2.3.2 Les phases α

Pour la phase α , on distingue :

- **La phase α primaire aux joints de grain (α_{GB})**. Cette phase croît le long des joints des ex-grains β qui sont des sites préférentiels de germination (cf. Figure I-8).

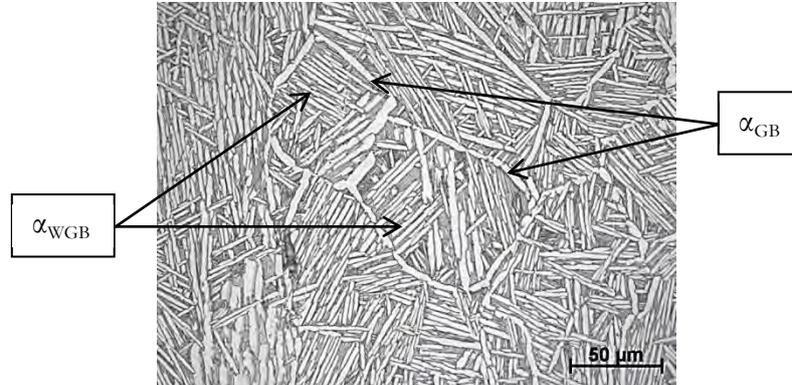


Figure I-8 : Micrographie lamellaire d'un alliage de Ti-6242 [26]

- **La phase α primaire lamellaire de Widmanstätten (α_{WGB})**. Cette phase germe à partir des joints de grains sous forme de colonie vers l'intérieur du grain. Les lamelles d'une même colonie ont la même orientation de Burgers et plusieurs variants peuvent être rencontrés au sein d'un même grain (cf. Figure I-8).
- **La phase α primaire lamellaire de Widmanstätten intra granulaire (α_{WI})**. Cette phase germe directement à l'intérieur des ex-grains β sur des sites préférentiels tels que des défauts et des dislocations. La germination a lieu sous forme de lattes qui peuvent être parallèles ou enchevêtrées dans la totalité du grain (cf. Figure I-9).

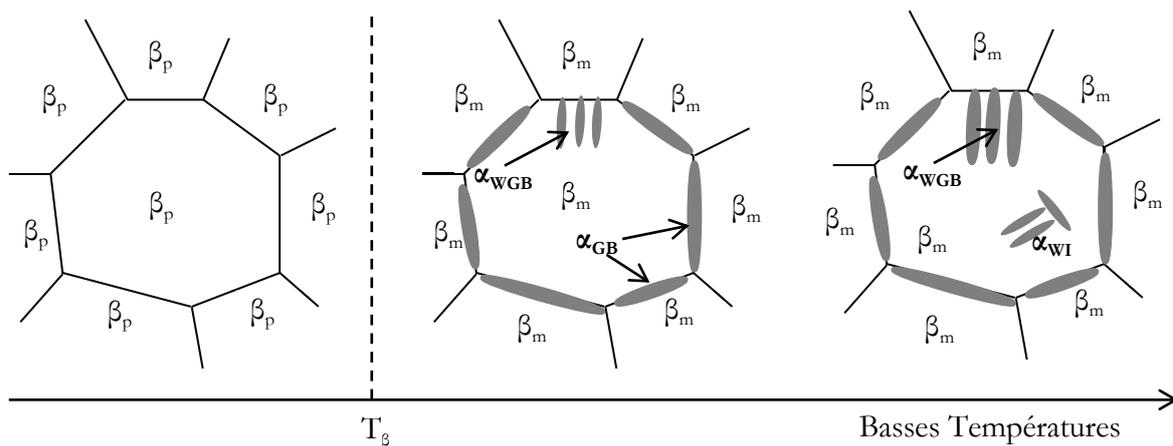


Figure I-9 : Représentations schématique de la croissance des phases α_{GB} , α_{WGB} et α_{WI} [27]

- **La phase α primaire nodulaire (α_{pn})**. Cette phase ne se forme qu'après traitement thermomécanique dans le domaine $\alpha+\beta$. La rupture des lattes de α primaires donne lieu à leur coalescence et leur recristallisation pour former de petits nodules qui croissent pour former la phase α_{pn} .

- **La phase α secondaire intra granulaire de Widmanstätten (α_{swt}).** Cette phase résulte de la décomposition de la phase β métastable et se présente sous la forme de fine plaquettes

On distingue encore deux phases martensitiques :

- **Les phases α' et α''** correspondent à des phases intermédiaires entre α et β [28]. La **phase α'** est hexagonale compacte avec une forte teneur en éléments β -gènes. Sa transformation s'effectue par distorsion du réseau cristallin et par cisaillement sans diffusion lors d'un refroidissement rapide. La **phase α''** peut se former sous contrainte dans les alliages β ou par traitement de revenu entre 600 °C et 700 °C. Comme pour la phase α' , la transformation en α'' s'effectue sans diffusion des éléments d'alliages ce qui implique une conservation de la composition chimique de la phase β . Cependant, la déformation de la maille conduit à une structure orthorhombique.

I.2.3.3 Les phases fragilisantes

Deux phases fragilisantes apparaissent dans les alliages de titane, la phase α_2 et la phase ω :

- Il existe deux variantes de la **phase ω** . L'une athermique apparaît lors d'une trempe rapide à partir du domaine β , l'autre isotherme se forme par décomposition isotherme de la phase β métastable contenant plus de 15 % de vanadium entre 200 °C et 300 °C ou lors d'un vieillissement de β_m entre 400 °C et 500 °C [29]. La structure de la maille est hexagonale et prend la forme de fins précipités avoisinant les 10 nm.
- **La phase α_2** correspond à la première phase ordonnée du binaire Ti-Al, l'intermétallique Ti_3Al . Cette phase apparaît lors de revenus entre 500 °C et 600 °C si la concentration en aluminium est suffisante. Elle est hexagonale, durcissante, fragilisante et n'est pas visible en microscopie électronique à balayage classique du fait de sa taille inférieure à 1 μm .

I.2.3.4 Morphologie des microstructures

Plusieurs morphologies de microstructures apparaissent sur les alliages de titane selon les traitements thermomécaniques appliqués :

- **La microstructure aiguillée.** Cette morphologie résulte de la transformation martensitique qui fait intervenir les phases α' et α'' . Les phases se présentent alors sous la forme de fines aiguilles.
- **La microstructure lamellaire.** Cette microstructure est composée de phase α lamellaires dans une matrice d'ex-grains β . On peut y distinguer deux sous-structures. La première correspond à un agencement des lamelles en colonies au sein des ex-grains β et la deuxième à un agencement des lamelles en "panier tressés" ou basketweave sur la totalité d'un ex-grain β . L'épaisseur des lamelles dépend essentiellement de la vitesse de refroidissement.
- **La microstructure équiaxe.** Cette microstructure fait intervenir les grains α_{pn} qui ont une morphologie équiaxe avec des traces de phase β résiduelle pour les alliages α et quasi α .

- **La microstructure Duplex.** Cette microstructure est le résultat de la combinaison des structures lamellaires et équiaxes.

L'élaboration de ces microstructures résulte d'une série d'étapes de traitements thermiques et de déformations mécaniques. Les alliages de titane subissent en premier lieu une étape dite "d'homogénéisation" au-dessus du transus β . Lors de cette étape, les éléments d'alliages sont remis en solution et la température du traitement thermique définit la taille des grains β et donc des ex-grains β . Cette étape est schématisée sur la Figure I-10 [27]. La trempe rapide dans le domaine β engendre la microstructure de type martensitique avec de fines aiguilles de α' . A l'inverse, un refroidissement plus lent permet la formation des phases α primaires et secondaires dont les épaisseurs des lattes sont d'autant plus larges que la vitesse de refroidissement est lente.

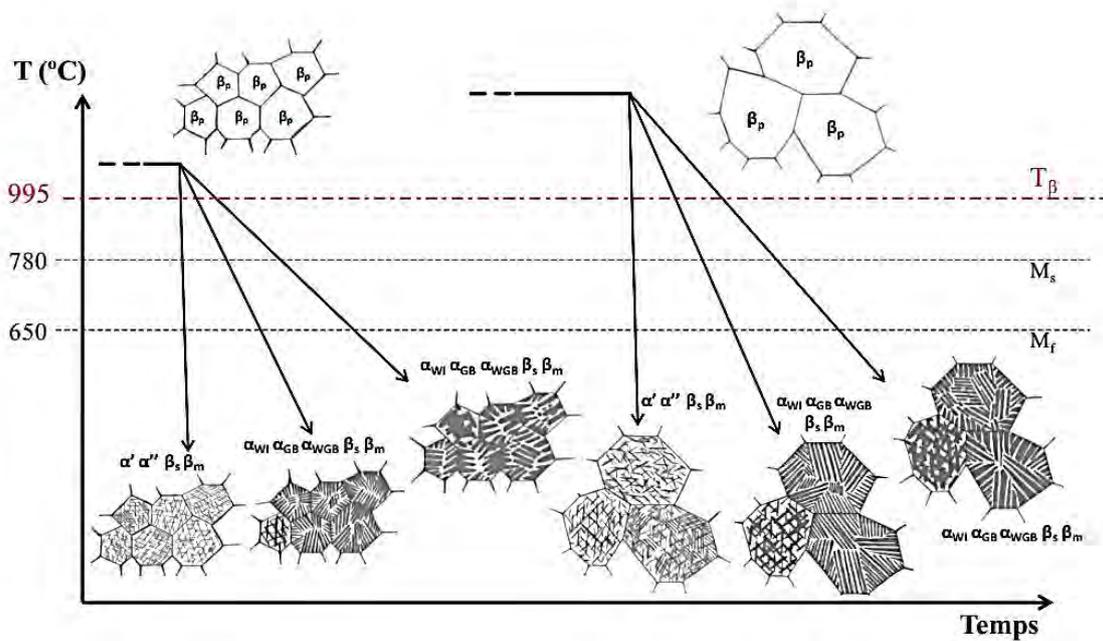


Figure I-10 : Morphologie des microstructures après remise en solution dans le domaine β [27]

La Figure I-11 montre l'évolution des microstructures après une déformation plastique du matériau. Cette étape peut être effectuée dans le domaine $\alpha+\beta$ ou β . Dans le domaine β , le corroyage se déroule sur la morphologie équiaxe des grains β et la déformation plastique engendrée permet de réduire la taille des grains. Le refroidissement aboutit à la formation des phases α primaires et secondaires selon le même scénario que pour l'étape d'homogénéisation. La microstructure est donc lamellaire. Si la déformation a lieu dans le domaine $\alpha+\beta$, alors la microstructure qui est déformée est composée de grains équiaxes β ainsi que de grains biphasés β_t qui comportent des lamelles de phases α . Ce traitement thermomécanique permet de briser ces lamelles dont les fragments peuvent coalescer entre eux selon la vitesse de refroidissement. Cela conduit à des nodules de α_{pn} avec des grains β_t lamellaires pour former la microstructure duplex.

Le protocole qui permet l'obtention d'une microstructure équiaxe est semblable au protocole thermomécanique pour obtenir la structure duplex. Cependant, si la température de refroidissement est suffisamment lente durant l'étape de recristallisation, alors seuls les nodules α_{pn} apparaissent et aucune lamelle de phase α primaire n'est formée. La microstructure obtenue est alors équiaxe. Ensuite, le matériau subit, la plupart du temps, un traitement thermique de revenu dans le domaine $\alpha+\beta$ qui permet de stabiliser la microstructure (cf. Figure I-12). Les fines

aiguilles α sont dissoutes et α_{pn} peut croître. Pour finir, un dernier recuit peut être utilisé afin de permettre la précipitation des intermétalliques Ti_3Al et la relaxation des contraintes internes issues des traitements thermomécaniques antérieurs.

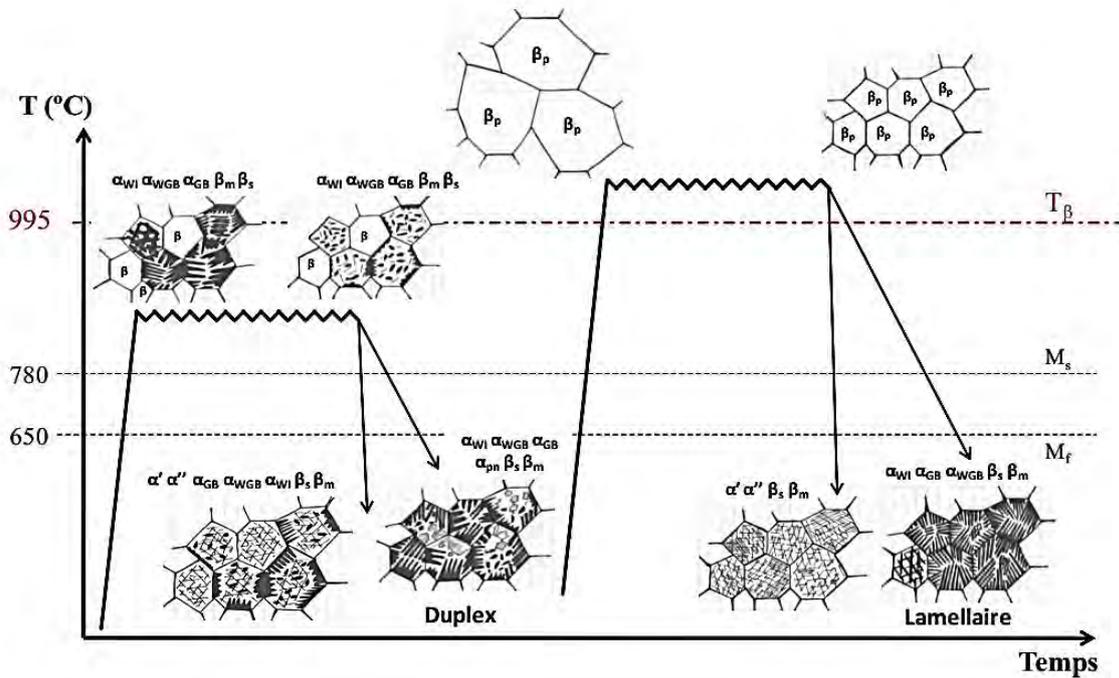


Figure I-11 : Morphologie des microstructures issues de la mise en forme dans le domaine $\alpha+\beta$ (schéma de gauche) et dans le domaine β (schéma de droite) [27]

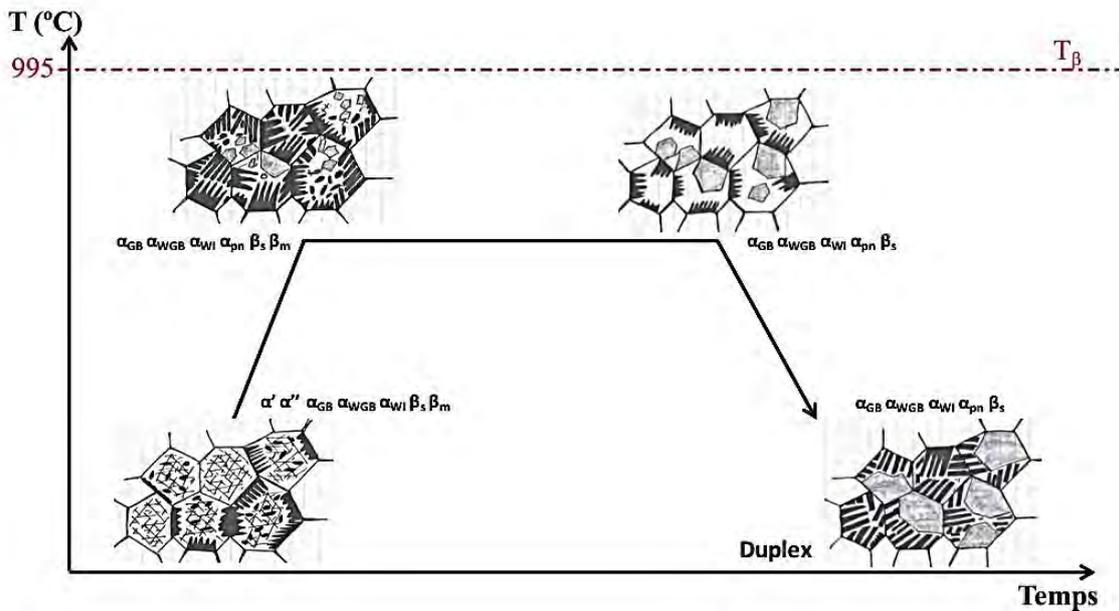


Figure I-12 : Morphologie des microstructures lors d'un revenu d'un alliage de titane en forme $\alpha+\beta$ après déformation dans le domaine biphasé [27]

Au cours des traitements thermiques et lors de l'utilisation des alliages de titane à haute température, des phénomènes de nitruration et/ou d'oxydation sont susceptibles d'affecter le

matériau selon l'environnement et les températures. Compte tenu du domaine choisi pour nos travaux, nous nous focaliserons uniquement sur l'oxydation du titane qui est présentée dans le paragraphe ci-dessous.

I.3 Oxydation du titane

I.3.1 Oxydes et cinétiques

I.3.1.1 Oxydation des métaux [30]–[35]

Il est possible de décrire la réaction d'un métal M avec l'oxygène présent dans l'air O_2 par l'équation chimique suivante :



Bien que cette loi décrive une simple réaction chimique, l'oxydation des alliages reste néanmoins dépendante de nombreux facteurs et les mécanismes d'oxydations sont complexes [30], [31]. La force motrice de l'oxydation est l'énergie libre associée à la formation d'un oxyde. Cet oxyde ne peut se former que si la pression d'oxygène pO_2 est plus grande que la pression partielle de l'oxyde à l'état d'équilibre (Équation I-8 reprenant le cas de l'Équation I-7)

$$pO_2 \geq \exp\left\{-\frac{2\Delta G^\circ(M_aO_b)}{bRT}\right\} \quad \text{Équation I-8}$$

Dans cette équation $\Delta G^\circ(M_aO_b)$ représente l'énergie libre de la réaction de l'oxyde. Les énergies libres de la formation des oxydes et les pressions partielles correspondantes sont représentés sur les diagrammes d'Ellingham/Richardson [32], [35] et permettent de connaître le domaine de stabilité des oxydes aux différentes températures et pressions partielles d'oxygène. Toutefois, les diagrammes d'Ellingham/Richardson n'apportent pas d'information sur les cinétiques d'oxydation. L'étude de ces cinétiques est nécessaire pour connaître les mécanismes de croissance de la couche d'oxyde. Il existe plusieurs lois décrivant ces cinétiques selon les températures, la pression en oxygène et le temps de la réaction. Les lois les plus utilisées, pour les oxydations des métaux, sont représentées sur la Figure I-13. Ce sont les lois logarithmique, parabolique et linéaire [32]–[34] :

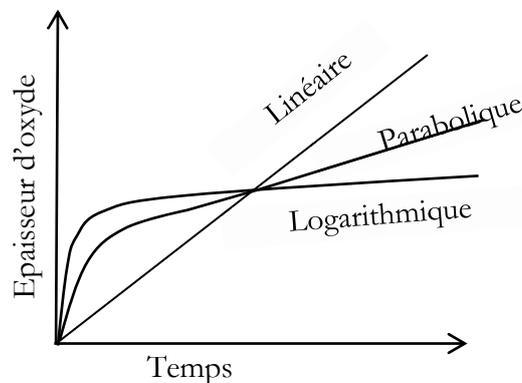


Figure I-13 : Représentation schématique des variations des épaisseurs d'oxyde en fonction du temps d'oxydation pour les différentes lois d'oxydation

Loi logarithmique :

Cette cinétique d'oxydation est observée sur le Ti-6Al-4V aux températures intermédiaires [300 °C - 400 °C] [36]:

$$x = k_{log} \log(t + t_0) + A \quad \text{Équation I-9}$$

x peut représenter l'épaisseur de la couche d'oxyde mais aussi la quantité d'oxygène dissous par unité de surface, t est le temps d'oxydation, A une constante et k_{log} correspond à la constante logarithmique d'oxydation.

Loi parabolique :

La loi parabolique (Équation I-10) est utilisée pour de nombreux métaux où l'initiation de la réaction est rapide puis ralentit au cours du temps. Cette cinétique d'oxydation est par exemple observée sur le Ti-6Al-4V entre 300 °C et 400 °C [37].

$$x^2 = k_p t + C \quad \text{Équation I-10}$$

k_p représente la constante parabolique d'oxydation et C une constante.

Loi linéaire :

La cinétique linéaire d'oxydation est décrite selon la loi suivante :

$$x = k_l t + C \quad \text{Équation I-11}$$

k_l représente la constante linéaire d'oxydation et C une constante. En opposition avec les lois précédentes, la cinétique linéaire conduit à une oxydation constante du métal. Dans le cas du titane, cette loi est utilisée quand un écaillage récurrent de la couche d'oxyde est observé.

Thermogravimétrie :

La méthode classique pour étudier les cinétiques d'oxydation est la thermogravimétrie qui consiste à mesurer la prise de masse par unité de surface d'un échantillon au cours du temps pour une température d'oxydation. La masse évolue à cause de la formation d'oxyde et/ou de la diffusion d'oxygène au sein du métal. La mesure des variations de masse peut être discontinue ou continue. Les mesures continues (quoique toujours effectuées à une fréquence donnée) sont effectuées l'aide de thermobalances qui enregistrent les variations de masse d'un échantillon maintenu à haute température dans une atmosphère oxydante. Les mesures discontinues peuvent être classées en deux catégories :

- Les pesées successives sont réalisées sur un seul et même échantillon subissant plusieurs cycles d'oxydation de durée déterminée. Dans ce cas-là, la thermogravimétrie est cyclée et cette méthode permet de caractériser la tenue en cyclage thermique du matériau étudié. Cette méthode est par exemple utilisée au laboratoire du Cirimat afin d'étudier la tenue en cyclage thermique des systèmes barrières thermiques [38], [39].
- Les pesées sont réalisées sur différents échantillons, chacun d'eux subissant une exposition à l'oxydation de durée différente. Cette méthode est adaptée pour une étude de la cinétique d'oxydation en condition isotherme [31].

Dans de nombreux cas, les courbes obtenues qui décrivent l'évolution de la prise de masse au cours du temps peuvent être définies par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k_n \times t \quad \text{Équation I-12}$$

Δm est le gain en masse (mg), S la surface de l'échantillon en cm, t le temps d'oxydation en seconde et k_n la constante d'oxydation (en $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$) où n décrit le type de cinétique d'oxydation (linéaire si $n=1$, parabolique si $n=2$). L'évolution de la constante k_n en fonction de température peut être décrite le plus souvent par une loi d'Arrhenius.

I.3.1.2 Mécanismes des croissances de l'oxyde sur les alliages de l'étude

Le titane possède une très haute affinité chimique avec l'oxygène en environnement oxydant. Les réactions d'oxydation qui interviennent sous air en dessous de 700°C conduisent à la formation d'une couche d'oxyde de TiO_2 . Il existe trois types de TiO_2 qui sont le rutile, l'anatase et la brookite. La stabilité de ces oxydes dépend de la pression et de la température [40]. Pour le domaine des hautes températures des alliages de titane [$400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$], l'oxyde le plus souvent observé reste le rutile. Dans cette gamme de température, l'oxygène peut être dissout dans le métal en proportion notable. En effet, la solubilité de l'oxygène dans la phase α est de 30 % at. Elle est de 8 % at. pour la phase β [41]. La Figure I-14 décrit le diagramme de phase du système Ti-O. Il s'y distingue plusieurs oxydes stables comme Ti_3O , Ti_2O , Ti_3O_2 et $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($4 < n < 38$) qui peuvent se former [42].

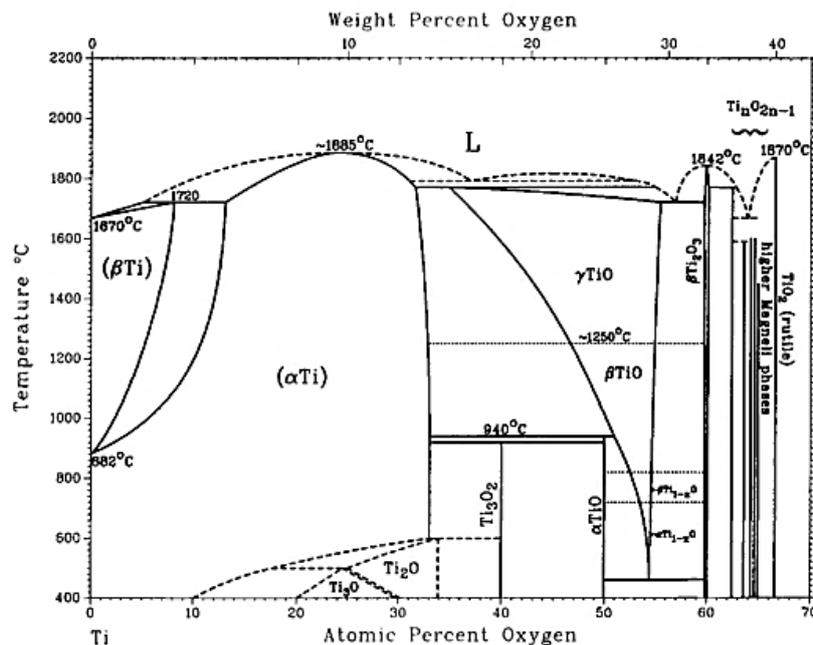


Figure I-14 : Diagramme de phase du système Ti-O [42]

L'oxydation des titanes commercialement purs dans différents environnements a été étudié par plusieurs auteurs dans la littérature [36], [43]–[46]. Les études menées par Kofstad et al. [36], [47] ont démontré que le comportement en oxydation du titane variait selon la température et le temps d'oxydation (cf. Figure I-15). En-dessous de 400°C , la loi qui décrit la cinétique d'oxydation est de type logarithmique, elle devient ensuite plutôt parabolique entre 400 et 700°C puis linéaire pour des temps de maintien plus importants et/ou aux plus hautes températures. L'oxydation qui suit une loi logarithmique conduit à la formation d'une couche d'oxyde où se trouve majoritairement l'oxygène capté (et mesuré par la prise de masse) alors que la cinétique

d'oxydation de type parabolique est associée à la formation conjointe d'une couche d'oxyde et à la diffusion de l'oxygène dans le métal. La cinétique linéaire d'oxydation est associée à des défauts, porosité et à l'écaillage de l'oxyde [36].

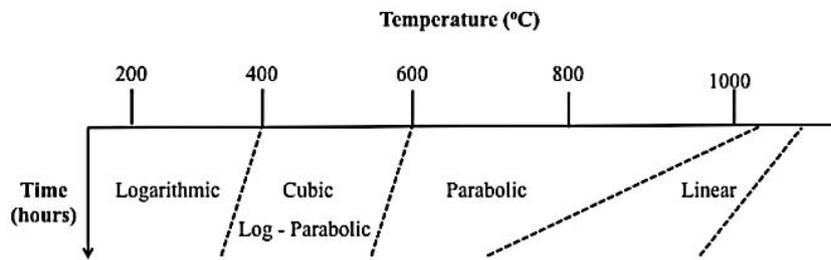


Figure I-15 : Diagramme schématisant les types de cinétiques observées pour l'oxydation du titane pur [30]

Croissance de l'oxyde sur les titanes commercialement purs :

La croissance anionique de l'oxyde TiO_2 pour les alliages de titane α peut être décrite en quatre étapes résumées sur la Figure I-16 :

- a) Adsorption de l'oxygène
- b) Nucléation de l'oxyde
- c) Croissance latérale de l'oxyde
- d) Formation d'une couche compacte d'oxyde

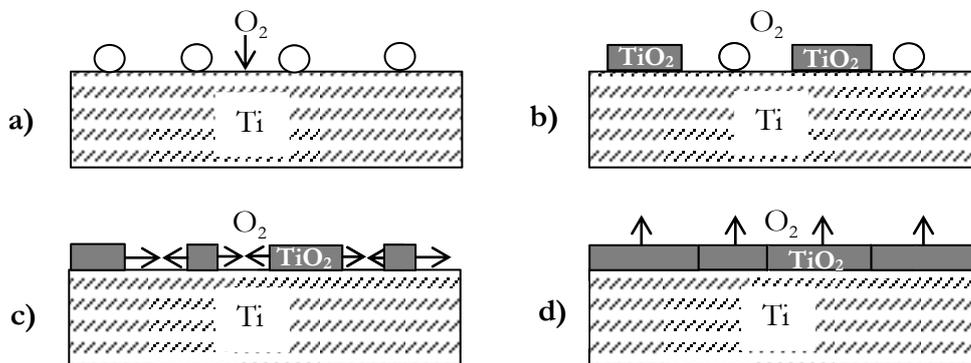


Figure I-16 : Illustration schématisant la croissance d'oxyde sur le titane pur [115].

Croissances de l'oxyde sur les alliages de titane riches en aluminium :

Pour les alliages de titane, l'oxydation s'avère plus complexe que les titanes commercialement purs à cause de la microstructure, de la présence de phase β , et de l'effet des éléments d'alliage. De nombreux auteurs ont étudié l'oxydation des alliages $\alpha + \beta$ et en particulier les alliages Ti-6Al-4V et Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo dont les mécanismes d'oxydation sont similaires [20], [43], [48]–[50]. Aux basses températures, l'oxyde formé est dense alors qu'aux plus hautes températures, il s'avère plus poreux et s'écaille rapidement lorsqu'il croît. Par rapport aux titanes commercialement purs, il est à noter que les alliages de titane riches en aluminium forment des multicouches d'oxydes de TiO_2 et d' Al_2O_3 . Du et al. [37] ont proposé un mécanisme de croissance de cet oxyde multicouche observé sur l'alliage Ti-6Al-4V (cf. Figure I-17). Une fois que l'oxyde TiO_2 forme une couche continue, la pression partielle en oxygène décroît depuis l'interface gaz/oxyde vers l'interface métal/oxyde. D'un autre côté, la pression partielle en

oxygène à l'interface gaz/oxyde est suffisamment élevée pour permettre la formation de la couche d' Al_2O_3 à la surface de la couche de TiO_2 . A l'inverse de l'oxygène, l'aluminium diffuse à l'extérieur du métal jusqu'à l'interface gaz/oxyde pour réagir avec l'oxygène environnant.

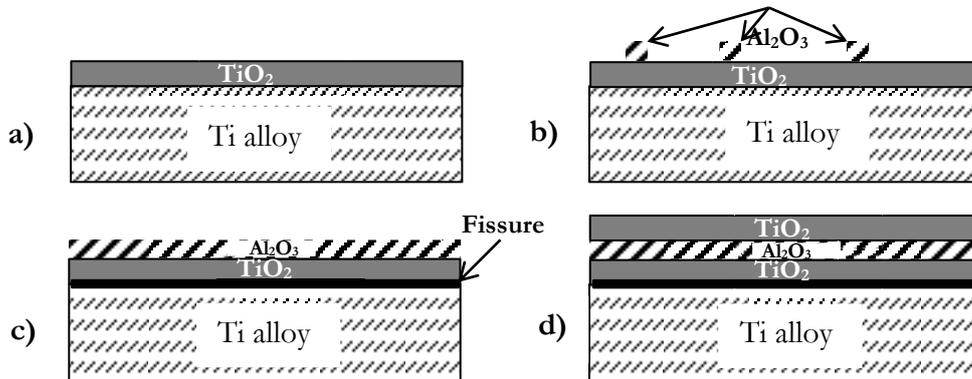


Figure I-17 : Illustration schématique de la croissance d'oxyde pour l'alliage de Ti-6Al-4V ; a) formation d'une couche de TiO_2 ; b) nucléation de la couche Al_2O_3 ; c) formation de la couche Al_2O_3 et fissuration métal/oxyde ; c) formation d'une nouvelle couche de TiO_2 [37]

Une fois que les deux couches d'oxyde se sont formées, lors d'un refroidissement, ou de cycles thermiques, il faut tenir compte des contraintes internes liées aux différences entre les coefficients de dilatation des deux oxydes (cf. Tableau I-4). Celles-ci favorisent l'écaillage des couches. A une épaisseur d'oxyde critique, des fissures apparaissent à l'interface métal/oxyde. Cette fissuration qui détache l'oxyde permet de revenir à un état de pression partielle en oxygène, à l'interface métal/oxyde, suffisante pour reformer une seconde couche de TiO_2 . Ce processus se répétant, il conduit à la formation d'un oxyde multicouche $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tableau I-4 : Coefficients d'expansion thermique du rutile et de l'alumine

Matériau	Coefficient d'expansion thermique à 20 °C
TiO_2 (rutile)	$8,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [51]
Al_2O_3 (alumine)	$5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [52]

Il existe peu d'étude sur l'oxydation du Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo mais les récents travaux de Gaddam et al. [48], [53] ont montré que la cinétique d'oxydation principalement parabolique entre 500 °C et 700 °C conduit à la formation d'un oxyde multicouche relativement poreux composé de plusieurs éléments dont l'aluminium et le zirconium. Plus l'épaisseur de l'oxyde est grande et plus l'écaillage est favorisé. La cinétique de croissance d'oxyde augmentant avec la température, l'adhérence de cet oxyde est d'autant plus affectée qu'il se forme à très haute température. La cinétique modifie aussi la densité de l'oxyde qui décroît avec la température d'oxydation. A 500 °C, les oxydes sont relativement denses et adhérents. En revanche leurs densités et leurs épaisseurs formées au-delà de 600°C conduisent à un écaillage rapide.

I.3.2 Diffusion

I.3.2.1 Généralité sur les mécanismes de diffusion

Pour un monocristal, le déplacement des atomes a lieu grâce à deux types de mécanismes de diffusion qui sont respectivement le mécanisme lacunaire et le mécanisme interstitiel [54], [55]. Ils sont représentés sur la Figure I-18.

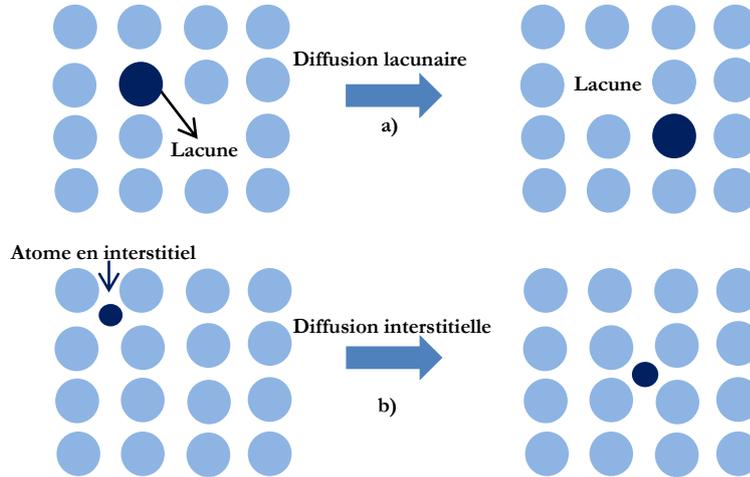


Figure I-18 : Schéma des mécanismes de diffusion lacunaire a) et interstitielle b)

La diffusion lacunaire a lieu quand un atome se déplace pour occuper un site vacant adjacent tandis que la diffusion interstitielle implique le mouvement d'un atome au travers des sites interstitiels voisins de la maille cristalline. La diffusion interstitielle a lieu en général pour des atomes de faibles rayons atomiques comme l'hydrogène et l'oxygène dans le titane α . Dans un polycristal, les atomes peuvent aussi diffuser au sein des joints de grains et des dislocations qui sont appelés des courts-circuits de diffusion. Ce type de diffusion possède souvent une énergie d'activation plus basse que celle des deux mécanismes précédents.

Si l'on se place dans un système unidirectionnel en présence d'un gradient de concentration dC/dx , il s'établit un flux d'atome sur une direction x qui peut être décrit par la première loi de Fick [30], [31] :

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad \text{Équation I-13}$$

D correspond au coefficient de diffusion dont l'unité est en $m^2 \cdot s^{-1}$ et C est la concentration de l'espèce considérée.

En régime non permanent, le gradient de concentration varie avec le temps et c'est la seconde loi de Fick qui s'applique [30], [31] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \text{Équation I-14}$$

Si le coefficient de diffusion est indépendant de la concentration, alors l'équation se simplifie sous la forme suivante :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation I-15}$$

La solution de l'Équation I-15 dans le cas de la diffusion dans un solide semi-infini et une concentration de surface constante C_s est donnée par:

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Équation I-16}$$

C_x est la concentration de l'espèce qui diffuse à une distance x après un temps t . C_0 correspond à la concentration initiale de l'espèce à cœur du solide. Les prérequis pour l'application de l'Équation I-16 sont les suivants :

- Pour $t = 0$; $C = C_0$ à $0 \leq x \leq \infty$
- Pour $t > 0$; $C = C_s$ à $x = 0$ et $C = C_0$ à $x = \infty$

Les coefficients de diffusion D représentent les cinétiques de diffusion de l'espèce diffusante sont dépendants de la température. Cette dépendance peut être, le plus souvent, décrite selon une loi d'Arrhenius.

I.3.2.2 Diffusion de l'oxygène dans le titane

La haute affinité chimique entre le titane et l'oxygène conduit non seulement à la formation d'un oxyde comme décrit précédemment, mais aussi à une zone enrichie en oxygène (ODZ pour Oxygen Diffusion Zone) dans le métal [56]. L'ODZ est matérialisée par un contraste optique observable en microscopie optique comme illustré sur la Figure I-19. Ce contraste optique est communément appelé "alpha-case" ou " α -case". Toutefois des études récentes [48], [53], [57] ont montré l'épaisseur mesurée de l' α -case ne correspond pas exactement à l'épaisseur totale de l'ODZ et tend à minimiser l'épaisseur de la zone enrichie en oxygène.

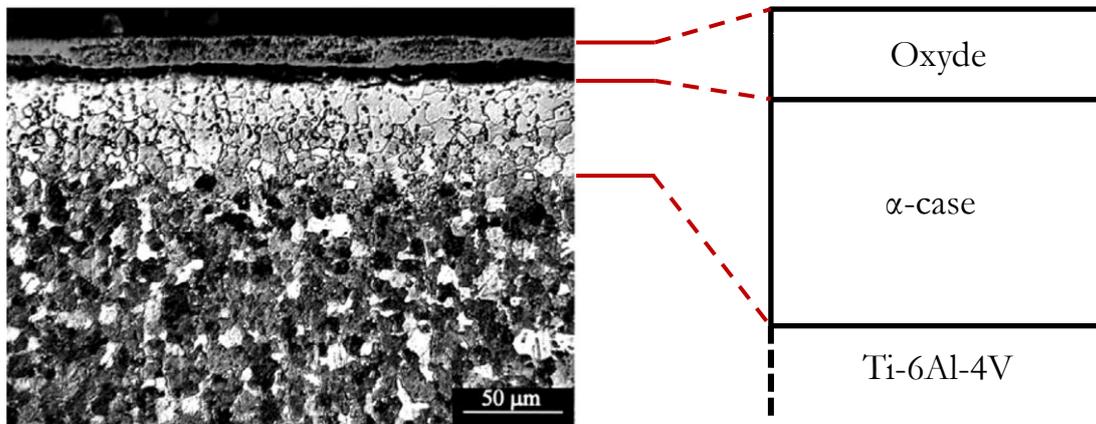


Figure I-19 : Micrographie d'une section d'un alliage de Ti-6Al-4V oxydé à 750 °C pendant 30 h et schéma des zones observées [49]

La formation simultanée de la couche d'oxyde et de l'ODZ peut être décrite par le modèle de Wagner [44] (cf. Figure I-20). A l'interface métal/oxyde, l'oxygène atteint une concentration de solubilité maximale C_{sol} dans le métal et décrit un gradient de concentration le long de l'ODZ jusqu'à revenir à la concentration initiale de C_0 . Rappelons que la solubilité maximale de l'oxygène est de 30 % at. dans la phase α [41], elle est supérieure à celle dans la phase β .

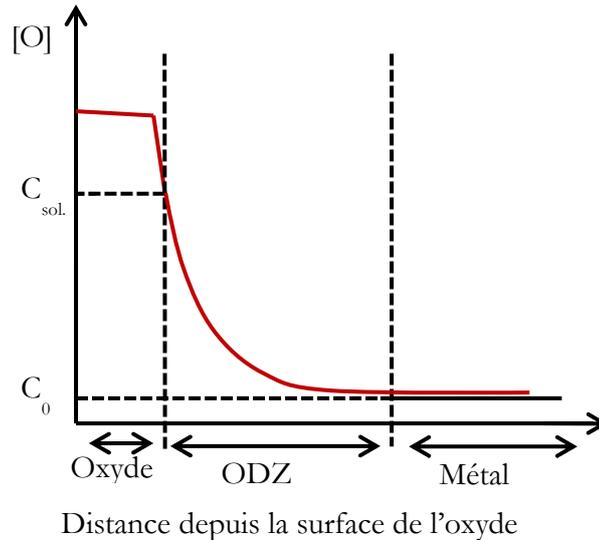


Figure I-20 : Représentation schématique du profil de concentration en oxygène sur une coupe d'un échantillon de titane oxydé selon le modèle de Wagner. (Ox. = oxyde ; ODZ = zone enrichie en oxygène) d'après [44]

La diffusion a lieu préférentiellement au travers des sites octaédriques de la maille hexagonale qui permet l'insertion de l'oxygène. Des études numériques récentes semblent montrer que l'oxygène peut s'insérer dans d'autres sites interstitiels [58].

I.3.2.3 Méthodes de mesures des coefficients de diffusion de O dans Ti

Il existe dans la littérature plusieurs méthodes pour calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les alliages de titane majoritairement α . Les plus classiques sont la métallographie (épaisseur d' α -case), la microdureté et la mesure des profils de concentration en oxygène [59]–[65]. La métallographie consiste à mesurer les différentes épaisseurs d' α -case. Cette méthode s'avère cependant imprécise puisque l' α -case ne prend pas en compte toute la zone de diffusion de l'oxygène. L'insertion de l'oxygène dans la phase α modifie la dureté du matériau. Des profils de microdureté permettent d'identifier les épaisseurs affectées par l'enrichissement en oxygène et donc de mesurer les coefficients de diffusion. Cette méthode est relativement fiable et peu coûteuse [59]. L'analyse des profils de concentration en oxygène par EPMA (Electron Probe Micro-Analyser oxygène) reste la méthode la plus précise puisqu'elle donne directement le taux en oxygène et permet donc de quantifier les profils de diffusion [61].

Liu et al. ont publié un état de l'art résumant les coefficients de diffusion de l'oxygène dans les alliages de titane [60]. Ils présentent les valeurs D_0 et les valeurs d'énergie d'activation correspondantes. Couplés avec les récentes mesures de Sefer et al. [61], ceci permet dans le Tableau I-5, de fournir un récapitulatif des informations disponibles dans la littérature pour calculer les cinétiques de diffusion de l'oxygène dans le titane.

Tableau I-5 : Coefficients D_0 de diffusion de l'oxygène dans le titane et énergies d'activation correspondant. Les méthodes utilisées sont précisées MG = métallographie, MH = microdureté, [O] = EPMA, AES = Spectroscopie électron Auger. D'après [60] et issue de [61]–[65]

	Température (°C)	D_0 (m ² .s ⁻¹)	Q (kJ.mol ⁻¹)	Méthode	Référence
Titane α					
Ti- α	700-850	$5,08.10^{-7}$	140	MG, MH, [O]grad.	[62]
Ti- α	450-550	$4,97.10^{-11}$	102	[O]grad., AES	[63]
Titane β					
Ti- β	1127-1347	$8,3.10^{-6}$	131 ± 8	[O]grad.	[64]
Ti- β	900-1150	3,14	288	[O]grad.	[62]
Ti- β	1335-1575	2.10^{-6}	115 ± 17	[O]grad.	[65]
Alliages					
Ti-64	500-700	$6,31.10^{-3}$	215	[O]grad., MG	[61]
Ti-6242	500-700	$6,57.10^{-3}$	153	[O]grad., MG	[61]

I.3.3 Effet de la diffusion de O sur le comportement mécanique du titane

L'oxygène est utilisé comme élément d'alliage pour augmenter la résistance mécanique du titane au détriment de sa ductilité. L'ODZ est connue pour être une zone "néfaste" sur les composants en titane car elle est peu ductile. Cette couche enrichie en oxygène est source de fissures intergranulaires et transgranulaires lors de sollicitations mécaniques [66]. L'effet de la diffusion de l'oxygène crée un gradient de propriétés mécaniques dans l'ODZ. Il existe peu de références bibliographiques expliquant l'effet de l'oxygène sur l'ensemble des propriétés mécaniques. Il faut cependant noter la revue complète faite par Liu et al. [12]. D'autres auteurs se sont focalisés sur des aspects spécifiques. Ceux utiles pour notre étude sont repris ci-après.

Conséquences sur les paramètres de maille de la phase α :

L'insertion importante de l'oxygène dans la phase α modifie les paramètres de maille de la structure hexagonale [67]–[70]. Le volume de la maille augmente et un important accroissement de l'axe c par rapport à l'axe a est constaté (d'un facteur 2) ce qui augmente encore plus l'anisotropie de l'alliage.

Conséquences sur la dureté :

L'oxygène est un puissant élément durcissant que ce soit sur les alliages de titane α ou β [15][71]. Le durcissement est principalement lié à l'insertion interstitielle de l'oxygène dans la maille et l'interaction avec les dislocations mobiles. Des essais de dureté sur des alliages de titane α à différents teneurs en oxygène ont conduit à définir une dépendance de la dureté avec la racine carrée de la teneur en oxygène :

$$H = H_0 + b[O]^{1/2} \quad \text{Équation I-17}$$

H est la dureté à la teneur [O], H_0 correspond à la dureté de l'alliage sans oxygène et b une constante qui dépend du matériau. Toutefois il est important de noter que cette loi a été établie

sur des matériaux à teneur en oxygène fixe et homogène mais pas directement sur une zone à gradient de concentration en oxygène.

Conséquences sur les propriétés en traction :

Du fait du durcissement lié à l'insertion de l'oxygène, l'élasticité du matériau évolue. Les essais de traction sur différents alliages de titane avec plusieurs teneurs en oxygène montrent une augmentation de la limite d'élasticité ainsi qu'une forte diminution de la ductilité [72]. Lee et al. [13] ont défini la relation entre le module d'Young et le pourcentage en O_{eq} pour l'alliage TA6V :

$$E \text{ (GPa)} = E_0 + 13,5 \%O_{eq} \quad \text{Équation I-18}$$

E_0 étant défini comme le module d'Young du matériau à une teneur nulle en pourcentage d'oxygène équivalent.

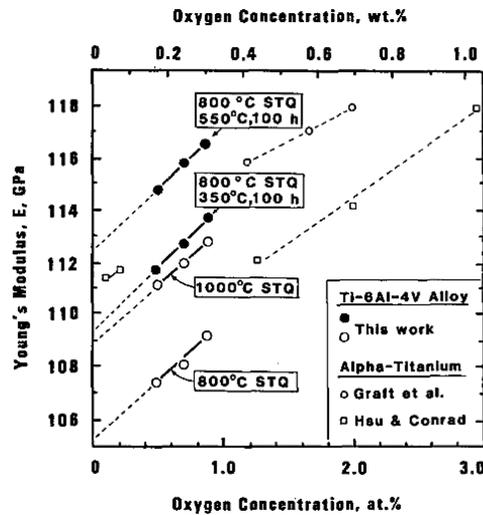


Figure I-21 : Evolution du module d'Young du Ti-6Al-4V en fonction du taux d'oxygène ; d'après Lees et al. [13]

Conséquences sur la fatigue et le fluage :

Plusieurs études ont montré que la présence de l'ODZ réduisait la durée de vie en fatigue des alliages de titane [66], [72]–[75]. Gaddam et al. ont montré que les propriétés fragiles de l'ODZ sont des sources d'initiation de fissures et peuvent réduire de plus de 50 % la durée de vie en fatigue pour l'alliage Ti-6242. Concernant le fluage, des études sur la croissance de l'ODZ durant les essais de fluage haute température pour l'alliage IMI834 ont montré que cette zone enrichie en oxygène était aussi à l'origine de nombreuses fissures transgranulaires qui diminuaient l'allongement à rupture de manière significative [66]. En dehors des effets de l'enrichissement en oxygène, la littérature sur le comportement mécanique des alliages de titane est très riche. Nous présentons ci-dessous quelques points spécifiques utiles pour notre étude.

I.4 Déformation mécanique du titane

I.4.1 Déformation élastique du titane α

La composante élastique de la déformation du titane α est sensible à l'orientation de la maille hexagonale par rapport au sens de sollicitation mécanique. L'anisotropie du titane joue un rôle

important et le module d'Young macroscopique est lié à la texture du matériau testé. A température constante, la limite d'élasticité du titane pur dépend, quant à elle, à la fois de la microstructure et de la taille de grain.

I.4.1.1 Effet de l'anisotropie du titane sur le module d'Young

La maille hexagonale du titane possède une forte anisotropie qui influence les résultats des essais mécaniques en fonction de la direction de sollicitation pour les monocristaux. De ce fait, dans un polycristal, une texture marquée par une orientation préférentielle des grains présente dans le matériau et provenant de l'histoire thermomécanique vue par l'alliage fait varier les propriétés mécaniques du matériau à l'échelle macroscopique selon l'orientation de sollicitation. L'évolution du module d'Young pour le titane pur à température ambiante en fonction de la désorientation de la sollicitation est tracée sur la Figure I-22 [76]. Il est possible, connaissant la texture d'un alliage de titane, de calculer par homogénéisation sa raideur dans une direction donnée. Il est donc important de tenir compte de l'anisotropie macroscopique lors du prélèvement d'éprouvettes dans une tôle en vue de réaliser des essais mécaniques car celle-ci influence aussi la limite élastique. Cette dernière dépend d'autres paramètres dont la taille de grains.

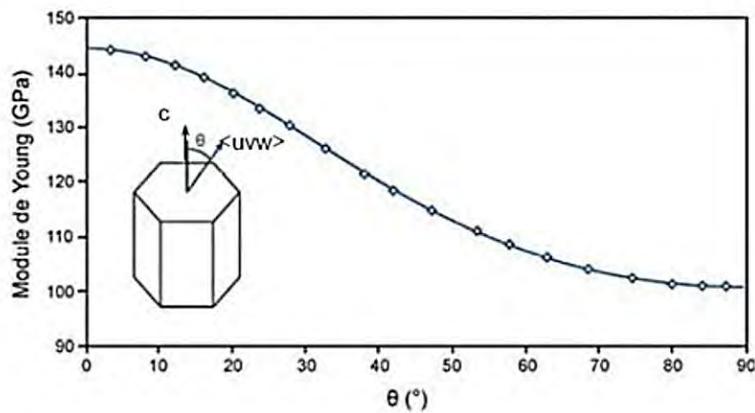


Figure I-22 : Evolution du module d'Young à température ambiante en fonction de l'orientation du réseau hexagonal vis-à-vis de la direction de sollicitation [76]

I.4.1.2 Effet de la taille de grain sur la microstructure équiaxe

Cette microstructure est celle rencontrée pour les deux alliages utilisés pour cette étude. Dans le cas d'une morphologie équiaxe composée de nodules α , la relation de Hall-Petch reliant le diamètre des grains et la limite d'élasticité est valable [77].

$$R_p = R_p^0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad \text{Équation I-19}$$

R_p est la limite d'élasticité du matériau, R_p^0 est la limite d'élasticité pour une taille de grain infiniment grande, k est une constante propre au matériau et d est la taille de grain.

La limite d'élasticité décroît donc avec l'augmentation de la taille des grains α (cf. Figure I-23). Cette dépendance résulte du fait que la distance parcourue par une dislocation mobile est de l'ordre de la taille de grain. Les valeurs R_p^0 et k dépendent de l'alliage utilisé mais aussi des éléments interstitiels comme l'oxygène qui influent sur la mobilité des dislocations. Dans le cas du titane pur, $R_p^0 = 200$ MPa et $k = 200$ MPa. $\mu\text{m}^{1/2}$ [78].

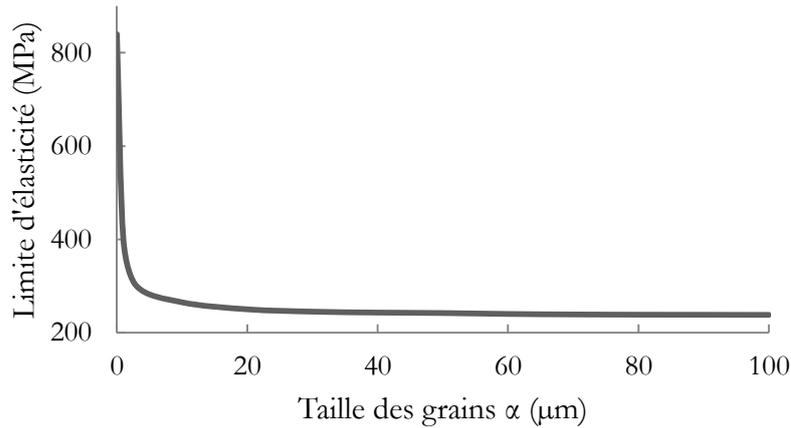


Figure I-23 : Effet de la taille de grain α sur la limite d'élasticité du titane pur (adapté de [79])

I.4.2 Déformation plastique du titane

La déformation plastique du titane est gouvernée par le maclage et le glissement des plans atomiques. Le maclage a lieu quand une partie du réseau bascule sous l'action d'une contrainte de cisaillement dans une position symétrique sans changement de la structure du réseau. La déformation par glissement fait intervenir le glissement des plans atomiques par propagation de dislocations.

De nombreuses études ont été consacrées aux modes de déformation des alliages de titane. La Figure I-24 représentant la carte d'Ashby et Weertman des mécanismes de déformation du titane en fait la synthèse [80]. Les différents domaines sont modifiés par la taille de grains et les éléments d'alliage.

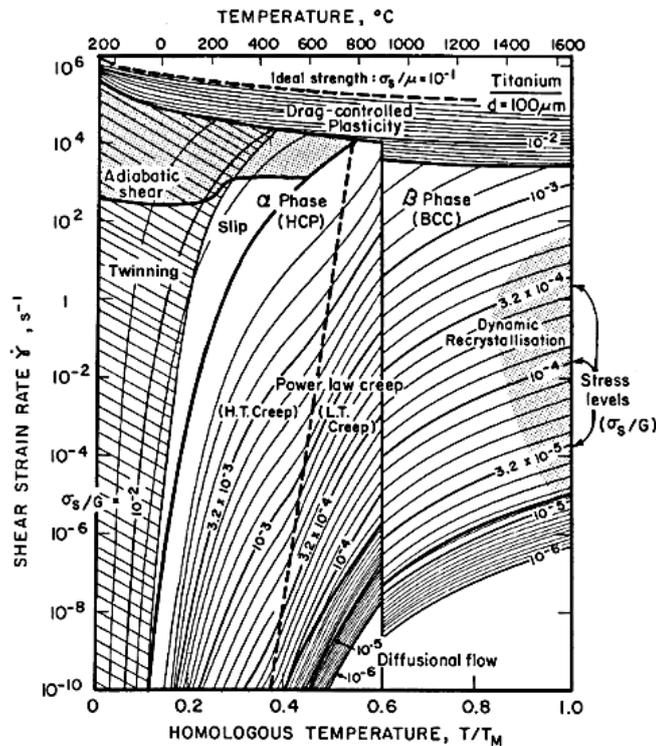


Figure I-24 : Carte d'Ashby et Weertman des mécanismes de déformation du titane. Tiré de Meyers et al. [81] d'après[80]

I.4.2.1 Le maillage du titane α

Le maillage résulte du cisaillement du réseau parallèlement au plan de macles selon la direction de maillage. Dans le titane, il existe principalement quatre systèmes de maillage [1]. Ce type de déformation permet notamment d'accommoder la déformation selon la direction $\langle c \rangle$ de la même manière que le glissement $\langle c+a \rangle$.

La déformation par maillage est principalement rencontrée pour des déformations plastiques aux basses températures lorsque l'axe de sollicitation est parallèle à l'axe. Les plans de maillage $\{10\bar{1}2\}$ et $\{11\bar{2}1\}$ sont activés lors de la déformation en traction dans le sens de l'axe $\langle c \rangle$. Le mode de maillage le plus fréquemment observé reste le $\{10\bar{1}2\}$ même s'il correspond au plus petit cisaillement de maillage [82]. Cependant, quelle que soit la direction de sollicitation, la présence de grains orientés favorablement pour la déformation par glissement limite l'activation d'autres systèmes de déformation demandant plus d'énergie.

I.4.2.2 Mécanisme de glissement dans la phase α

Le domaine de notre étude des déformations viscoplastiques est celui des températures supérieures à 500°C. D'après la Figure I-24 et les données de la littérature [27], [83], [84], c'est le glissement des dislocations qui est le mécanisme majeur à prendre en compte. Les systèmes de glissement de la phase α sont réunis dans le Tableau I-6 et représentés sur la Figure I-25. Ils sont peu nombreux (moins que dans la phase β) et peu favorables aux déformations dans la direction de l'axe c de la maille hexagonale. Le glissement prismatique est le principal système de glissement pour la maille hexagonale du titane [85], suivi par le système basal puis les systèmes pyramidaux de première et seconde espèce. La sollicitation mécanique influe cependant sur le mode de glissement et la traction dont l'axe de sollicitation est perpendiculaire à l'axe c active préférentiellement un glissement prismatique, la fatigue uniaxiale selon le même axe peut favoriser le glissement basal ou le glissement pyramidal.

Tableau I-6 : Systèmes de glissement dans la maille hexagonale [27]

	Basal	Prismatique	Pyramidal de 1 ^{ère} espèce	Pyramidal de 1 ^{ère} espèce	Pyramidal de 2 ^{ème} espèce
Plan de glissement	{0001}	{10 $\bar{1}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 0}	{10 $\bar{1}$ 0}	{11 $\bar{2}$ $\bar{2}$ }
Direction de glissement	$\langle a \rangle$ $=\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle a \rangle$ $=\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle a \rangle$ $=\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle c+a \rangle$ $=\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\langle c+a \rangle$ $=\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$
systèmes de glissement	3	3	6	12	6

Les éléments d'alliage jouent un rôle important sur les propriétés mécaniques du titane comme évoqué précédemment. On note dans la littérature qu'une augmentation de la concentration d'interstitiels augmente la limite d'élasticité, la contrainte à rupture, l'amplitude des phénomènes de relaxation, la dureté, tout en diminuant la ductilité [16]. Naka [7] et Conrad [71] montrent aussi que la contrainte critique de cisaillement T_{CRSS} augmente avec les concentrations en interstitiels, et diminue fortement avec la température notamment dans le cas de concentrations importantes.

Liu et Welsch rapportent qu'un appairage des dislocations pour le franchissement de cet ordre à courte distance est possible à partir de la concentration seuil de l'ordre de 0,65% [60].

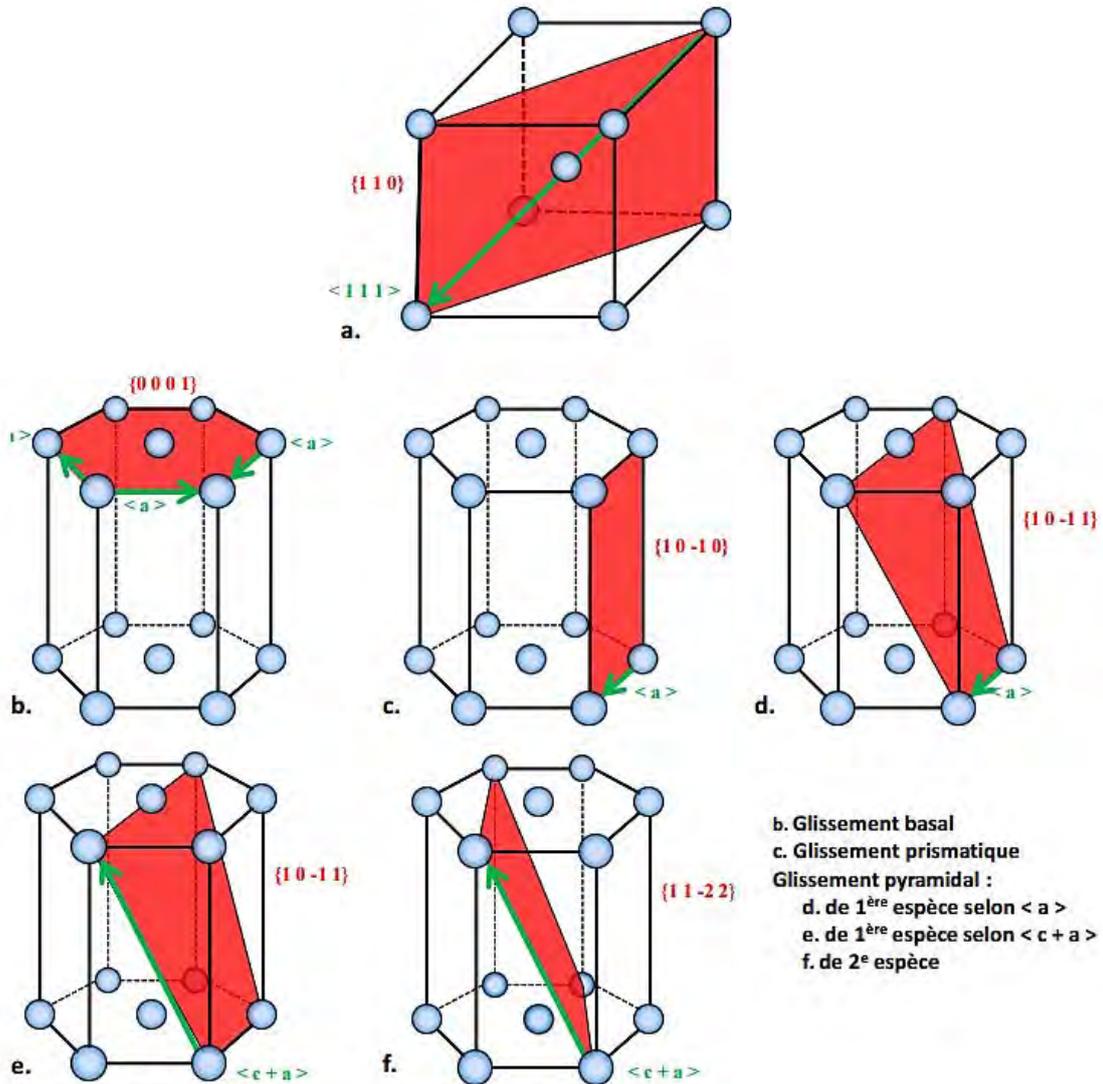


Figure I-25 : Modes de glissement s'effectuant dans les phases α et β du titane [27]

I.4.2.3 Mécanismes de glissement dans la phase β

A température ambiante, le système de glissement le plus facile dans la maille cubique de la phase β a lieu dans le plan le plus dense selon les directions selon les directions $\langle 111 \rangle$ et la famille de plan $\{110\}$ (cf. Figure I-25, a). Cependant, il existe d'autres modes de glissement qui, dans certains cas, peuvent s'effectuer. On distingue notamment les glissements $\{132\}\langle 111 \rangle$ et $\{112\}\langle 111 \rangle$ [86]. Il est communément admis que la phase β se déforme plus difficilement que la phase α . Sa limite d'élasticité d'environ 900 MPa est nettement supérieure à celle de la phase α avoisinant 450 MPa à température ambiante [87]. La plastification de la phase β a cependant été observée sur les alliages riches en $\alpha+\beta$ comme le Ti-6246 mais il ressort que cette plastification semble peu influencer le comportement plastique et le fluage de cet alliage [88]. Dans le cas de l'étude de la plasticité des alliages α et quasi- α , la littérature montre que c'est l'étude de la déformation de la phase α qui prime.

I.4.3 Cas du fluage des alliages de titane- α

Le fluage du titane est sensible à la température et au niveau de contrainte appliquée. Il est possible de décrire le fluage du titane selon trois domaines de température [27], [75], [84], [89]–[92]. En dessous de 200 °C, il est possible d'activer le fluage grâce à une contrainte élevée proche des 80 % de la limite élastique du matériau. Les glissements des plans atomiques gouvernent la déformation qui reste très faible dans ce domaine de température. Aux températures intermédiaires, entre 250°C et 400 °C, il apparaît un blocage de la plasticité expliqué par des phénomènes de vieillissement dynamique décrits et observés dans les thèses de Jousset [84] sur le Ti-6242-Si et Surand [27] sur le TA6V. Au-delà de 450 °C, le fluage du titane est matérialisé par trois stades de déformation observés classiquement sur une courbe de fluage. La déformation est alors contrôlée par des phénomènes de diffusion.

I.4.3.1 Généralités sur le fluage

Le fluage peut être défini comme la réponse en déformation d'une structure soumise à un chargement constant. En théorie, un essai de fluage s'effectue sous contrainte constante mais en pratique, les essais expérimentaux sont souvent réalisés sous force constante. La déformation du matériau enregistrée au cours d'un essai permet de connaître l'évolution de la vitesse de déformation au cours d'un essai de fluage. Dans la majorité des cas, ces vitesses évoluent de manière classique pour donner lieu à trois étapes caractérisables au cours d'un essai de fluage (cf. Figure I-26) [93] :

- Le fluage primaire. La vitesse de déformation évolue rapidement pour diminuer avec le temps, ce qui correspond à une augmentation de la résistance du matériau.
- Le fluage secondaire ou stationnaire. Un équilibre a lieu entre la création des dislocations et leur restauration.
- Le fluage tertiaire. La vitesse de fluage s'accélère rapidement jusqu'à rupture du matériau. Ce stade est associé à l'apparition de l'endommagement lié à la formation de cavités

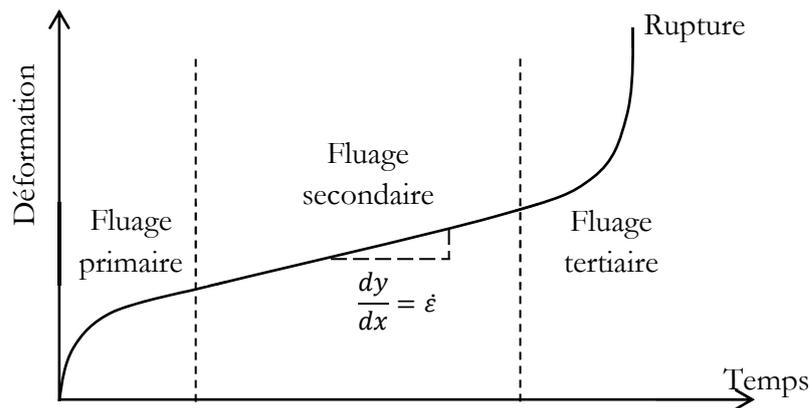


Figure I-26 : Courbe théorique d'un essai de fluage, $\dot{\epsilon}$ = vitesse de fluage secondaire

I.4.3.2 Modélisation de la vitesse de déformation stationnaire

L'étude sur la modélisation de la viscoplasticité a débuté dès 1929 avec les travaux de Norton [94] qui a décrit la première loi de viscoplasticité reliant la vitesse de fluage secondaire $\dot{\varepsilon}$ avec la contrainte σ valable pour la plupart des métaux :

$$\dot{\varepsilon} = \left(\frac{\sigma}{\lambda}\right)^N \quad \text{Équation I-20}$$

N (le coefficient de Norton) et λ sont deux paramètres qui dépendent de la température, de la contrainte imposée et du matériau. Afin de décrire l'évolution de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la température, l'Équation I-21 introduit l'activation thermique Q en Joule et la température T en Kelvin :

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \sigma^N \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{Équation I-21}$$

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

I.4.3.3 Mécanismes de fluage

Le fluage à basse température :

Aux basses températures, le mécanisme prépondérant qui gouverne les vitesses de déformation est l'activation thermique de la plasticité. Ce phénomène se base sur la relation d'Orowan, qui relie la vitesse de déformation macroscopique aux données microscopiques, telles que la densité de dislocations ρ_d , v la vitesse moyenne de dislocation et b le vecteur de Burgers [95].

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\rho}_d \cdot b \cdot v \quad \text{Équation I-22}$$

Cette relation est valable pour les glissements et les montées de dislocations. Quand les dislocations rencontrent un obstacle comme un précipité, il est possible de franchir cet obstacle grâce à la contrainte appliquée et/ou à l'aide d'une agitation thermique. On dit alors que le segment de dislocation a passé la barrière de potentiel qui s'oppose à son mouvement.

Le fluage à haute température :

Les déformations viscoplastiques à haute température mettent en œuvre des phénomènes de diffusion. Les modes de fluage peuvent être divisés en deux groupes selon la distance parcourue par la matière. Si cette distance est courte, les déformations sont contrôlées par les mouvements de dislocations. Si cette distance est voisine de la taille d'un grain, le mécanisme de transport se fait par diffusion transgranulaire (modèle de Herring- Nabarro) ou par diffusion intergranulaire (modèle de Coble).

Fluage par dislocation :

Il est possible de diviser ce mode de fluage en deux sous-catégories :

- **Le fluage par restauration.** Ce mécanisme s'effectue à des températures de l'ordre de 0,5 Tf. Durant le fluage, il s'instaure une compétition constante entre la production de dislocations et leurs diminutions. L'écrouissage est donc compensé. La théorie donnée par Weertman [96] définit qu'un nombre constant de sources émet des dislocations confinées dans leur plan de glissement. Ces dislocations se meuvent jusqu'à ce qu'elles soient bloquées par des obstacles. Il y a alors formation d'empilements qui initie le

processus de durcissement. Si une dislocation arrive à franchir l'obstacle, elle peut être alors annihilée par une autre dislocation de signe opposé. L'énergie d'activation pour ce mécanisme est celle de l'autodiffusion. Les valeurs du coefficient de Norton sont en général comprises entre 3 et 5

- **Le fluage par montée des dislocations.** Dans ce cas-là, le mouvement thermiquement activé des dislocations contrôle le fluage. Le phénomène de montée de dislocation se produit lorsqu'une dislocation est bloquée par un obstacle comme un atome ou un précipité. La diffusion des atomes loin de la dislocation permet de débloquer la dislocation. L'écroûissage peut aussi être accommodé comme pour le fluage par restauration. Un équilibre s'instaure entre le durcissement provoqué par la multiplication des dislocations et la restauration due à la montée de ces dernières.

Les deux modèles peuvent être décrits par l'Équation I-21.

Fluage diffusionnel :

Il existe deux modèles qui permettent de décrire le fluage diffusionnel en considérant des grains équiaxes et une déformation homogène. Pour les deux modèles, la déformation a lieu grâce à la migration de lacunes

- **Le modèle de Nabarro-Herring** [97]. La déformation est contrôlée en volume. Sous l'effet d'une contrainte verticale, les atomes diffusent en sens opposé à celui du déplacement des lacunes ce qui a pour effet de déformer le cristal (cf. Figure I-27 a). L'énergie d'activation correspond à l'énergie d'autodiffusion intra-granulaire de Ti dans lui-même et la vitesse de fluage est proportionnelle à l'inverse du diamètre des grains au carré.
- **Le modèle de Coble** [98]. La déformation est contrôlée par la diffusion aux joints de grains (cf. Figure I-27 b). L'énergie d'activation correspond à l'énergie d'activation de l'autodiffusion de Ti intergranulaire qui est environ deux fois plus faible que celle du modèle de Nabarro-Herring. La vitesse secondaire de fluage est proportionnelle à l'inverse du diamètre des grains au cube.

Le coefficient de Norton varie en général autour de la valeur de 1 le fluage diffusionnel.

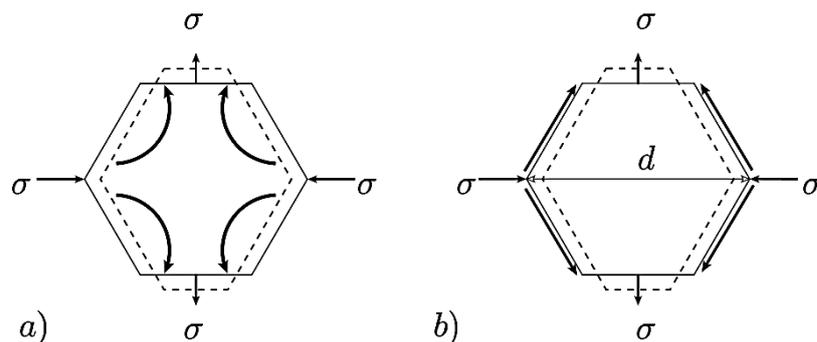


Figure I-27 : a) Mouvement des lacunes dans un grain ; b) Mouvement des lacunes aux joints de grain [95]

I.4.3.4 Le fluage des alliages titane- α à basse température, $T < 200$ °C

Comme le zirconium, le titane est capable de fluer à température ambiante et a largement été étudié [27], [84], [89], [99]–[107]. Il ressort qu'un minimum de contrainte d'au moins 80 % de la

limite d'élasticité du matériau est nécessaire afin d'activer le fluage à température ambiante. Entre 80 % et 90 % de la limite élastique, les courbes de fluage s'apparentent à un seul stade primaire et la vitesse de déformation décroît jusqu'à atteindre une valeur nulle. La déformation totale reste très faible même après plusieurs milliers d'heures d'essai de fluage. Ce type de fluage appelé aussi fluage d'épuisement n'aboutit pas à la rupture du matériau. Il est aussi appelé fluage logarithmique en rapport à l'allure de la courbe de fluage correspondante qui peut être décrite selon l'équation suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha \cdot [\ln(\gamma \cdot t + 1)]^s \quad \text{Équation I-23}$$

ε correspond à la déformation, ε_0 est la déformation instantanée, t fait référence au temps et α , γ et s sont des constantes liées au matériau. Si le niveau de contrainte appliqué dépasse les 90 % de la limite élastique, le fluage laisse alors apparaître un stade tertiaire. La vitesse de fluage diminue jusqu'à un minimum pour augmenter rapidement jusqu'à rupture du matériau.

La déformation liée au fluage basse température se caractérise généralement par des bandes de glissement. Ce glissement est planaire et prend la forme d'empilement de dislocations. Odegard [100] associe fluage à basse température du TA6V au franchissement des obstacles interstitiels grâce à l'activation thermique. Pour le titane ce comportement en fluage se situe entre 20 °C et 200 °C, et d'autres comportements sont observés à plus haute température

I.4.3.5 Le fluage des alliages titane- α aux températures intermédiaires, [250 °C - 400 °C]

Il existe peu d'études qui se sont focalisées sur le fluage des alliages de titane aux températures intermédiaires, les plus récentes sont celles de Jousset [84] sur le Ti-6242-Si et Surand [27] sur le TA6V. Jousset met en évidence un blocage de la plasticité dans le domaine de température compris entre 250 °C et 400 °C. En effet la déformation diminue après un certain temps de fluage jusqu'à s'annihiler. Le faible impact du fluage sur la déformation dans ce domaine de température fait qu'il est peu étudié. En parallèle, une sensibilité à la vitesse de déformation quasiment nulle est observée sur les essais de traction dans le même domaine de température. La raison de l'anomalie de comportement est expliquée par des phénomènes de vieillissement dynamique.

I.4.3.6 Le fluage des alliages titane- α à $T > 450$ °C, [27], [84], [90], [108]

Le fluage du titane à haute température se caractérise par une courbe classique de fluage décrite sur la Figure I-26. Les trois stades sont en général bien marqués et la vitesse de fluage se stabilise jusqu'à atteindre un minimum avant d'atteindre le domaine tertiaire qui conduit à la rupture du matériau. Le stade primaire est généralement lié à un mécanisme de montée des dislocations et un glissement dévié autour des obstacles (précipités, atomes en solution...). Le stade secondaire correspond à la compétition entre la restauration dynamique et l'écrouissage. La vitesse de fluage secondaire est liée à la température et à la contrainte et peut être décrite par l'Équation I-21 qui fait intervenir l'exposant de Norton N et l'énergie d'Activation Q . L'identification de ces paramètres permet de caractériser les mécanismes de fluage qui gouvernent la déformation. A 500 °C et aux faibles contraintes, les alliages de titane commercialement pur fluent selon une déformation contrôlée par la diffusion aux joints de grains (modèle De Coble [98]). Au-delà d'une contrainte seuil, le mécanisme de fluage est associé à la montée des dislocations et les coefficients de Norton évoluent entre 4,2 et 4,6 [91]. Dans le cas de l'alliage

Ti-6242-Si, le fluage haute température [500 - 600 °C] aboutit à des coefficients de Norton compris entre 2 et 5 pour des vitesses secondaires comprises entre 10^{-4}s^{-1} et 10^{-9}s^{-1} [109]. Es-Souni et al. [90] prévoient pour l'alliage Ti-6242-Si une énergie d'activation de 280 kJ/mol entre 500 °C et 600 °C pour des contraintes comprises entre 200 MPa et 400 MPa. Es-Souni attribue à ces valeurs d'énergie d'activation un mécanisme de fluage par diffusion des lacunes et montée des dislocations. Le fluage à haute température est généralement contrôlé par la diffusion et les modèles prédisent une énergie d'activation proche de l'énergie d'activation d'autodiffusion du titane ou proche de l'énergie d'activation de la diffusion des atomes présents en solution dans le matériau selon les alliages étudiés. Toutefois il existe une large gamme de valeurs d'énergie d'autodiffusion recensées dans la littérature (cf. Tableau I-7).

Tableau I-7 : Energie d'autodiffusion du titane

Energie d'autodiffusion Q du titane mesuré par radio-traceur	Références
123 kJ/mol	Libanati et al., 1963, [110]
150 kJ/mol	Dyment et al., 1968, [111]
241 kJ/mol	Malakondaiah et al., 1982 [112]
303 kJ/mol	Köppers et al., 1997 [113]

L'énergie d'activation de la diffusion de l'aluminium dans le titane est de 329 kJ/mol [114] et celle de l'oxygène est comprise entre 100 et 200 kJ/mol (cf. Tableau I-5). Les valeurs des énergies d'activation mesurées expérimentalement lors des essais de fluage à différentes températures s'avèrent hétérogènes ce qui implique des changements de mécanismes de fluage. Rosen fournit une valeur expérimentale de 50 kJ/mol en dessous de 400 °C et de 188 kJ/mol au-dessus de 400 °C pour le TA6V [75]. Malakondaiah [91], donne une énergie de 104/ kJ/mol sous 700 °C et de 273 kJ/mol au-dessus de cette température pour du titane- α . Rosen émet l'hypothèse que le changement d'énergie d'activation qui survient aux alentours de 400 °C correspond à la transition entre un fluage contrôlé par un régime de diffusion des atomes d'oxygène et celui contrôlé par l'autodiffusion du titane au-delà de 400 °C. Malakondaiah explique le changement d'énergie d'activation à 700 °C par le passage à un mécanisme de diffusion inter et intra-granulaire (modèle de Coble et Nabarro-Herring [97], [98]).

La modélisation du fluage du titane doit être divisée en plusieurs paliers car les mécanismes qui le gouvernent changent pour un alliage donné, avec la température.

I.4.3.7 Anomalie de plasticité de 20 °C à 600 °C pour le titane quasi- α

L'anomalie de plasticité a été étudiée par de nombreux auteurs pour les métaux hexagonaux (zirconium et titane) mais nous nous focaliserons uniquement sur les travaux de thèse de Jousset [84] pour l'alliage Ti-6242-Si entre de 20 °C à 600 °C. Dans cet intervalle de température, il faut tenir compte de la vitesse de déplacement des dislocations par rapport à celle de diffusion des solutés car ces deux mécanismes, contrôlant la déformation, dépendent de la température et de la vitesse de déformation. La diffusion des atomes de solutés vers le voisinage et le cœur des dislocations engendre un nuage de solutés. Dans certaines conditions (mode traînage), ce nuage est traîné par les dislocations mobiles. La vitesse d'avancée des dislocations dépend de la vitesse de diffusion de ces solutés. A haute température, pour des vitesses de déformation modérées, la

diffusion importante des solutés favorise leur mobilité et leur capacité à suivre les dislocations et c'est le mode traînage qui est actif. Dans d'autres conditions, soit une température plus faible, soit une vitesse de déformations plus importante, les solutés ne peuvent diffuser assez vite pour « suivre » les dislocations. Les solutés jouent alors le rôle d'obstacles et diminuent la mobilité des dislocations. C'est le mode friction. Le domaine intermédiaire du vieillissement dynamique correspond à l'activation conjointe de ces deux modes. Dans sa thèse sur le Ti-6242-Si pour des vitesses de déformation 10^{-4}s^{-1} , Jousset délimite ainsi 3 domaines. De 20 à 200°C le mode friction domine, de 200 à 400°C, c'est le domaine intermédiaire du DSA puis au-delà de 400°C, ce qui sera le cas de notre étude, c'est le mode traînage qui est le mécanisme prédominant.

I.5 Conclusion

Il a été présenté dans ce chapitre une introduction sur la grande variété de microstructures qu'offrent le titane et ses alliages. L'influence des éléments d'alliage sur les propriétés physiques a été abordée dans le but de mettre en exergue le rôle majeur de l'oxygène qui sera, par la suite, largement commenté lors des résultats de cette étude.

L'oxydation du titane s'accompagne d'un enrichissement en oxygène sous la couche d'oxyde. Cet enrichissement est à l'origine d'une modification notable des propriétés mécaniques.

Les mécanismes de déformation plastique dans le cas du fluage, fortement dépendant de la température et de la vitesse de sollicitation, ont été présentés dans le but de référencer les énergies d'activation et les coefficients de Norton relatifs utiles à notre étude

Pour les deux matériaux choisis dans cette étude, les alliages Ti-50A (α) et Ti-6242-Si (quasi α), nous allons nous attacher à quantifier les effets de l'enrichissement en oxygène sur certaines propriétés mécaniques. Les matériaux et méthodes employées vont être détaillés dans le chapitre suivant.

I.6 Références

- [1] G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [2] F. H. Froes, D. Eylon, and H. B. Bomberger, *Titanium Technology: Present Status and Future Trends*, TDA. Dayton, USA, 1985.
- [3] A.D. McQuillan and M. K. McQuillan, “Titanium,” *J. Inst. Met.*, vol. 85, pp. 151–152, 1956.
- [4] R. W. Cahn, “Binary Alloy Phase Diagrams-Second edition. T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii, 3589 pp., 3 vol.,” *Adv. Mater.*, vol. 3, pp. 628–629, 1991.
- [5] W. G. Burgers, “On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium,” *Physica*, vol. 1, no. 7–12, pp. 561–586, May 1934.
- [6] Y. Combres, “Propriétés du titane et de ses alliages,” *Techniques de l'Ingénieur*, vol. M3160. 2010.
- [7] S. Naka, “Etude des mécanismes de déformation plastique à basse température de monocristaux de phase alpha,” Thèse de doctorat de l'Université de Paris Sud, 1983.
- [8] R. Venugopalan, J. J. Weimer, M. A. George, and L. C. Lucas, “The effect of nitrogen diffusion hardening on the surface chemistry and scratch resistance of Ti-6Al-4V alloy,” *Biomaterials*, vol. 21, no. 16, pp. 1669–1677, Aug. 2000.
- [9] Y. Combres, “Metallurgie et recyclage du titane et de ses alliages,” *Techniques de l'Ingénieur*, vol. M2–35. 1997.
- [10] T. Sakai and M. E. Fine, “Failure of Schmid's law in Ti-Al alloys for prismatic slip,” *Scr. Metall.*, vol. 8, no. 5, pp. 541–544, May 1974.
- [11] G. T. Gray, G. Luetjering, and J. C. Williams, “The influence of oxygen on the structure, fracture, and fatigue crack propagation behavior of Ti-8.6 Wt Pct Al,” *Metall. Trans. A*, vol. 21, no. 1, pp. 95–105, Jan. 1990.
- [12] Z. Liu and G. Welsch, “Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. March, 1988.
- [13] Y. T. Lee and G. Welsch, “Young's modulus and damping of Ti6Al4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 128, no. 1, pp. 77–89, Aug. 1990.
- [14] G. Welsch and W. Bunk, “Deformation modes of the α -phase of ti-6al-4v as a function of oxygen concentration and aging temperature,” *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 5, pp. 889–899, May 1982.
- [15] J. Kratochvil and H. Conrad, “Strengthening of alpha titanium by interstitial solutes,” *Scr.*

- Metall.*, vol. 4, no. 10, pp. 815–824, Oct. 1970.
- [16] G. Baur and P. Lehr, “Study of the plastic deformation dynamics of high purity titanium and dilute titanium oxygen solid solution,” in *Titanium Science and Technology Vol. 2*, 1980, p. 787.
- [17] A. I. Kahveci and G. E. Welsch, “Effect of oxygen on the hardness and alpha/beta phase ratio of Ti6Al4V alloy,” *Scr. Metall.*, vol. 20, no. 9, pp. 1287–1290, Sep. 1986.
- [18] I. Weiss and S. . Semiatin, “Thermomechanical processing of alpha titanium alloys—an overview,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 263, no. 2, pp. 243–256, May 1999.
- [19] G. Lutjering, J. C. Williams, and A. Gysler, “Microstructure and Mechanical Properties of Titanium Alloys,” in *Microstructure and Properties of Materials*, J. C. M. Li, Ed. Singapore: World Scientific, 1998, pp. 1–77.
- [20] D. Poquillon, C. Armand, and J. Huez, “Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti–6Al–4V Alloy: Improving Measurements During Sims Analysis by Rotating the Sample,” *Oxid. Met.*, vol. 79, no. 3–4, pp. 249–259, Jan. 2013.
- [21] N. E. Paton and M. W. Mahoney, “Creep of Titanium-Silicon Alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 5, no. November, p. 1685, 1976.
- [22] M. Colombié, *Matériaux métalliques - 2ème édition*. Dunod, Paris, 2008.
- [23] J. M. Donachie, *Titanium, A Technical Guide*. Metal Park: ASM International, 2000.
- [24] M. Peters, J. Kumpfert, C. H. Ward, and C. Leyens, “Titanium Alloys for Aerospace Applications,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 5, no. 6, pp. 419–427, Jun. 2003.
- [25] R. Tricot, “Traitements thermomécaniques des alliages de titane pour l’aéronautique - Thermomechanical processing of titanium alloys for the aerospace industry,” *Matériaux Tech.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 47–64, 1988.
- [26] E. Aeby-Gautier, *Les alliages de titane*. Présentation au LSG2M CNRS UMR 7584 - Ecole des Mines de Nancy.
- [27] M. Surand, “Etude du comportement viscoplastique en traction et en fluage de l’alliage TA6V de 20°C à 600 °C,” Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Toulouse, 2013.
- [28] J. C. Williams, A. W. Sommer, and P. P. Tung, “The influence of oxygen concentration on the internal stress and dislocation arrangements in α titanium,” *Metall. Trans.*, vol. 3, no. 11, pp. 2979–2984, Nov. 1972.
- [29] M. K. McQuillan, “Phase transformations in titanium and its alloys,” *Metall. Rev.*, vol. 8, no. 1, pp. 41–104, Jan. 1963.
- [30] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*. New York: Wiley, 1966.
- [31] A. M. Huntz-Aubriot and B. Pieraggi, *Oxydation des matériaux métalliques*. Paris: Hermes Science Publications, Paris, 2003.

- [32] P. Kofstad, "High-temperature oxidation of titanium," *J. Less Common Met.*, vol. 12, no. 6, pp. 449–464, Jun. 1967.
- [33] U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arn. London, 1960.
- [34] K. Hauffe, *Oxidation of Metals*. New York: Plenum, 1966.
- [35] H. J. T. Ellingham, "Transactions and Communicatons," *J. Soc. Chem. Ind.*, vol. 63 (5):125, 1944.
- [36] P. Kofstad, K. Hauffe, and H. Kjöllesdal, "Investigation on the Oxidation Mechanism of Titanium," *Acta Chem. Scand.*, vol. 12, pp. 239–266, 1958.
- [37] H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis, and J. S. Burnell-Gray, "Air oxidation behaviour of Ti6Al4V alloy between 650 and 850°," *Corros. Sci.*, vol. 36, no. 4, pp. 631–642, Apr. 1994.
- [38] P. Audigié, S. Selezneff, A. Rouaix-Vande Put, C. Estournès, S. Hamadi, and D. Monceau, "Cyclic Oxidation Behavior of TBC Systems with a Pt-Rich γ -Ni+ γ' -Ni₃Al Bond-Coating Made by SPS," *Oxid. Met.*, vol. 81, no. 1–2, pp. 33–45, Feb. 2014.
- [39] D. Monceau and D. Poquillon, "Continuous Thermogravimetry Under Cyclic Conditions," *Oxid. Met.*, vol. 61, no. 1/2, pp. 143–163, Feb. 2004.
- [40] F. Dachille, P. Y. Simons, and R. Roy, "Pressure-Temperature Studies of anatase, brookite, rutile and TiO," *Am. Mineral.*, vol. 53, 1968.
- [41] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*. Elsevier, 1988.
- [42] J. L. Murray and H. a. Wriedt, "The O–Ti (Oxygen-Titanium) system," *J. Phase Equilibria*, vol. 8, no. 2, pp. 148–165, Apr. 1987.
- [43] H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis, and J. S. Burnell-Gray, "High-temperature corrosion of Ti and Ti-6Al-4V alloy," *Oxid. Met.*, vol. 45, no. 5–6, pp. 507–527, Jun. 1996.
- [44] J. Unnam, R. N. Shenoy, and R. K. Clark, "Oxidation of commercial purity titanium," *Oxid. Met.*, vol. 26, no. 3–4, pp. 231–252, Oct. 1986.
- [45] J. E. L. Gomes and A. M. Huntz, "Correlation between the oxidation mechanism of titanium under a pure oxygen atmosphere, morphology of the oxide scale, and diffusional phenomena," *Oxid. Met.*, vol. 14, no. 3, pp. 249–261, Jun. 1980.
- [46] J. Stringer, "The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures," *Acta Metall.*, vol. 8, no. 11, pp. 758–766, Nov. 1960.
- [47] P. Kofstad, P. B. Anderson, and O. J. Krudtaa, "Oxidation of titanium in the temperature range 800–1200°C," *J. Less Common Met.*, vol. 3, no. 2, pp. 89–97, Apr. 1961.
- [48] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, and M.-L. Antti, "Oxidation and alpha-case formation in Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo alloy," *Mater. Charact.*, vol. 99, pp. 166–174, Jan. 2015.
- [49] H. Guleryuz and H. Cimenoglu, "Oxidation of Ti–6Al–4V alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 472, no. 1–2, pp. 241–246, Mar. 2009.

- [50] M. N. Mungole, N. Singh, and G. N. Mathur, "Oxidation behaviour of Ti6Al4V titanium alloy in oxygen," *Mater. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 1, pp. 111–114, Jan. 2002.
- [51] K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, and L. Iyengar, "Thermal Expansion of Rutile and Anatase," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, no. 3, pp. 124–126, Mar. 1970.
- [52] "Coefficients of Linear Thermal Expansion." [Online]. Available: http://www.engineeringtoolbox.com/linear-expansion-coefficients-d_95.html. [Accessed: 31-Jul-2015].
- [53] R. Gaddam, "Microstructure and Mechanical Properties of Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo and Ti–6Al–4V: Influence of H, O and B," Thèse de doctorat de Luleå University of Technology, 2013.
- [54] J. Philibert, *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Les éditions de physique, 1985.
- [55] P. Shewmon, *Diffusion in Solids*. John Wiley & Sons, 2010.
- [56] K. S. McReynolds and S. Tamirisakandala, "A Study on Alpha-Case Depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 42, no. 7, pp. 1732–1736, Apr. 2011.
- [57] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, and M.-L. Antti, "Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 48, p. 012002, Dec. 2013.
- [58] H. H. Wu and D. R. Trinkle, "Direct Diffusion through Interpenetrating Networks: Oxygen in Titanium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 4, p. 045504, Jul. 2011.
- [59] M. Göbel, V. A. C. Haanappel, and M. F. Stroosnijder, "On the Determination of Diffusion Coefficients of Oxygen in One-Phase Ti (α -Ti) and Two-Phase Ti – 4Nb (α - and β -Ti) by Micro-Hardness Measurements," *Oxydation Met.*, vol. 55, 2001.
- [60] Z. Liu and G. Welsch, "Literature Survey on Diffusivities of Oxygen, Aluminum, and Vanadium in Alpha Titanium, Beta Titanium, and in Rutile," *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. 4, pp. 1121–1125, Apr. 1988.
- [61] B. Sefer, "Oxidation and Alpha-Case Phenomena in Titanium Alloys used in Aerospace Industry: Ti–6Al–2Sn–4Zr–2Mo and Ti–6Al–4V," Luleå University of Technology, 2014.
- [62] W. R. Roe, W. P. Palmer, H. R. Opie, "Diffusion of oxygen in alpha and beta titanium," *Trans. ASM*, vol. 52, pp. 191–200, 1960.
- [63] T. N. Wittberg, J. D. Wolf, R. G. Keil, and P. S. Wang, "Low-temperature oxygen diffusion in alpha titanium characterized by Auger-sputter profiling," 1982.
- [64] F. Claisse and H. P. Koenig, "Thermal and forced diffusion of oxygen in β -titanium," *Acta Metall.*, vol. 4, no. 6, pp. 650–654, Nov. 1956.
- [65] O. N. Carlson, F. A. Schmidt, and R. R. Lichtenberg, "Investigation of reported anomalies in the electrotransport of interstitial solutes in titanium and iron," *Metall. Trans. A*, vol. 6, no. 4, pp. 725–731, Apr. 1975.

- [66] R. W. Evans, R. J. Hull, and B. Wilshire, "The effects of alpha-case formation on the creep fracture properties of the high-temperature titanium alloy IMI834," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 56, no. 1–4, pp. 492–501, Jan. 1996.
- [67] D. Gupta and S. Weinig, "The Dislocation-Oxygen Interaction in Alpha Titanium and Its Effect on the Ductile-to-Brittle Transition," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. AIME, 215, pp. 209–216, 1959.
- [68] D. David, E. A. Garcia, G. Beranger, J. P. Bars, E. Etchessahar, and J. Debuigne, "Comparative study of insertion and diffusion of oxygen and nitrogen in alpha-titanium," in *Titanium '80 Science and Technology, Proceedings of the 4th international conference on titanium*, 1980, pp. 537–547.
- [69] S. Yamaguchi, K. Hiraga, and M. Hirabayashi, "Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. IV. A Neutron Diffraction Study," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 28, no. 4, pp. 1014–1023, Apr. 1970.
- [70] J. Baillieux, D. Poquillon, and B. Malard, "Observation using synchrotron X-ray diffraction of the crystallographic evolution of α -titanium after oxygen diffusion," *Philos. Mag. Lett.*, vol. 95, no. 5, pp. 245–252, May 2015.
- [71] H. Conrad, "Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 26, no. 2–4, pp. 123–404, 1981.
- [72] H. Fukai, H. Izumi, K. Minakawa, and C. Ouchi, "The Effects of the Oxygen-enriched Surface Layer on Mechanical Properties of .ALPHA.+BETA. Type Titanium Alloys," *ISIJ Int.*, vol. 45, no. 1, pp. 133–141, Jan. 2005.
- [73] R. Gaddam, M.-L. Antti, and R. Pederson, "Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 599, pp. 51–56, Apr. 2014.
- [74] C. Shamblen, *Air contamination and embrittlement of titanium alloys : presented at the 1967 National Metal Congress 16-19 October, 1966, Cleveland, Ohio*. Metals Park Ohio: ASM, 1967.
- [75] A. Rosen and A. Rottem, "The effect of high temperature exposure on the creep resistance of Ti6Al4V alloy," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 22, pp. 23–29, Jan. 1976.
- [76] E. S. Fisher and C. J. Renken, "Single-Crystal Elastic Moduli and the hcp \rightarrow bcc Transformation in Ti, Zr, and Hf," *Phys. Rev.*, vol. 135, no. 2A, pp. A482–A494, Jul. 1964.
- [77] F. Dartigues, "La précipitation à la solidification du monoborure de titane dans un alliage de titane peut-elle modifier sa microstructure et son comportement mécanique," Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux 1, 2004.
- [78] X. Feaugas, "Microstructure et modélisation du comportement en fatigue uniaxiale et multiaxiale d'un alliage de titane biphasé," thèse de doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne, 1994.
- [79] G. Thomas and J. Nutting, *The mechanisms of phase transformations in Metals*. London: Institute

- of Metals, 1956.
- [80] H. J. Frost and M. F. Ashby, *Deformation-mechanism Maps*. Oxford, 1982.
- [81] M. A. Meyers, O. Vöhringer, and V. A. Lubarda, “The onset of twinning in metals: a constitutive description,” *Acta Mater.*, vol. 49, no. 19, pp. 4025–4039, Nov. 2001.
- [82] M. H. Yoo, “Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals,” *Metall. Trans. A*, vol. 12, no. 3, pp. 409–418, Mar. 1981.
- [83] Y. Balcaen, “Etude des mécanismes de déformation du titane T40 en formage incrémental,” Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Toulouse, 2013.
- [84] H. Jousset, “Viscoplasticité et Microstructures d’un alliage de titane : Effets de la température et de la vitesse de sollicitation,” Thèse de doctorat, Mines de ParisTech, Paris, 2008.
- [85] S. Naka, A. Lasalmonie, P. Costa, and L. P. Kubin, “The low-temperature plastic deformation of α -titanium and the core structure of a-type screw dislocations,” *Philos. Mag. A*, vol. 57, no. 5, pp. 717–740, May 1988.
- [86] C. R. B. Hocheid, R. Klima, C. Beauvais, M. Rapin, “Contribution à l’étude des transformations de l’alliage de titane TA6V en conditions isotherme,” *Mémoire Sci. la Rev. métallurgique LXVII*, vol. Vol.9, 1970.
- [87] S. Ankem and H. Margolin, “Modeling Deformation in Two-Phase Alloys,” *JOM*, vol. 38, no. 4, pp. 25–29, Oct. 2012.
- [88] M. Bourgeois, “Etude du comportement viscoplastique à 773K d’alliages de titane biphasés Ti-6246,” Thèse de doctorat de l’Université de technologie de Compiègne, 1997.
- [89] M. A. Imam and C. M. Gilmore, “Room Temperature Creep of Ti-6Al-4V,” May 1976.
- [90] M. Es-Souni, “Primary, secondary and anelastic creep of a high temperature near α -Ti alloy Ti6242Si,” *Mater. Charact.*, vol. 45, no. 2, pp. 153–164, Aug. 2000.
- [91] G. Malakondaiah and P. Rama Rao, “Creep of Alpha-Titanium at low stresses,” *Acta Metall.*, vol. 29, no. 7, pp. 1263–1275, Jul. 1981.
- [92] H. Yan and C. Oskay, “A viscoelastic–viscoplastic model of titanium structures subjected to thermo-chemo-mechanical environment,” *Int. J. Solids Struct.*, vol. 56–57, pp. 29–42, Mar. 2015.
- [93] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*. McGraw-Hill Book, New York, 1988.
- [94] F. H. Norton, “Creep of steels at high temperature,” *M.G.H.B. Compon. Ed.*, 1929.
- [95] S. Cantournet, “Bases physiques quantitatives des lois de comportement mécanique.” [Online]. Available: http://mms2.ensmp.fr/mat_paris/deformation/polycop/Ch_14_LdC.pdf. [Accessed: 04-May-2015].
- [96] J. Weertman, “Steady-state creep through dislocation climb,” US Naval Research

- Laboratory, Washington, DC, 1957.
- [97] C. Herring, "Diffusional viscosity of a polycrystalline solid," *J. Appl. Phys.*, vol. 21, p. 437, 1950.
- [98] R. L. Coble, "A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials," *J. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 6, pp. 1679–1682, 1963.
- [99] J. M. Adenstedt, H.K., Pequignot, J.R. and Raymer, "The Titanium-Vanadium System," *Trans. ASM*, vol. 44, p. 990, 1952.
- [100] A. W. Thompson and B. C. Odegard, "The influence of microstructure on low temperature creep of ti-5 al-2.5 sn," *Metall. Trans.*, vol. 4, no. 4, pp. 899–908, Apr. 1973.
- [101] S. Fujishiro and D. Eylon, "Effect of environment and coating on the creep behavior of commercial Ti alloys," *Scr. Metall.*, vol. 11, no. 11, pp. 1011–1016, Nov. 1977.
- [102] W. R. Thorpe and I. O. Smith, "Creep properties of Zr-1wt.%Nb alloy," *J. Nucl. Mater.*, vol. 75, no. 2, pp. 209–219, Aug. 1978.
- [103] W. J. Evans and C. R. Gostelow, "The effect of hold time on the fatigue properties of a β -processed titanium alloy," *Metall. Trans. A*, vol. 10, no. 12, pp. 1837–1846, Dec. 1979.
- [104] J. E. Hack and G. R. Leverant, "The influence of microstructure on the susceptibility of titanium alloys to internal hydrogen embrittlement," *Metall. Trans. A*, vol. 13, no. 10, pp. 1729–1738, Oct. 1982.
- [105] W. H. Miller, R. T. Chen, and E. A. Starke, "Microstructure, creep, and tensile deformation in Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo," *Metall. Trans. A*, vol. 18, no. 8, pp. 1451–1468, Aug. 1987.
- [106] C. Pujol, "Etude des mecanismes de deformation en traction et fluage du zirconium alpha entre 20 et 300 C," Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1994.
- [107] T. Neeraj and M. . Mills, "Short-range order (SRO) and its effect on the primary creep behavior of a Ti-6wt.%Al alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 319–321, pp. 415–419, Dec. 2001.
- [108] G. Viswanathan, "Creep behaviour of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo: II. Mechanisms of deformation," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 20, pp. 4965–4980, Dec. 2002.
- [109] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, Eds. ASM I. eds. ASM International, Materials Park, 1994.
- [110] C. M. Libanati, "Autodiffusion de titanio alpha," *Acta Metall.*, vol. 11, p. 1263, 1963.
- [111] F. Dymont and C. M. Libanati, "Self-diffusion of Ti, Zr, and Hf in their hcp phases, and diffusion of Nb95 in hcp Zr," *J. Mater. Sci.*, vol. 3, pp. 349–359, 1968.
- [112] G. Malakondaiah, P. Ramao Rao, and N. Prasad, "On the evaluation of activation energy for viscous creep through temperature change tests," *Scr. Metall.*, vol. 16, p. 421, 1982.
- [113] M. Köppers, D. Derdau, M. Friesel, and C. Herzig, "Self-Diffusion and Group III (Al, Ga,

- In) Solute Diffusion in hcp Titanium,” *Defect Diffus. Forum*, vol. 143–147, pp. 43–48, 1997.
- [114] M. Koppers, C. Herzig, and M. Friesel, “Intrinsic self-diffusion and substitutional Al diffusion in alpha-Ti,” *Acta Mater.*, vol. 45, no. 10, pp. 4181–4191, 1997.
- [115] C. Leyens and M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

Chapitre II

Table des matières

Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales	57
II.1 Matériaux	57
II.1.1 Les alliages utilisés.....	57
II.1.2 Le Ti-50A	57
II.1.2.1 Etat de réception.....	58
II.1.2.2 Microstructure	59
II.1.3 Le Ti-6242-Si	60
II.1.3.1 Etat de réception.....	61
II.1.3.2 Microstructure	62
II.2 Méthodes de caractérisation.....	65
II.2.1 Préparation des échantillons.....	65
II.2.2 Les appareils de caractérisation utilisés.....	66
II.2.2.1 Microscopie.....	66
II.2.2.2 Microdureté.....	67
II.2.2.3 Techniques de diffraction	68
II.2.2.4 Techniques d'analyse chimique	70
II.3 Essais d'oxydation	72
II.3.1 Traitements thermiques d'oxydation.....	72
II.3.2 Mesure des prises de masses.....	72
II.4 Essais mécaniques	73
II.4.1 Prélèvement et géométrie des éprouvettes.....	73
II.4.1.1 Prélèvement des éprouvettes.....	73
II.4.1.2 Géométrie des éprouvettes	73
II.4.2 Mesure des fréquences propres de vibration	75
II.4.3 Essais de traction.....	77
II.4.3.1 Dispositif.....	77
II.4.3.2 Dépouillement des essais	78
II.4.3.3 Mesure de déplacement par corrélation d'images.....	79
II.4.4 Essais de fluage.....	81
II.4.4.1 Dispositif.....	81

II.4.4.2	Dépouillement des essais	82
II.5	Références	85

Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Matériaux

Nous choisissons de commencer par présenter les matériaux de notre étude. Les moyens utilisés pour les caractériser (microscopie optique, microscopie électronique...) sont détaillés dans le paragraphe suivant (II.2).

II.1.1 Les alliages utilisés

Dans le cadre des travaux de thèse, deux matériaux ont été utilisés. Le premier est le Ti-50 A, un alliage de titane α dit commercialement pur de grade 2 (grade aéronautique) présentant des propriétés mécaniques dans la moyenne, pour un titane α , ainsi qu'une bonne résistance à la corrosion. Le choix de débiter par cet alliage a été conditionné par le fait qu'il présente peu d'éléments d'alliage, facilitant ainsi son étude. Cet alliage n'est que très peu employé aux températures supérieures à 400°C.

Le deuxième alliage utilisé est le Ti-6242-Si qui est un alliage quasi α développé pour des applications industrielles aux conditions de températures élevées. Il présente d'excellentes propriétés mécaniques notamment en fluage jusqu'à des températures de plus de 500 °C. C'est d'ailleurs actuellement l'un des alliages utilisés par Airbus, sur les pièces de carénage moteur (Aft Pylon Fairing), susceptibles d'être soumis au phénomène d'oxydation.

II.1.2 Le Ti-50 A

Le TIMETAL[®] 50 A est utilisé dans de nombreuses applications industrielles (tuyauterie, échangeur thermique, cuves...). Il peut être facilement soudé, usiné, travaillé à froid et à chaud et il possède une ductilité intéressante qui le rend apte au formage. Ses propriétés générales sont données dans le Tableau II.1.

Tableau II.1: Propriétés générales de l'alliage TIMETAL[®] 50 A (Données TIMET) [1]

Propriétés	Valeurs
Densité	4,51 g cm ⁻³
Température de transus β	915°C
Conductivité thermique	21,79 W m ⁻¹ K ⁻¹
Résistivité électrique	0,53 $\mu\Omega$ m
Perméabilité magnétique	amagnétique
Module d'Young (à 25 °C)	105-120 GPa
Coefficients moyens de dilatation	
(20-100 °C)	8,6 10 ⁻⁶ K ⁻¹
(20-300 °C)	9,5 10 ⁻⁶ K ⁻¹
(20-500 °C)	9,7 10 ⁻⁶ K ⁻¹

II.1.2.1 Etat de réception

Le Ti-50 A ou TIMETAL[®] 50 A a été fourni par la société Timet[®] sous forme de tôles issues de laminage de dimensions 2 mm x 500 mm x 1000 mm. Les traitements thermiques associés à la mise en forme du matériau sont décrits dans la Figure II-1, [2].

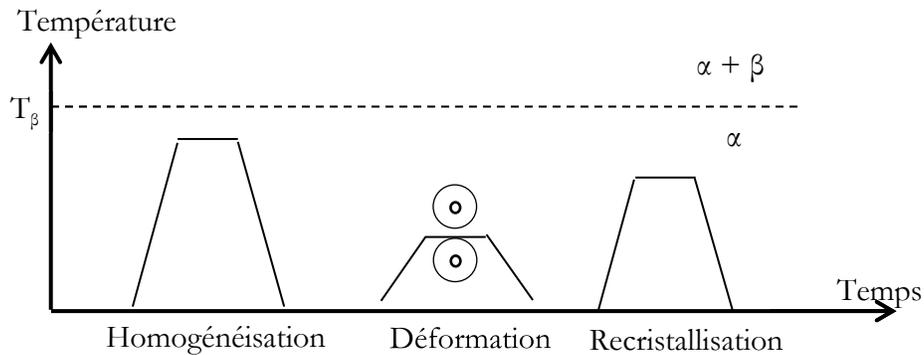


Figure II-1: Procédé thermomécanique de mise en forme pour les alliages de titane commercialement pur

Le procédé d'homogénéisation consiste, comme son nom l'indique, à homogénéiser à haute température l'état du lingot susceptible de développer des ségrégations et des macro-zones. L'étape de déformation est ici le laminage à froid. La tôle a ensuite subi un traitement thermique de recristallisation à 700 °C pendant 1 heure suivi d'une trempe à l'air qui détermine principalement la taille des grains α . Pour finir, la tôle a été relaxée thermiquement à 500 °C pendant 30 minutes.

Le grade de l'alliage de "titane" commercialement pur est conditionné par ses taux en oxygène et en fer qui ne doivent pas dépasser respectivement 0,25 % et 0,30 % en masse. L'oxygène, présent en solution solide dans l'alliage, a pour effet de stabiliser la phase α mais c'est aussi un élément durcissant qui améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. Le fer est un élément β -tagène qui a pour effet de diminuer le transus β et de stabiliser la phase β . Il a aussi un rôle durcissant et améliore les propriétés de fluage [2]. L'analyse chimique réalisée sur le lingot par le fournisseur TIMET en spectroscopie d'émission atomique (ICP-AES) et fluorescence X donne la composition chimique suivante :

Tableau II.2: Analyse chimique du lingot par ICP-AES et fluorescence X, données TIMET (pourcentage massique) ; (précision de 10 %)

Elément	Fe	C	O	N	Ti	H
Max.	0,13	0,008	0,09	0,010	base	18 ppm
Min.	0,13	0,007	0,08	0,004	base	--

Afin de vérifier la composition chimique du matériau, une analyse quantitative des éléments a été réalisée directement sur la tôle par fluorescence X et spectroscopie (ICP) au service central d'analyse du CNRS sur 5 g de matière prélevée sur la tôle (cf. Tableau II.3).

Tableau II.3: Analyse chimique de la tôle par ICP et fluorescence X (pourcentage massique)

Elément	Fe	C	O	N	Ti
Fluorescence X	0,13	< 100 ppm	330 ppm	< 50 ppm	99,15
ICP	0,13	< 100 ppm	520 ppm	< 50 ppm	98,5

Les analyses sont conformes aux données fournisseurs sauf pour la teneur en oxygène qui est en-dessous. Nous utiliserons au chapitre III les données ICP du matériau à cœur pour corriger les profils de concentrations en oxygène dans l'alliage.

II.1.2.2 Microstructure

La Figure II-2 présente la microstructure du TIMETAL[®] 50 A qui est dite équiaxe et s'apparente à des grains globulaires de phase α . La taille moyenne des grains α a été mesurée par la méthode des interceptes (3 ligne en x et y sur le plan (xy) de l'image) sur 3 micrographies identiques à celle de la Figure II-2 pour chaque plan de laminage. Les valeurs mesurées sont de :

- $21 \pm 5 \mu\text{m}$ pour le plan TL-TC
- $23 \pm 7 \mu\text{m}$ pour le plan L-TL
- $22 \pm 7 \mu\text{m}$ pour le plan L-TC

On peut noter un léger allongement des grains dans le sens L.

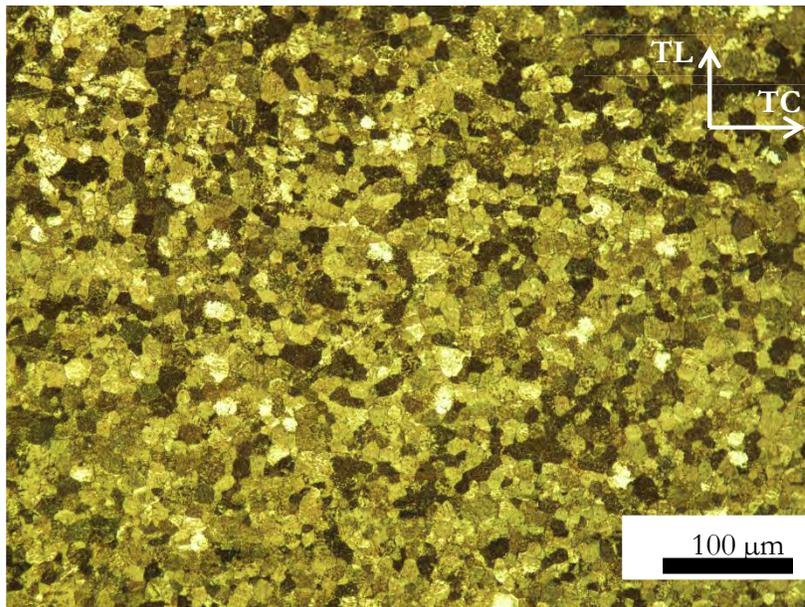


Figure II-2: Microstructure équiaxe du plan de laminage TL-TC de l'alliage Ti-50 A observée par microscopie optique en lumière polarisée après attaque chimique (Attaque Kroll diluée)

La croissance de la phase α qui intervient durant le dernier processus de trempe est déterminée par le temps et la température de maintien mais aussi par la présence de phase β stabilisée à température ambiante. La présence de fer dans le matériau (cf. composition chimique ci-dessus) permet la précipitation de la phase β aux joints de grains α (cf. Figure II-3) ce qui contribue à limiter la croissance de la phase α [2].

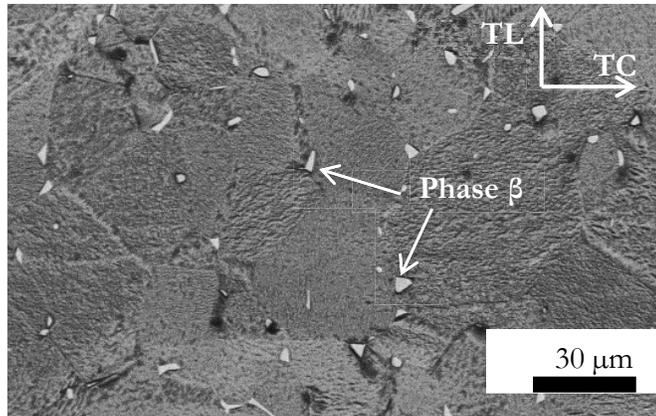


Figure II-3: Image MEB du plan TL-TC. La phase β riche en fer apparaît en clair aux joints de grains de la phase α

Le taux de phase β a été calculé par analyse d'images à l'aide du logiciel image J sur des images MEB prises en mode rétrodiffusé. Les valeurs ont été obtenues à partir de 3 images pour chacun des 3 plans étudiés et on a :

- $4,6 \pm 0,8$ % pour le plan TL-TC
- $4,9 \pm 0,6$ % pour le plan L-TL
- $4,7 \pm 0,7$ % pour le plan L-TC

Le Ti-50A de notre étude n'est donc pas constitué à 100% de phase α et comporte environ 4,7% de phase β localisée aux joints de grains. Cependant, cette teneur faible ne devrait pas notablement modifier la diffusion de l'oxygène dans l'alliage étant donnée sa dispersion.

II.1.3 Le Ti-6242-Si

Le Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si est dérivé de l'alliage quasi- α Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo plus connu sous le nom de Ti-6242. L'ajout de silicium qui précipite sous forme de siliciures permet de freiner le mouvement des dislocations [3]. Cette teneur en silicium confère au matériau d'excellentes performances en fluage jusqu'aux environs de 500 °C [3] et c'est pourquoi il est actuellement utilisé dans l'industrie aéronautique notamment sur les disques de compresseur et sur les pièces de carénage moteur. Il est légèrement plus dense que le TIMETAL® 50A du fait de ses éléments d'alliage et ses propriétés générales sont données dans le Tableau II.4 :

Tableau II.4: Propriétés générales de l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si [4]

Propriétés	Valeurs
Densité	$4,54 \text{ g cm}^{-3}$
Température de transus β	995°C
Conductivité thermique	$7,00 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$
Résistivité électrique	$1,90 \text{ }\mu\Omega \text{ m}$
Perméabilité magnétique	amagnétique
Module d'Young (à 25 °C)	118 GPa

Coefficients moyens de dilatation thermique	
(20-100 °C)	$7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
(20-205 °C)	$7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
(315-540 °C)	$8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

II.1.3.1 Etat de réception

Le Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si a été fourni par Airbus sous deux formes:

- Tôle laminée de 1,6 mm et 4 mm d'épaisseur
- Structure réalisée par formage superplastique (SPF)

Les traitements thermiques associés au matériau sont résumés dans la Figure II-4. La première étape consiste à une homogénéisation de la phase β au-delà du transus. Puis, le matériau est laminé à chaud et à froid. Il subit ensuite un traitement thermique de recristallisation à 900 °C pendant 30 minutes suivi d'une trempe à l'air. Pour finir, le matériau est recuit à 787°C pendant 15 minutes et trempé à l'air. Le traitement de recristallisation influence directement sur la microstructure et le recuit permet la précipitation des phases Ti_3Al et la croissance des grains α [2].

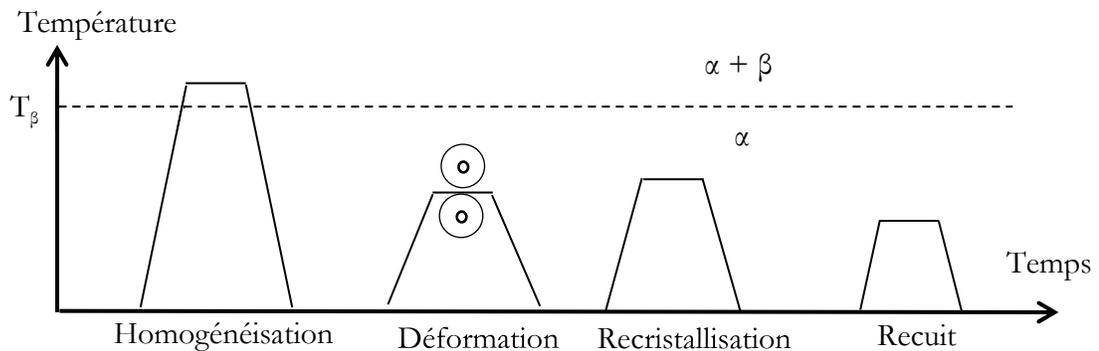


Figure II-4: Procédé thermomécanique de mise en forme pour les microstructures équiaxes des alliages $\alpha+\beta$ [22]

La composition chimique du Ti-6242-Si a été mesurée à la microsonde électronique au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing situé à Toulouse sur un coupon issu de la tôle de 1,6 mm. Une ligne de mesure de 100 μm avec un pas de 2 μm a permis de doser les éléments d'alliages principaux. Les résultats sont précisés dans le Tableau II.5 et les valeurs mesurées sont dans les spécifications :

Tableau II.5: Composition de l'alliage Ti-6242-Si (% massique) : spécification industrielle et composition moyenne mesurée sur de la tôle de 1,6 mm.

Comp.	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Si	C	Fe	O
min.	base	5,50	1,80	3,60	1,80	0,06			
max.	base	6,50	2,20	4,40	2,20	0,10	0,05	0,25	0,15
Mesuré	base	5,70	2,0	3,70	1,9	0,09	--	--	0,09

Comme décrit dans le chapitre I, l'aluminium qui est un puissant alphagène est présent en substitution. Il durcit la phase α et augmente la température de transus β . Sa teneur est limitée à 6 % massique pour éviter l'apparition des précipités intermétalliques Ti_3Al . Le molybdène stabilise la phase β à la température ambiante et participe au durcissement de l'alliage. Il améliore aussi la trempabilité de l'alliage et retarde l'apparition de Ti_3Al . L'étain et le zirconium, qui sont des éléments neutres, participent au durcissement de la phase α [5], [6].

II.1.3.2 Microstructure

La microstructure obtenue sur les produits étudiés est équiaxe comme pour le Ti-50 A. Cette microstructure résulte des traitements thermomécaniques optimisés pour éviter la formation de phase α lamellaire grâce à un temps de refroidissement suffisamment lent durant l'étape de recristallisation. La phase β est essentiellement située aux joints triples des grains α comme décrit sur la Figure II-5.

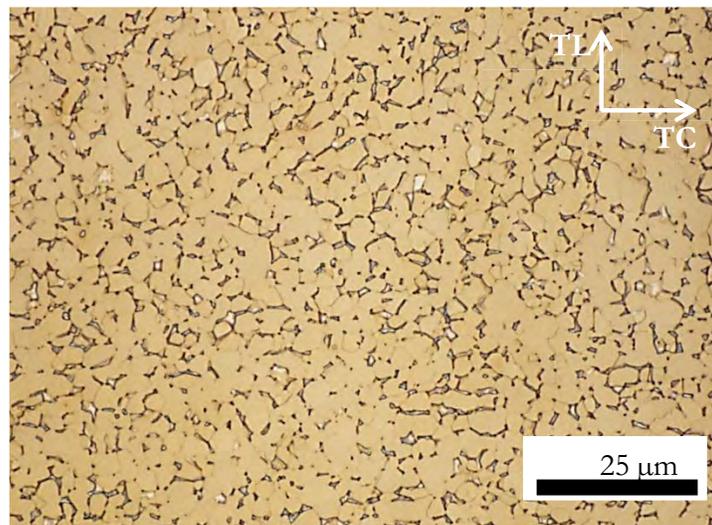


Figure II-5: Microstructure équiaxe du plan de laminage TL-TC de l'alliage Ti-6242-Si à l'état de réception observée par microscopie optique après attaque chimique (attaque Kroll). La phase β apparaît en contraste sombre aux joints triples des grains α

La taille moyenne des grains α est mesurée par la méthode des interceptes sur 3 micrographies pour chaque plan de laminage. Les résultats des mesures sont :

- $4 \pm 1,5 \mu\text{m}$ pour le plan TL-TC
- $5 \pm 1,2 \mu\text{m}$ pour le plan L-TL
- $5 \pm 1,7 \mu\text{m}$ pour le plan L-TC

La fraction surfacique de la phase β a été mesurée sur 3 images MEB obtenues en électrons rétrodiffusés et ce dans chacun des trois plans de laminage. Les résultats de l'analyse d'images donnent les valeurs suivantes :

- $12,6 \pm 0,5$ % pour le plan TL-TC
- $11,9 \pm 0,6$ % pour le plan L-TL
- $12,3 \pm 0,4$ % pour le plan L-TC

En parallèle, des mesures ont été réalisées en analyse EBSD sur une surface de $160 \mu\text{m} \times 225 \mu\text{m}$ du plan L-TL. Elles donnent une fraction de phase β de $11 \pm 0,5$ %, en bon accord avec les quantifications faites sur les images en électrons rétrodiffusés. L'analyse EBSD a aussi apporté des informations complémentaires sur la taille de la phase β . Celle-ci peut se présenter sous la forme globulaire ne dépassant pas les $2 \mu\text{m}$ de diamètre et sous la forme plus allongée, ne dépassant pas $4 \mu\text{m}$ en longueur et $1 \mu\text{m}$ en largeur (cf. Figure II-6).

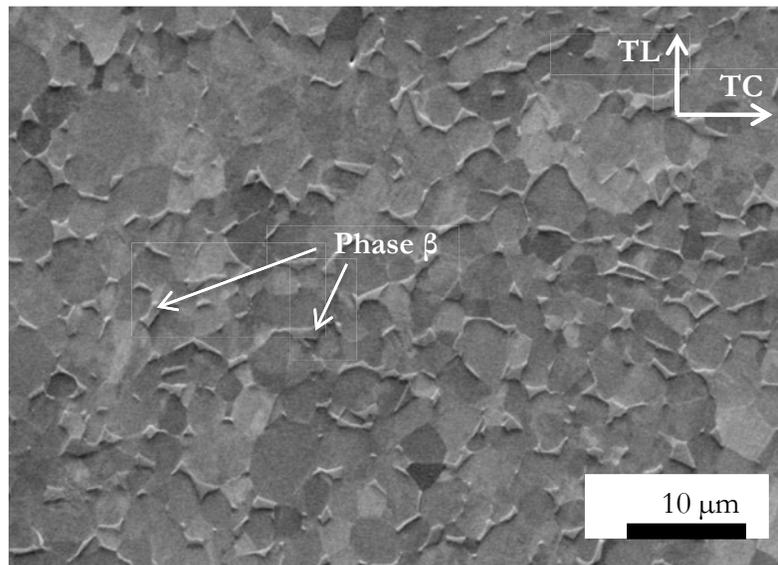


Figure II-6 : Image MEB mixte réalisée FSD (Forescatter Detector). Microstructure du plan de laminage TL-TC de l'alliage Ti-6242-Si

Une étude de la texture de l'alliage montre une orientation préférentielle du plan basal (0001) parallèle au plan de laminage (cf. Figure II-7). Le nombre de grains indexés est supérieur à 1300. La majorité des axes c est contenue dans la direction de laminage (RD). Cette texture résulte de l'histoire thermomécanique de l'alliage et en particulier de la compétition entre la texture provoquée par le laminage à chaud et celle due à de la recristallisation [5]. Cette anisotropie de la texture doit être prise en compte lors du prélèvement des éprouvettes.

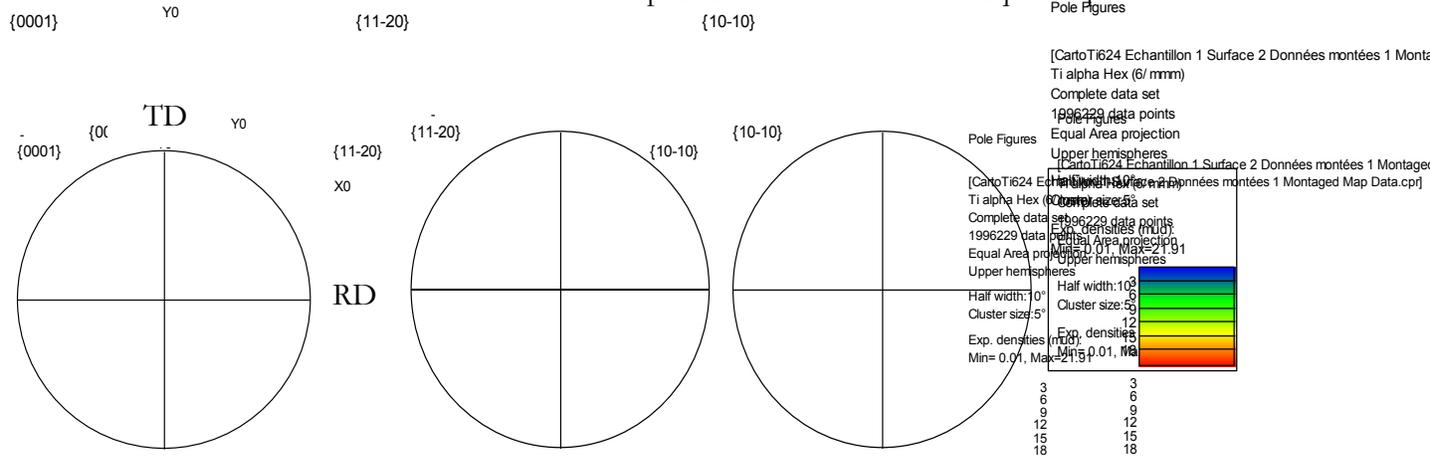


Figure II-7: Figures de pôles obtenues par EBSD sur la tôle de Ti-6242-Si de 1,6 mm d'épaisseur ; RD = direction de laminage (L) et TD = Direction transverse de laminage pour travers long (TL)

Cas du Ti-6242-Si mise en forme par SPF :

La microstructure du Ti-6242-Si mise en forme par SPF est présentée sur la Figure II-8. Les grains α sont équiaxes et leurs tailles moyennes mesurées par la méthode des interceptes sur 3 images pour chaque plan de laminage sont de :

- $5 \pm 1,2 \mu\text{m}$ pour le plan TL-TC
- $6 \pm 1,5 \mu\text{m}$ pour le plan L-TL
- $5 \pm 1,4 \mu\text{m}$ pour le plan L-TC

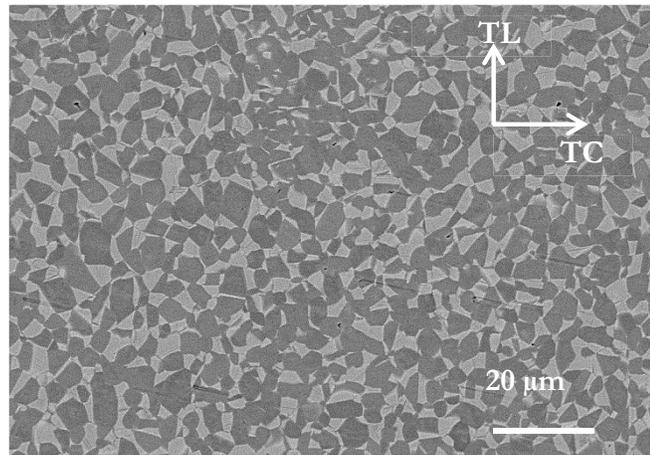


Figure II-8 : Microstructure équiaxe du plan de laminage TL-TC de l'alliage Ti-6242-Si mise en forme par SPF à l'état de réception observée en microscopie électronique à balayage

Contrairement à l'état précédent, la proportion de phase β est plus importante et l'analyse d'images donnent les valeurs suivantes :

- $28 \pm 1,2 \%$ pour le plan TL-TC
- $27 \pm 0,9 \%$ pour le plan L-TL
- $30 \pm 1,5 \%$ pour le plan L-TC

La proportion importante de phase β est directement liée au procédé SPF où la plasticité des alliages de titane est optimale quand la proportion de phase β comprise entre 30 et 50 % [7], [8].

II.2 Méthodes de caractérisation

II.2.1 Préparation des échantillons

Avant chaque caractérisation ou analyse, les échantillons ont subi une préparation métallographique spécifique.

Cas du microscope optique (MO), du microscope électronique à balayage (MEB), de l'observation par diffractions des électrons rétrodiffusés EBSD, des caractérisations en spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) et des caractérisations en diffraction des rayons X au synchrotron :

Les préparations métallographiques ont consisté à polir les échantillons jusqu'à un état de surface miroir à l'aide d'une polisseuse Minitch 263. Que ce soit pour le Ti-50 A ou le Ti-6242-Si, le protocole employé est le même. Le polissage s'effectue à l'aide d'un papier SiC lubrifié à l'eau jusqu'au grade 2400. A cette étape, les échantillons sont polis sur un disque en feutre lubrifié avec une solution diluée d'OPS et d'eau oxygénée (50 ml + 50 ml). Une fois l'état poli miroir obtenu, cette préparation peut éventuellement être suivie d'attaque chimique pour révéler les microstructures. Les attaques utilisées dépendent de l'alliage. Dans le cas du titane commercialement pur, l'attaque utilisée se compose de :

- Eau (100 ml)
- Acide fluorhydrique à 75 % (2 ml)
- Acide nitrique à 65 % (10 ml)

Pour l'alliage Ti-6242-Si, l'attaque utilisée est le réactif de Kroll (100 ml d'eau, 2 ml d'acide fluorhydrique à 75 % et 4 ml d'acide nitrique à 65 % [9]). La durée d'attaque dépend de la surface de la zone à attaquer mais est d'environ 4 s pour 1 cm².

Cas de la préparation des échantillons pour les études menées sur l'oxydation :

Les échantillons qui ont été oxydés à haute température dans le but d'étudier la diffusion de l'oxygène ont tous été découpés à l'aide d'une macro-tronçonneuse. La partie affectée par le tronçonnage a été enlevée et polie à l'aide d'un papier SiC lubrifié à l'eau jusqu'au grade 600 afin d'obtenir une rugosité de surface proche de celle de l'état industriel. Pour l'étude des prises de masse, chaque échantillon a ensuite été nettoyé dans un bain à ultrason en présence d'éthanol afin d'éviter toute autre contamination de surface.

Cas de la préparation des éprouvettes d'essais mécaniques :

Chaque éprouvette, avant d'être éventuellement préoxydée et soumise à une contrainte, a été polie afin d'enlever la zone modifiée par l'usinage réalisé par électroérosion. Le polissage consiste en une première passe de dégrossissage avec un outil de polissage portatif qui permet d'enlever 50 µm d'épaisseur en surface et d'obtenir un état de surface dont la rugosité est inférieure à 15 µm. Une

deuxième passe au papier SiC de grade 600 est ensuite réalisée manuellement afin d'obtenir un état de surface comparable à l'état industriel (en terme de rugosité et de dureté).

II.2.2 Les appareils de caractérisation utilisés

II.2.2.1 Microscopie

Microscopie optique (MO) :

Les observations ont été réalisées à l'aide de 2 microscopes optiques. Le premier est un Olympus PGM3 de précision, l'acquisition d'images est réalisée à l'aide d'un appareil photographique Nikon 500D. Le second microscope utilisé est un Nikon Eclipse MA 200 équipé d'une caméra et d'un logiciel acquisition d'images. Les objectifs utilisés pour les observations sont de x50 pour le Ti-6242-Si et x10 pour le Ti-50 A.

Les analyses d'images pour le calcul des taux de phase ainsi que pour les mesures de taille de grains ont été réalisées à l'aide du logiciel ImageJ®, (cf. Figure II-9).

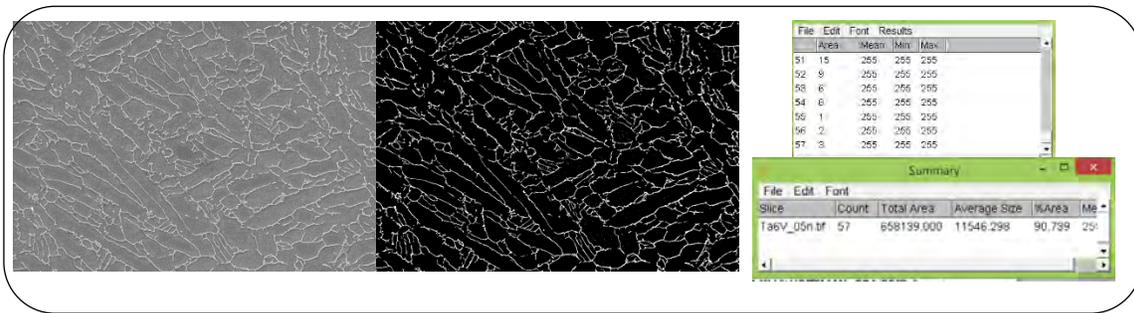


Figure II-9: Exemple d'une analyse d'image sous ImageJ® afin de quantifier une fraction surfacique de phase

Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur un MEB Leo 435-VP utilisé sous une tension d'accélération de 15 kV avec une distance de travail comprise entre 13 et 19 mm. Il a été utilisé principalement pour caractériser les microstructures et leurs évolutions mais aussi pour observer l'endommagement des éprouvettes d'essais mécaniques.

Diffractions des électrons rétrodiffusés (EBSD) :

Les caractérisations EBSD ont été réalisées au centre de micro-caractérisation Raimond Castaing à Toulouse par Mme Claudie Josse. L'appareil utilisé est un MEB FEG JEOL JSM 7100F TTLS LV-EDS/EBSD. La tension qui a été employée pour les caractérisations est de 15 kV. Les cartographies ont été réalisées sur une surface de 160 μm x 225 μm . La vitesse d'acquisition est de 600 kHz. Les données ont ensuite été traitées à l'aide des logiciels de la suite Oxford Instrument® (Tango, Mambo et Salsa).

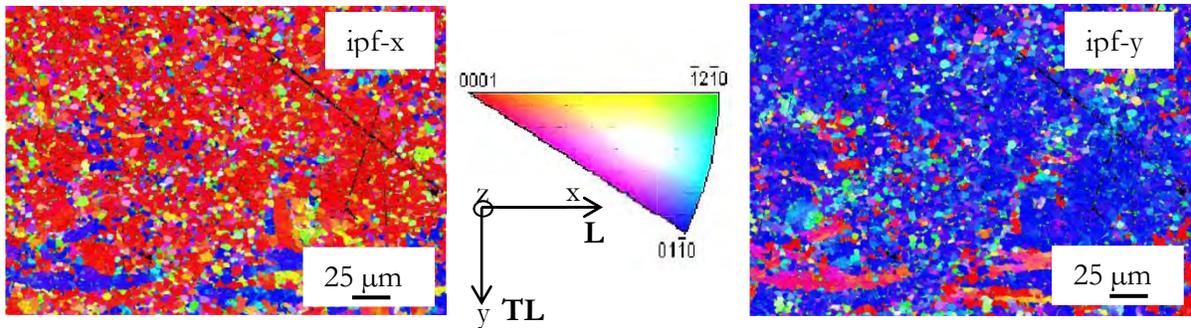


Figure II-10: Exemple de clichés EBSD obtenus sur le plan L-TL d'un échantillon de Ti-6242-Si révélant ainsi une texture cristallographique du matériau en accord avec les figures de pôles de la Figure II-7. La direction $[0001]$ est majoritaire sur l'axe x (ipf-x) de laminage (L) alors que $[00\bar{1}0]$ est majoritaire sur l'axe (TL) travers long y (ipf-y)

II.2.2.2 Microdureté

Du fait de l'accroissement de la dureté avec la teneur en oxygène dans les alliages de titane, la microdureté a été largement employée. Le microduromètre utilisé est un Omnimet 2100 doté d'un éclairage KL1500LCD. Il permet de réaliser des empreintes pyramidales avec des charges allant de 10 g à 1 kg afin de quantifier la dureté Vickers du matériau. Les diagonales des empreintes sont mesurées à l'aide du logiciel associé Omnimet MHTSA. La masse utilisée pour toutes les empreintes est de 10 g pour limiter la taille des empreintes et caractériser le gradient de dureté avec la meilleure résolution possible. Le microduromètre n'étant étalonné que pour des masses supérieures à 100 g, une étude de mesure d'incertitude a été réalisée afin de comparer les valeurs de dureté obtenues avec une charge de 10 g et une charge de 100 g sur le Ti-6242-Si. Cette étude est présentée dans l'Annexe 1. Il en résulte que l'incertitude de mesure sur la dureté avec une masse de 10 g est de 25 Hv et les mesures comparatives sur plusieurs profils de microdureté sont répétables.

Exemple de mesure de la zone affectée par la diffusion de l'oxygène à l'aide de la microdureté :

Sur un échantillon de titane qui a été préoxydé, le protocole de mesure de la microdureté dans la zone affectée est le suivant. Il est illustré par la Figure II-11.

- 3 séries de 15 empreintes sont réalisées en partant de la surface du matériau et en s'éloignant en diagonale
- Les trois profils permettent d'obtenir une courbe maîtresse donnant l'évolution de la dureté en fonction de la distance à la surface oxydée
- La distance de diffusion de l'oxygène c'est-à-dire la profondeur de l'ODZ (Oxygen Diffusion Zone) est ensuite identifiée. Elle correspond au premier point où la dureté est supérieure de 3 % par rapport à la dureté moyenne mesurée à cœur

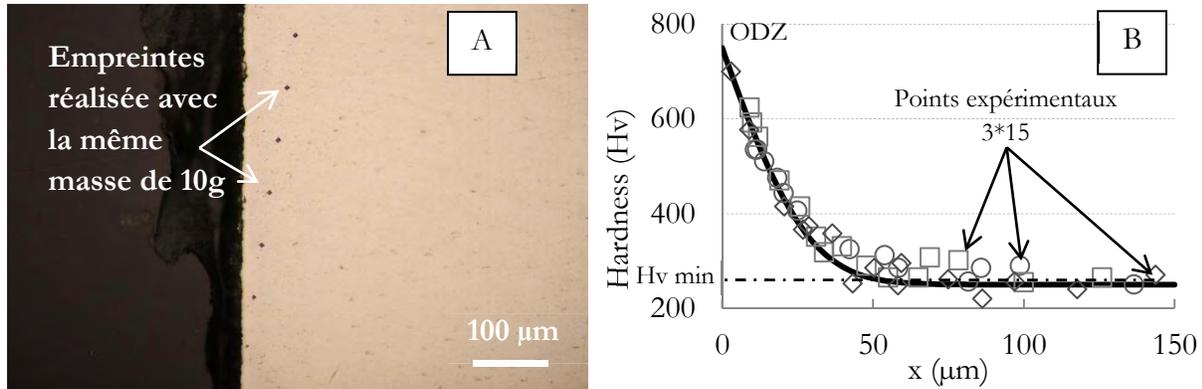


Figure II-11 : (A) Image MO d'une section préoxydée d'un alliage Ti-50 A avec empreintes de microdureté partant sous la surface de l'interface métal/oxyde. (B) Graphe des trois profils de microdureté, de la courbe maîtresse permettant de définir la zone de diffusion de l'oxygène (ODZ)

La taille des diagonales des empreintes à 10 g pour le Ti-50 A à cœur est de 12 μm et peut diminuer jusqu'à 5 μm quand les empreintes sont réalisées dans l'ODZ. Ces valeurs restent inférieures à la taille d'un grain α de Ti-50 A. Pour le Ti-6242-Si, dont la dureté est supérieure à celle du Ti-50 A, la diagonale des empreintes à cœur du matériau est de 9 μm avec une masse de 10 g. La distance de ces diagonales peut atteindre les 4 μm dans l'ODZ. Ces valeurs sont supérieures à la taille d'un grain α du Ti-6242-Si.

II.2.2.3 Techniques de diffraction

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases en présence et les oxydes en surface issus des traitements thermiques mais aussi de mesurer l'évolution des paramètres de maille dans la zone de diffusion de l'oxygène.

Deux appareils ont été utilisés. Le premier est un diffractomètre RX SEIFERT-3000TT dont le rayonnement est produit par une anticathode de cuivre dont la longueur d'onde est celle de la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Il a été utilisé en incidence rasante avec des angles compris entre 2° et 5° dans le but d'identifier les oxydes en présence. L'analyse de diffraction a été réalisée de 0° à 80° avec un pas de $0,05^\circ$.

Le deuxième dispositif utilisé est situé à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble. Les mesures ont été réalisées avec Jonathan Wright de l'ESRF et Benoît Malard du laboratoire du Cirimat. Un faisceau synchrotron de rayons X sur la ligne ID11 a été utilisé sur les deux matériaux afin de quantifier l'évolution de leurs paramètres de maille affectés par la teneur l'oxygène. Une série de mesures sur une distance de 150 μm avec une résolution de 2 μm (dimension verticale du faisceau utilisé) pour l'alliage Ti-6242-Si et de 5 μm pour l'alliage Ti-50 A a été réalisée le long de l'ODZ. L'énergie de faisceau utilisée correspond à 80 keV et le pas de mesure est de 4 μm. Un schéma du dispositif est représenté sur la Figure II-12. Le positionnement de l'échantillon est effectué à l'aide d'une macro optimisant son orientation géométrique afin qu'il reste parallèle au faisceau incident.

À l'ESRF, la calibration de la longueur d'onde ainsi que la distance entre l'échantillon et le détecteur ont d'abord été vérifiées grâce à des standards de poudre d'oxyde de cérium (CeO_2) pour

le Ti-50 A et de poudre de silicium (Si) pour le Ti-6242-Si. Les diffractogrammes 2D obtenus ont ensuite été intégrés.

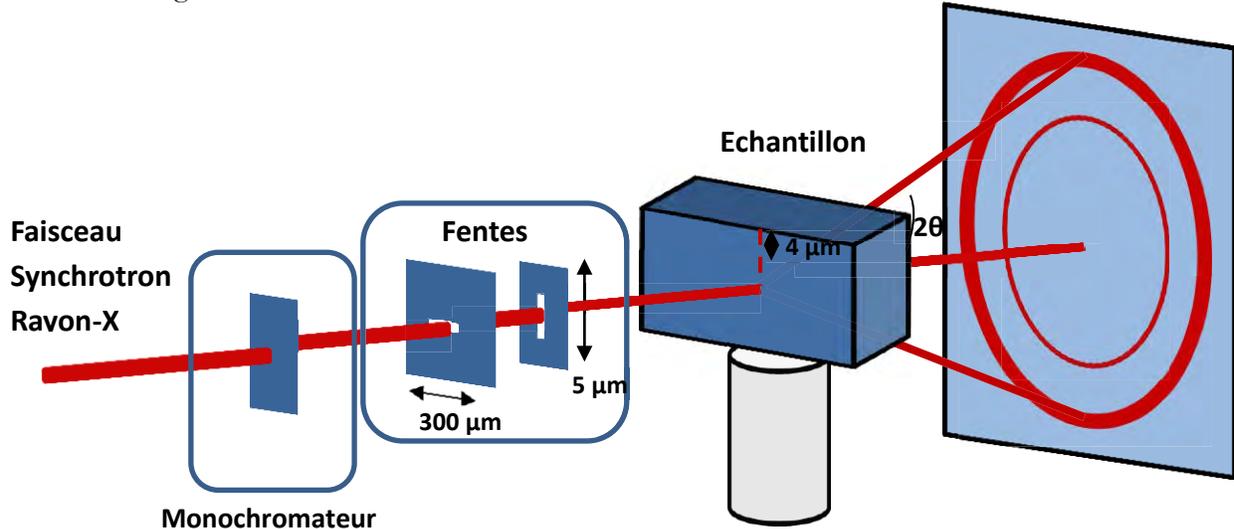


Figure II-12 : Schéma du dispositif réalisé sur la ligne ID11 à l'ESRF (Grenoble). Pour l'analyse du Ti-50 A, le faisceau est réduit à une taille de 5 µm x 300 µm

Pour finir, les données 1D ont été analysées à l'aide du logiciel Diffra^{plus} Topas® utilisant la méthode de Rietveld (cf. Figure II-13). Le logiciel permet de prendre en compte les orientations cristallines préférentielles liées à la texture du matériau observées en analyse EBSD. Les résultats permettent de quantifier les paramètres a et c de la maille hexagonale de la phase α du titane [10].

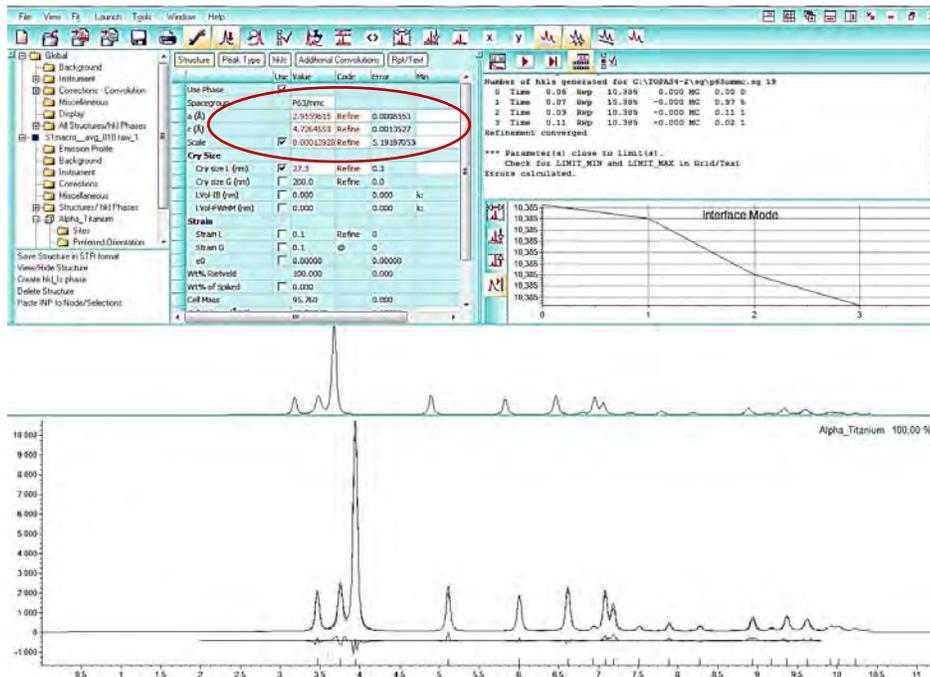


Figure II-13 : Exemple de traitement des diffractogrammes 1D sous le logiciel Diffra plus Topas® pour l'alliage Ti-6242-Si indiquant les paramètres de maille a et c de la zone analysée

II.2.2.4 Techniques d'analyse chimique

Afin de mesurer les teneurs locales en éléments dans le matériau et particulièrement l'oxygène après l'oxydation, deux méthodes ont été employées :

- Spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS)
- Microsonde électronique

La résolution d'une analyse EDX, réalisée au MEB disponible au laboratoire, ne permet pas de mesurer les concentrations locales en oxygène sur les échelles de diffusion réalisées. L'analyse EDX permet néanmoins d'estimer grossièrement la distance de diffusion. Seules les analyses en microsonde électronique et au SIMS ont permis d'obtenir des valeurs précises de l'ODZ. La microsonde permet d'avoir des données quantitatives et le SIMS a été utilisé en analyse comparative entre les différents profils obtenus.

L'analyse SIMS :

La technique consiste à récupérer les atomes de la zone étudiée en les ionisant par un faisceau d'ions primaires. Les ions extraits sont ensuite analysés par spectrométrie de masse afin d'identifier les éléments présents. La limite de détection peut atteindre les 0,1 ppb mais l'analyse semi-quantitative n'est réalisable qu'avec des standards et sur une matrice homogène, ce qui, dans le cas de l'étude, n'est pas entièrement valable puisque c'est une zone à gradient d'oxygène qui est caractérisée. La résolution spatiale est de 1 μm . Les analyses ont été réalisées au centre de microcaractérisation Raimond Castaing avec l'aide de Mme Teresa Hungria et M. Claude Armand. L'appareil utilisé est un CAMECA IMS4FE6. Le faisceau primaire utilisé est composé d'ions Cs^+ qui sont accélérés grâce à une tension de 10 keV. Les éléments ionisés sont récupérés grâce à une tension de -4,5 keV avec une densité de courant de 50 nA. Les cartographies en oxygène et hydrogène sur les échantillons oxydés et préparés ont permis de définir des profils de concentration (cf. Figure II-14).

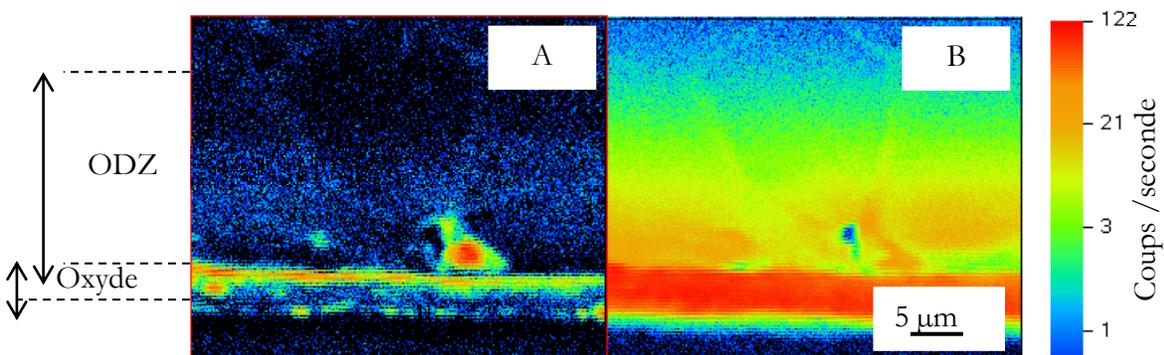


Figure II-14 : Exemples de cartographies de concentration en hydrogène (A) et oxygène (B) sur la section transverse d'un échantillon en alliage Ti-50 A oxydé à 700 °C pendant 75 h. L'hydrogène est un excellent marqueur de l'interface métal/oxyde et est plus présent dans les phases β [23]

La profondeur de la zone enrichie en oxygène (ODZ) peut être déterminée par ces cartographies et grâce à l'utilisation d'échantillons de référence à concentration connue, il est possible de déterminer un profil de concentration semi-quantitatif.

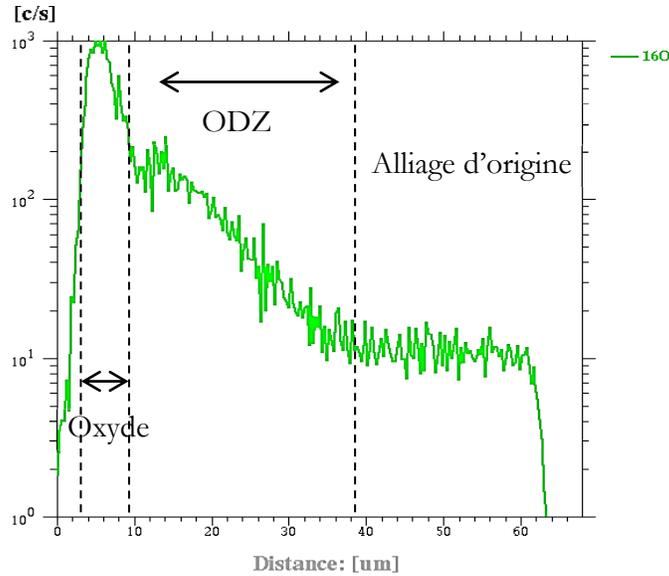


Figure II-15 : Profil de concentration en oxygène semi-quantitatif réalisé sur la section transverse d'un échantillon en alliage Ti-50A oxydé à 700 °C pendant 75 h

L'analyse en microsonde électronique :

La technique consiste à bombarder un échantillon avec des électrons afin d'analyser le spectre des rayons X émis par l'émission des photons provenant de la désexcitation des atomes. L'appareil utilisé est une microsonde CAMECA® SXFive équipée de cinq spectromètres d'analyse dispersive en longueur d'onde (WDS). Ces analyses ont été réalisées par Mme Sophie Gouy et M. Philippe de Parseval du centre de microcaractérisation R. Castaing. L'erreur relative sur la mesure quantitative est de 1 %. Pour les analyses en microsonde, les mesures de concentration ont été réalisées sous une tension de 15 keV et avec un courant de 20 nA. La résolution spectrale de la mesure est de 1 µm et le pas utilisé pour réaliser les profils de concentration est de 2 µm. Un exemple de profil de teneur en oxygène le long de l'ODZ d'un échantillon préoxydé est reporté sur la Figure II-16.

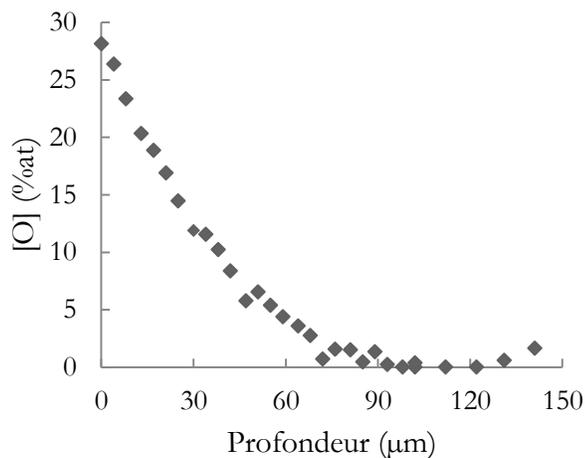


Figure II-16 : Profil de concentration en oxygène mesurée en microsonde électronique sur la section transverse d'un échantillon en alliage Ti-50A oxydé à 700 °C pendant 240 h

II.3 Essais d'oxydation

II.3.1 Traitements thermiques d'oxydation

Les traitements thermiques ont principalement servi à préoxyder les échantillons afin de forcer la diffusion de l'oxygène dans les alliages pour les études d'oxydation et les essais mécaniques. Dans chaque cas, l'environnement sous lequel les échantillons ont été traités thermiquement est l'air ambiant (air laboratoire) et la mesure de la température est contrôlée directement sur la brique réfractaire où sont disposés les échantillons à l'aide de thermocouple de type K. Les fours résistifs utilisés pour la préoxydation sont des CARBOLITE® pouvant atteindre la température maximale de 1300 °C. Les températures de préoxydation employées sont comprises entre 500 °C et 700 °C. Les éprouvettes destinées aux essais mécaniques et les échantillons utilisés pour l'étude sur l'oxydation sont auparavant déposés sur une brique réfractaire relativement poreuse. Pour faire en sorte que la diffusion soit la plus homogène possible sur l'ensemble de la zone à analyser, chaque zone utile des échantillons est placée au-dessus d'un sillon creusé directement dans la brique qui favorise l'apport en oxygène (cf. Figure II-17). Un refroidissement naturel des échantillons jusqu'à température ambiante a lieu hors du four sous air.



Figure II-17 : Disposition des éprouvettes de traction avant de subir un traitement de préoxydation dans un four CARBOLITE® sur des briques réfractaires creusées au niveau de la zone utile

II.3.2 Mesure des prises de masses

La formation d'oxyde et la dissolution de l'oxygène dans les alliages ont pour effet d'augmenter la masse des échantillons. Cette prise de masse peut être quantifiée afin de calculer les cinétiques de prises de masse en oxygène. Dans un premier temps, les échantillons sont tous préparés comme décrit dans la partie II.2.1. Une fois les échantillons préparés, ils sont pesés trois fois avec une balance Sartorius® précise à 10^{-5} g. A la suite de la préoxydation et une fois revenus à température ambiante, les échantillons sont à nouveau pesés trois fois. C'est la différence entre la masse moyenne

avant oxydation et la masse moyenne après oxydation qui est prise en compte pour le calcul des cinétiques d'oxydation.

II.4 Essais mécaniques

II.4.1 Prélèvement et géométrie des éprouvettes

II.4.1.1 Prélèvement des éprouvettes

Le choix de la géométrie d'une éprouvette et son prélèvement dans un matériau texturé influencent grandement les résultats des essais mécaniques. Le but des essais n'étant pas de quantifier l'effet de texture sur les propriétés mécaniques, un seul sens de prélèvement dans la matière a été utilisé. Pour chaque éprouvette, la longueur de la zone utile a été prélevée dans la direction de laminage des tôles comme schématisé sur la Figure II-18.

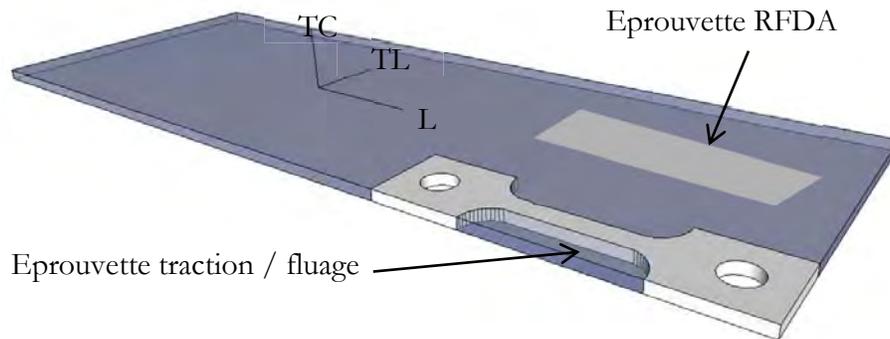


Figure II-18 : Schéma du prélèvement des éprouvettes. La longueur de la zone utile suit la direction de laminage et la plus grande surface de l'éprouvette est parallèle au plan TL-L (Travers Long-Direction de Laminage)

Les éprouvettes ont été usinées par électroérosion. Le procédé affectant la surface, chaque éprouvette a été polie suivant le protocole décrit dans la partie II.2.1 pour éliminer la zone modifiée par l'usinage (environ 50 μm).

II.4.1.2 Géométrie des éprouvettes

Cas des éprouvettes pour les essais de mesures de fréquence propre (RFDA) :

Pour les essais de mesure de résonance acoustique, il est nécessaire d'avoir des éprouvettes plates rectangulaires (cf. Figure II-19). Les dimensions choisies pour cette étude sont les suivantes : 40 mm en longueur, 10 mm en largeur et 1 mm d'épaisseur.

Le choix de l'épaisseur est optimisé pour observer l'effet de la diffusion de l'oxygène sur le module d'Young dans la zone enrichie en oxygène sur les mesures acoustiques pour la structure.

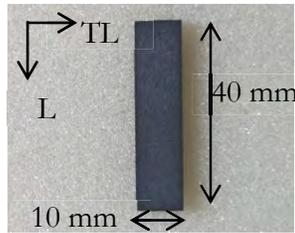


Figure II-19 : Image d'une éprouvette plate destinée aux essais de mesure de fréquence propre

Cas des éprouvettes à double congé pour les essais de fluage et de traction :

Pour avoir un rapport suffisant entre la zone affectée par la diffusion de l'oxygène et la section de l'éprouvette, il est important d'avoir une épaisseur d'éprouvette suffisamment fine pour visualiser l'effet de l'oxygène sur les essais de traction et de fluage. L'épaisseur choisie est de 500 μm . La géométrie de l'éprouvette qui a été usinée par électroérosion est de type plat à double congé aux extrémités de la zone utile. Elle est décrite sur la Figure II-20.

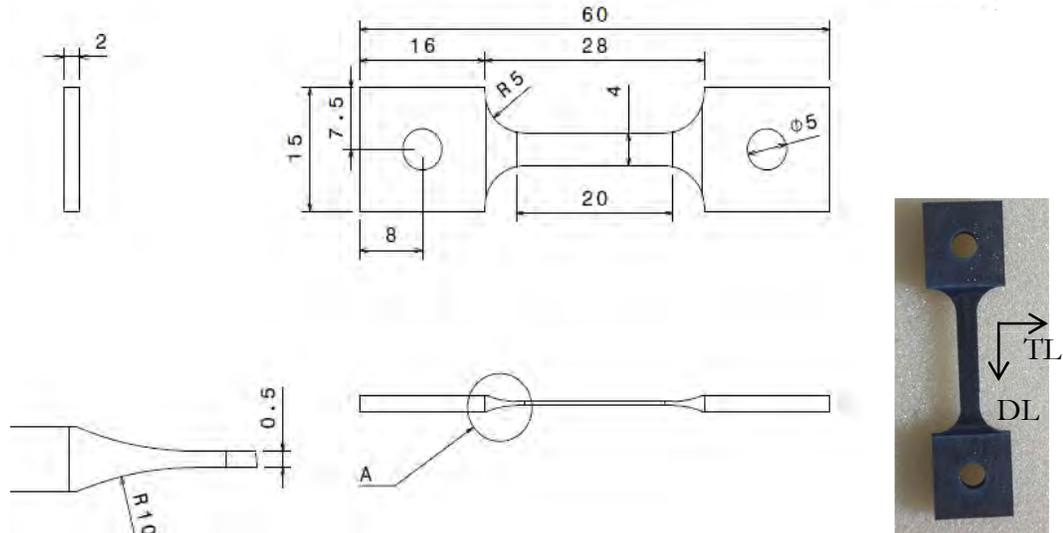


Figure II-20 : Plan d'une éprouvette à double congé usinée sur la tôle de Ti-50A, la tôle de Ti-6242-Si de 1,6 mm et la tôle de Ti-6242-Si mise en forme par SPF.

Cas des éprouvettes type "Taille de guêpe" pour les essais de fluage sur le Ti-6242-Si :

La géométrie de l'éprouvette taille de guêpe est similaire à l'éprouvette décrite précédemment excepté que la largeur de la zone utile n'est pas constante et est définie par un rayon de courbure. Ce type d'éprouvette permet d'obtenir un gradient de contrainte au sein de la zone utile et permet par suivi d'images de quantifier les déformations locales pour chaque contrainte correspondante.

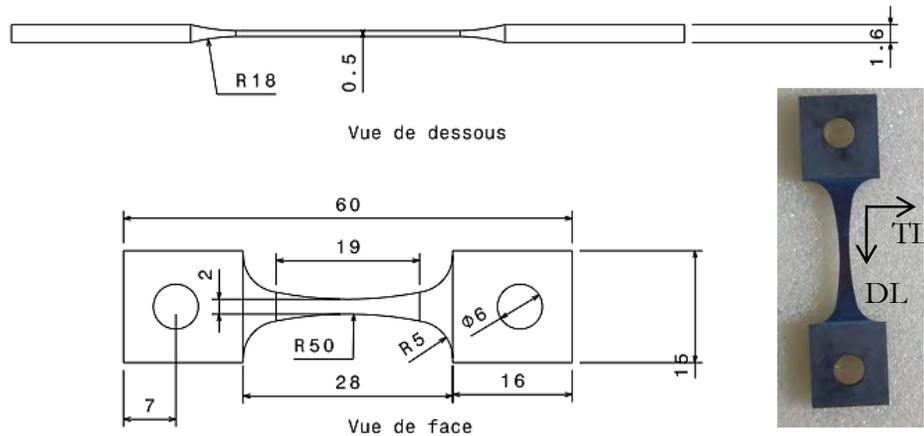


Figure II-21 : Plan d'une éprouvette type "Taille de guêpe" usinée sur la tôle de Ti-6242-Si

II.4.2 Mesure des fréquences propres de vibration

La méthode RFDA pour Resonance Frequency and Damping Analyze est utilisée pour déterminer les fréquences des modes propres de vibration d'une structure simple dans le matériau à analyser. Les essais ont été réalisés par la société Aurock à Albi avec l'aide de M. Olivier Valentin. Ces essais suivent les normes ASTM E1876-09 et ASTM C1259-15 [11], [12]. Ces fréquences étant dépendantes des propriétés physiques et géométriques de l'éprouvette, il est possible de déterminer les fréquences propres d'une structure (ici une poutre rectangulaire) et d'en déduire, par la suite, des propriétés comme le module d'Young et le coefficient de Poisson du matériau constitutif [13]–[15]. Le protocole de mesure, décrit sur la Figure II-22, consiste à apporter une impulsion à une éprouvette à l'aide d'un marteau afin d'exciter la structure puis à relever les fréquences de vibration à l'aide d'un microphone relié à un analyseur. L'éprouvette est disposée sur des supports dont l'emplacement correspond aux points nodaux fondamentaux. Les essais peuvent être réalisés dans un four dont la température est contrôlée par des thermocouples. La vitesse de chauffe et de refroidissement choisie est de 15°C par minute. La plage de température étudiée pour les deux alliages de notre étude est comprise entre 25 et 600°C. La mesure des fréquences propres peut alors être faite à différentes températures. Une mesure est brève (quelques secondes). Des acquisitions sont réalisées à la montée en température et à la descente afin de vérifier l'effet négligeable de l'oxydation lié à l'expérience elle-même. L'oxydation à 600°C sur une courte durée étant négligeable pour les alliages de l'étude, l'oxydation vue par le matériau pendant l'essai devrait être aussi négligeable. Ceci a été confirmé par les résultats obtenus (voir par ex. sur la Figure II-23).

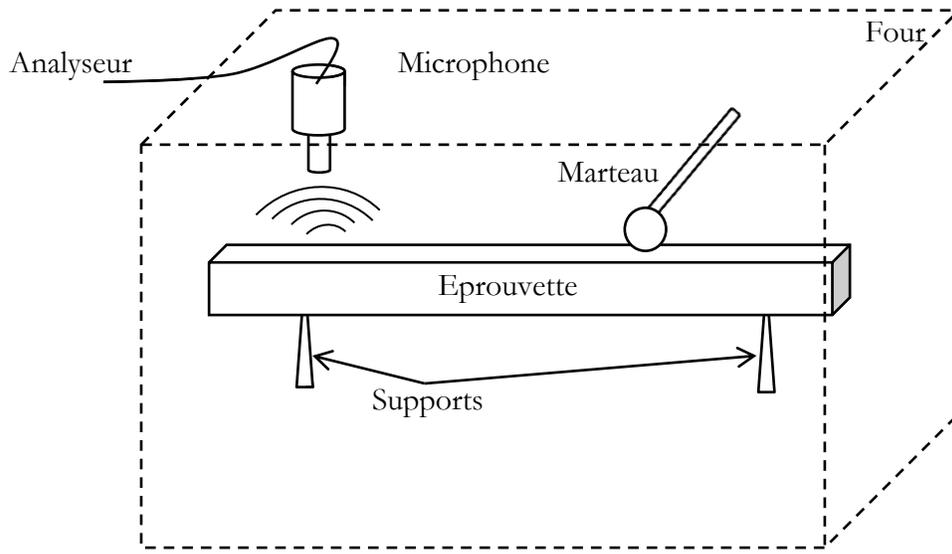


Figure II-22 : Schéma du montage des analyses RFDA réalisées par la société Aurock

Le signal sonore est analysé grâce à une transformée de Fourier (FFT). Ceci permet de définir les fréquences propres de l'éprouvette. Cet essai simple et rapide permet donc d'obtenir l'évolution du module d'Young sur une plage de température comme le montre l'exemple sur Figure II-23. Cependant les essais sont dépouillés, pour passer de la fréquence propre fondamentale de vibration en flexion longitudinale au module d'Young, en supposant que le matériau constitutif de la poutre est homogène, comme dans les normes indiquées ci-dessus. Or, ce n'est pas le cas compte tenu du gradient d'oxygène dans les poutres préoxydées. Nous appellerons donc la valeur obtenue "module d'Young global" par opposition au vrai module d'Young qui varie avec la teneur en oxygène.

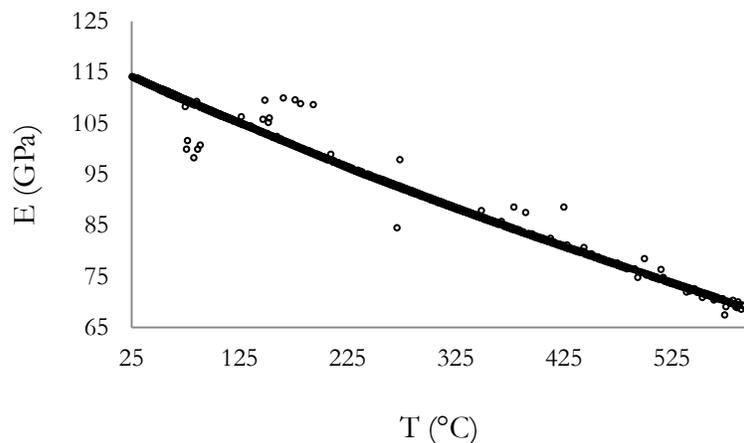


Figure II-23 : Résultats non filtrés donnant l'évolution du module d'Young de 25 °C à 600 °C puis de 600 à 25°C (courbes superposées) pour l'alliage Ti-50A

II.4.3 Essais de traction

II.4.3.1 Dispositif

Les essais de traction ont été réalisés au laboratoire du CIRIMAT à l'aide d'un dispositif de traction MTS Synergie 1000 qui est une machine de traction/compression électro-mécanique MTS™ équipée d'une enceinte thermique pouvant aller à 1100 °C. Ce four radiatif composé de 6 lampes halogènes a été développé au laboratoire par Jean-Claude Salabura et Ronan Mainguy. Il comprend un système de refroidissement par circulation d'eau afin de réguler la température externe du four entre 20 et 40°C (cf. Figure II-24). Il permet d'atteindre de fortes vitesses de chauffe (10K/s) et le pilotage des différentes lampes assure un gradient thermique faible dans la zone utile tout au long de l'essai.

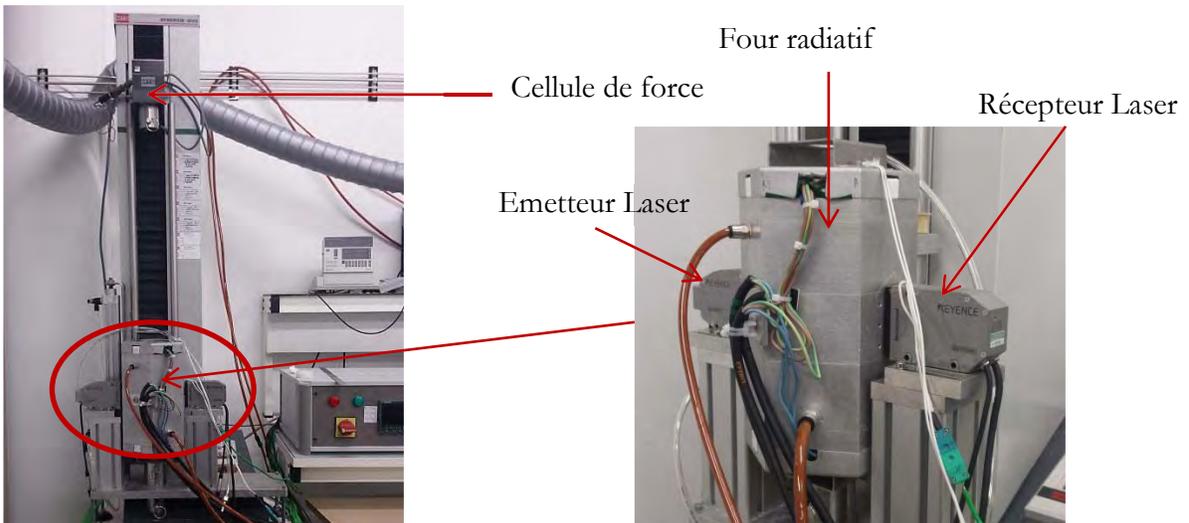


Figure II-24 : Dispositif de traction utilisé au CIRIMAT. La mesure de déformation est réalisée à l'aide d'un extensomètre optique utilisant une source laser ce qui permet de faire des mesures sans contact.

Les essais ont été conduits avec une cellule de force de 2 kN. Le suivi de déformation est enregistré au moyen d'un dispositif d'extensométrie optique à laser de marque Keyence mesurant le déplacement relatif de deux drapeaux (en INCO718) soudés par points sous les têtes d'éprouvettes. Son principe est détaillé sur la Figure II-25.

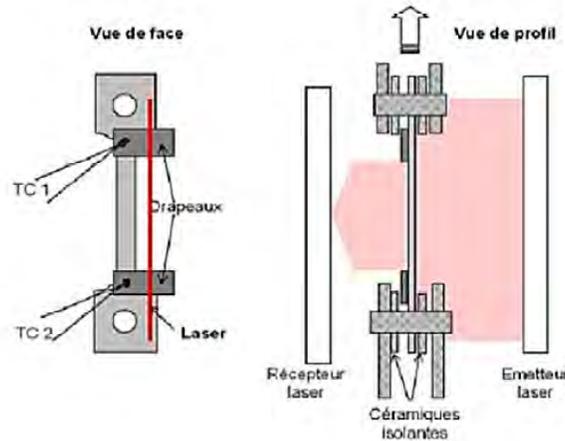


Figure II-25 : Principe de la mesure de déformation par extensométrie laser ([16])

Le contrôle et la régulation de la température par rapport à la consigne sont réalisés à l'aide de 3 thermocouples types K qui sont disposés sur le bas, le milieu et le haut d'une éprouvette sacrificielle accolée à l'éprouvette qui est destinée à l'essai. L'incertitude relative à la température sur la zone utile de l'éprouvette est inférieure à 5 °C. La norme relative aux essais de fluage limite recommande une variation de température inférieure à ± 4 °C sur l'ensemble de la zone utile pour des températures d'essai inférieures à 800 °C [17].

Au cours de l'étude, la plage de température utilisée pour les essais de traction est comprise entre 450 °C et 700 °C. Pour tous les essais, la montée en température est effectuée sous une légère tension de 10 N correspondant à 5 MPa pour les éprouvettes à double congé, afin de limiter les risques de mise en compression et de flambage durant cette étape. La montée en température est faite à 30 °C/min (0,5 K/s). Avant de lancer la mise en charge mécanique, une période de maintien de 10 minutes est utilisée pour stabiliser la thermique de l'ensemble de la ligne d'essai. Pour tous les essais, sauf indication contraire, la vitesse de chargement est de 10^{-3} s⁻¹.

II.4.3.2 Dépouillement des essais

Le logiciel Testworks™ permet l'acquisition des données et génère un fichier texte indiquant les différentes variables nécessaires au traitement des essais comme la force F et le déplacement Δl . Une variation de déplacement Δl est donnée par la traverse. Toutefois, cette valeur étant perturbée par les dilatations thermiques de la ligne de traction, les courbes de traction obtenues avec la mesure de déplacement de la traverse auront tendance à augmenter la déformation observée (cf. Figure II-26). Par conséquent, seule la mesure de la déformation calculée grâce au déplacement mesuré par extensométrie liée aux lasers est prise en compte. Les contraintes reportées sur chaque graphe sont les contraintes vraies, c'est-à-dire que la force est rapportée à la section de l'éprouvette à l'instant de mesure selon l'Équation II-1 :

$$\sigma_{\text{vraie}} = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} \times \left(1 + \frac{\Delta l}{L_0}\right) \quad \text{Équation II-1}$$

F est la force appliquée, S la section courante de l'éprouvette, S_0 la section initiale, Δl est l'allongement de l'éprouvette dans la zone utile et L_0 la longueur initiale de cette zone utile.

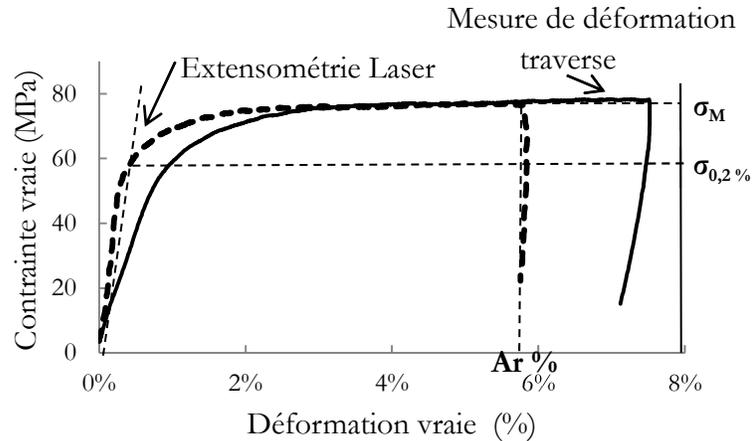


Figure II-26 : Exemple d'un résultat d'un essai de traction à 600 °C sur une éprouvette de Ti-50 A. Comparatif des résultats de déformations obtenus selon la mesure de la traverse et du laser

Comme pour les contraintes, les déformations reportées correspondent aux déformations vraies calculées selon l'Équation II-2 :

$$\varepsilon = \ln \left(1 + \frac{\Delta l}{L_0} \right) \quad \text{Équation II-2}$$

ε est la déformation vraie. Les informations principales qui sont interprétées des courbes de traction sont la résistance maximale à la traction (σ_M), la limite d'élasticité à 0,2 % ($\sigma_{0,2\%}$) qui correspond à la contrainte d'écoulement pour 0,2 % de déformation plastique et pour finir l'allongement à rupture (A_r) qui correspond à la déformation finale de l'éprouvette lors de sa rupture. La mesure du module d'Young s'avère trop imprécise avec le dispositif utilisé. Seule la méthode RFDA décrite en II.4.2 est retenue pour quantifier sa valeur.

II.4.3.3 Mesure de déplacement par corrélation d'images

Les essais de fluage de courte durée sur les éprouvettes "tailles de guêpes" ont été réalisés sur le même dispositif utilisé pour les essais de traction. Le suivi et le maintien de la température restent contrôlés par trois thermocouples types K disposés sur le bas, le milieu et le haut d'une éprouvette sacrificielle accolée à l'éprouvette "taille de guêpe".

Le suivi de la déformation est réalisé par corrélation d'images. La technique de corrélation d'images [18], [19] est une méthode optique sans contact de mesure de champs cinématiques. Elle consiste à mettre en corrélation deux images numériques d'une surface plane observée à deux états distincts de déformation, un état dit de "référence" et un état dit "déformé".

Dispositif d'acquisition d'images :

Les images sont acquises avec un appareil photo reflex CANON EOS 7D doté d'un capteur de 18 millions de pixels. L'appareil est situé à la place du récepteur laser de la Figure II-24 en face de l'ouverture du four afin d'observer la surface de la zone utile de l'éprouvette. La distance focale entre l'appareil et l'éprouvette reste inchangée au cours de l'essai de fluage et la mise au point est réalisée

manuellement au début de l'essai. La sensibilité ISO, la vitesse d'obturation et l'ouverture sont les trois autres paramètres réglés manuellement avant l'essai dans le but d'obtenir une image avec suffisamment de contraste pour qu'elle puisse être exploitée pour le logiciel de traitement des résultats. L'intervalle de prise d'images est d'une minute pour les éprouvettes à l'état de réception et de deux minutes pour les éprouvettes à l'état préoxydé car elles fluent moins vite.

Préparation des éprouvettes :

Pour que la corrélation d'images puisse être utilisée, il faut des détails permettant un contraste optique à la surface de l'éprouvette. Dans notre cas, il est généré grâce à un mouchetis. Les points correspondent à de la poudre d'alumine pulvérisée par un aérosol sur la surface de la zone utile de l'éprouvette (cf. Figure II-27). La qualité d'un mouchetis se caractérise par la taille de ces points (résolution) qui varie d'un essai à l'autre.

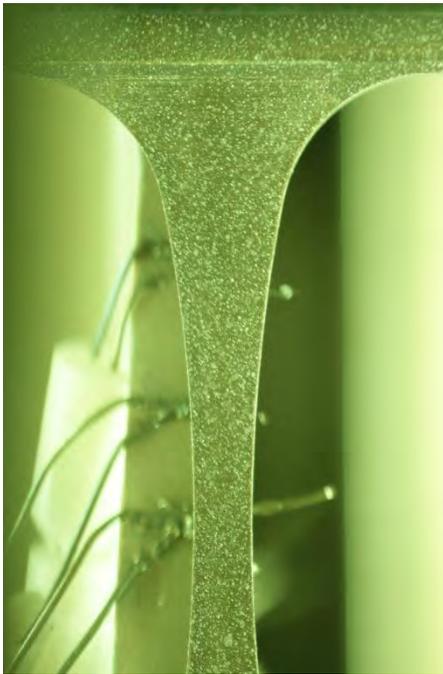


Figure II-27 : Exemple de mouchetis réalisé sur la zone utile d'une éprouvette "taille de guêpe" et permettant le suivi des déformations par corrélation d'images

Logiciel de corrélation d'images :

Les images sont traitées par le logiciel de corrélation d'image professionnel ARAMIS [20] fourni par GOM France. Ce logiciel propose, après un traitement de l'image, un suivi de facettes matérialisées par un mouchetis de poudre d'alumine. Ce mouchetis définit les facettes de $40 \times 40 \text{ px}^2$ sur une image de $5184 \times 3456 \text{ px}^2$. Le suivi de ces facettes permet entre autre de calculer le déplacement local de chaque facette pour obtenir une cartographie de déformations au cours de l'essai de fluage.

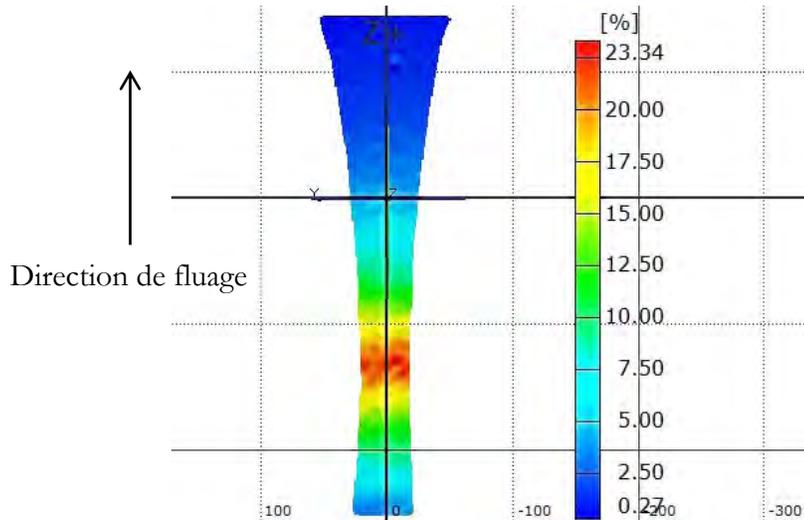


Figure II-28 : Exemple d'une cartographie de déformation lors d'un essai de fluage pour une éprouvette type "taille de guêpe" analysée avec le logiciel ARAMIS

II.4.4 Essais de fluage

II.4.4.1 Dispositif

Le dispositif expérimental CAT.0 (Creep Advanced Testing) utilisé pour les essais de fluage a été développé au CIRIMAT entre 2007 et 2009 dans le cadre des travaux de thèse de Catherine Grosjean [21]. Ce dispositif comprend un banc de fluage vertical de marque Zwick/Roell Z010 ainsi qu'un four radiatif environnemental développé au laboratoire pour réaliser des essais à haute température sous environnement contrôlé (cf. Figure II-29).

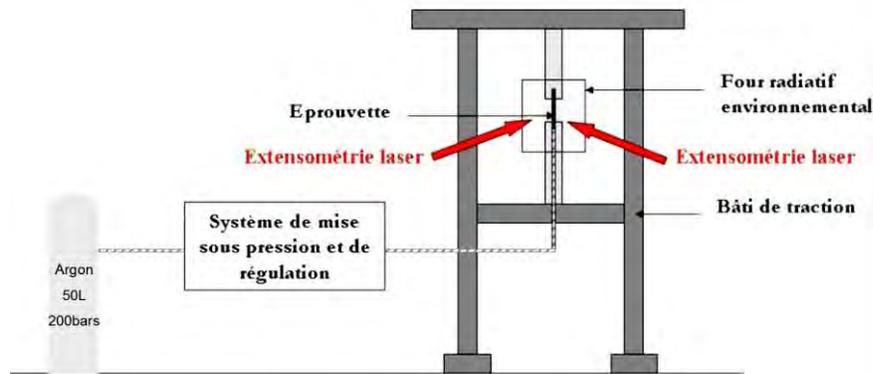


Figure II-29 : Schéma du dispositif Creep Advanced Testing [21]

Le dispositif est équipé d'une cellule de force de 10 kN. Le four radiatif hexagonal à trois zones comprenant six lampes de 300 watts permet de réaliser du fluage haute température (cf. Figure II-30). Comme pour les essais décrits ci-dessus, trois thermocouples de type K soudés sur une éprouvette sacrificielle accolée à l'éprouvette de fluage permettent de suivre en direct la température

de chaque zone. Chaque zone est réglée de façon indépendante grâce à une boucle de régulation à partir d'un boîtier régulateur Eurotherm 2804. Le four comprend un système de refroidissement par circulation d'eau afin de maintenir la température externe du four entre 20 et 40 °C. La déformation est mesurée à l'aide de deux extensomètres laser. Des ouvertures latérales sur le four permettent le passage du faisceau de l'extensomètre optique à laser (Mitutoyo LSM-506) qui nous donne l'évolution de la distance de deux repères soudés (drapeaux) sur les têtes de l'éprouvette d'essai. La sensibilité des lasers est inférieure au micromètre et leur dérive est inférieure à $1\mu\text{m} / \text{jour}$ (chose importante pour les essais longue durée). Compte tenu de la longueur utile des éprouvettes utilisables dans le dispositif, les vitesses de déformation observables doivent être supérieures à $6.10^{-10} \text{ s}^{-1}$. La traverse du dispositif est pilotée par le logiciel TestXpert qui permet aussi la programmation de l'essai. Les fichiers de résultats comprenant la déformation mesurée par le laser, la force et le temps sont enregistrés à la fin de chaque essai avant d'être analysés. Le pas d'acquisition entre chaque déformation est de 5 s. Au cours de cette étude, les contraintes appliquées ont été déterminées à l'aide des essais de traction et se situent entre 25 et 85 % de la limite d'élasticité observée. Les essais se sont déroulés à 500 et 600°C. L'enregistrement de la température des trois zones de l'éprouvette permet le suivi de la stabilité de la température et la dispersion de la température sur l'ensemble de la zone utile de l'éprouvette est inférieure à 5 °C.

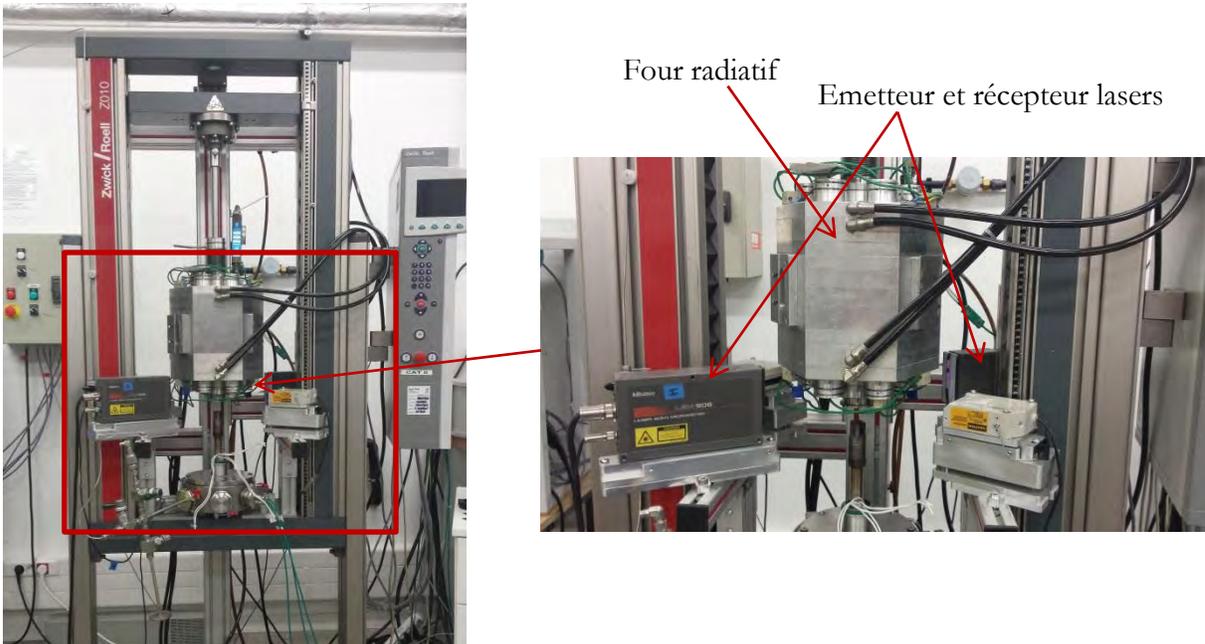


Figure II-30 : Dispositif de fluage CAT.0 (creep advanced testing) utilisé au CIRIMAT. La mesure de déplacement est réalisée par extensométrie laser dont les émetteurs et récepteurs sont disposés de part et d'autre du four radiatif qui permet de faire des essais de fluage à haute température

II.4.4.2 Dépouillement des essais

Les essais de fluages sont divisés en deux groupes. Tout d'abord des essais de fluage isothermes à force constante permettent de mesurer la vitesse de fluage secondaire pour chaque contrainte et

température. La mesure de déformation correspond à la déformation vraie calculée selon l'Équation II-2. Un exemple de courbe obtenue est représenté sur la Figure II-31.

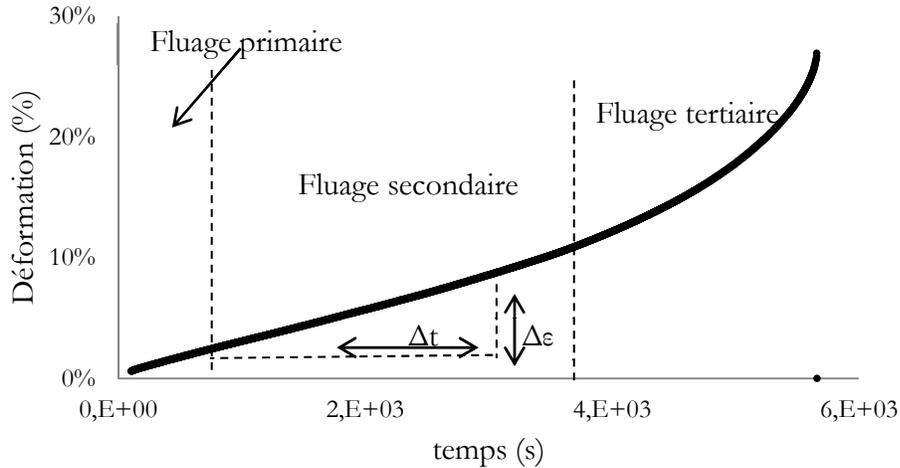


Figure II-31 : Exemple d'une courbe de fluage pour l'alliage Ti-6242-Si soumis à 300 MPa à 600 °C. Trois zones typiques du fluage sont définies, le fluage primaire, secondaire et tertiaire.

A partir de la courbe de fluage, la vitesse de fluage secondaire est définie comme étant la vitesse minimale de fluage. Pour plus de précision, la vitesse minimale de fluage a été mesurée en lissant la courbe de fluage puis en la dérivant en fonction du temps (cf. Figure II-32). La vitesse minimale de fluage correspond alors à la valeur minimale de la courbe.

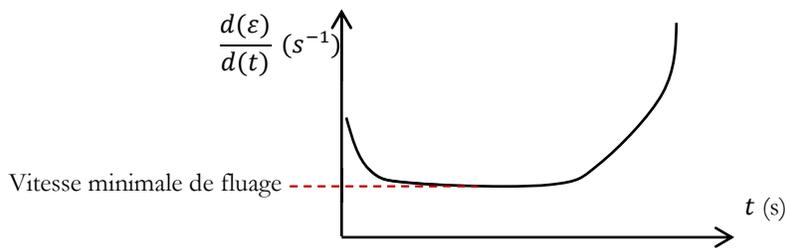


Figure II-32 : Exemple schématique de la dérivée d'une courbe de fluage en fonction du temps en vue d'identifier la vitesse minimale de fluage

Les vitesses de fluage mesurées au cours des travaux de thèse varient de $10^{-4} s^{-1}$ à $10^{-9} s^{-1}$ selon les conditions d'essai.

Un second type d'essai a été réalisé sur le même dispositif. Il s'agit cette fois de se placer à une force constante mais avec des sauts en température (cf. Figure II-33). Pour un seul et même essai de fluage, trois températures 500 °C, 550 °C et 600 °C ont été programmées avec des vitesses de chauffe de 30 °C/min afin que la stabilisation thermique soit des plus rapide. Il en résulte une courbe de fluage avec trois vitesses de fluage secondaire propres à chaque domaine de température. Il est toutefois nécessaire de réaliser plusieurs essais de fluage classique auparavant afin d'estimer les déformations pour ce type d'essai pour que les sauts de température aient bien lieu dans le domaine secondaire du fluage. Un essai de fluage à saut de température vient donc en complément de trois

essais classiques dans le but d'enrichir le volume de données acquises et de conforter les valeurs de vitesses secondaires obtenues par un essai classique.

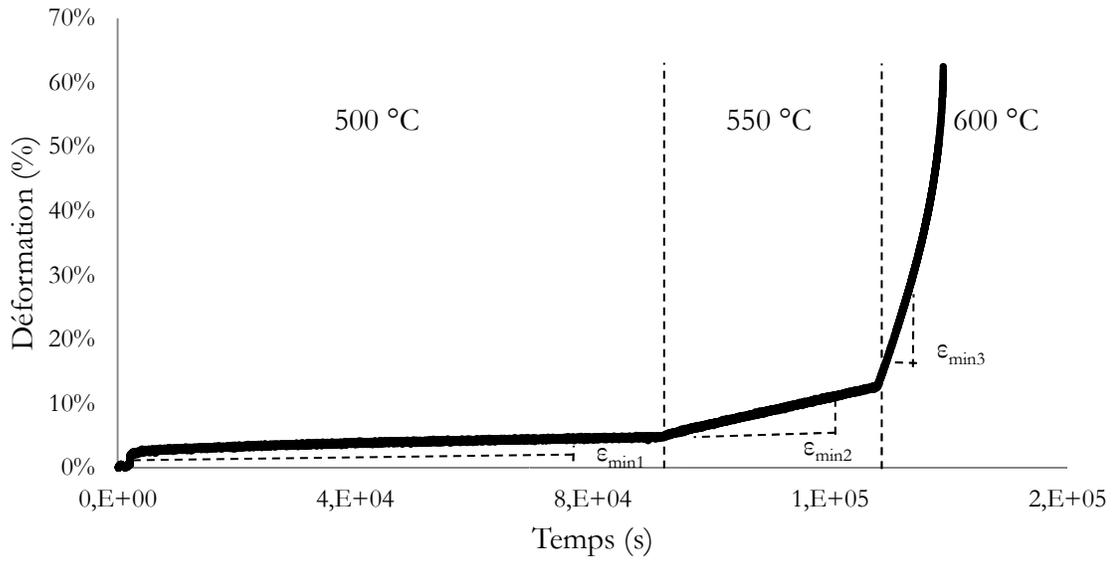


Figure II-33 : Exemple d'un essai de fluage à force constante à saut de température de 500 à 600 °C. Ce type d'essai permet d'identifier trois vitesses secondaires de fluage dépendantes de la température

II.5 Références

- [1] “Timet Timetal® 50A CP Titanium (ASTM Grade 2).” [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=247af0c81c8a4a9da817bafa791d20bf>. [Accessed: 16-Sep-2015].
- [2] G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [3] N. E. Paton and M. W. Mahoney, “Creep of Titanium-Silicon Alloys,” *Metall. Trans. A*, vol. 5, no. November, p. 1685, 1976.
- [4] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, Eds. ASM I. eds. ASM International, Materials Park, 1994.
- [5] A.D. McQuillan and M. K. McQuillan, “Titanium,” *J. Inst. Met.*, vol. 85, pp. 151–152, 1956.
- [6] M. Colombié, *Matériaux métalliques - 2ème édition*. Dunod, Paris, 2008.
- [7] W. A. Ossa and D. M. Royster, “Material Characterization of Superplastically Formed Titanium (Ti-6242) Sheet,” Langley research Center, Hampton, Virginia.
- [8] G. Giuliano, *Superplastic forming of advanced metallic materials*. University of Cassino, Italy: Woodhead Publishing; 1 edition, 2011.
- [9] J. Béchet, E. Gautier, and C. Quesne, “Glossaire des microstructures,” rédigé pour l’Association Titane, GDR Ti, 1995.
- [10] J. Baillieux, D. Poquillon, and B. Malard, “Observation using synchrotron X-ray diffraction of the crystallographic evolution of α -titanium after oxygen diffusion,” *Philos. Mag. Lett.*, vol. 95, no. 5, pp. 245–252, May 2015.
- [11] ASTM E1876-09, *Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio by Impulse Excitation of Vibration*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [12] ASTM C1259-15, *Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- [13] A. S. Maxwell, S. Owen-Jones, and N. M. Jennett, “Measurement of Young’s modulus and Poisson’s ratio of thin coatings using impact excitation and depth-sensing indentation,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 75, no. 4, p. 970, 2004.
- [14] C. Y. Wei and S. N. Kukureka, “Evaluation of damping and elastic properties of composites and composite structures by the resonance technique,” *J. Mater. Sci.*, vol. 35, no. 15, pp. 3785–3792, 2000.
- [15] I. H. Marshall, Ed., *Composite Structures 4*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1987.

- [16] B. Max, “Comportement mécanique et couplage mécanique-oxydation dans l’alliage 718 : effet des éléments en solution solide,” Thèse de doctorat de l’Institut National Polytechnique de Toulouse, 2014.
- [17] Euronorm, *Essais à Température Elevée ; Essais de fluage de l’acier*. EU 123-75, p. 8.
- [18] J.-N. Périé, S. Calloch, C. Cluzel, and F. Hild, “Analysis of a multiaxial test on a C/C composite by using digital image correlation and a damage model,” *Exp. Mech.*, vol. 42, no. 3, pp. 318–328, Sep. 2002.
- [19] B. Wattrisse, A. Chrysochoos, J.-M. Muracciole, and M. Némoz-Gaillard, “Analysis of strain localization during tensile tests by digital image correlation,” *Exp. Mech.*, vol. 41, no. 1, pp. 29–39, Mar. 2001.
- [20] “Logiciel ARAMIS,” 23-Feb-2015. [Online]. Available: <http://www.gom.com/fr/logiciel-3d/logiciel-aramis.html>. [Accessed: 27-Jul-2015].
- [21] C. Grosjean, D. Poquillon, J.-C. Salabura, and J.-M. Cloué, “Experimental creep behaviour determination of cladding tube materials under multi-axial loadings,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 510–511, pp. 332–336, Jun. 2009.
- [22] G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*, Engineerin. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007.
- [23] D. Poquillon, C. Armand, and J. Huez, “Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti–6al–4V Alloy: Improving Measurements During Sims Analysis by Rotating the Sample,” *Oxid. Met.*, vol. 79, no. 3–4, pp. 249–259, Jan. 2013.

Chapitre III

Table des matières

Chapitre III: Etude de l'oxydation des alliages	90
III.1 Cinétique d'oxydation.....	90
III.1.1 Mesures de prise de masse.....	90
III.1.1.1 Résultats pour le Ti50-A.....	91
III.1.1.2 Résultats pour le Ti6242-Si	93
III.1.1.3 Synthèse des résultats pour les deux alliages	95
III.1.2 Caractérisation des oxydes formés	96
III.1.3 Caractérisation de la zone affectée par l'oxygène.....	99
III.1.3.1 Mesure de la profondeur de l'alpha-case.....	99
III.1.3.2 Mesure de la profondeur de l'ODZ (Oxygen Diffusion Zone)	101
III.1.4 Effet des traitements d'oxydation sur la microstructure	104
III.1.4.1 Cas du Ti-50A	105
III.1.4.2 Cas du Ti-6242-Si	105
III.1.5 Discussion	106
III.2 Diffusion de l'oxygène dans les alliages de l'étude	108
III.2.1 Evolution de la microdureté.....	108
III.2.1.1 Loi théorique	108
III.2.1.2 Résultats expérimentaux pour le Ti-50 A.....	108
III.2.1.3 Résultats expérimentaux pour le Ti-6242-Si.....	110
III.2.2 Evolution de la teneur en oxygène (SIMS et EPMA).....	112
III.2.2.1 Loi théorique	112
III.2.2.2 Résultats expérimentaux pour le Ti-50 A.....	112
III.2.2.3 Résultats expérimentaux pour le Ti-6242-Si.....	115
III.2.3 Evolution des paramètres de mailles (DRX)	117
III.2.3.1 Loi théorique	118
III.2.3.2 Résultats pour le Ti-50 A.....	118
III.2.3.3 Résultats pour le Ti-6242-Si.....	121
III.2.4 Synthèse et discussion	123
III.3 Références	128

Chapitre III: Etude de l'oxydation des alliages

Ce chapitre vise à quantifier les cinétiques d'oxydation et de diffusion de l'oxygène dans le titane pour les alliages étudiés dans le but de maîtriser les paramètres de préoxydation qui sont employés directement sur les éprouvettes pour l'étude mécanique.

III.1 Cinétique d'oxydation

Comme cela a été évoqué dans la partie bibliographique, la bonne affinité chimique entre le titane et l'oxygène conduit à la formation d'une couche d'oxyde (TiO_2) et à la dissolution de l'oxygène dans le métal sous-jacent.

Un moyen de quantifier le phénomène d'oxydation est de mesurer la prise de masse que l'alliage subit au cours du temps quand il est placé à haute température sous atmosphère oxydante. Cette analyse est complétée par des mesures d'épaisseur des couches d'oxyde. Ces mesures permettent de spécifier dans quel régime de diffusion (cubique, parabolique, linéaire...) la cinétique rentre en jeu pour les températures étudiées. Pour se rapprocher du contexte industriel, les températures d'oxydation choisies ont été de :

- 500°C (Température souvent atteinte par l'alliage Ti-6242-Si en service)
- 600°C (Température maximale d'utilisation pour l'alliage Ti-6242-Si)
- 700°C (Température permettant d'accélérer les mécanismes d'oxydation et de diffusion)

Les temps d'oxydation varient entre 0 et 2000 h selon les études réalisées. Toutes les oxydations ont été réalisées sous air (air ambiant dont l'humidité peut varier).

III.1.1 Mesures de prise de masse

Plusieurs échantillons parallélépipédiques (cf. Figure III-1) de dimension 26,4 mm x 14mm x 2 mm pour le Ti-50 A et de dimension 26,4 mm x 14mm x 1,6 mm pour le Ti-6242-Si ont été prélevés dans les tôles de réception.

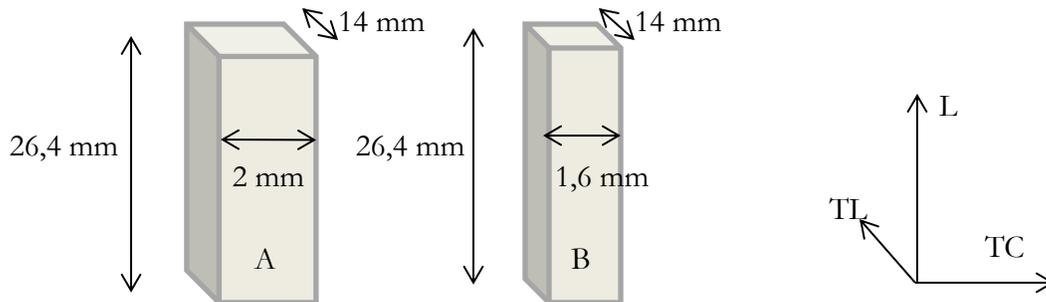


Figure III-1 : Schéma des géométries des échantillons utilisés pour le suivi de prise de masse pour l'étude de l'oxydation ; A = géométrie des échantillons de Ti-50 A ; B = géométrie des échantillons de Ti-6242-Si

Le protocole de préparation des échantillons a été décrit dans la partie II.2.1. Le protocole de suivi des prises de masse lors de l'oxydation est décrit dans la partie II.3.3.

III.1.1.1 Résultats pour le Ti50-A

La liste des essais d'oxydation réalisés sur le Ti-50 A est donnée dans le Tableau III.1 :

Tableau III.1 : Essais d'oxydation réalisés sur le Ti-50 A

# Référence	Température d'oxydation (°C)	Temps d'oxydation (s)	Prise de masse moyenne sur 3 pesées (mg.cm ⁻²)
OX-500-50A-1	500	92400	0,0494922
OX-500-50A-2		929400	0,1303746
OX-500-50A-3		1532100	0,1734716
OX-500-50A-4		2139600	0,2077118
OX-600-50A-1	600	17820	0,0693977
OX-600-50A-2		96900	0,2145819
OX-600-50A-3		360600	0,4402467
OX-600-50A-4		682680	0,6218512
OX-600-50A-5		1276680	0,9215623
OX-600-50A-6		3600000	Non mesurée
OX-600-50A-7		2880000	Non mesurée
OX-600-50A-8		1314000	Non mesurée
OX-700-50A-1	700	4200	0,2437150
OX-700-50A-2		10800	0,3659063
OX-700-50A-3		74400	0,9715498
OX-700-50A-4		162000	1,4751028
OX-700-50A-5		372000	2,4100745
OX-700-50A-6		3120	Non mesurée
OX-700-50A-7		75600	Non mesurée
OX-700-50A-8		270000	Non mesurée
OX-700-50A-9		864000	Non mesurée
OX-700-50A-10		1036800	Non mesurée
OX-700-50A-11		187200	Non mesurée

Les résultats de suivi de prise de masse peuvent être présentés sur un graphe avec l'évolution de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps (Figure III-2).

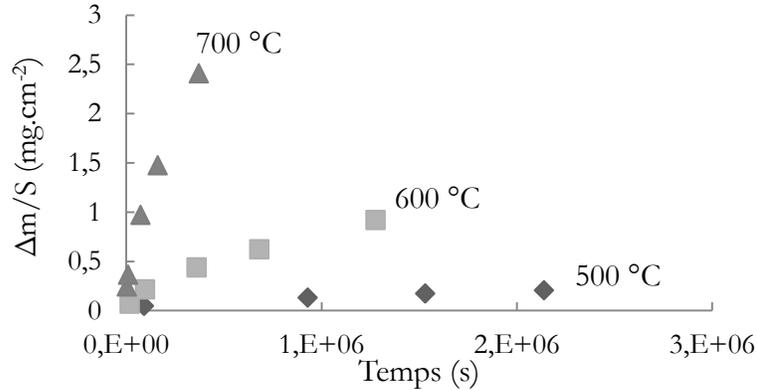


Figure III-2: Evolution de la prise de masse en oxygène en fonction du temps pour le Ti-50 A pour les températures de 500, 600 et 700°C

Le tracé de la prise de masse au carré en fonction du temps confirme que dans la plage étudiée, la cinétique d'oxydation est parabolique (cf. Figure III-3).

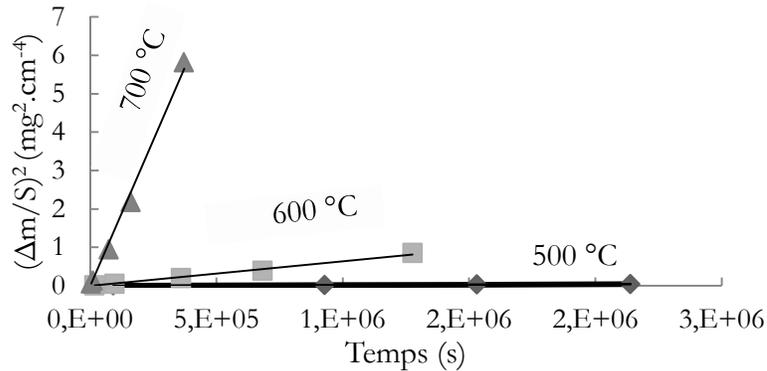


Figure III-3: Evolution du carré de la prise de masse en oxygène en fonction du temps pour le Ti-50A pour les températures de 500, 600 et 700°C

Il est possible, pour chacune, des trois températures, de calculer la constante parabolique d'oxydation k_p . Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau III.5. Ce comportement et ces valeurs de cinétique d'oxydation sont en bon accord avec les données bibliographiques qui situent l'oxydation parabolique du titane pur entre 500 et 700°C [1], [2], [3].

Tableau III.2 : k_p identifiés à 500 °C, 600 °C et 700 °C pour le Ti-50 A ; comparaison avec les données issues de la littérature

Température d'oxydation (°C)	500	600	700
k_p calculés (mg ² cm ⁻⁴ s ⁻¹)	2,2 10 ⁻⁸	6,1 10 ⁻⁷	2,1 10 ⁻⁵
k_p pour du titane α [3]	2,7 10 ⁻⁸	4,4 10 ⁻⁷	2,5 10 ⁻⁵

A ce stade il apparaît important de s'assurer que la prise de masse correspond bien uniquement à la croissance de la couche d'oxyde et à l'enrichissement du métal en oxygène sous cette couche. En effet, à plus haute température les données de la littérature indiquent que les alliages de titane

peuvent aussi être sensibles à la nitruration. Nous avons donc, dès le début de l'étude, et pour les deux alliages, vérifié ce point. Des analyses SIMS et EPMA (détaillées au paragraphe III.2.2) nous ont permis de faire les caractérisations chimiques sous la couche d'oxyde. Aucun enrichissement en azote n'a été noté dans les conditions étudiées.

III.1.1.2 Résultats pour le Ti6242-Si

Le plan expérimental d'oxydation pour le suivi des prises de masse pour le Ti-6242-Si est donné dans le Tableau III.3.

Tableau III.3 : Essais d'oxydation réalisés sur le Ti-6242-Si

# Référence	Température d'oxydation (°C)	Temps d'oxydation (s)	Prise de masse moyenne sur 3 pesées (mg.cm ⁻²)
OX-500-62-1	500	92400	0,0454922
OX-500-62-2		929400	0,1203746
OX-500-62-3		1532100	0,1634726
OX-500-62-4		2139600	0,1876117
OX-600-62-1	600	14400	0,0390419
OX-600-62-2		75600	0,0936289
OX-600-62-3		597600	0,2826266
OX-600-62-4		1101600	0,3813624
OX-600-62-5		2332800	0,4856749
OX-600-62-7		3600000	Non mesurée
OX-600-62-8		5886000	Non mesurée
OX-700-62-1		700	10800
OX-700-62-2	32400		0,1886669
OX-700-62-3	244800		0,5515575
OX-700-62-4	266400		0,5726816
OX-700-62-5	345600		0,6382562
OX-700-62-6	612000		0,9610640
OX-700-62-7	972000		1,1420371
OX-700-62-8	1123200		0,6870519
OX-700-62-9	5760		Non mesuré
OX-700-62-10	1140		Non mesuré
OX-700-62-11	2880		Non mesuré
OX-700-62-12	10020		Non mesurée
OX-700-62-13	3600		Non mesurée
OX-700-62-14	3600000		Non mesurée

La Figure III-4 indique l'évolution de la prise de masse en oxygène par unité de surface au cours du temps aux trois températures étudiées pour l'alliage Ti-6242-Si. Le tracé sur la Figure III-5 montre l'évolution du carré de la prise de masse par unité de surface en fonction du temps. Pour cet alliage aussi la cinétique d'oxydation reste parabolique.

Il apparaît cependant que la prise de masse pour le Ti-6242-Si est plus lente que le Ti-50 A en accord avec l'influence des éléments d'alliage sur l'oxydation présentée dans la partie bibliographique. Les k_p reportés dans le Tableau III.4 sont inférieurs à ceux de la littérature pour le titane pur et ceux trouvés pour le Ti-50 A dans cette étude. Cela confirme la décroissance des cinétiques d'oxydation pour l'alliage allié par rapport au titane commercialement pur.

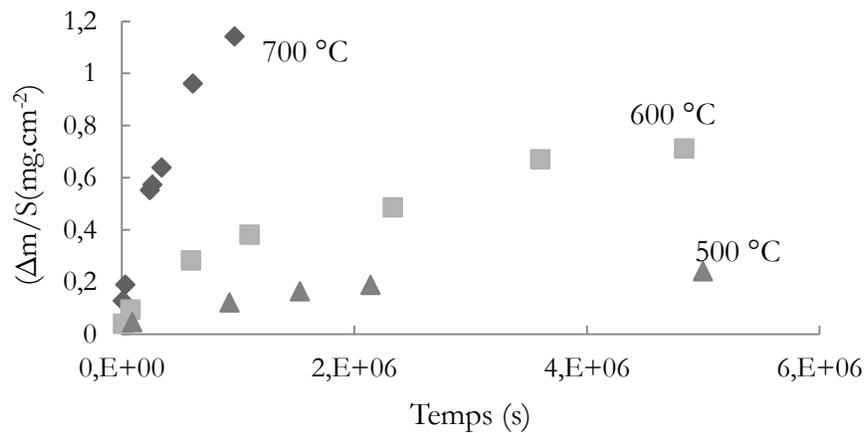


Figure III-4 : Evolution de la prise de masse en oxygène en fonction du temps pour le Ti-6242-Si pour les températures de 500 °C, 600 °C et 700 °C

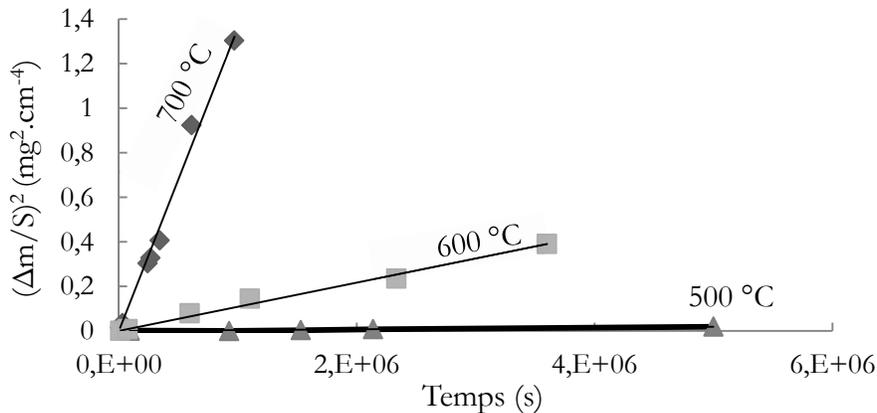


Figure III-5 : Evolution du carré de la prise de masse en oxygène en fonction du temps pour le Ti-6242-Si pour les températures de 500 °C, 600 °C et 700 °C

Tableau III.4 : k_p identifiés à 500, 600 et 700°C pour le Ti-6242-Si ; comparaison avec les données issues de la littérature

Température d'oxydation (°C)	500	600	700
k_p calculés ($\text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$)	$3,9 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
k_p pour du titane α [3]	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$

III.1.1.3 Synthèse des résultats pour les deux alliages

Les résultats des cinétiques d'oxydation provenant des suivis de prise de masse en oxygène sont synthétisés sur la Figure III-6 :

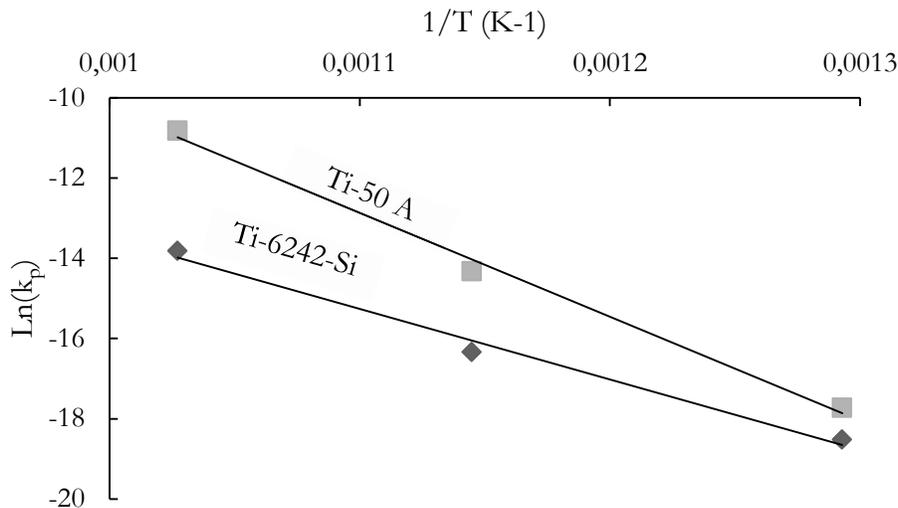


Figure III-6 : Synthèse des cinétiques d'oxydation pour les alliages Ti-50 A et Ti-6242-Si pour les températures de 500, 600 et 700°C

La dépendance des k_p avec la température, dans le domaine de 500°C à 700°C, peut être décrite par une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation correspondantes à ce domaine de température, qui en découlent sont les suivantes :

Tableau III.5 : Energies d'activation calculées pour les deux alliages à l'issue des mesures de prise de masse à 500 °C, 600 °C et 700 °C ; comparaison avec la littérature

$Q_{\text{Ti-50A}}$	$Q_{\text{Ti-6242-Si}}$	$Q_{\text{Ti-}\alpha}$ [3]
215 kJ mol^{-1}	146 kJ mol^{-1}	218 kJ mol^{-1}

Ces résultats mettent en exergue les meilleures propriétés du Ti-6242-Si par rapport au Ti-50 A par rapport à l'oxydation mais ne permettent en aucun cas de conclure sur la proportion d'oxygène dans la couche d'oxyde par rapport à celle ayant diffusé dans le métal. L'étude des épaisseurs d'oxyde formé durant l'oxydation de ces deux alliages est donc nécessaire.

Les hypothèses permettant d'expliquer les différences entre les énergies d'activation sont :

- La taille de grain du Ti-6242-Si environ 10 fois plus petite que celle du Ti-50 A qui favorise ainsi la diffusion de l'oxygène dans le métal [4].
- La formation d'oxyde beaucoup plus importante pour le Ti-50 A qui a pour effet d'augmenter l'énergie d'activation [5].
- La présence des éléments d'alliage qui peuvent à la fois favoriser ou ralentir la diffusion et l'oxydation selon l'élément.

Il faut aussi noter que conformément aux données de la littérature, les mécanismes activés à 700°C semblent être les mêmes que ceux entre 500 et 600°C. Ceci nous permettra de faire certains traitements thermiques à 700 °C plutôt qu'à 600°C pour gagner du temps en utilisant l'équivalence temps-température mis en évidence. Cependant, comme la prise de masse résulte de deux phénomènes différents (création de la couche d'oxyde et enrichissement du métal en oxygène), il importera de bien regarder pour chacun de ces deux aspects si l'équivalence est vraie.

III.1.2 Caractérisation des oxydes formés

La caractérisation des oxydes formés a été étudiée pour les températures d'oxydation de 600°C et 700°C pour des temps d'oxydation compris entre 3 h et 1700 h. Les oxydes formés ont été analysés en diffraction des rayons X en mode rasant pour un angle compris entre 2 et 5 °C. Dans tous les cas seul le TiO₂ (rutile) a été décelé pour les deux alliages de l'étude.

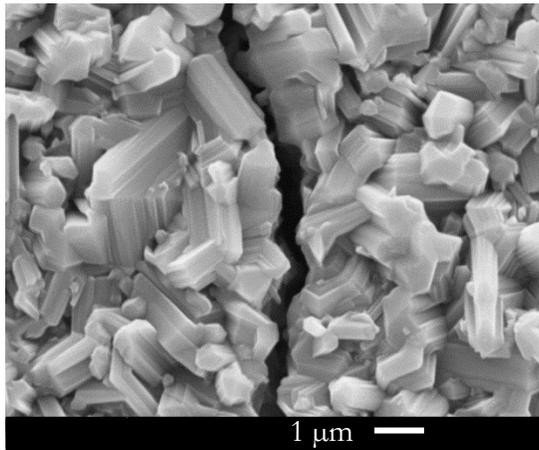


Figure III-7 : Image en microscopie électronique à balayage des cristaux de rutile de la surface d'un échantillon de Ti-50 A oxydé à 600°C pendant 1000 h

Comme le montrent les travaux de Gaddam et al. [6], l'adhérence de l'oxyde formé dépend non seulement de son épaisseur, de la composition chimique de l'oxyde mais aussi de la température d'oxydation. Les oxydes formés sur le Ti-50 A à 600°C et 700°C ne sont pas adhérents et fissurent sous les seules contraintes d'origine thermique générées au refroidissement à partir de 1 µm d'épaisseur. En revanche, les oxydes formés à 600°C sur le Ti-6242-Si s'avèrent particulièrement adhérents même pour des épaisseurs d'oxyde allant jusqu'à 6 µm. A 700°C, l'oxydation du Ti-6242-Si conduit à un oxyde qui perd son adhérence dès 4 µm d'épaisseur. La perte d'adhérence est donc dépendante de la température d'oxydation qui est relative à la mise en forme de l'oxyde.

Le Tableau III.6 indique pour les deux alliages et les deux températures d'étude quand la perte d'adhérence suivie de la fissuration de l'oxyde a été constatée. Cette fissuration provient principalement des différences entre les coefficients d'expansion thermique du TiO_2 et du métal sous-jacent qui créent alors des contraintes mécaniques dépassant la résistance mécanique de l'oxyde. Il sera montré par la suite dans le chapitre relatif aux essais mécaniques que les différences d'adhérence constatées ont un impact sur les résultats expérimentaux.

Tableau III.6 : Comparatif des adhérences de l'oxyde au cours de l'oxydation des deux alliages

Matériau	Ti-50 A	Ti-6242-Si
Oxyde formé à 600°C	Perte d'adhérence dès 2 μm d'oxyde	Perte d'adhérence plus tardive : épaisseur d'oxyde maximale mesurée de 6 μm
Oxyde formé à 700°C	Perte d'adhérence dès 1 μm d'oxyde	Perte d'adhérence dès 4 μm d'oxyde

Pour des épaisseurs supérieures à 0,5 μm , il est possible, sur des sections transverses, de caractériser ces oxydes avec les moyens du laboratoire et de mesurer leur épaisseur en microscopie électronique à balayage (cf. Figure III-8).

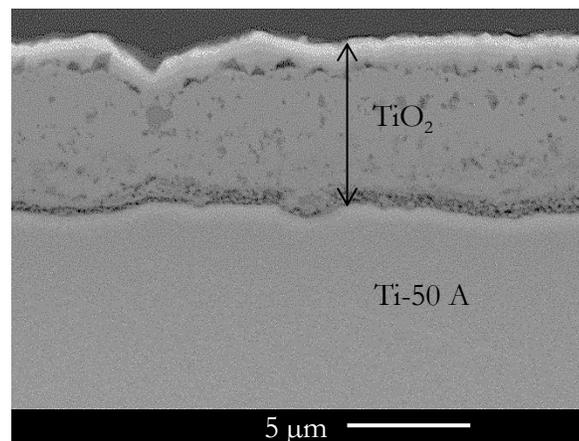


Figure III-8 : Mesure en microscopie électronique à balayage d'un oxyde formé sur un l'échantillon OX-700-50A-6

Les résultats des mesures d'épaisseur d'oxyde après oxydation des échantillons de Ti-50A et Ti-6242-Si sont rassemblés dans le Tableau III.7. La mesure des épaisseurs d'oxyde a permis de quantifier les cinétiques de formation d'oxyde pour les températures de 600°C et 700°C. De même que pour la cinétique de prise de masse, la cinétique de formation d'oxyde suit une loi parabolique confirmée par la Figure III-9.

Tableau III.7 : Echantillons utilisés pour la mesure des épaisseurs d'oxyde pour le Ti-50 A et le Ti-6242-Si

Matériau	Oxydation à 700°C			Oxydation à 600°C		
	# Réf	Temps (s)	Epaisseur oxyde (µm)	# Réf	Temps (s)	Epaisseur oxyde (µm)
Ti-50 A	OX-700-50A-2	10800	1	OX-600-50A-3	360600	1
	OX-700-50A-3	74600	4	OX-600-50A-4	682680	4
	OX-700-50A-4	162000	6	OX-600-50A-6	1314000	3
	OX-700-50A-5	372000	10	OX-600-50A-7	2880000	5
Matériau	Oxydation à 700°C					
Ti-6242-Si	# Réf	Temps (s)	Epaisseur oxyde (µm)			
	OX-700-62-5	345600	2,5			
	OX-700-62-6	612000	3,2			
	OX-700-62-7	972000	4			

Il est alors possible de tracer l'évolution du carré de l'épaisseur d'oxyde en fonction du temps afin d'identifier les cinétiques de croissance de l'oxyde propres à chaque température (cf. Figure III-9). Pour le Ti-6242-Si, seuls les oxydes formés à 700°C ont été mesurés, la cinétique de croissance d'oxyde étant relativement faible à 600°C.

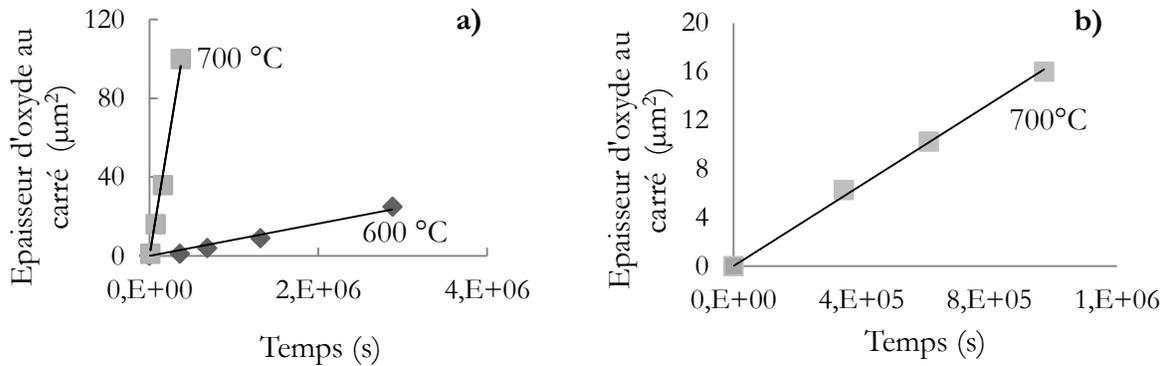


Figure III-9 : Evolution du carré des épaisseurs d'oxyde mesurées en fonction du temps ; a) cas pour le matériau Ti-50 A à 600 °C et 700°C ; b) cas pour le matériau Ti-6242-Si à 700°C

Les cinétiques de croissance d'oxyde (pentes de la Figure III-9) sont reportées dans le Tableau III.8.

Tableau III.8 : Cinétiques de croissance d'oxyde mesurées pour le Ti-50A (600 °C et 700 °C) et le Ti-6242-Si (700 °C)

Matériau	Cinétique de croissance de l'oxyde à 600°C (µm² s⁻¹)	Cinétique de croissance de l'oxyde à 700°C (µm² s⁻¹)
Ti-50 A	8 10 ⁻⁶	3 10 ⁻⁴
Ti-6242-Si	Non mesurée	2 10 ⁻⁵

Par rapport aux cinétiques d'oxydation mesurées par suivi de prise de masse qui ne nous renseignent que sur la prise en masse globale en oxygène, la cinétique de croissance d'oxyde permet de tenter de découpler le phénomène de croissance d'oxyde et de diffusion de l'oxygène dans le métal.

En faisant l'hypothèse que l'oxyde est non poreux et qu'il est composé à 100% de TiO_2 stœchiométrique, ces valeurs permettent de calculer un k_p . La densité du rutile est de $4,3 \text{ g.cm}^{-3}$ et 40 % de la masse du TiO_2 formée correspond à celle de l'oxygène. En repartant des valeurs du Tableau III.8, on obtient donc les k_p de l'oxygène lié à la croissance de l'oxyde :

⇒ pour le Ti-6242-Si à 700°C ; $k_p^{Ox} = 5,9 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$

⇒ pour le Ti-50 A à 700°C ; $k_p^{Ox} = 8,9 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$

⇒ pour le Ti-50 A à 600°C ; $k_p^{Ox} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ mg}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$

Ces valeurs sont intéressantes en comparaison aux valeurs des k_p (mesures globales) obtenues précédemment pour estimer, certes avec de fortes hypothèses, la proportion d'oxygène dans la couche d'oxyde par rapport à celle ayant diffusé dans le métal. En faisant les trois ratios (cf Tableau III.9), on a trois valeurs comprises entre 39 % et 40 %. Compte tenu de la précision des mesures d'épaisseur d'oxyde et des hypothèses faites dans les calculs, on peut estimer que pour nos alliages, dans ce domaine de température, environ 40 % de l'oxygène est attribué à la couche d'oxyde et 60 % de l'oxygène est dissous dans le métal.

Tableau III.9 : Rapport des k_p liés à l'oxyde (k_p^{Ox}) sur les k_p déterminés sur les deux alliages

Matériau / Température	Ti-6242-Si / 700°C	Ti-50 A / 700°C	Ti-50 A / 600°C
k_p^{Ox} / k_p	42 %	42 %	39 %

III.1.3 Caractérisation de la zone affectée par l'oxygène

En plus de la formation de l'oxyde TiO_2 , l'oxygène diffuse depuis l'interface métal/oxyde jusqu'à une profondeur qui dépend du temps et de la température d'oxydation vus par le métal. A cause de sa solubilité plus importante dans la phase α que dans la phase β , l'oxygène diffuse préférentiellement le long des sites interstitiels de la phase α et occupe ses sites octaédriques [7].

Historiquement, la zone affectée par l'oxygène a communément été appelée "alpha-case" à cause des propriétés alphasènes de l'oxygène sur les alliages de titane. Il est possible d'observer cette zone sur un échantillon oxydé après une préparation métallographique et une attaque chimique de type Kroll. Dans un premier temps la mesure d'épaisseur de ce contraste optique a été investiguée pour les alliages de l'étude après des oxydations à 600 et 700°C .

III.1.3.1 Mesure de la profondeur de l'alpha-case

L'attaque Kroll permet dans le cas de l'oxydation sur l'alliage Ti-6242-Si de révéler le contraste optique lié à l'alpha-case. Cette zone apparaît en clair comme le montre la Figure III-10 b). La mesure de l'alpha-case sur un alliage commercialement pur s'avère plus complexe puisque l'attaque Kroll n'est appropriée que pour un alliage biphasé. Il est cependant possible de distinguer le

contraste optique généré par l'alpha-case après un polissage long et minutieux jusqu'à l'état poli miroir (cf. Figure III-10 a).

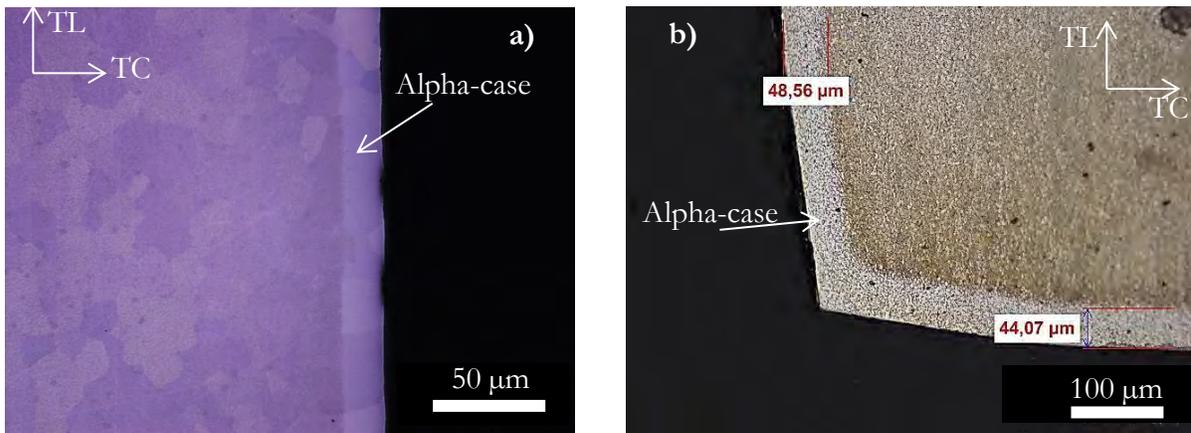


Figure III-10 : Alpha-case révélé en microscopie optique pour les alliages de l'étude ; a) alpha-case observé en lumière polarisée sur le Ti-50 A après polissage miroir (échantillon OX-700-50A-2) ; alpha-case observé sur le Ti-6242-Si après attaque Kroll (échantillon OX-700-62-9)

Les résultats des mesures d'épaisseur d'alpha-case après oxydation des échantillons de Ti-50 A et Ti-6242-Si sont rassemblés dans le Tableau III.10 :

Tableau III.10 : Echantillons utilisés pour la mesure des épaisseurs d'alpha-case pour le Ti-50 A et le Ti-6242-Si

Matériau	Oxydation à 700°C			Oxydation à 600°C		
	# Réf	Temps (s)	Epaisseur α -case (μm)	# Réf	Temps (s)	Epaisseur α -case (μm)
Ti-50 A	OX-700-50A-2	10800	8	OX-600-50A-3	360600	9
	OX-700-50A-3	74600	22	OX-600-50A-4	682680	14
	OX-700-50A-4	16200	35	OX-600-50A-8	1314000	19
	OX-700-50A-5	372000	55			
Matériau	Oxydation à 700°C					
Ti-6242-Si	# Réf	Temps (s)	Epaisseur α -case (μm)			
	OX-700-62-2	32400	9			
	OX-700-62-5	345600	38			
	OX-700-62-6	612000	52			
	OX-700-62-7	972000	66			

De même que pour la prise de masse et l'épaisseur de la couche d'oxyde, l'évolution de l'épaisseur moyenne de l'alpha-case en fonction du temps suit une loi parabolique confirmée par la Figure III-11 qui synthétise les évolutions des carrés des épaisseurs d'alpha-case en fonction du temps pour les deux matériaux d'étude selon les températures de 600 °C et 700 °C (seule la

température de 700 °C est tracée pour le Ti-6242-Si car l'oxyde formé à 600 °C n'a pas été investigué à cause de sa faible cinétique).

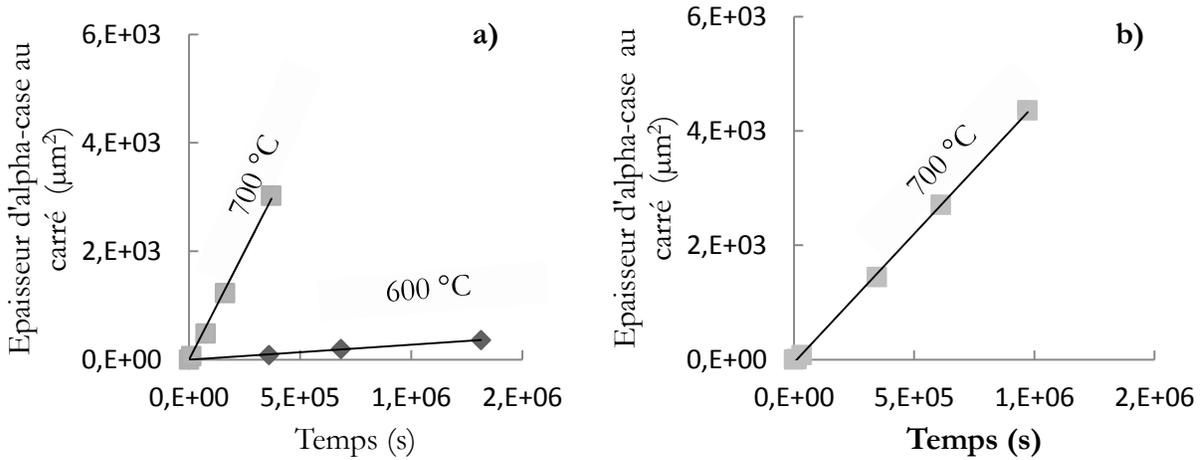


Figure III-11 : Evolution avec le temps du carré des épaisseurs moyennes d'alpha-case a) Ti-50 A à 600 °C et 700 °C ; b) Ti-6242-Si à 700 °C

Les coefficients des pentes sur la Figure III-11 représentent ici les cinétiques de croissance de l'alpha-case (en $\mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et sont rassemblés dans le Tableau III.11 :

Tableau III.11 : Cinétiques de croissance d'alpha-case pour le Ti-50A (600°C et 700°C) et le Ti-6242-Si (700°C)

Matériau	Cinétique de croissance d'alpha-case à 600 °C ($\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Cinétique de croissance d'alpha-case à 700 °C ($\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
Ti-50 A	$3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$
Ti-6242-Si	Non mesurée	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Bien que les cinétiques de prise de masse et de croissance de l'oxyde du Ti-50 A soient nettement supérieures à celles du Ti-6242-Si, il est à noter que la différence de cinétique de croissance d'alpha-case est moins marquée entre les deux matériaux même si celle du Ti-6242-Si semble légèrement inférieure que celle du Ti-50 A. Cette observation montre que les cinétiques de diffusion de l'oxygène et de croissance d'oxyde sont deux phénomènes liés à plusieurs paramètres dont la taille de grain et la composition chimique. Ces données expliquent aussi que les énergies d'activation apparente sont différentes entre les deux alliages. De même, il n'est pas possible de relier une épaisseur d'oxyde mesurée à une épaisseur d'alpha-case.

III.1.3.2 Mesure de la profondeur de l'ODZ (Oxygen Diffusion Zone)

Plusieurs auteurs ont démontré le lien de proportionnalité entre l'enrichissement en oxygène des alliages de titane et la dureté du matériau [8]–[11]. La microdureté est, par conséquent, un moyen intéressant pour caractériser la diffusion de l'oxygène au sein du métal. Dans un premier temps, une étude préliminaire a été réalisée pour faire le choix de la masse à employer lors de ces essais. Pour

quantifier de manière précise la zone affectée par l'oxygène, il convient d'identifier la taille d'empreinte minimale permettant de mesurer le gradient de dureté sur des profondeurs allant de $10\ \mu\text{m}$ à $200\ \mu\text{m}$. La masse la plus faible pour laquelle l'appareil de mesure de dureté Vickers a son étalonnage certifié est de $100\ \text{g}$ mais les diagonales des empreintes mesurées avec cette charge avoisinant les $50\ \mu\text{m}$ (sur le Ti-6242-Si) ne permettent pas de quantifier des épaisseurs d'ODZ plus petites. La masse choisie pour l'étude est donc une masse de $10\ \text{g}$ dont les diagonales d'empreinte sont proches de $5\ \mu\text{m}$ sur le Ti-6242-Si enrichi en oxygène. Une étude sur l'erreur relative de la dureté mesurée avec une empreinte de $10\ \text{g}$ est donnée dans l'annexe 1 et montre que l'utilisation de cette masse sous-estime la dureté d'environ $50\ \text{Hv}$. Cependant, comme nous cherchons à mettre en évidence un profil de dureté, donc à faire une étude comparative et non quantitative, et que la charge de $10\ \text{g}$ nous permet d'avoir des résultats répétables, elle a été retenue pour l'étude.

La méthode de mesure de l'épaisseur de l'ODZ est décrite dans le chapitre II. Elle consiste à réaliser une série d'empreintes de microdureté en partant de l'interface métal/oxyde comme le montre la Figure III-12. Il apparaît très clairement une augmentation de la taille des diagonales de l'empreinte pyramidale au fur et à mesure que les mesures s'éloignent de l'interface métal/oxyde. La courbe de microdureté en fonction de la profondeur des mesures décrit un profil de diffusion et permet alors de situer à quelle profondeur la dureté retrouve sa dureté initiale et c'est cette profondeur qui est utilisée pour définir l'épaisseur de l'ODZ.

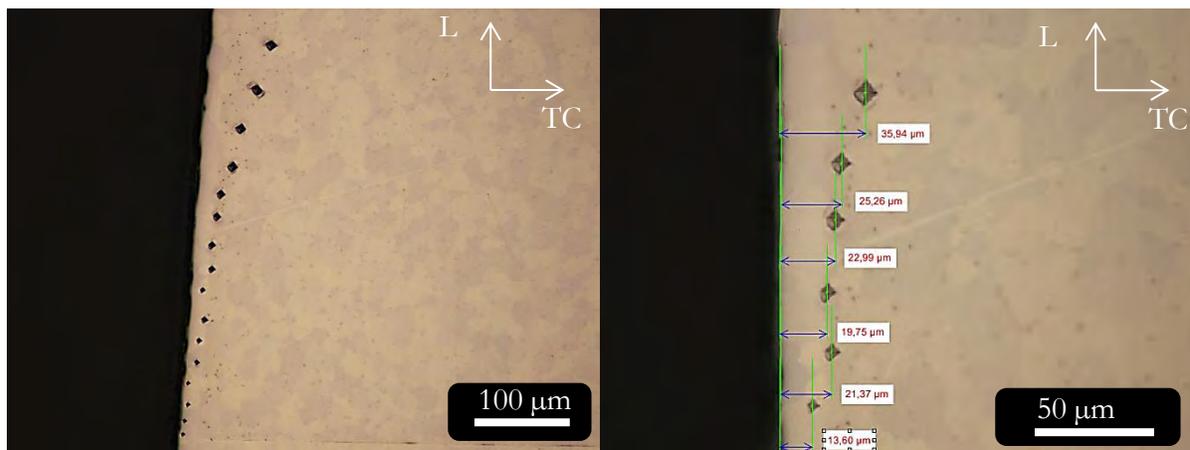


Figure III-12 : Série de mesures de microdureté sur le plan L-TC d'un échantillon de Ti-6242-Si ayant été oxydé (échantillon OX-700-50A-4)

Les résultats des mesures des ODZ par microdureté sur les échantillons en Ti-50 A et Ti-6242-Si sont reportés dans le Tableau III.12

Tableau III.12 : Echantillons utilisés pour la mesure des épaisseurs d'ODZ pour le Ti-50 A et le Ti-6242-Si

Matériau	Oxydation à 700°C			Oxydation à 600°C		
	# Réf	Temps (s)	Epaisseur ODZ (µm)	# Réf	Temps (s)	Epaisseur ODZ (µm)
Ti-50 A	OX-700-50A-2	10800	13	OX-600-50A-3	360600	20
	OX-700-50A-3	74600	30	OX-600-50A-4	682680	26
	OX-700-50A-4	16200	40	OX-600-50A-8	1314000	36
	OX-700-50A-5	372000	60			
Matériau	Oxydation à 700°C					
Ti-6242-Si	# Réf	Temps (s)	Epaisseur ODZ (µm)			
	OX-700-62-2	32400	20			
	OX-700-62-5	345600	55			
	OX-700-62-6	612000	75			
	OX-700-62-7	972000	95			

Les évolutions des carrés des épaisseurs d'ODZ en fonction du temps pour les deux matériaux d'étude selon les températures de 600 °C et 700 °C sont tracées sur la Figure III-12. On obtient des droites ce qui indique bien que la profondeur affectée suit une loi parabolique. Les pentes de ces droites sont rassemblées dans le Tableau III.13

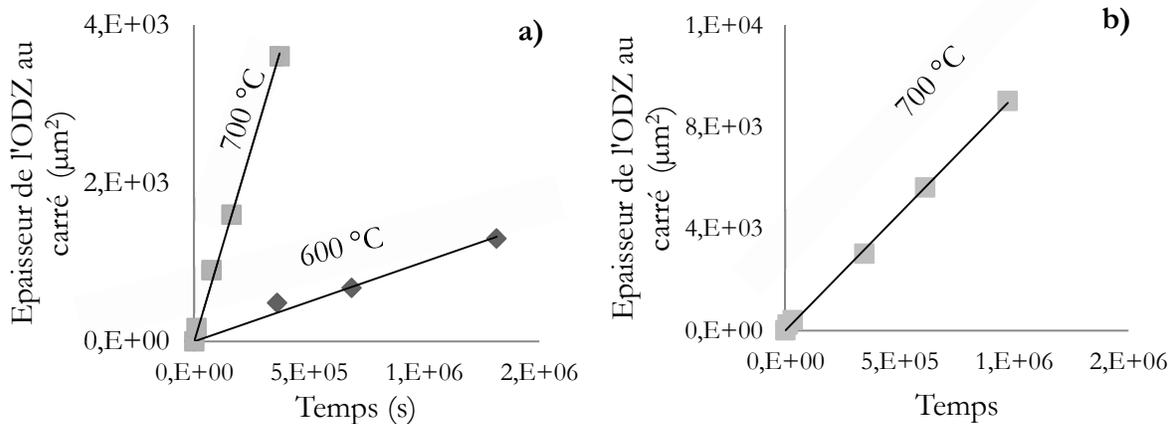


Figure III-13 : Evolution du carré des épaisseurs d'ODZ mesurées en fonction du temps ; a) Ti-50A à 600°C et 700°C ; b) Ti-6242-Si à 700°C

A 700°C les valeurs obtenues pour les deux matériaux sont très proches alors que les résultats obtenus au paragraphe précédent différaient sensiblement plus et que les cinétiques de croissance de la couche d'oxyde étaient encore plus différentes.

Tableau III.13 : Cinétiques de croissance de l'ODZ pour le Ti-50A (600 et 700°C) et le Ti-6242-Si (700°C)

Matériau	Cinétique de croissance d'ODZ à 600°C ($\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	Cinétique de croissance d'ODZ à 700°C ($\mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
Ti-50 A	$1 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-3}$
Ti-6242-Si	Non mesurée	$9,2 \cdot 10^{-3}$

Ensuite, si on compare les mesures de l'épaisseur de l'alpha-case et celle de d'ODZ pour chaque échantillon (Figure III-14), il apparaît que les épaisseurs d'ODZ mesurées grâce à la microdureté sont toujours supérieures aux épaisseurs d'alpha-case correspondantes. Pour finir, il reste difficile de donner une relation de proportionnalité entre les mesures d'alpha-case et d'ODZ. Celles-ci semblent indépendantes au temps d'oxydation (l'alpha-case peut aussi bien représenter $\frac{1}{4}$ que $\frac{3}{4}$ de l'ODZ correspondante).

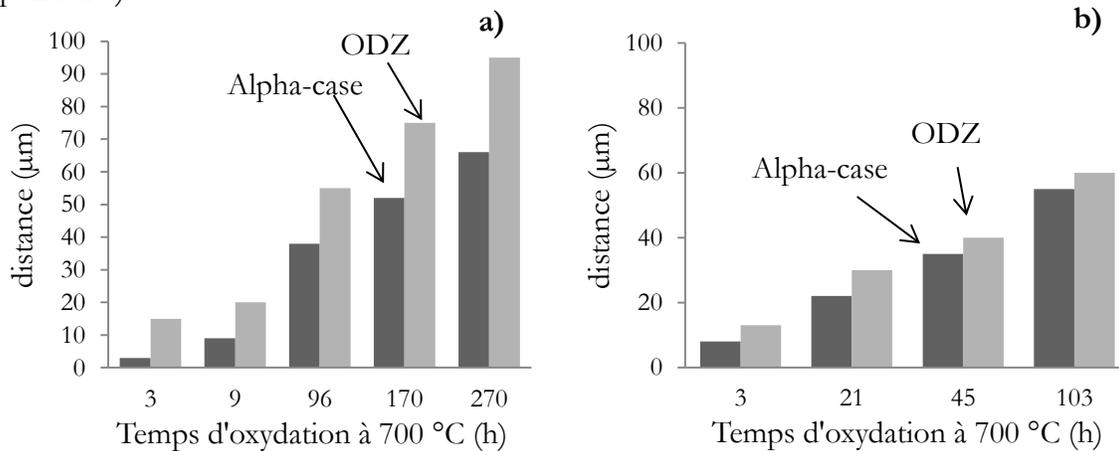


Figure III-14 : Comparaison des épaisseurs d'alpha-case (gris foncé) et d'ODZ (gris clair) ; a) résultats des oxydations réalisées à 700 °C sur le matériau Ti-6242-Si, b) résultats des oxydations réalisées à 700 °C sur le matériau Ti-50 A

III.1.4 Effet des traitements d'oxydation sur la microstructure

Le but des travaux de thèse est de quantifier les effets de la diffusion de l'oxygène sur les modifications des propriétés élastiques et viscoplastiques des alliages de titane. Les températures de préoxydation choisies afin de générer des ODZ sur les éprouvettes d'essai mécanique sont de 600 °C et 700 °C. Pour bien découpler les phénomènes à l'issue des traitements thermiques, il est important de mesurer :

- la croissance des grains α qui peut entraîner un abattement des propriétés mécaniques selon la loi de Hall-Petch [12], [13].
- la croissance du taux de phase β qui apparaît par la diffusion des éléments bétagènes.

III.1.4.1 Cas du Ti-50A

Une comparaison de la microstructure à cœur du matériau a été réalisée entre l'état de réception et l'état correspondant à la plus longue préoxydation pour les éprouvettes utilisées pour les essais mécaniques : 288h à 700°C (cf. Figure III-15).

Il apparaît une augmentation de la taille des grains α de 12 μm en moyenne (soit un accroissement de 60 %). Le taux de phase β mesuré reste inchangé. Cette constatation sera prise en compte lors des discussions des résultats des essais mécaniques sur le Ti-50 A.

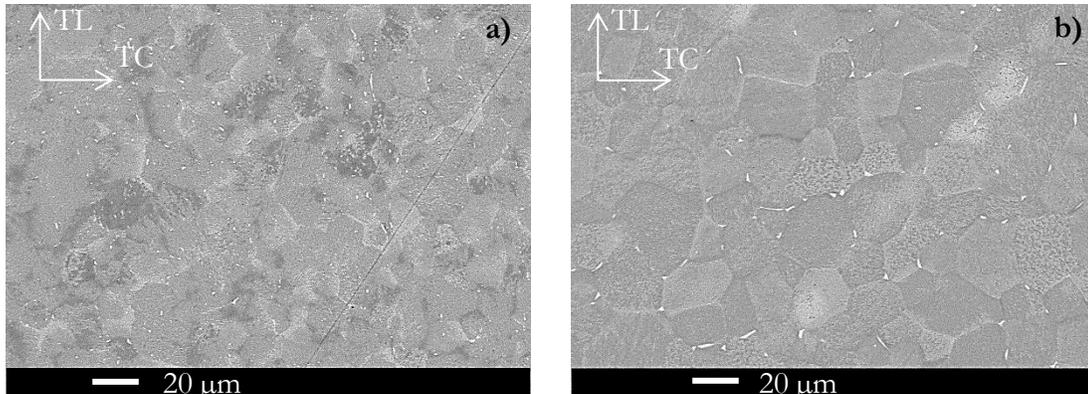


Figure III-15 : Images MEB des microstructures du Ti-50 A avant et après traitement thermique ; a) état de réception ; b) Etat à cœur après traitement thermique à 700°C/288 h

III.1.4.2 Cas du Ti-6242-Si

Pour le Ti-6242-Si qui est le matériau industriel, une étude plus poussée a été conduite à 700°C. Les états du Tableau III.14 ont été comparés, en se plaçant toujours au cœur de l'échantillon, c'est-à-dire en dehors de l'ODZ :

Tableau III.14 : Temps d'oxydation à 700 °C utilisés pour les suivis de l'évolution de la taille de grain et du taux de phase β pour le Ti-6242-Si

Echantillon	Etat de réf.	OX-700-62-13	OX-700-62-1	OX-700-62-10	OX-700-62-11	OX-700-62-12
Traitement thermique	Aucun	700°C 1 h	700°C 3 h	700°C 19 h	700°C 48 h	700°C 167 h

Les résultats des évolutions du taux de phase β et de la taille de grain α pour chaque échantillon et une comparaison entre les microstructures des échantillons extrêmes (Etat de réf. et OX-700-62-12) observées en microscopie électronique à balayage sont récapitulés sur la Figure III-16. Contrairement au Ti-50 A, le traitement de préoxydation à 700°C pour la gamme des durées étudiées n'influence que très peu la taille de grains α et le taux de phase β de l'alliage Ti-6242-Si. Cela s'explique par une température de transus β plus élevée que celle du Ti-50 A et par la présence plus importante de phase β qui freinent la croissance des grains α .

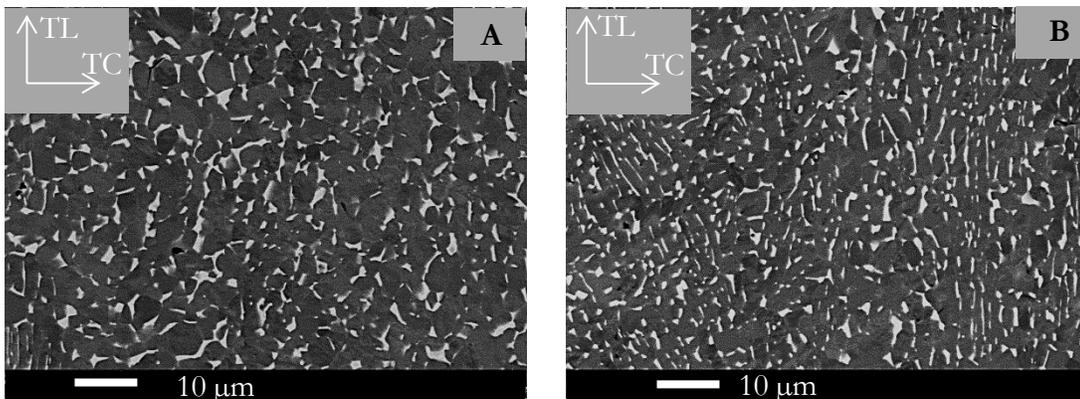
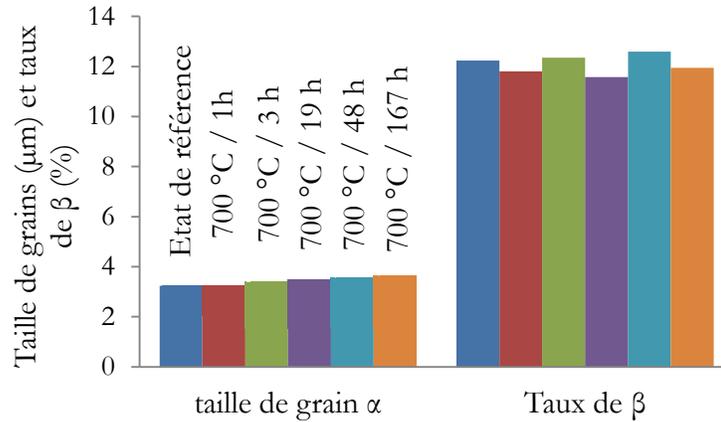


Figure III-16 : Résultats de l'évolution de la taille des grains α et du taux de phase β pour le Ti-6242-Si après oxydation à 700 °C de 1h à 167 h. Images MEB en électrons rétrodiffusés des microstructures du Ti-6242-Si ; A) Etat de réf. ; B) Echantillon oxydé 167 h à 700°C

L'effet des traitements de préoxydation à la température de 700 °C qui permettent la diffusion de l'oxygène dans les matériaux, sur l'évolution des microstructures peut être résumé comme il suit :

Tableau III.15 : Influence des traitements thermiques de préoxydation utilisés les plus extrême sur chacun des deux alliages

Matériau	Ti-50 A	Ti-6242-Si
Croissance d' α	60 % après 288 h à 700°C	Effet de l'oxydation négligeable
Taux de phase β	Effet de l'oxydation négligeable	Effet de l'oxydation négligeable

III.1.5 Discussion

Cette première sous-partie du chapitre III montre que les cinétiques de croissance de l'oxyde, de l'alpha-case et de l'ODZ sont régies par une loi de type parabolique dans la plage de température étudiée. Pour les deux alliages, l'oxyde principal formé en surface après des traitements à 600°C et 700°C est le TiO_2 (rutile). Il a été constaté que l'adhérence de cet oxyde ne permet pas de lui conférer

un caractère « porteur » pour les essais mécaniques qui seront exposés dans le prochain chapitre sauf dans l'unique cas de l'oxyde formé sur le Ti-6242-Si à 600°C pour des temps inférieurs à 1700 h.

Les températures d'oxydation utilisées ne modifient pas de manière significative la taille des grains α et le taux de phase β de l'alliage Ti-6242-Si. Seul le Ti-50 A voit sa taille de grain α augmenter jusqu'à 60 % de sa valeur initiale après un traitement à 700°C sous air de 288 h. Les discussions concernant les effets de la teneur en oxygène dans le titane sur les propriétés mécaniques devront donc tenir compte de l'effet couplé de l'accroissement de la taille de grains dans le Ti-50 A.

Le suivi de la prise de masse permet de voir que le Ti-6242-Si s'oxyde plus lentement que le Ti 50A ce qui s'explique par la présence d'éléments d'alliage qui modifient les mécanismes d'oxydation et les épaisseurs d'oxyde. Cette cinétique comprend les phénomènes de croissance de la couche d'oxyde et de diffusion de l'oxygène dans le métal. La mesure de l'épaisseur d'alpha-case indique aussi que la cinétique de croissance de cette zone est légèrement plus importante pour le Ti-50 A que pour le Ti-6242-Si. Les mesures par microdureté en dessous de la couche d'oxyde nous révèlent que la zone affectée par la diffusion (ODZ) est toujours plus importante que celle de l'alpha-case. On peut identifier les différentes zones résultant de l'oxydation comme sur la Figure III-17 :

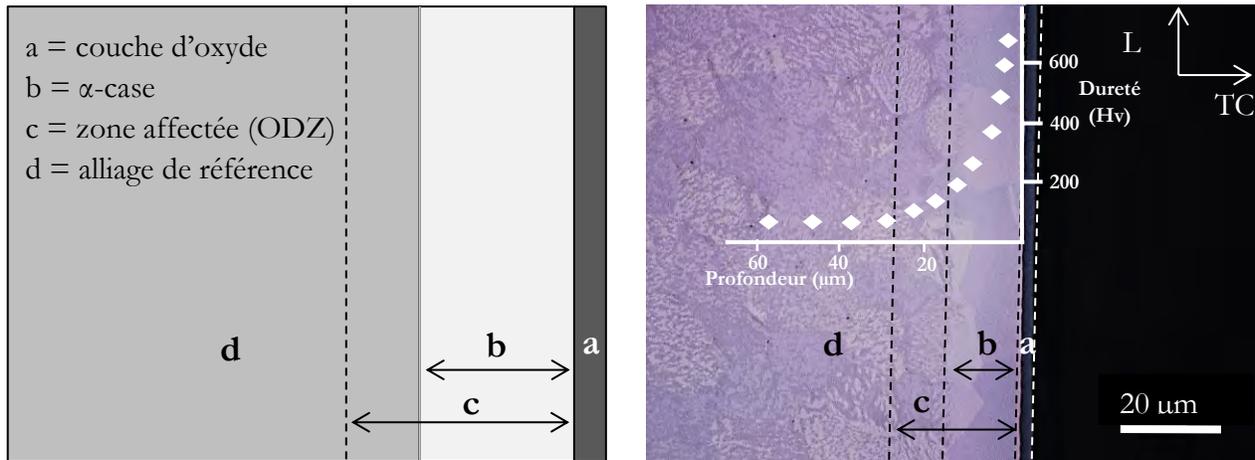


Figure III-17 : Micrographie en lumière polarisée d'une section de l'échantillon OX-600-50A-3 schéma des différentes zones observées après oxydation

La Figure III-17 présente la couche d'oxyde formée après oxydation (a), l' α -case observée par contraste optique (b), l'ODZ avec le profil de microdureté correspondant (c) et pour finir le métal initial (d). Il s'avère donc que l' α -case n'est pas un bon indicateur pour quantifier de manière précise la totalité de la zone de diffusion de l'oxygène dans le matériau. Les travaux récents de Gaddam et al. confirment cette observation [6], [14]. De même, il apparaît, contre toute attente, que les cinétiques de croissance de l'ODZ sont très similaires entre les deux alliages. La prise de masse en oxygène plus importante pour le Ti-50 A est donc surtout liée à l'épaisseur de sa couche d'oxyde. Les résultats ont aussi montré qu'il semble peu judicieux de relier les épaisseurs de l'ODZ et de l'alpha-case entre elles puisqu'il ne semble pas y avoir de lien de proportionnalité. Ces observations aboutissent à la conclusion que seule l'ODZ sera prise dans l'étude pour les essais mécaniques afin de se référer à une zone précise et répétable. C'est la raison pour laquelle la seconde partie du chapitre oxydation se consacre à l'étude des coefficients de diffusion de l'oxygène dans les alliages Ti-50 A et Ti-6242-Si.

III.2 Diffusion de l'oxygène dans les alliages de l'étude

III.2.1 Evolution de la microdureté

III.2.1.1 Loi théorique

Comme montré dans la partie précédente, la microdureté permet de définir la profondeur de l'ODZ qui se termine là où la dureté retrouve sa valeur initiale à cœur du matériau initial. Si on fait le postulat que la microdureté est proportionnelle au taux d'oxygène [15], il est alors possible d'adapter la solution de la deuxième loi de Fick présentée dans le chapitre I en remplaçant la teneur en oxygène par la dureté :

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Équation I-17}$$

$$\text{Si } C_x \propto H_{v_x}$$

$$\frac{H_{v_x} - H_{v_0}}{H_{v_s} - H_{v_0}} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Équation III-1}$$

H_{v_x} correspond à la dureté locale à la distance "x", H_{v_s} est la dureté mesurée à l'interface métal oxyde, H_{v_0} désigne la dureté initiale du matériau à cœur et "t" est le temps d'oxydation. L'Équation III-1 peut être utilisée pour faire correspondre un profil théorique aux courbes de dureté expérimentales afin d'estimer le coefficient de diffusion D.

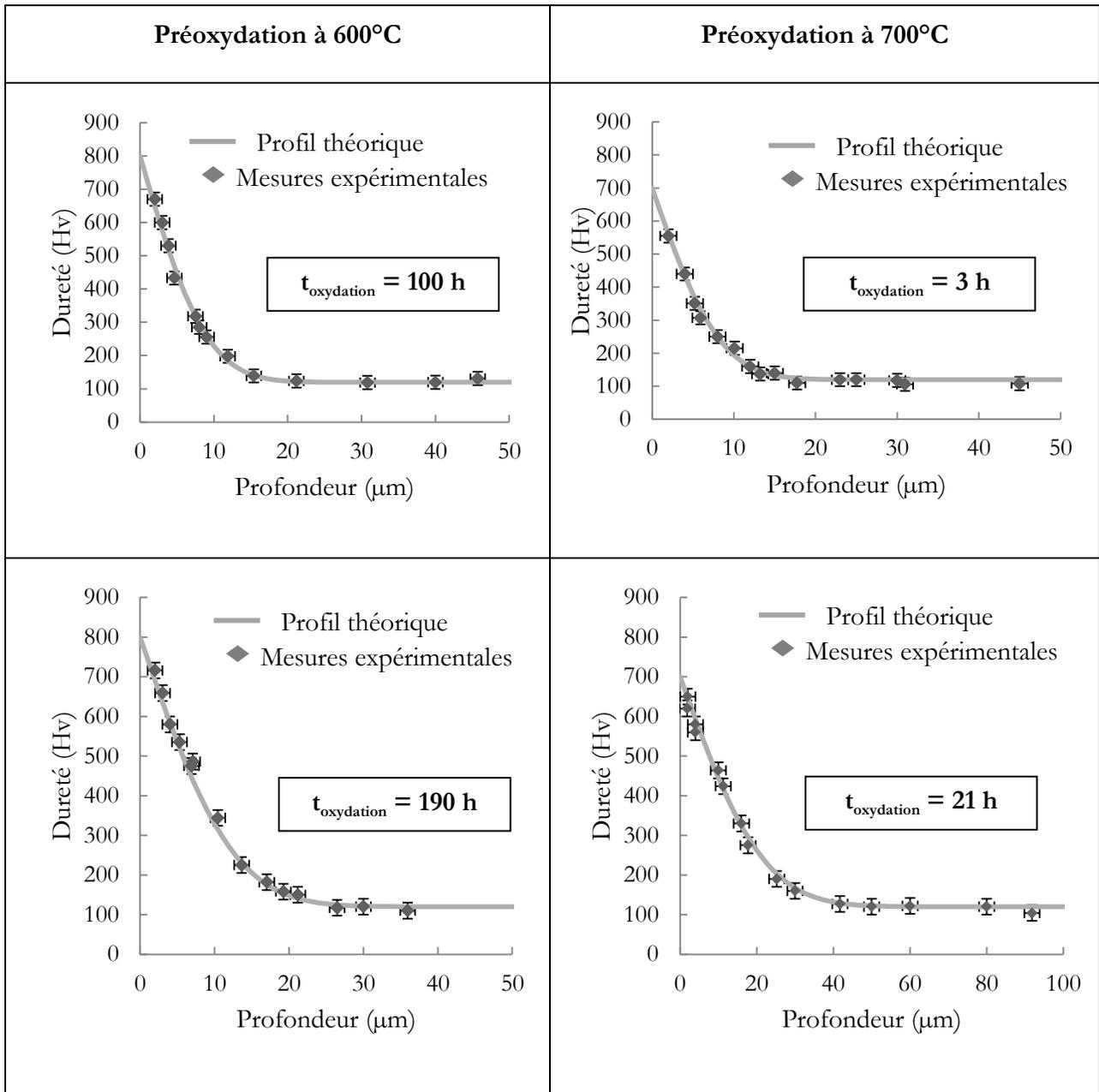
III.2.1.2 Résultats expérimentaux pour le Ti-50 A

Plusieurs oxydations ont été effectuées en utilisant les températures d'oxydation de 600°C et de 700°C, l'oxydation à 500°C étant trop lente pour obtenir une épaisseur d'ODZ caractérisable par le mode opératoire utilisé. Les traitements thermiques sous air vus par les échantillons utilisés pour l'étude de microdureté du matériau Ti-50A sont décrits dans la Tableau III.16.

Tableau III.16 : Echantillons oxydés utilisés pour l'identification de l'ODZ par profil de microdureté pour le Ti-50 A

# Référence	Température (°C)	Temps (h)
OX-700-50A-2	700	3
OX-700-50A-7	700	21
OX-700-50A-4	700	45
OX-600-50A-3	600	100
OX-600-50A-4	600	190
OX-600-50A-5	600	355

Les résultats des profils de microdureté expérimentaux accompagnés du profil théorique ajusté selon l'Équation III-1 sont réunis dans la Figure III-18 :



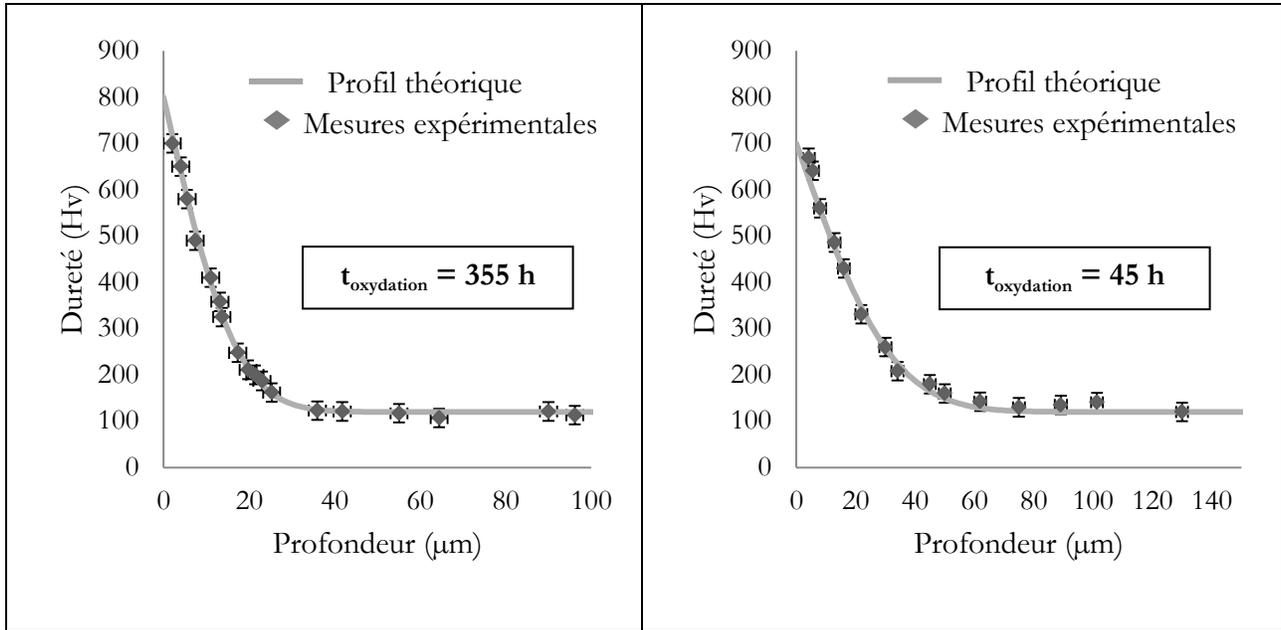


Figure III-18 : Profils de microdureté expérimentaux accompagnés du profil théorique des échantillons présentés dans le Tableau III.16 ; les 3 séries de profil de microdureté sont utilisées mais une seule est représentée pour une meilleure lisibilité des graphes

La Figure III-18 montre que les profils de microdureté théoriques s'ajustent avec les profils expérimentaux. Comme déjà indiqué, les profils de microdureté sont répétables sur un même échantillon. D'autre part, pour une température donnée, une même valeur de D permet l'ajustement de tous les profils obtenus avec différentes durées d'oxydation. Les coefficients D identifiés sont reportés dans le Tableau III.17 et sont en bon accord avec les coefficients de la littérature.

Tableau III.17 : Coefficients D identifiés par microdureté à 600 °C et 700 °C pour le matériau Ti-50 A

Température (°C)	600	700
Coefficient D (m ² .s ⁻¹)	7,5 10 ⁻¹⁷	2,0 10 ⁻¹⁵

L'utilisation de l'Équation III-1 permet ainsi de suivre l'évolution de la dureté du matériau pour les températures de 600 °C et 700 °C pour n'importe quel temps mais aussi de connaître la dureté locale du matériau pour n'importe quelle profondeur "x" sous l'interface métal/oxyde. Il est important de noter que la dureté maximale à l'interface métal/oxyde varie selon la température de préoxydation. Cette observation met en exergue l'hypothèse que les concentrations locales en oxygène à l'interface métal/oxyde varient selon la température.

III.2.1.3 Résultats expérimentaux pour le Ti-6242-Si

Comme pour le Ti-50 A, des oxydations ont été menées sur l'alliage industriel à 600 °C et 700 °C. Les traitements thermiques sous air vus par les échantillons utilisés pour le matériau Ti-6242-si sont décrits dans le Tableau III.18.

Tableau III.18 : Echantillons oxydés utilisés pour l'identification de l'ODZ par profil de microdureté pour le Ti6242-Si

# Référence	Température (°C)	Temps (h)
OX-700-62-2	700	9
OX-700-62-6	700	170
OX-600-62-7	600	1000
OX-600-62-8	600	1635

Les résultats des profils de microdureté expérimentaux accompagnés du profil théorique ajusté selon l'Équation III-1 sont réunis dans la Figure III-18.

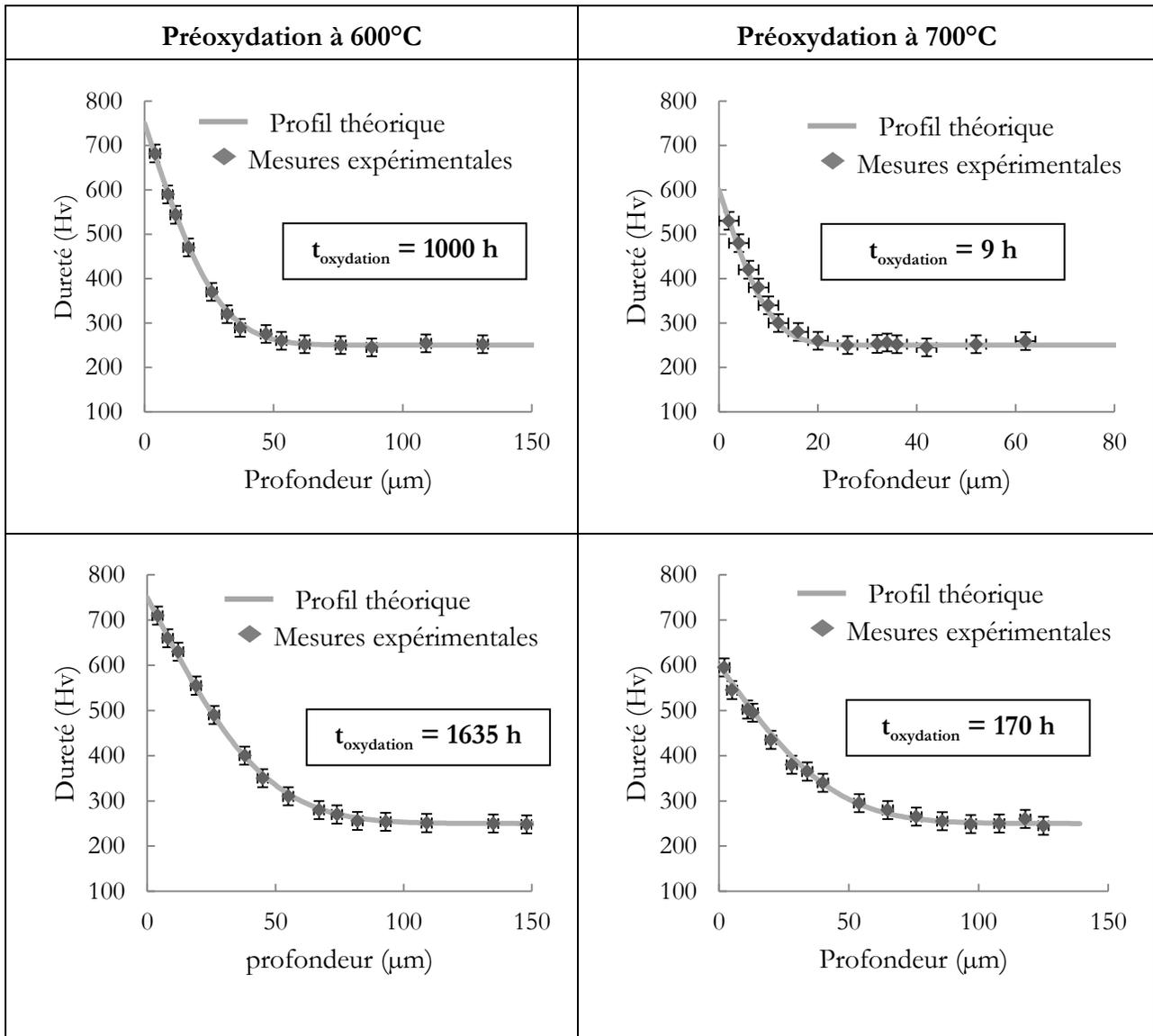


Figure III-19 : Profils de microdureté expérimentaux accompagnés du profil théorique des échantillons présentés dans le Tableau III.18

Comme pour les profils de microdureté issus de l'oxydation à du matériau Ti-50 A, il s'avère que le profil théorique décrit par l'Équation III-1 permet de prédire le profil de microdureté sur l'alliage Ti-6242-Si avec une excellente représentativité des résultats expérimentaux. L'observation faite sur la différence de dureté à l'interface métal/oxyde pour le Ti-50 A apparaît aussi sur l'alliage industriel. La dureté à cette interface est plus grande pour le cas de l'oxydation à 600°C. Les coefficients D utilisés pour ajuster le profil théorique aux résultats expérimentaux sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau III.19 : Coefficients D identifiés par microdureté à 600 °C et 700 °C pour le Ti-6242-Si

Température (°C)	600	700
Coefficient D (m ² .s ⁻¹)	7,6 10 ⁻¹⁷	1,5 10 ⁻¹⁵

Les coefficients de diffusion D mesurés par microdureté sont sensiblement identiques aux coefficients identifiés pour l'alliage Ti-50 A. Seules les valeurs minimales et maximales de dureté diffèrent.

III.2.2 Evolution de la teneur en oxygène (SIMS et EPMA)

III.2.2.1 Loi théorique

Le suivi de diffusion de l'oxygène par microdureté n'a de sens que si le lien entre la dureté et la teneur en oxygène est vérifié. En effet, l'évolution de la dureté peut aussi être liée à la diffusion d'autres éléments en particulier pour l'alliage Ti-6242-Si mais aussi à la précipitation de phases durcissantes telles que Ti₃Al. Afin de vérifier le lien teneur en oxygène et dureté, des profils de concentrations le long de l'ODZ ont été réalisés sur les 2 matériaux préoxydés. La mesure des coefficients de diffusion D a été faite à l'aide de la solution de la deuxième loi de Fick à partir des données expérimentales de teneurs en oxygène mesurées par microsonde atomique (EPMA) réalisées au centre de micro caractérisation Raymond Castaing par Mme Sophie Gouy.

III.2.2.2 Résultats expérimentaux pour le Ti-50 A

Pour le Ti-50 A, seule la diffusion de l'oxygène sous l'interface métal/oxyde lors d'oxydation à 700°C a été investiguée sur les échantillons suivants :

Tableau III.20 : Echantillons oxydés utilisés pour l'identification de l'ODZ par profil de la teneur en oxygène par SIMS et EPMA

# Référence	Température (°C)	Méthode	Temps (h)
OX-700-50A-8	700	SIMS	75
OX-700-50A-9	700	EPMA	240
OX-700-50A-10	700	EPMA	288

Analyses SIMS :

Une première approche semi-quantitative du taux d'oxygène a été réalisée à l'aide du SIMS sur la section de l'échantillon OX-700-50A-8 de Ti-50A oxydé 75 h à 700°C (cf. Figure III-20). Sur cette figure, la présence d'hydrogène marque l'interface métal/oxyde ce qui avait déjà été noté dans la littérature [16]. La cartographie en oxygène marque clairement l'oxyde ainsi que l'ODZ par la décroissance du taux en oxygène dans le matériau. L'influence cristalline des grains et celle des joints de grains se matérialisent légèrement. La phase β est repérée par sa richesse en hydrogène, en fer et sa faible teneur en oxygène.

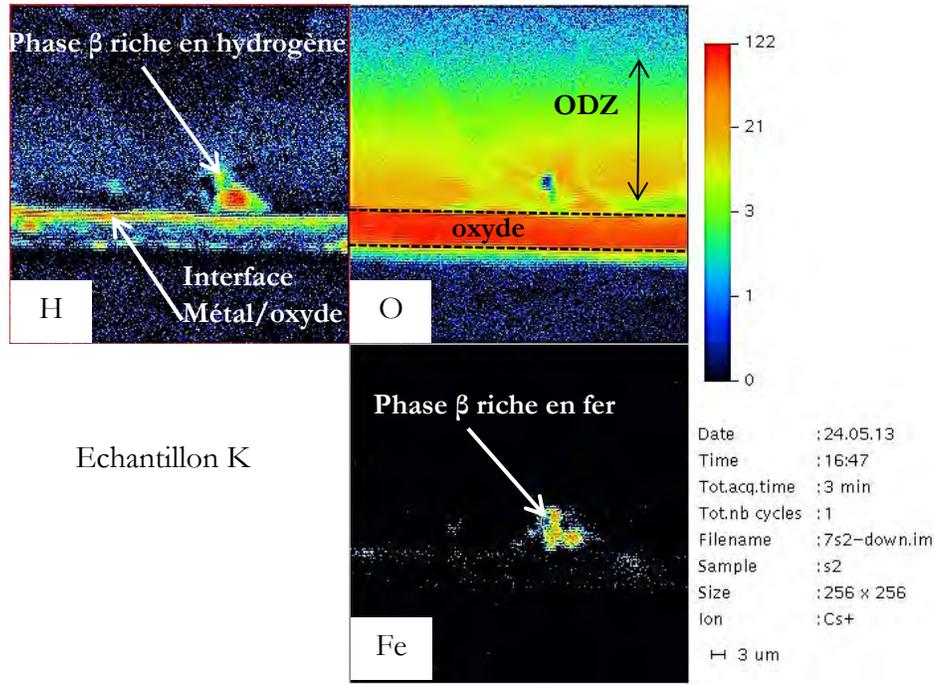


Figure III-20 : Cartographie des éléments H, O et Fe sur l'échantillon OX-700-50A-8 oxydé 75 h à 700°C

Bien qu'avec le SIMS la mesure de l'oxygène ne soit pas quantitative, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion grâce au profil de l'intensité de l'élément quantifié en fonction de l'épaisseur (cf. Figure III-21).

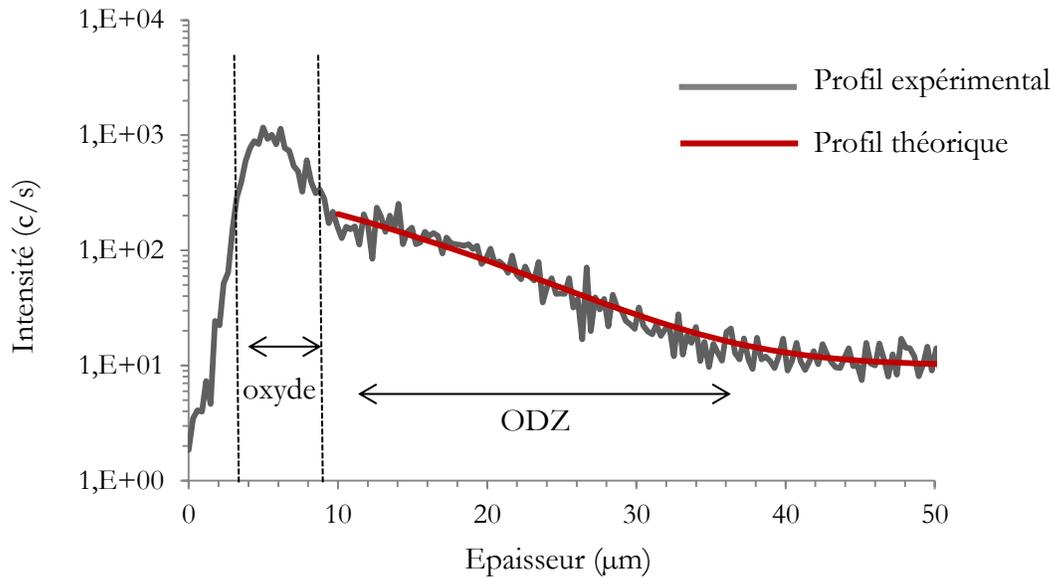


Figure III-21 : Profil de l'intensité de l'oxygène quantifié (en coups par seconde) en fonction de la distance pour l'échantillon OX-700-50A-8 oxydé 75 h à 700°C

Le coefficient de diffusion de l'oxygène à 700°C utilisé pour ajuster le profil de l'oxygène dans l'échantillon OX-700-50A-8 est donné dans le tableau suivant :

Tableau III.21 : Coefficients D à 700 °C identifié par SIMS pour le Ti-50 A

Température (°C)	700
Coefficient D (m ² .s ⁻¹)	9,2 10 ⁻¹⁶

Analyses EPMA :

La deuxième méthode de mesure du taux d'oxygène dans l'ODZ sur les échantillons de Ti-50A est l'utilisation de la microsonde qui est une méthode quantitative. Les profils théoriques et expérimentaux de teneur en oxygène pour les échantillons OX-700-50A-9 et OX-700-50A-10 sont réunis dans la Figure III-22. Par rapport au SIMS, ces profils ont pour avantage de fournir des données quantitatives.

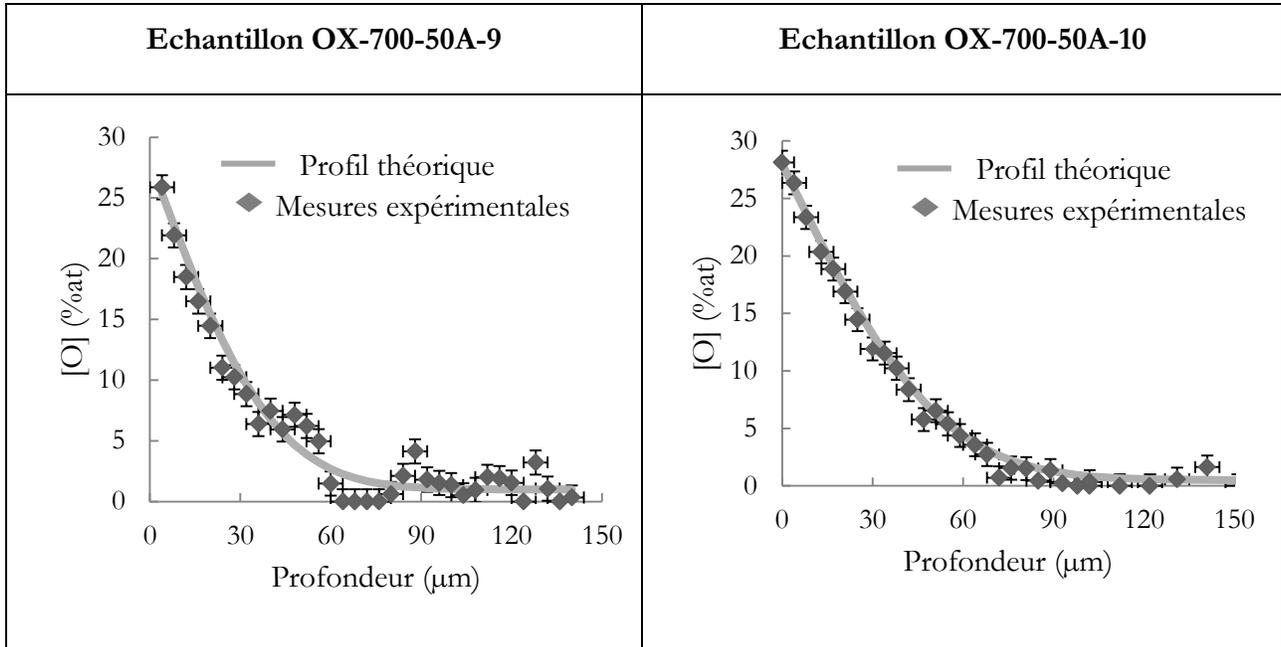


Figure III-22 : Profils EMPA de concentration en oxygène (% at.) accompagnés du profil théorique des échantillons OX-700-50A-9 et OX-700-50A-10 le long de leur ODZ respective

Le coefficient de diffusion de l'oxygène à 700°C utilisé pour ajuster les profils théoriques des échantillons OX-700-50A-9 et OX-700-50A-10 est donné dans le tableau suivant :

Tableau III.22 : Coefficients D à 700°C identifié par EPMA pour le Ti-50 A

Température (°C)	700
Coefficient D (m ² .s ⁻¹)	9,0 10 ⁻¹⁶

Il apparaît que les coefficients de diffusion de l'oxygène à 700°C mesurés par EPMA et analyse SIMS sont quasi identiques.

III.2.2.3 Résultats expérimentaux pour le Ti-6242-Si

Pour l'alliage industriel, les coefficients de diffusion à 600 °C et 700 °C ont aussi été identifiés à l'aide du SIMS et de la microsonde atomique. Les échantillons et conditions utilisés sont décrits dans le Tableau III.23 :

Tableau III.23 : Echantillons oxydés utilisés pour l'identification de l'ODZ par profil de teneur en oxygène par SIMS et EPMA

# Référence	Température (°C)	Méthode	Temps (h)
OX-700-62-6	700	SIMS	170
OX-700-62-6	700	EPMA	170
OX-600-62-7	600	SIMS	1000
OX-600-62-7	600	EPMA	1000

Analyses SIMS :

Les résultats des profils d'oxygène par analyse SIMS sont réunis dans la Figure III-23 :

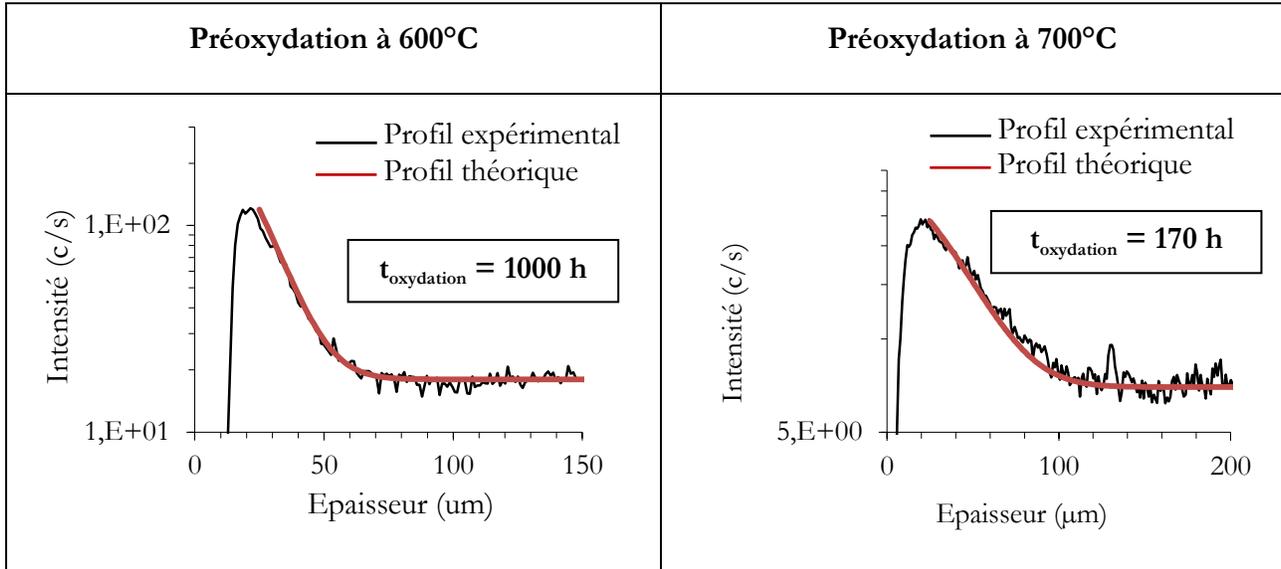


Figure III-23 : Résultats des analyses SIMS sur les profils en [O] pour les échantillons OX-700-62-7 et OX-600-62-6

Les coefficients de diffusion de l'oxygène à 700°C et 600°C utilisés pour ajuster les profils théoriques sur les profils expérimentaux pour les échantillons OX-700-62-6 et OX-600-62-7 sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.24 : Coefficients de diffusion de l'oxygène à 600°C et 700°C dans l'alliage industriel identifiés par analyses SIMS

Température (°C)	600	700
Coefficient D (m ² .s ⁻¹)	7,3 10 ⁻¹⁷	1,5 10 ⁻¹⁵

Les coefficients de diffusion de l'oxygène calculés par analyses SIMS sont identiques à ceux identifiés par microdureté.

Analyses EPMA :

Les résultats sont réunis dans la Figure III-24 :

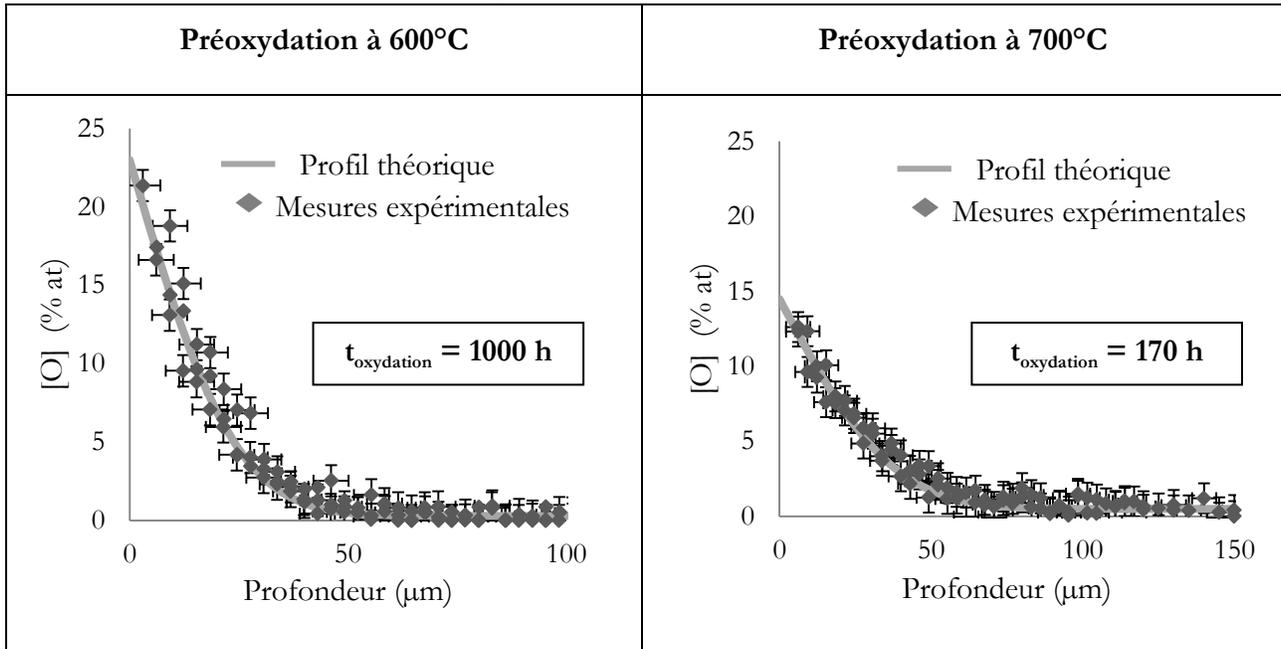


Figure III-24 : Profils de concentration en oxygène (% at.) accompagnés des profils théoriques ajustés des échantillons OX-700-62-7 et OX-600-62-6 le long de leur ODZ respective

Les coefficients de diffusion de l'oxygène à 700°C et 600°C utilisés pour ajuster les profils théoriques sur les profils en oxygène des échantillons OX-700-62-6 et OX-600-62-7 sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.25 : Coefficients de diffusion de l'oxygène à 600 °C et 700 °C dans l'alliage industriel identifiés par analyses EPMA

Température (°C)	600	700
Coefficient D (m ² .s ⁻¹)	6,5 10 ⁻¹⁷	7,8 10 ⁻¹⁶

Comme pour le Ti-50 A, les coefficients de diffusion à 600 °C et 700 °C du Ti-6242-Si identifiés par les deux méthodes d'analyse sont relativement proches entre eux. Là aussi, la concentration en oxygène à l'interface métal/oxyde est plus importante pour l'échantillon préoxydé à 600 °C qu'à 700 °C. Cette observation corrobore le fait que la dureté observée à cette interface est plus importante après une préoxydation à 600 °C qu'à 700 °C et confirme l'hypothèse que la température d'oxydation impacte la teneur en oxygène à l'interface métal/oxyde.

III.2.3 Evolution des paramètres de mailles (DRX)

Comme explicité par les travaux de Wu [17], l'oxygène présent dans l'ODZ modifie les paramètres de maille des phases présentes dans le titane et particulièrement les paramètres a et c de la phase α qui peut accueillir plus d'atomes d'oxygène dans ses sites interstitiels que la phase β. Le

volume de la maille, V_α , qui dépend des paramètres de maille a et c est donc modifié en fonction du taux d'occupation de l'oxygène au sein de la maille.

$$V_\alpha = \frac{a^2\sqrt{3}}{2} \times c \quad \text{Équation III-2}$$

Aller observer les déformations des paramètres locaux le long de l'ODZ est relativement complexe à cause de la haute résolution nécessaire pour caractériser des épaisseurs de l'ordre du micromètre. Néanmoins, l'usage de grands instruments comme le synchrotron permet d'utiliser un faisceau de rayons X à haute énergie d'une résolution suffisante pour détecter les déformations qui surviennent dans la maille avec un pas d'analyse avoisinant les 2 μm . Durant les travaux de thèse, grâce à M. Benoit Malard, deux expériences ont pu être menées à l'ESRF de Grenoble. Elles ont permis de quantifier l'évolution des paramètres de maille de la phase α en fonction de la profondeur de l'ODZ pour les deux matériaux de l'étude. Les résultats sont détaillés ci-dessous.

III.2.3.1 Loi théorique

Comme pour le suivi de la microdureté, un postulat est fait sur un lien proportionnel entre les évolutions des paramètres a et c qui surviennent dans la maille hexagonale de la phase α et la teneur en oxygène. La solution de la deuxième loi de Fick peut alors être adaptée avec le paramètre V_α (Équation III-2) pour donner lieu à l'Équation III-3.

$$\frac{V\alpha_x - V\alpha_0}{V\alpha_s - V\alpha_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Équation III-3}$$

$V\alpha_x$ correspond au volume de la maille locale à la distance x , $V\alpha_s$ est le volume de la maille à l'interface métal oxyde, $V\alpha_0$ désigne le volume de la maille initiale du matériau à cœur et t est la durée d'oxydation.

III.2.3.2 Résultats pour le Ti-50 A

Les mesures des paramètres de maille après oxydation à 600 °C et 700 °C ont été investiguées. Les préoxydations subies par les échantillons utilisés pour cette étude sont décrites dans le Tableau III.26 :

Tableau III.26 : Echantillons oxydés utilisés pour l'identification de la variation des paramètres de la maille α dans l'ODZ pour le Ti-50 A.

# Référence	Température (°C)	Temps (h)
OX-700-50A-11	700	52
OX-700-50A-8	700	75
OX-600-50A-3	600	100

L'évolution des paramètres c et a de l'échantillon OX-700-50A-11 oxydé 52h à 700°C apparaisse sur la Figure III-25 :

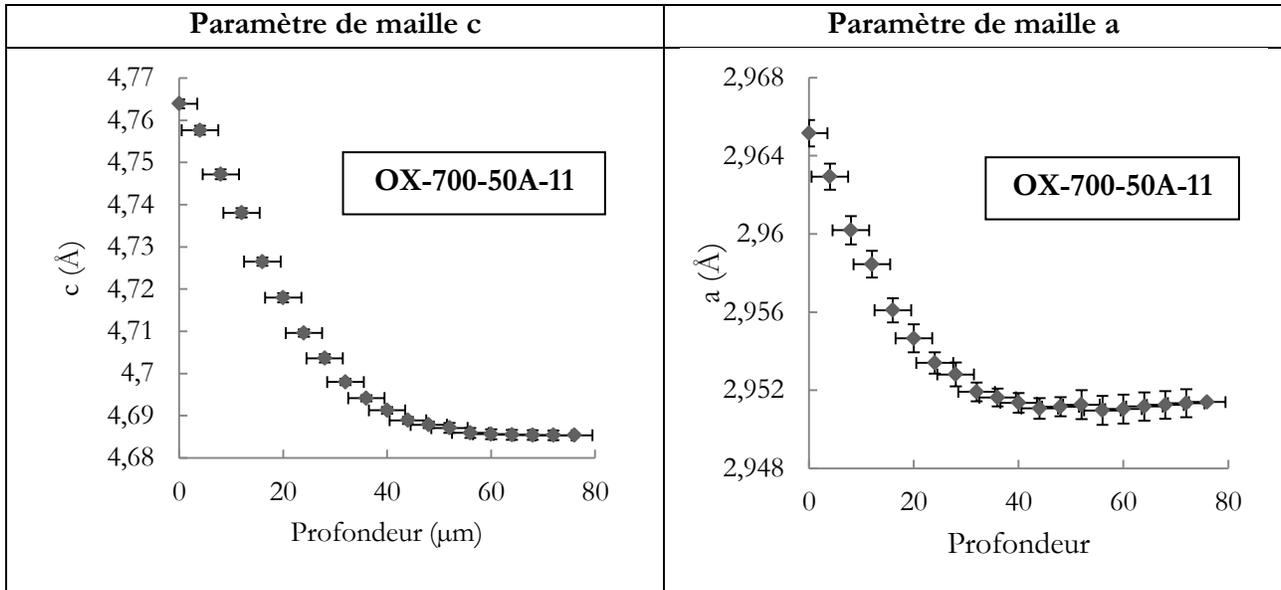


Figure III-25 : Evolution des paramètres a et c de la phase α le long de l'ODZ de l'échantillon OX-700-50A-11 oxydé 52 h à 700°C

L'augmentation significative des paramètres a et c , quand on part du matériau à cœur pour aller vers la surface, est clairement visible dans la zone où l'oxygène diffuse et le profil obtenu correspond à celui déjà observé en microdureté et lors des analyses SIMS et EPMA. Le paramètre c augmente relativement plus que le paramètre a et ceci est en accord avec l'insertion des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques. La diffusion de l'oxygène dans la phase α augmente donc de manière conséquente le caractère anisotrope de la phase hexagonale présente dans le titane.

Les évolutions de volume de maille de la phase α pour les échantillons OX-700-50A-8 et OX-600-50A-3 sont représentées dans la Figure III-26. Les profils théoriques correspondant aux profils expérimentaux ont été ajustés à partir de l'Équation III-3.

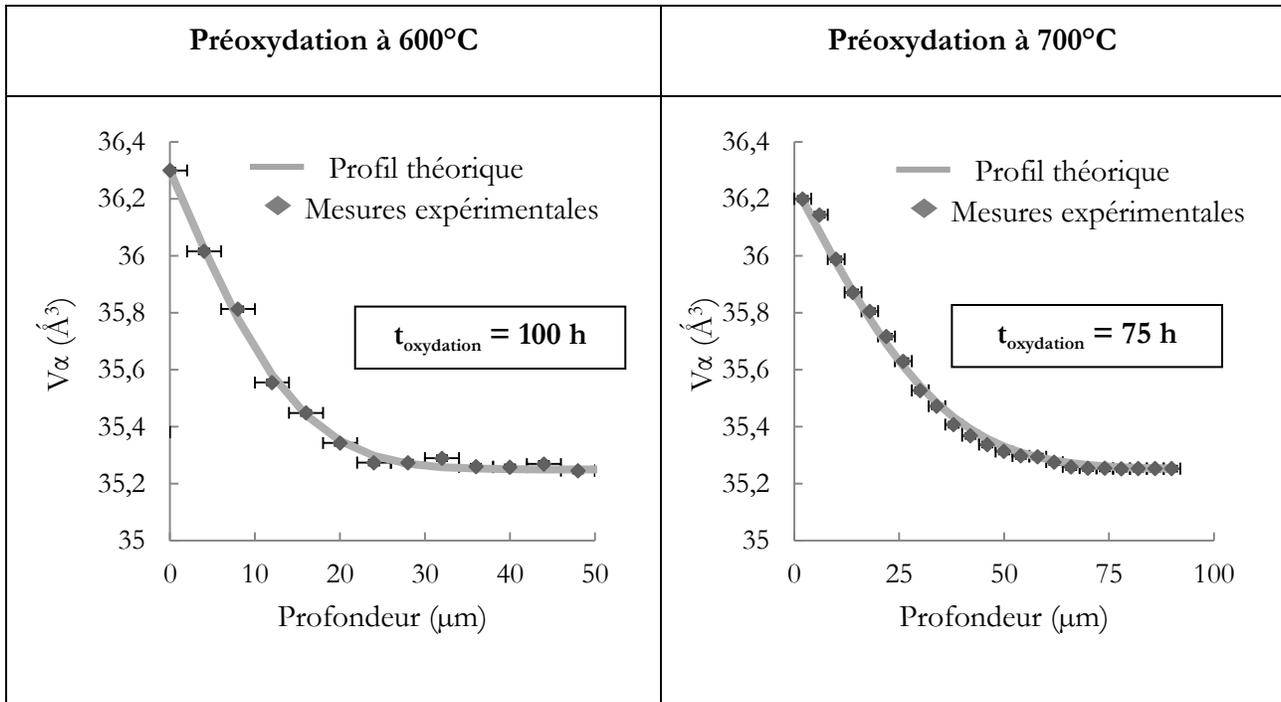


Figure III-26 : Evolution du volume de la maille hexagonale de la phase α le long de l'ODZ des échantillons OX-700-50A-8 et OX-600-50A-3

Les profils théoriques tracés à partir de l'Équation III-3 permettent, dans le cas de l'étude du volume de la maille α , de prédire sa valeur en tout point de l'ODZ à partir des paramètres a et c . Les profils obtenus matérialisent la diffusion de l'oxygène sous la couche d'oxyde mais permettent aussi de déterminer un coefficient de diffusion. Les valeurs obtenues sont réunies dans le Tableau III.27

Tableau III.27 : Coefficients de diffusion de l'oxygène à 600 et 700°C dans le Ti-50A identifiés sur les résultats obtenus à l'ESRF

Température (°C)	600	700
Coefficient D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	$6,8 \cdot 10^{-17}$	$1,5 \cdot 10^{-15}$

Ces coefficients sont comparables à ceux identifiés par microdureté, SIMS et EPMA.

III.2.3.3 Résultats pour le Ti-6242-Si

Les préoxydations subies par les échantillons de Ti-6242-Si utilisés dans cette partie sont décrites dans le Figure III-28.

Tableau III.28 : Echantillons oxydés utilisés pour l'identification de la variation des paramètres de la maille α dans l'ODZ pour le Ti-6242-Si

# Référence	Température (°C)	Temps (h)
OX-700-62-6	700	170
OX-700-62-14	600	1000

Les évolutions des paramètres c et a de l'échantillon OX-700-62-14 oxydé 1000 h à 700°C sont représentées sur la Figure III-27 :

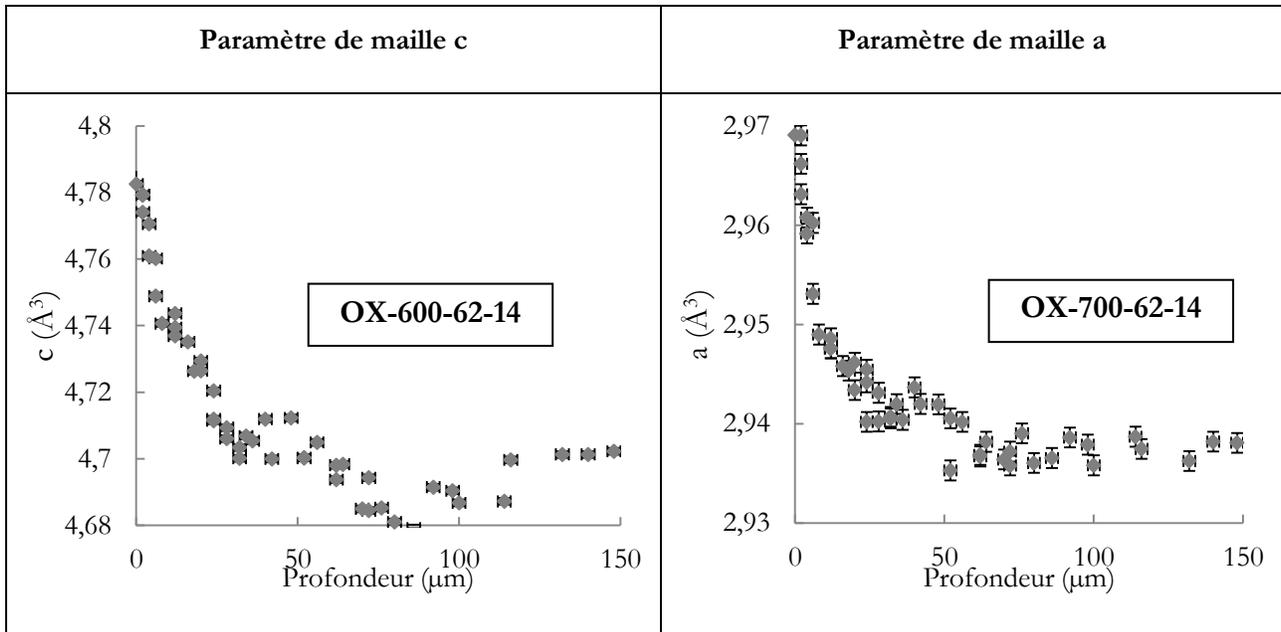


Figure III-27 : Evolution des paramètres a et c de la phase α le long de l'ODZ de l'échantillon OX-600-62-14 oxydé 1000 h à 700°C

Le profil défini est moins net que sur le Ti-50 A et le rôle des éléments d'alliage et de la phase β perturbant le réseau de la phase α explique cette observation pour le Ti-6242-Si. Encore une fois c'est l'axe c qui est le plus modifié par la diffusion de l'oxygène puisqu'il évolue environ deux fois plus que l'axe a .

Les évolutions de volume de maille de la phase α pour les échantillons OX-700-62-6 et OX-700-62-14 sont représentées dans la Figure III-28.

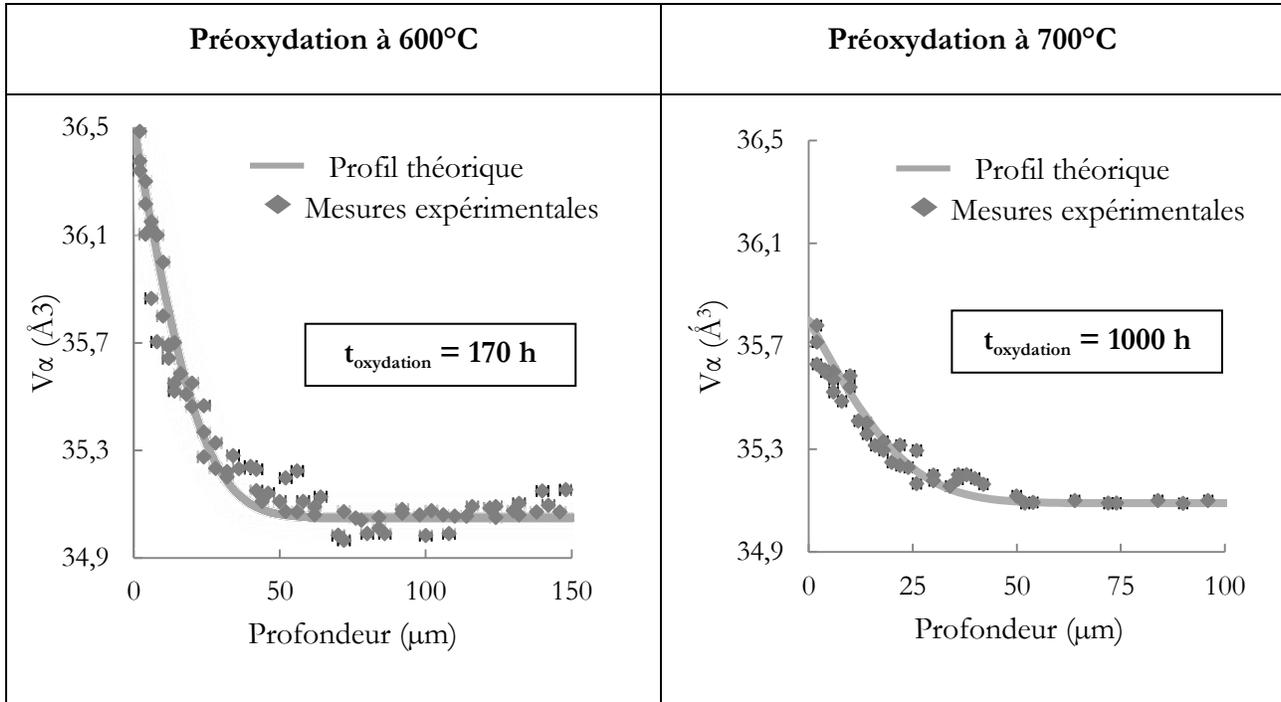


Figure III-28 : Evolution du volume de la maille hexagonale de la phase α le long de l'ODZ des échantillons OX-700-62-6 et OX-700-62-14

Les profils théoriques de l'évolution du volume de la maille permettent d'identifier, là encore, les coefficients de diffusion de l'oxygène dans l'alliage. Ces coefficients sont présentés dans le Tableau III.29. Il apparaît que le volume de la maille à l'interface métal/oxyde est plus important pour l'oxydation à 600 °C qu'à 700 °C, ce qui est en accord avec les précédentes observations faites sur la dureté et la teneur en oxygène à l'interface métal/oxyde.

Tableau III.29 : Coefficients de diffusion de l'oxygène à 600°C et 700°C dans l'alliage Ti-6242-Si identifiés sur les résultats obtenus à l'ESRF

Température (°C)	600	700
Coefficient D ($m^2.s^{-1}$)	$6,4 \cdot 10^{-17}$	$7,7 \cdot 10^{-16}$

III.2.4 Synthèse et discussion

Les résultats expérimentaux présentés dans la seconde partie de ce chapitre mettent en exergue l'influence de la teneur en oxygène sur l'évolution de la dureté, ainsi que sur les paramètres de la maille α dans l'ODZ des deux alliages de l'étude. Chacun des profils expérimentaux montre un gradient de propriété qui peut être décrit par la solution de la deuxième loi de Fick. Il est possible pour chaque technique de déterminer un coefficient de diffusion. Les coefficients de diffusion de l'oxygène calculés par analyse SIMS sont identiques à ceux identifiés par microdureté et confortent l'idée que, même pour l'alliage industriel, l'évolution significative de la dureté n'est liée qu'à la dissolution de l'oxygène dans le métal. Il apparaît que pour chaque température, les coefficients identifiés par microdureté et analyses par diffraction de rayonnement synchrotron sont proches voire très proches des coefficients de diffusion mesurés par analyse SIMS et EPMA (cf. Tableau III.30).

Tableau III.30 : Synthèse des coefficients de diffusion de l'oxygène obtenus dans chacun des deux alliages à 600°C et 700°C par différentes techniques.

Technique	Ti-50 A		Ti-6242-Si	
	Coefficient D (m ² .s ⁻¹) à 600°C	Coefficient D (m ² .s ⁻¹) à 700°C	Coefficient D (m ² .s ⁻¹) à 600°C	Coefficient D (m ² .s ⁻¹) à 700°C
Microdureté	7,6 10 ⁻¹⁷	2,0 10 ⁻¹⁵	7,4 10 ⁻¹⁷	1,5 10 ⁻¹⁵
SIMS	--	9,2 10 ⁻¹⁶	7,3.10 ⁻¹⁷	1,5 10 ⁻¹⁵
EPMA	--	9,0 10 ⁻¹⁶	6,5 10 ⁻¹⁷	7,8 10 ⁻¹⁶
DRX (Synchrotron)	6,8 10 ⁻¹⁷	1,5.10 ⁻¹⁵	6,4 10 ⁻¹⁷	7,7 10 ⁻¹⁶

Cette observation permet de mettre en évidence un lien de proportionnalité entre les propriétés citées précédemment et le fait que l'oxygène semble donc seul responsable des modifications de ces propriétés. Les résultats accumulés permettent de construire des relations reliant la dureté, la teneur en oxygène [O] et le volume de la maille α V_α . (cf. Figure III-29 et Figure III-30). C'est le premier point important de cette discussion. Ces relations sont, en première approximation, linéaires :

$$H_v \propto [O] \propto V_\alpha$$

Il convient cependant de noter que cette affirmation n'est valable que pour des teneurs en oxygène inférieures à 27 % at. puisque c'est la valeur maximale mesurée au cours de l'étude.

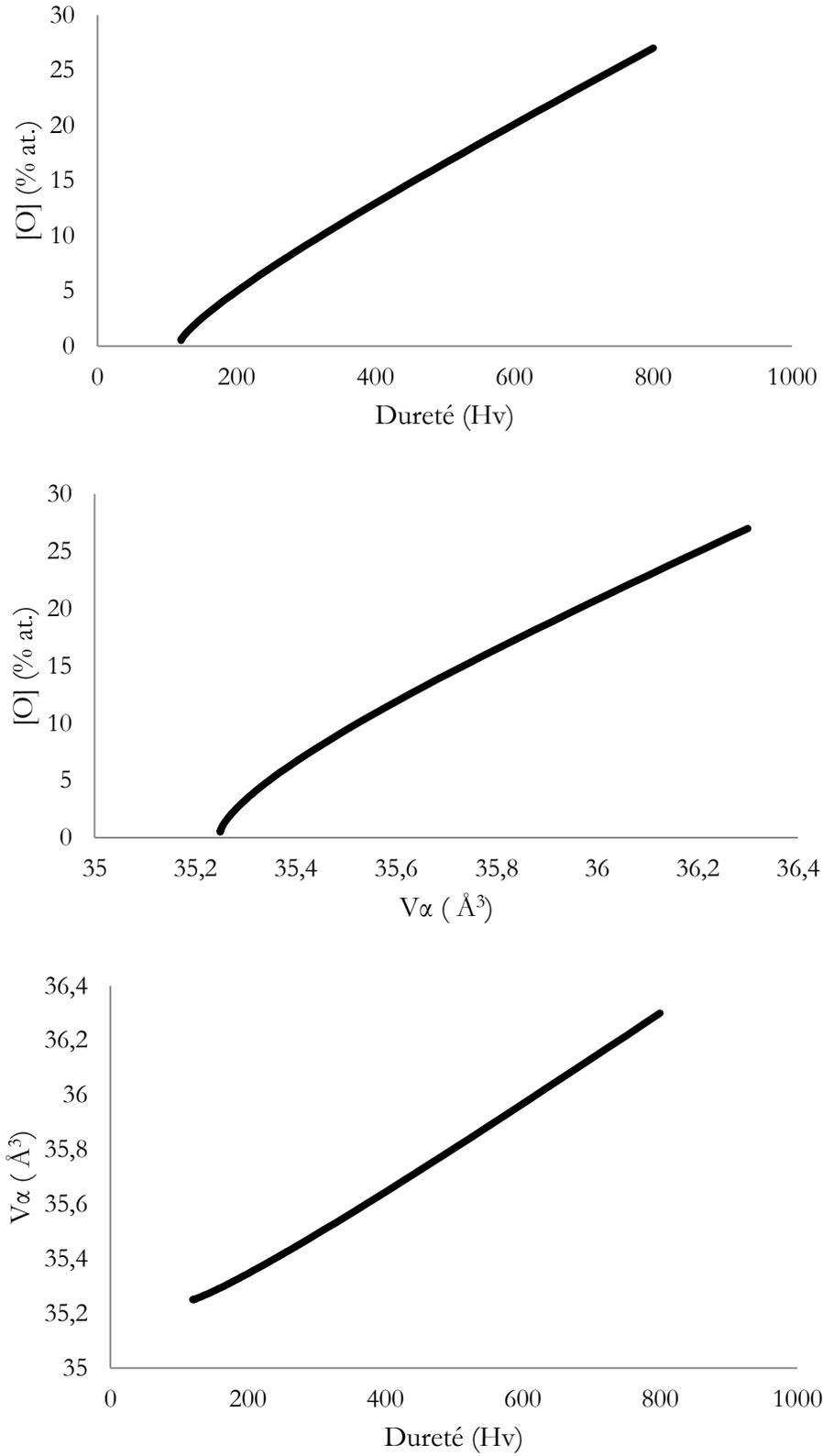


Figure III-29 : Synthèse des données expérimentales reliant la dureté, $[O]$ et V_α pour le Ti-50 A

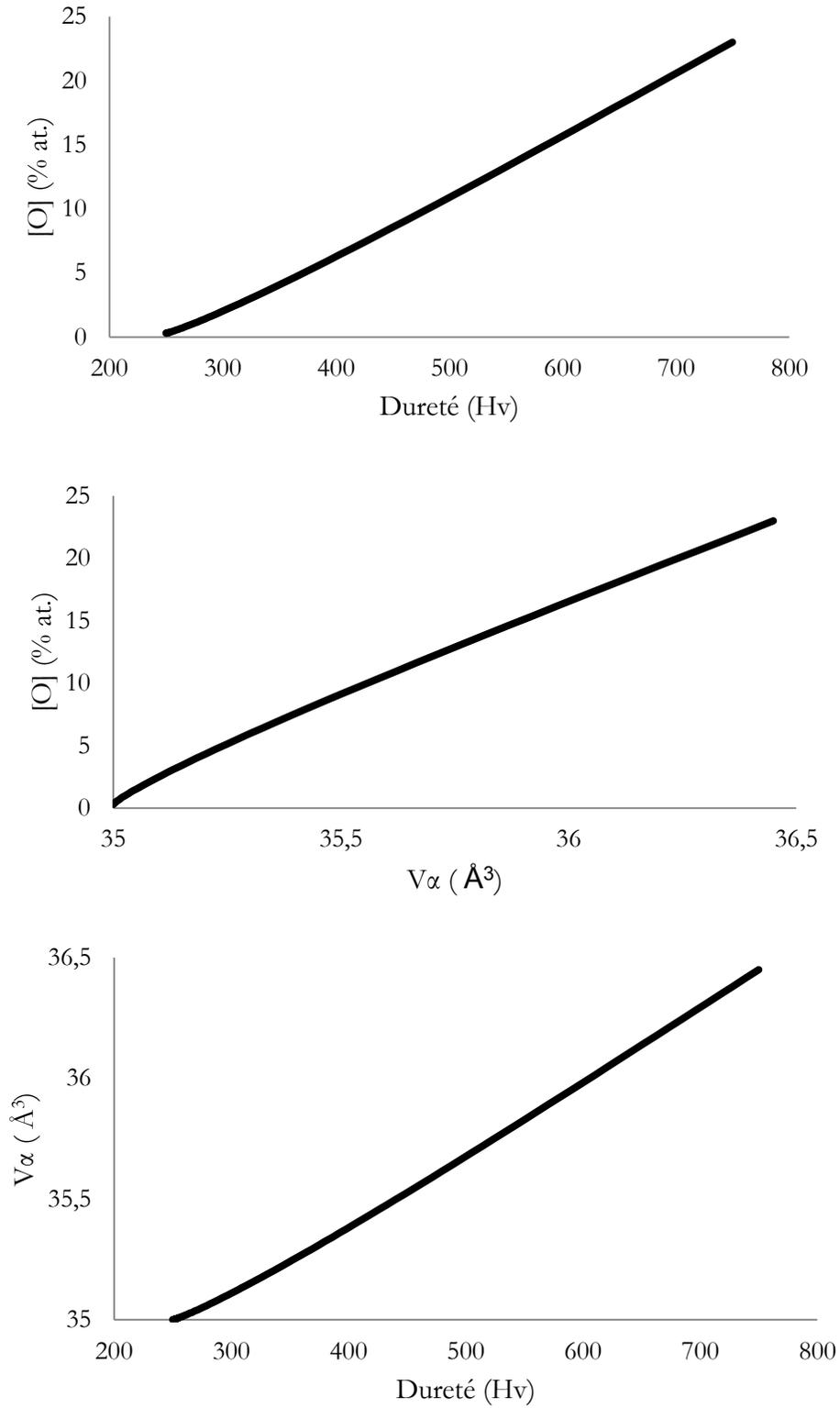


Figure III-30 : Synthèse des données expérimentales reliant la dureté, [O] et V_α pour le Ti-6242-Si

Ces résultats permettent aussi de calculer les énergies d'activation liées à la diffusion de l'oxygène avec les quatre méthodes et de les comparer avec les énergies d'activation présentes dans la littérature (cf. Tableau III.31). Cependant, comme nous n'avons fait notre étude que pour 2 températures 600 °C et 700°C, nous sommes conscients que les valeurs obtenues sont à consolider avec d'autres températures. Elles sont proches de celles disponibles dans la littérature.

Tableau III.31 : Synthèse des énergies d'activation de la diffusion de O dans Ti, pour les deux alliages de l'étude, mesurées par les différentes méthodes. Comparaison avec les données bibliographiques

Auteur	Alliage	Méthode	Energie d'activation (kJ/mol)	Année et Référence
Etude actuelle	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	Microdureté	188	2015
Etude actuelle	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	EPMA	174	2015
Etude actuelle	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	DRX	174	2015
Etude actuelle	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	SIMS	188	2015
Etude actuelle	Ti-50 A	Microdureté	237	2015
Etude actuelle	Ti- 50 A	DRX	227	2015
Poquillon et al.	Ti-6Al-4V	SIMS	156	2013 [16]
Aaron et al.	CP - Ti	Microdureté	186	2002 [18]
Gupta and Weinig	Ti-0.2 ^a % O-based alloy	Friction interne	188	1962 [19]
Pratt et al.	Ti-3.5a %O	Friction interne	201	1954 [20]
Roe et al	Ti75A	Microdureté	140	1960 [21]
Rosa	CP – Ti	Microdureté	203	1970 [22]
Revyakin	--	--	150	1954 [23]
Mesure par traceur				
Dyment et al	$\alpha - Ti^{44}$	Traceur	173	1968 [24]

Le deuxième point important de nos résultats est la relation entre la température de traitement thermique et la teneur en oxygène à l'interface métal/oxyde, et donc, par conséquent, la dureté, et le volume de la maille α . En effet, pour les deux alliages et toutes les durées d'oxydation, les paramètres cités précédemment sont plus importants après une oxydation à 600°C qu'à 700°C. Cette observation souligne que l'on peut obtenir une même profondeur d'ODZ après une oxydation à 700°C ou à 600°C mais que les profils d'oxygène de dureté et de $V\alpha$ seront différents et notamment sur les valeurs maximales de ces paramètres. Ce fait peut être expliqué par la différence d'équilibre

thermodynamique à l'interface métal/oxyde liée à la température mais aussi à la cinétique de croissance d'oxyde qui survient à ces deux températures. Les deux phénomènes sont en compétition. En effet la croissance d'oxyde augmente avec la température et les oxydes formés sont plus épais et se développent plus rapidement qu'à basse température [2]. La contribution de l'oxygène à la formation de l'oxyde est donc plus importante à 700°C qu'à 600°C. La part d'oxygène allouée à la formation de l'ODZ est donc plus grande à 600°C qu'à 700°C [25]. En plus de cette explication, il est aussi possible que la diminution de la teneur en oxygène à l'interface métal oxyde à 700°C soit influencée par la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde lui-même.

Le troisième apport de ces résultats est l'effet de l'oxygène sur les paramètres de maille de la phase α . L'axe c de la maille hexagonale s'accroît environ deux fois plus que l'axe a. La maille hexagonale confère déjà un caractère anisotrope aux propriétés mécaniques et celui-ci s'en retrouve donc amplifié après la diffusion de l'oxygène. Wu et al. [7] ont clairement identifié les sites octaédriques comme les sites les plus à même à recevoir l'oxygène en insertion dans le réseau d'un point de vue de stabilité énergétique. La diffusion et l'insertion de l'oxygène au travers de ces sites expliquent l'augmentation plus importante de l'axe c par rapport à l'axe a. C'est cette insertion de l'oxygène dans le réseau cristallin du titane qui est à l'origine des modifications des propriétés mécaniques comme la dureté qui se retrouve augmentée à cause de l'interaction des dislocations mobiles avec les atomes d'oxygène en insertion.

Avec les données obtenues nous pouvons maîtriser les paramètres de la diffusion de l'oxygène dans les alliages de l'étude. A partir des seules variables temps et température, il est maintenant possible de définir la profondeur de la zone affectée par l'oxygène (ODZ) et donc de passer à l'étude de l'influence de la teneur en oxygène sur les propriétés mécaniques.

III.3 Références

- [1] P. Kofstad, K. Hauffe, and H. Kjöllesdal, "Investigation on the Oxidation Mechanism of Titanium," *Acta Chem. Scand.*, vol. 12, pp. 239–266, 1958.
- [2] P. Kofstad, P. B. Anderson, and O. J. Krudtaa, "Oxidation of titanium in the temperature range 800–1200°C," *J. Less Common Met.*, vol. 3, no. 2, pp. 89–97, Apr. 1961.
- [3] P. Kofstad, *High Temperature Oxidation of Metals*. New York: Wiley, 1966.
- [4] J. Philibert, "Grain boundary diffusion and oxidation processes," *Solid State Ionics*, vol. 117, no. 1–2, pp. 7–11, Feb. 1999.
- [5] G. Garnaud, "Détermination thermogravimétrique des énergies d'activation de l'oxydation d'un métal présentant trois formes oxydées: le titane," *Thermochim. Acta*, vol. 11, no. 3, pp. 267–275, Mar. 1975.
- [6] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, and M.-L. Antti, "Oxidation and alpha-case formation in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy," *Mater. Charact.*, vol. 99, pp. 166–174, Jan. 2015.
- [7] H. H. Wu and D. R. Trinkle, "Direct Diffusion through Interpenetrating Networks: Oxygen in Titanium," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 4, p. 045504, Jul. 2011.
- [8] A. I. Kahveci and G. E. Welsch, "Effect of oxygen on the hardness and alpha/beta phase ratio of Ti6Al4V alloy," *Scr. Metall.*, vol. 20, no. 9, pp. 1287–1290, Sep. 1986.
- [9] S. Zabler, "Interstitial Oxygen diffusion hardening — A practical route for the surface protection of titanium," *Mater. Charact.*, vol. 62, no. 12, pp. 1205–1213, Dec. 2011.
- [10] Z. Liu and G. Welsch, "Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys," *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. March, 1988.
- [11] M. Göbel, V. A. C. Haanappel, and M. F. Stroosnijder, "On the Determination of Diffusion Coefficients of Oxygen in One-Phase Ti (α -Ti) and Two-Phase Ti-4Nb (α - and β -Ti) by Micro-Hardness Measurements," *Oxydation Met.*, vol. 55, 2001.
- [12] E. O. Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results," *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 64, no. 9, pp. 747–753, Sep. 1951.
- [13] N. J. Petch, "The cleavage strength of polycrystals," *J. Iron Steel Inst.*, vol. 74, no. :25, pp. 25–27, 1953.
- [14] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, and M.-L. Antti, "Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 48, p. 012002, Dec. 2013.
- [15] Y. T. Lee and G. Welsch, "Young's modulus and damping of Ti6Al4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 128, no. 1, pp. 77–89, Aug. 1990.

- [16] D. Poquillon, C. Armand, and J. Huez, "Oxidation and Oxygen Diffusion in Ti-6al-4V Alloy: Improving Measurements During Sims Analysis by Rotating the Sample," *Oxid. Met.*, vol. 79, no. 3-4, pp. 249-259, Jan. 2013.
- [17] H. Wu, *Oxygen diffusion through titanium and other HCP metals*. Urbana, Illinois: Thèse de doctorat de l'University of Illinois, 2013.
- [18] A. Broumas, N. Degnan, and M. Meier, "Oxygen Diffusion into Titanium." American Society for Engineering Education, Department of Chemical Engineering and Materials Science, 2003.
- [19] D. Gupta and S. Weinig, "Interactions between interstitial and substitutional solutes in an H.C.P. lattice," *Acta Metall.*, vol. 10, no. 4, pp. 292-298, Apr. 1962.
- [20] J. N. Pratt, W. J. Bratina, and B. Chalmers, "Internal friction in titanium and titanium-oxygen alloys," *Acta Metall.*, vol. 2, no. 2, pp. 203-208, Mar. 1954.
- [21] W. R. Roe, W. P. Palmer, H. R. Opie, "Diffusion of oxygen in alpha and beta titanium," *Trans. ASM*, vol. 52, pp. 191-200, 1960.
- [22] C. J. Rosa, "Oxygen diffusion in alpha and beta titanium in the temperature range of 932°C and 1142°C," *Metall. Trans.*, vol. 1, pp. 2517-2522, 1970.
- [23] A. V. Revyakin, "Diffusion of oxygen in alpha-titanium," *Akad. Nauk SSSR, Tekh. Nauk Met. i Topl.*, vol. 5, pp. 113-116, 1961.
- [24] F. Dymont and C. M. Libanati, "Self-diffusion of Ti, Zr, and Hf in their hcp phases, and diffusion of Nb95 in hcp Zr," *J. Mater. Sci.*, vol. 3, pp. 349-359, 1968.
- [25] T. Hurlen, "Oxidation of Titanium," *J. Inst. Met.*, vol. 89, no. 128, 1961.

Chapitre IV

Table des matières

Chapitre IV: Effet de l'oxydation sur le comportement mécanique	134
IV.1 Etude des propriétés élastiques	134
IV.1.1 Définition du paramètre de préoxydation : L'AZP.....	134
IV.1.2 Mesure des modules d'Young	135
IV.1.2.1 Objectif et plan expérimental.....	135
IV.1.2.2 Résultats pour le Ti-50 A.....	136
IV.1.2.3 Résultats pour le Ti-6242-Si	138
IV.1.2.4 Discussion des résultats	140
IV.2 Essais de traction.....	143
IV.2.1 Résultats pour le Ti-50 A.....	143
IV.2.1.1 Influence de l'oxydation sur la traction	143
IV.2.1.2 Essais de traction interrompus	147
IV.2.1.3 Discussion des résultats	149
IV.2.2 Résultats pour le Ti-6242- Si	150
IV.2.2.1 Caractérisation de l'état de réception.....	150
IV.2.2.2 Influence de l'oxydation sur la traction	151
IV.2.2.3 Discussion des résultats	154
IV.3 Essais de fluage.....	158
IV.3.1 Résultats pour le Ti-50 A.....	158
IV.3.1.1 Influence de l'oxydation sur le fluage	158
IV.3.1.2 Discussion des résultats	160
IV.3.2 Résultats pour le Ti-6242-Si	162
IV.3.2.1 Influence de l'oxydation sur le fluage	162
IV.3.2.2 Comparaison avec le Ti-6242-Si (SPF).....	171
IV.3.2.3 Discussion des résultats	174
IV.4 Conclusion.....	176
IV.5 Références	177

Chapitre IV: Effet de l'oxydation sur le comportement mécanique

IV.1 Etude des propriétés élastiques

IV.1.1 Définition du paramètre de préoxydation : L'AZP

Le chapitre précédent permet de connaître les paramètres d'oxydation générant une zone enrichie en oxygène d'épaisseur connue dans les éprouvettes utilisées pour les essais mécaniques. Cependant, afin de quantifier l'effet de la diffusion de l'oxygène lors des essais mécaniques, il est nécessaire de définir un paramètre mesurant de combien l'aire de la section de l'éprouvette est affectée par l'enrichissement en oxygène.

Le paramètre choisi est appelé AZP pour "Affected Zone Proportion". L'AZP est définie par l'Équation IV-1 et correspond au rapport de l'aire affectée par l'enrichissement en oxygène sur l'aire de la section initiale de l'éprouvette (cf. Figure IV-1).

$$AZP (\%) = \frac{A_{ODZ}}{A_{initiale}} \quad \text{Équation IV-1}$$

Où A_{ODZ} représente l'aire affectée par la diffusion de l'oxygène et $A_{initiale}$ correspond à l'aire de la section de la zone utile de l'éprouvette. AZP sera exprimé en pourcent dans la suite.

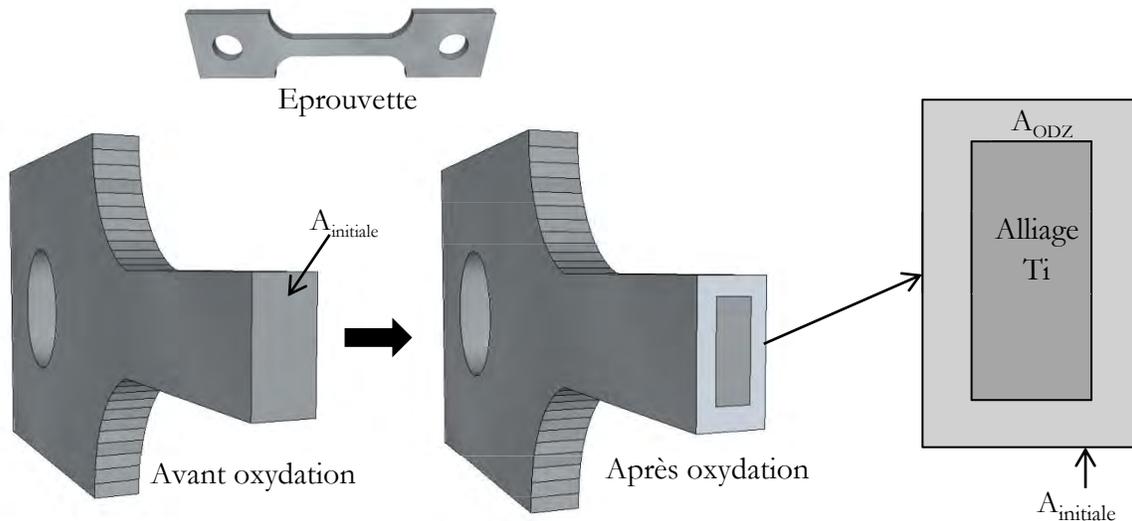


Figure IV-1 : Définition de l'aire affectée par la diffusion de l'oxygène dans la section de la zone utile de l'éprouvette. Schéma de la section d'une éprouvette oxydée avec l'aire d'ODZ et le métal initial sous-jacent.

La profondeur affectée par l'enrichissement en oxygène (ODZ) utilisée pour calculer l'AZP correspond à l'épaisseur de la zone de diffusion d'oxygène mesurée par microdureté à 10 g. En effet, suite au chapitre précédent, cette technique est celle qui permet de prendre en compte la totalité de la

zone affectée par l'oxygène. Une éprouvette non oxydée a un AZP de 0 %. Ce dernier augmente avec le temps et la température de préoxydation. Ce paramètre va nous faciliter la comparaison des résultats des essais mécaniques. Cependant, nous avons vu dans le chapitre précédent que le profil en oxygène dépend, pour sa valeur maximale, de la température de préoxydation. Donc, un même AZP, pour une préoxydation à 600 °C et à 700°C a la même profondeur affectée mais ne correspond pas au même profil en oxygène.

IV.1.2 Mesure des modules d'Young

IV.1.2.1 Objectif et plan expérimental

L'objectif de cette partie est de quantifier les effets de l'enrichissement en oxygène sur les propriétés élastiques du Ti-50 A et du Ti-6242-Si. Pour cela, des poutres ont été usinées par électroérosion sur les deux alliages dans leur sens de laminage (cf. chapitre II). En utilisant les résultats présentés dans le chapitre III, ces poutres ont été préoxydées afin de générer une profondeur de zone enrichie en oxygène connue et donc un AZP donné.

L'étude des modules d'Young a été réalisée sur un équipement de mesure de résonance acoustique situé à Albi chez la société Aurock utilisant la méthode normalisée RFDA (Resonant Frequency and Damping Analyse) [1]. L'appareil, présenté dans le chapitre II, permet de déterminer les fréquences de résonance en flexion de poutres jusqu'à la température de 1050 °C. Pour cette étude, la caractérisation a été réalisée de 20 °C à 600 °C. La fréquence fondamentale du mode de flexion pour une poutre homogène est liée au module d'Young selon l'Équation IV-2 [2] :

$$E = 0,9465 \times \left(\frac{m \times f^2}{l} \right) \times \left(\frac{L^3}{e^3} \right) \times C \quad \text{Équation IV-2}$$

- E = module d'Young (Pa)
- m = masse de la poutre (g)
- l = largeur de la poutre (mm)
- C = facteur de correction relatif à la géométrie [1]
- L = longueur de la poutre (mm)
- e = épaisseur de la poutre (mm)
- f = fréquence (Hz)

Les dimensions des poutres usinées dans les tôles de Ti-50 A et Ti-6242-Si sont de 40 mm en longueur, 10 mm en largeur et 1 mm en épaisseur. Les traitements de préoxydation et les AZP correspondant sont réunis dans le Tableau IV.1 pour le Ti-50 A et le Tableau IV.2 pour le Ti-6242-Si :

Tableau IV.1 : Poutres en Ti-50 A et traitements thermiques associés pour les mesures RFDA

# Référence	Traitement de Préoxydation	ODZ (µm)	AZP (%)
Ti-5-RFDA-1	Aucun	0	0
Ti-5-RFDA-2	432 h 700 °C	190 ± 5	38 ± 2
Ti-5-RFDA-3	648 h 700 °C	230 ± 5	47 ± 2

Tableau IV.2 : Poutres en Ti-6242-Si et traitements thermiques associés pour les mesures RFDA

# Référence	Traitement de Préoxydation	ODZ (μm)	AZP (%)
Ti-6242-RFDA-1	Aucun	0	0
Ti-6242-RFDA-2	1000 h à 600 °C	52 \pm 2	15 \pm 1
Ti-6242-RFDA-3	1344 h à 600 °C	85 \pm 2	19 \pm 1
Ti-6242-RFDA-4	312 h à 700°C	150 \pm 5	34 \pm 2
Ti-6242-RFDA-5	1000 h à 700°C	255 \pm 5	44 \pm 2
Ti-6242-RFDA-6	1637 h à 700°C	335 \pm 7	73 \pm 3

A la fin de chaque traitement thermique, les extrémités des poutres ont été polies afin de retirer l'ODZ qui perturberait la fréquence du mode propre de flexion, le but étant d'avoir un AZP homogène sur la longueur de la poutre. La méthode utilisée repose sur la détermination de la fréquence du premier mode propre de flexion. A partir de cette fréquence, un module d'Young moyen correspondant à une poutre homogène peut être estimé (Équation IV-2). Ce module d'Young sera noté E global.

IV.1.2.2 Résultats pour le Ti-50 A

Résultats à température ambiante :

Les résultats à température ambiante permettent de vérifier la faisabilité du test et s'affranchissent du dispositif du four (tube guide d'onde + micro déporté) qui ajoute du bruit à la mesure des fréquences. Les modules d'Young globaux calculés sont reportés dans le Tableau IV.3. Les mesures de fréquences sont relativement précises mais nous estimons notre précision de mesure géométrique à $\pm 10 \mu\text{m}$. L'incertitude associée au module d'Young, pour la précision de mesure de l'épaisseur des poutres, est de 2 GPa.

Tableau IV.3 : Modules d'Young globaux mesurés à température ambiante pour le Ti-50A ; précision à ± 2 GPa

# Référence	AZP (%)	E global (GPa)
Ti-5-RFDA-1	0	114
Ti-5-RFDA-2	38 \pm 2	126
Ti-5-RFDA-3	47 \pm 2	129

Le module d'Young mesuré pour sur l'essai Ti-5-RFDA-1 s'accorde avec la littérature qui prévoit une plage de module d'Young comprise entre 100 GPa et 120 GPa selon la direction de mesure pour les titanes commercialement purs grade 2 à température ambiante [3]. Ceci provient de l'anisotropie de la maille cristalline, de la texture cristallographique des produits.

Ces premiers résultats laissent apparaître le fait que les modules d'Young globaux calculés augmentent significativement avec l'AZP.

L'évolution du module d'Young en fonction de l'AZP tracée sur la Figure IV-2 indique une tendance linéaire entre ces deux paramètres.

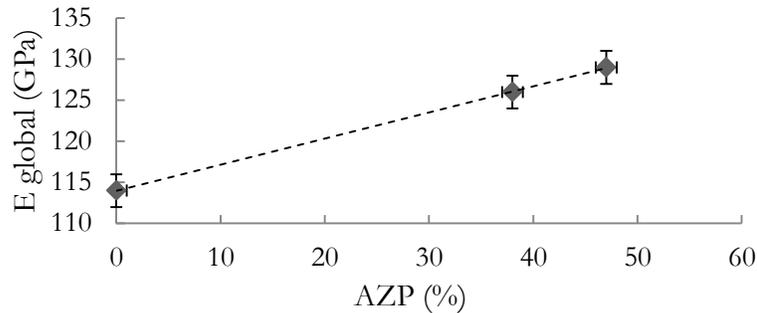


Figure IV-2 : Evolution du module d'Young global du Ti-50A en fonction de l'AZP à T = 25 °C

Résultats à haute température :

Les évolutions des modules d'Young globaux en fonction de la température sont tracées sur la Figure IV-3 avec l'évolution du module d'Young du Ti-6242 issue de la littérature [3]:

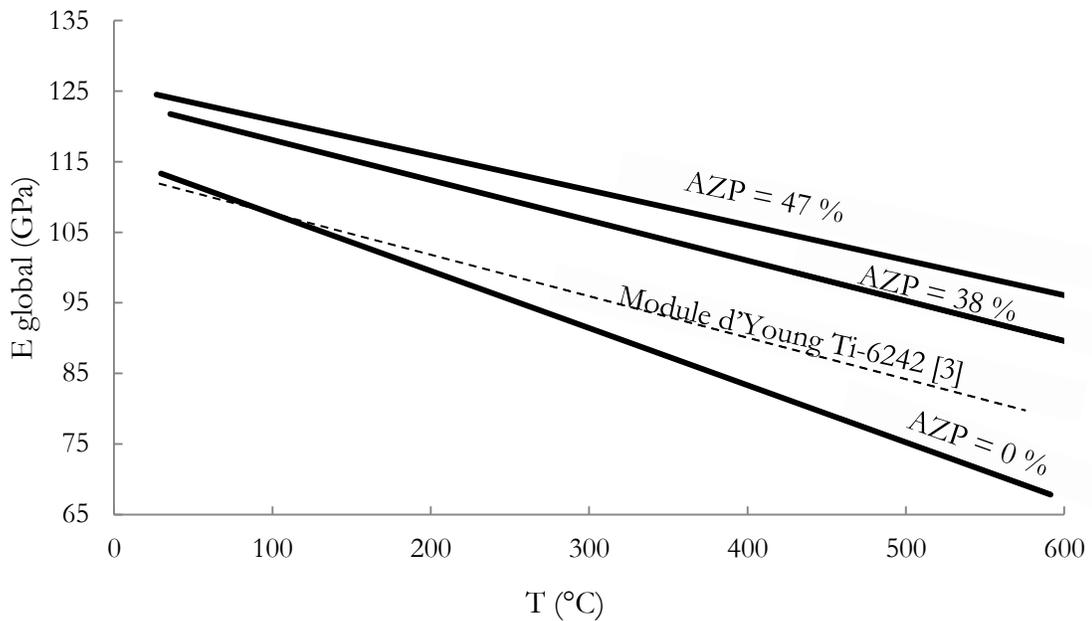


Figure IV-3 : Evolution du module d'Young global du Ti-50 A en fonction de la température pour les trois AZP : 0 %, 38 % et 47 % ; comparaison avec les données de la littérature [3].

Les essais sont réalisés avec une mesure pendant la montée en température et pendant la descente. Les valeurs obtenues sont identiques et les courbes des valeurs de montée et de descente en température sont confondues (cf. Figure IV-4). Cela montre que l'oxydation supplémentaire qui a lieu pendant l'essai est négligeable par rapport au traitement de préoxydation. D'autre part, l'oxyde n'étant pas adhérent sur le Ti-50 A, les poutres testées ne présentent pas d'oxyde en surface (oxyde écaillé).

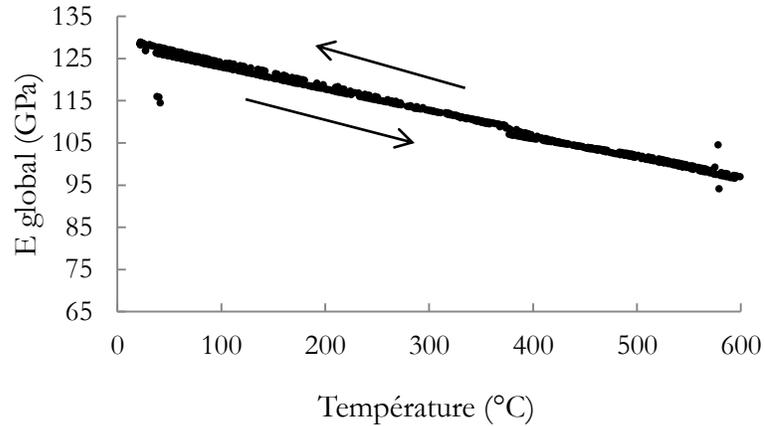


Figure IV-4 : Données brutes mesurées sur le Ti-5-RFDA-3. Les valeurs de module d'Young mesurées pendant la montée en température et la redescente sont confondues

Les modules d'Young calculés diminuent avec l'augmentation de la température de manière linéaire de 20 °C à 600 °C. Le module d'Young augmente avec l'AZP de manière constante sur la plage de température étudiée. L'évolution du module d'Young pour l'AZP n'a pas exactement la même pente que l'évolution du Ti-6242 de la littérature. Cela peut s'expliquer par le fait que les données de la littérature proviennent d'essais de traction et que le Ti-6242 n'a pas exactement la même composition que le Ti-6242-Si. Les valeurs restent cependant proches.

IV.1.2.3 Résultats pour le Ti-6242-Si

Résultats à température ambiante :

Les résultats des modules d'Young pour le Ti-6242-Si à température ambiante sont reportés dans le Tableau IV.4. Pour le Ti-6242-Si, l'oxyde reste adhérent pour les échantillons Ti-6242-RFDA-1, Ti-6242-RFDA-2 et Ti-6242-RFDA-3. Pour les autres poutres testées, l'oxyde s'écaille et ne reste pas à la surface. Pour le test Ti-6242-RFDA-3, l'oxyde mesuré a une épaisseur de 3 µm.

Tableau IV.4 : Modules d'Young mesurés à température ambiante pour le Ti-6242-Si

# Référence	AZP	E global (GPa)
Ti-6242-RFDA-1	0	130
Ti-6242-RFDA-2	15 ± 1	132
Ti-6242-RFDA-3	19 ± 1	133
Ti-6242-RFDA-4	34 ± 2	136
Ti-6242-RFDA-5	44 ± 2	137
Ti-6242-RFDA-6	73 ± 3	141

Le module d'Young mesuré sur l'essai Ti-6242-RFDA-1 est légèrement supérieur à celui de la littérature qui prévoit une plage de module d'Young comprise entre 110 GPa et 120 GPa à température ambiante [3]. Cependant, les tôles utilisées ont une texture marquée avec une orientation préférentielle des axes c dans la direction de laminage. Or nous avons vu au chapitre I que la rigidité

de la maille alpha était plus grande dans cette direction, ce qui explique probablement la valeur obtenue. Comme pour le titane commercialement pur, on constate que quand l'AZP augmente, le module d'Young global augmente à son tour. Les poutres ont été préoxydées soit à 600 °C soit à 700°C, mais la valeur obtenue ne semble pas sensible à ce paramètre et semble essentiellement dépendre de l'AZP comme le montre la Figure IV-5. La tendance de la relation linéaire entre E et l'AZP observée pour le Ti-50 A est confirmée à température ambiante sur le deuxième alliage étudié.

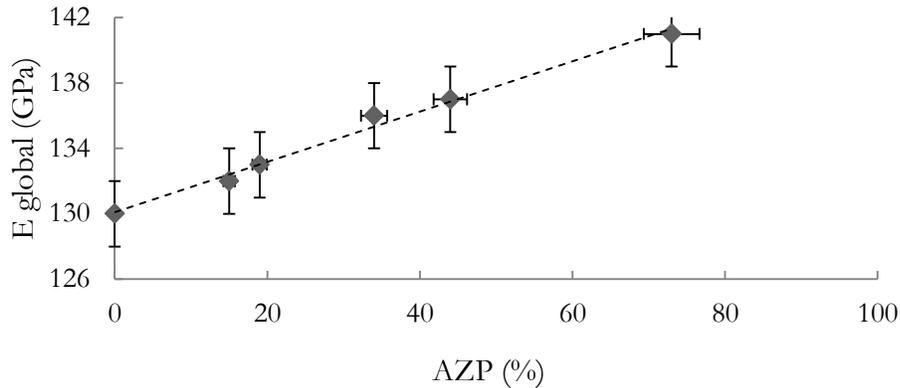


Figure IV-5 : Evolution du module d'Young global du Ti-6242-Si en fonction de l'AZP à température ambiante pour le Ti-6242-Si

La Figure IV-6 présente les évolutions des modules d'Young en fonction de la température pour les AZP 0 %, 15 %, 34 % et 73 %. Comme pour le Ti-50 A, E diminue de manière linéaire avec la température de 25 °C à 600 °C pour chaque AZP étudié. Le module d'Young croît toujours avec l'AZP quelle que soit la température étudiée.

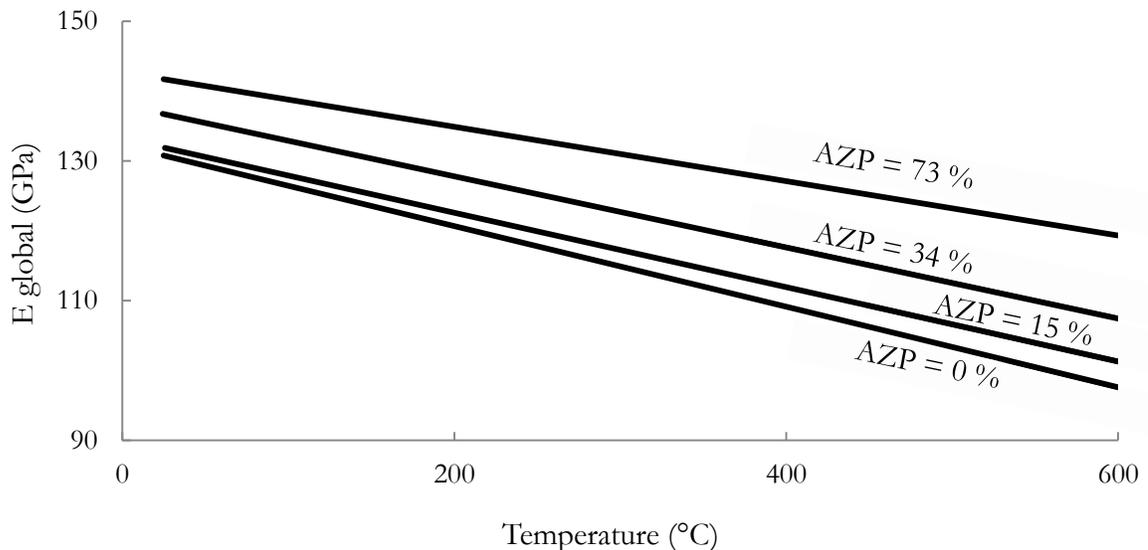


Figure IV-6 : Evolution du module d'Young global du Ti-6242-Si en fonction de la température pour les quatre AZP ; 0 %, 15 %, 34 % et 73 % (pour plus de lisibilité seuls quatre AZP ont été tracés)

Comme pour le Ti-50A, les mesures ont été réalisées pendant la montée et la descente en température. Les valeurs mesurées à l'aller sont identiques à celles du retour (cf. Figure IV-7). L'influence de l'oxydation pendant le test apparaît donc négligeable.

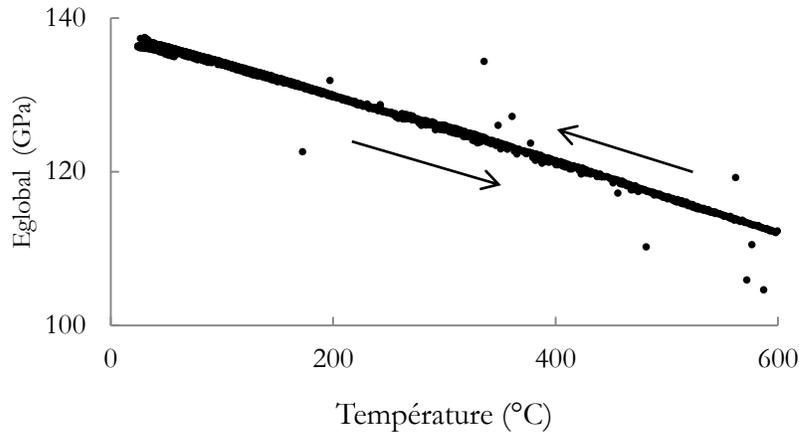


Figure IV-7 : Données brutes mesurées sur le Ti-6242-RFDA-5. Les valeurs de module d'Young mesurées pendant la montée en température et la redescente sont confondues

IV.1.2.4 Discussion des résultats

Le premier point de la discussion de ces résultats est que le paramètre AZP, choisi dans le cadre de cette étude constitue un paramètre pertinent pour quantifier l'effet de la diffusion de l'oxygène sur le module d'Young du matériau.

Le deuxième point est l'augmentation du module d'Young global en fonction de l'AZP pour les deux alliages. Le fait que l'oxygène contribue à l'augmentation des propriétés élastiques du matériau a déjà été montré dans la littérature [4], [5]. La concentration de cet élément est d'ailleurs utilisée pour classer les alliages "commercialement purs" selon différents niveaux de propriétés mécaniques [2]. La diffusion de l'oxygène dans le titane augmente donc le module d'Young global de la structure. Cette affirmation se confirme même pour des AZP de 15 %. L'effet de l'oxydation aura donc un impact non négligeable sur les propriétés élastiques d'une structure en alliage de titane. La quantification de l'effet de la teneur en oxygène sur les propriétés élastiques peut donc s'avérer judicieuse pour l'ajustement des lois de comportement des structures qui voient leurs propriétés mécaniques évoluer au cours de leur vie.

Le troisième point à noter est l'évolution linéaire du module d'Young global en fonction de l'AZP. Lee et al. [6] ont montré une évolution linéaire entre la concentration en oxygène et le module d'Young du Ti-6Al-4V. Il est cependant important de noter que dans les poutres testées, la teneur en oxygène n'est pas constante et décroît selon un gradient. Les résultats RFDA ne permettent pas directement de proposer une loi liant le taux en oxygène avec le module d'Young local. En revanche, il est possible d'identifier une loi reliant le module d'Young global de la poutre avec l'AZP.

A température ambiante et dans le cas de l'alliage industriel Ti-6242-Si, cette loi est donc :

$$E(\text{GPa})_{\text{global}, 25^\circ\text{C}} = 0,15 \times \text{AZP}(\%) + E(\text{GPa})_{\text{Ti-6242-Si}, 25^\circ\text{C}} \quad \text{Équation IV-3}$$

$E_{\text{Ti-6242-Si}, 25^\circ\text{C}}$ correspond au module d'Young du Ti-6242-Si à 25 °C, soit le matériau avec un AZP de 0%.

Le quatrième point de cette discussion est la décroissance linéaire du module d'Young global avec la température pour chaque AZP. En effet la Figure IV-3 et la Figure IV-6 montrent qu'il est possible de relier le module d'Young global avec le paramètre AZP et la température. La Figure IV-8 montre les évolutions des modules d'Young globaux en fonction de l'AZP pour le Ti-6242-Si aux températures de 500, 550 et 600 °C.

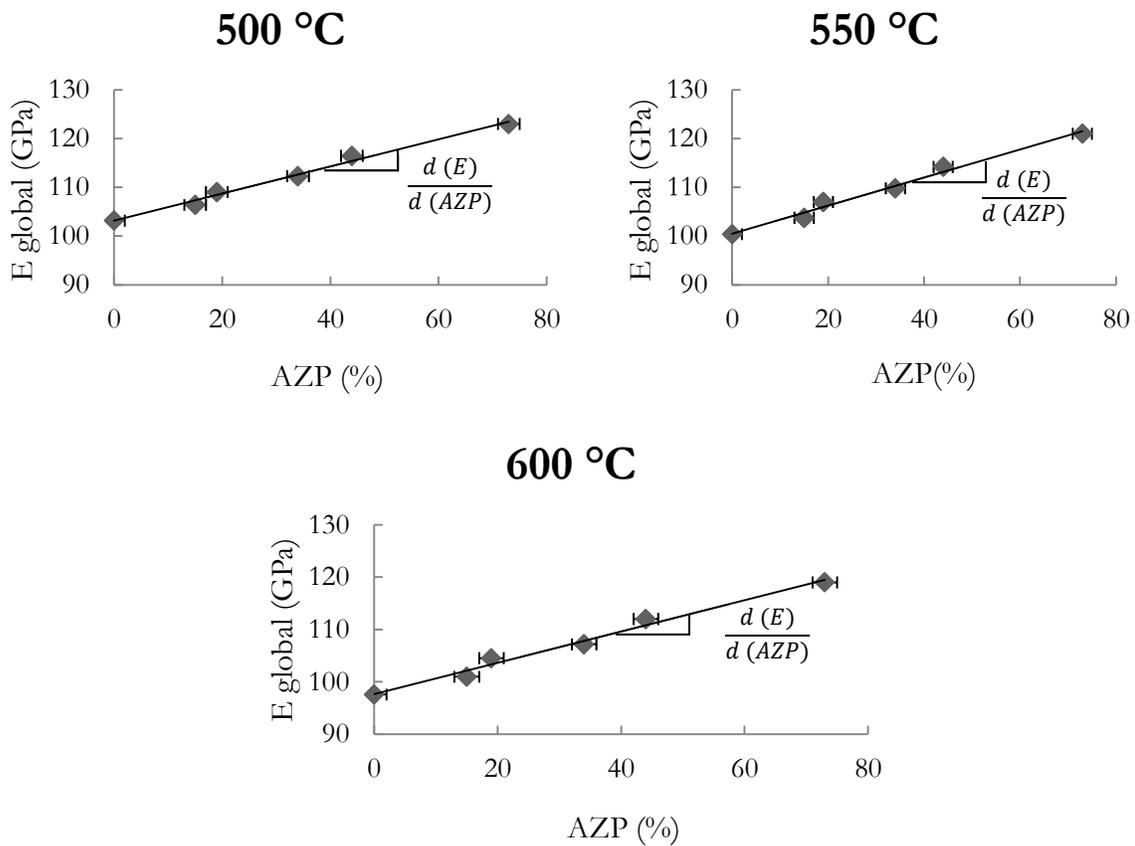


Figure IV-8 : Evolution des modules d'Young globaux en fonction de l'AZP à 500, 550 et 600 °C pour le Ti-6242-Si.

L'évolution linéaire entre l'AZP et le module d'Young global est confirmée dans toute la plage de températures testées. Seules les pentes et les ordonnées à l'origine diffèrent d'une température à l'autre. La Figure IV-9 indique l'évolution linéaire des pentes $d(E)/d(\text{AZP})$ en fonction de la température ainsi que l'évolution des ordonnées à l'origine en fonction de la température. L'évolution des ordonnées à l'origine n'est autre que l'évolution du module d'Young global pour un AZP de 0 %, c'est-à-dire l'évolution du module Young pour le Ti-6242-Si initial.

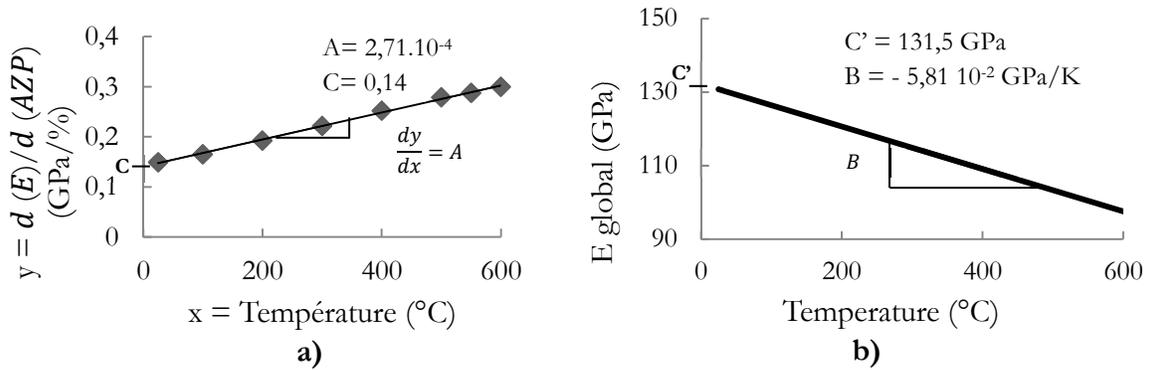


Figure IV-9 : Ti-6242-Si ; a) Evolution des pentes $d(E)/d(AZP)$ en fonction de la température
 b) Evolution du module d'Young Global en fonction de la température pour AZP = 0 %

Il est donc possible à partir de la Figure IV-9 de proposer une loi reliant la température (T), le module d'Young global (E_{global}) de la structure et l'AZP. Cette loi est définie par l'Équation IV-4 dont la représentation graphique est donnée sur la Figure IV-10 :

$$E_{global}(AZP, T) = (A \times T + C) \times AZP + B \times T + C' \tag{Équation IV-4}$$

Les valeurs identifiées dans l'étude conduisent à :

$$E_{global}(GPa) = (2,71 \cdot 10^{-4} \times T(^{\circ}C) + 0,14) \times AZP(\%) - 5,81 \cdot 10^{-2} \times T(^{\circ}C) + 131,5$$

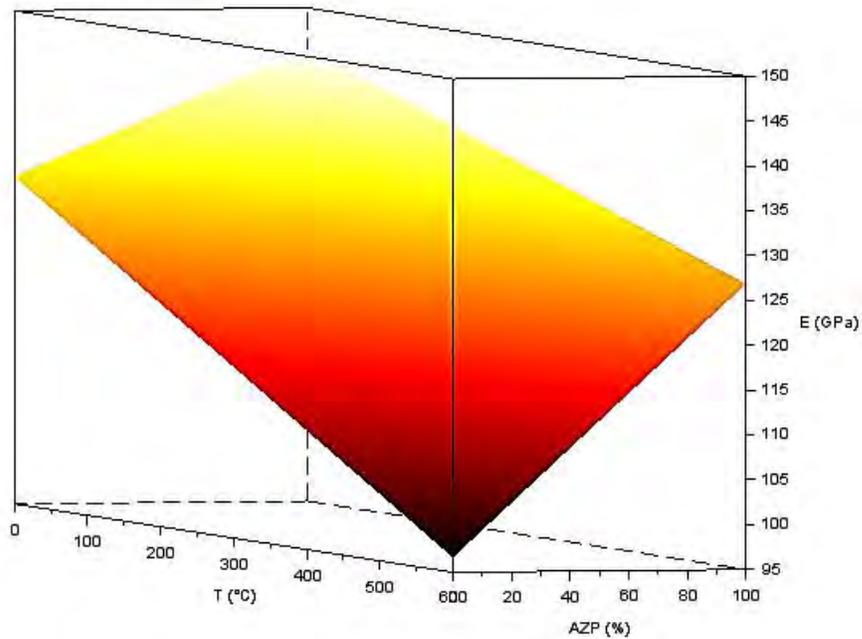


Figure IV-10 : Ti-6242-Si : Représentation graphique de l'équation IV-4 reliant la température, l'AZP et le module d'Young global

Cette loi permet donc de connaître le module d'Young global de la structure en Ti-6242-Si oxydé en fonction de son AZP pour des températures comprises entre 25 °C et 600 °C. Couplée avec les résultats de diffusion du chapitre III, il est donc possible à partir d'une température et d'un temps d'oxydation vus par une structure en Ti-6242-Si de remonter à son ODZ puis à son AZP et enfin à son E_{global} . La même identification pourrait être réalisée sur le Ti-50A mais une étude plus complète sur un plus grand nombre de poutres avec différents AZP est nécessaire (seuls 3 AZP ont été testés pour le moment).

Ces résultats et l'AZP ne permettent pas de proposer directement une loi reliant la teneur locale en oxygène et le module d'Young local. De plus, il est possible d'avoir un même AZP après des préoxydations à 600 °C et 700 °C avec des profils et des teneurs en oxygène à l'interface métal/oxyde dépendants de la température d'oxydation (Chapitre III). Il est donc fortement probable que les modules d'Young locaux à l'interface métal/oxyde diffèrent entre une préoxydation à 600 °C et 700 °C même si l'AZP est le même. Seules les simulations numériques présentées ultérieurement pourront nous permettre de traiter plus finement les résultats par RFDA.

IV.2 Essais de traction

Les essais de traction constituent un prérequis nécessaire pour réaliser les essais de fluage. En effet, la limite d'élasticité du matériau est identifiée à partir de ces essais de traction. Sa valeur conditionne la contrainte maximale de fluage utilisée. Ces essais ne sont pas utilisés pour étudier l'influence de l'oxydation sur la déformation élastique du matériau mais ils permettent cependant de mettre en exergue certains changements de propriétés qui surviennent après diffusion de l'oxygène dans les éprouvettes.

IV.2.1 Résultats pour le Ti-50 A

IV.2.1.1 Influence de l'oxydation sur la traction

Les essais de traction ont été réalisés à 600 °C sur des éprouvettes à l'état de réception et ayant subi des traitements de préoxydation. Les éprouvettes ont été prélevées dans la tôle de Ti-50 A selon le sens long de laminage (longueur de la zone utile parallèle au sens long). Les essais de traction ne sont pas conduits jusqu'à la rupture. L'objectif de l'étude n'est pas d'étudier comment l'enrichissement en oxygène diminue la ductilité de l'alliage mais de rester dans le domaine des faibles déformations et de se focaliser sur le fluage.

Les détails des essais de traction sur le Ti-50 A sont reportés dans le Tableau IV.5. Les essais ont été dupliqués la plupart du temps pour vérifier la répétabilité (cf. Figure IV-11).

Tableau IV.5 : Plan expérimental de traction pour le Ti-50 A et traitements thermiques associés aux éprouvettes

# Référence	Traitement de Préoxydation	ODZ (μm)	AZP (%)	Condition de traction
Ti-5-TRA-1	Aucun	0	0	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-1-bis	Aucun	0	0	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-2	100 h à 700 °C	60 ± 2	26 ± 2	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-2-bis	100 h à 700 °C	60 ± 2	26 ± 2	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-3	288 h à 700 °C	135 ± 4	57 ± 3	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-3-bis	288 h à 700 °C	135 ± 4	57 ± 3	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-4	1000 h à 600 °C	55 ± 2	24 ± 2	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-4-bis	1000 h à 600 °C	55 ± 2	24 ± 2	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-5-TRA-5	288 h à 700 °C milieu ARGON	0	0	600 °C, 10^{-3} s^{-1}

Un exemple de la reproductibilité d'un essai de traction interrompu pour les éprouvettes avec un AZP de 0 % est représenté sur la Figure IV-11. Les courbes sont reproductibles et les résistances maximales relativement proches.

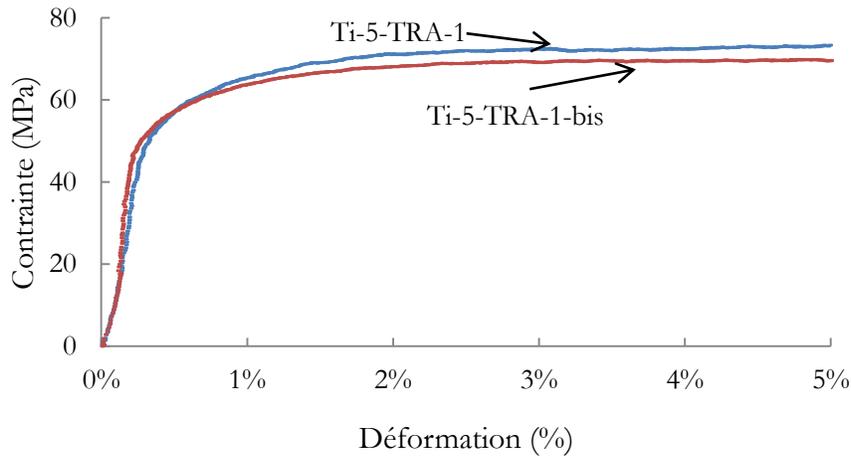


Figure IV-11 : Ti-50 A : Courbes de tractions réalisées à partir des éprouvettes Ti-5-TRA-1 et Ti-5-TRA-1-bis

Pour les cas des éprouvettes préoxydées, la reproductibilité d'un essai de traction n'est possible que pour de faibles déformations (cf. Figure IV-12). En effet, des fissures apparaissent pour de faibles déformations qui perturbent la répétabilité d'un essai. Seuls les débuts de courbes avant fissuration sont répétables.

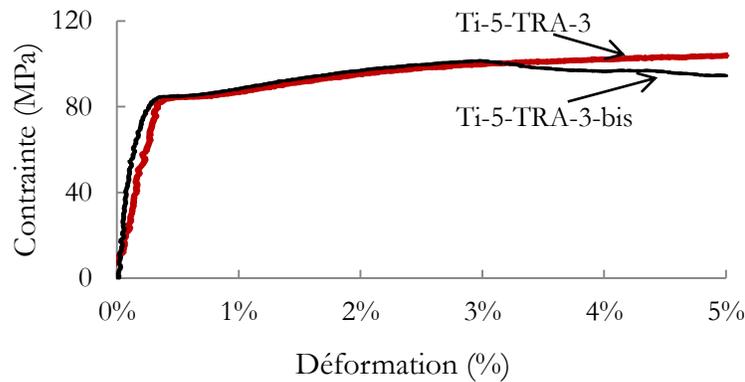


Figure IV-12 : Ti-50 A : Courbes de traction réalisées à partir des éprouvettes Ti-5-TRA-3 et Ti-5-TRA-3-bis

Le résultat présenté sur la Figure IV-13 est la comparaison des deux courbes de traction obtenues sur une éprouvette à l'état de réception (Ti-5-TRA-1) et une éprouvette vieillie 288 h à 700 °C sous argon (Ti-5-TRA-5) pour laquelle une augmentation de la taille de grains est observée jusqu'à 60 %. Les deux éprouvettes ont le même AZP (0 %). Les courbes obtenues sont relativement proches l'une de l'autre. Les limites d'élasticité sont identiques et la résistance mécanique maximale de 72 MPa à 600 °C pour l'état de réception est légèrement supérieure à celle de l'état vieilli sous argon (69 MPa). Cette observation peut s'expliquer par l'erreur relative à la reproductibilité d'un essai de traction ou par l'effet de l'augmentation de la taille de grains.

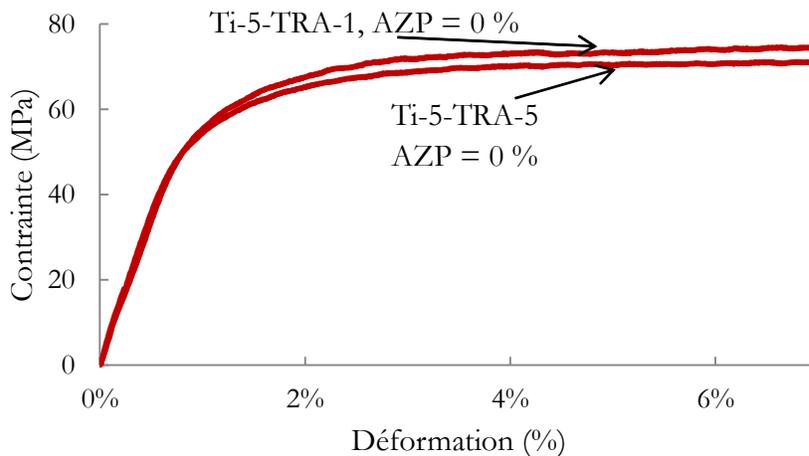


Figure IV-13 : Courbes des essais de traction à 600 °C réalisées sur les éprouvettes Ti-5-TRA-1 (état de réception) et Ti-5-TRA-5 (vieilli 288 h à 700 °C sous argon)

La Figure IV-14 présente cette fois-ci la comparaison entre les deux courbes de traction obtenues sur l'état de réception (Ti-5-TRA-1) dont l'AZP est de 0 % et sur l'éprouvette vieillie 288 h à 700 °C sous air afin de faire diffuser l'oxygène de part et d'autre de la zone utile (Ti-5-TRA-3) dont l'AZP est de 57 %. Par rapport à la Figure IV-13, il apparaît clairement une modification des propriétés

mécaniques sur la courbe de traction pour l'éprouvette préoxydée. En effet, la résistance mécanique maximale est cette fois-ci de 108 MPa bien au-dessus des valeurs mesurées sur l'état de réception et sur l'état vieilli sous argon.

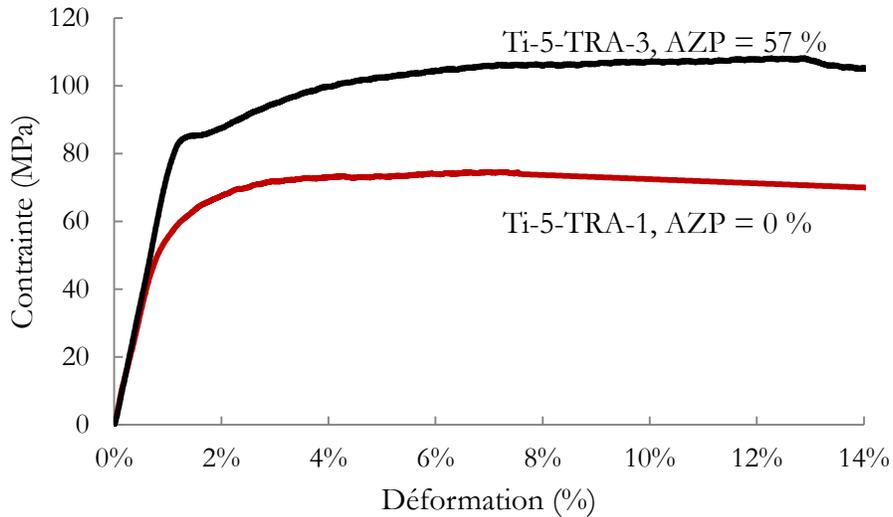


Figure IV-14 : Courbes des essais de traction à 600 °C réalisées sur les éprouvettes Ti-5-TRA-1 (état de réception ; AZP = 0 %) et Ti-5-TRA-3 (vieilli 288 h à 700 °C sous air ; AZP = 57 %)

La comparaison des résultats obtenus pour les éprouvettes Ti-5-TRA-3, Ti-5-TRA-3bis et Ti-5-TRA-5 montre que la modification du comportement en traction est liée, au premier ordre, à l'enrichissement en oxygène dans la peau de l'éprouvette et que l'effet dû au grossissement du grain pendant le traitement thermique est minime. Si on regroupe la totalité des courbes sur un seul et même graphique (Figure IV-15), on s'aperçoit que plus l'AZP augmente, et plus la résistance mécanique augmente pour le Ti-50 A même pour de forts AZP comme 57 %.

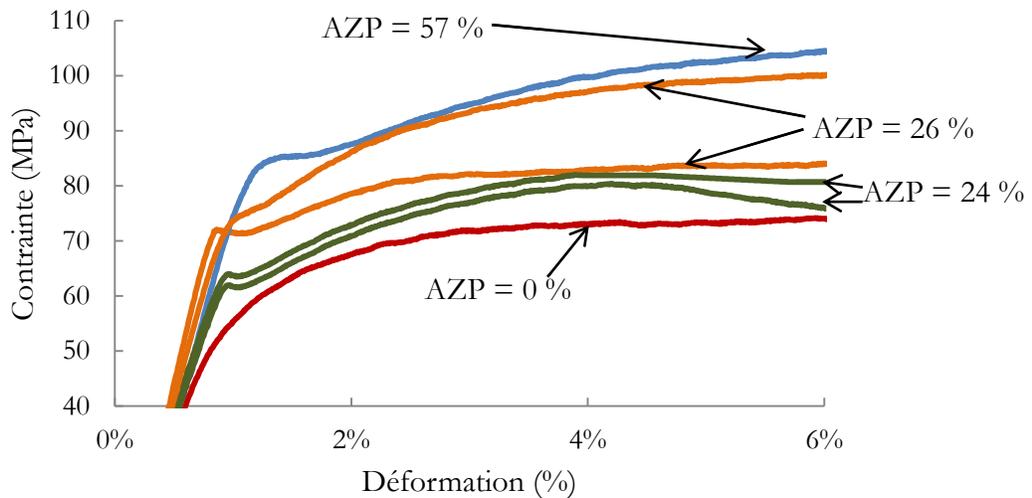


Figure IV-15 : Synthèse des courbes de traction à 600 °C pour le matériau Ti-50A en fonction de l'AZP ; La zone observée est focalisée sur la fin de la zone élastique

La comparaison des courbes de traction pour les AZP de 24 % et 26 % est intéressante car les 2 AZP sont relativement proches et ils ont été obtenus avec deux températures de préoxydation différentes. Même si la dispersion des courbes de traction de l'AZP de 26 % est assez grande, les résistances mécaniques de cet AZP semblent supérieures à celle de l'AZP de 24 %. La température de préoxydation ne semble donc pas avoir d'effet visible sur la tendance observée qui décrit une augmentation de la résistance mécanique avec l'AZP.

IV.2.1.2 Essais de traction interrompus

Il apparaît que les courbes de traction des éprouvettes préoxydées présentent des inflexions (cf. Figure IV-15) à la fin du domaine élastique et dans leur domaine plastique qui n'apparaissent pas sur la courbe de traction de l'éprouvette à l'état de réception. Quatre essais de traction interrompus à 600 °C sur une éprouvette dont l'AZP est de 24 % ont été réalisés pour investiguer ce phénomène (cf. Tableau IV.6). Des caractérisations au MEB sur la surface de la zone utile de l'éprouvette ont ensuite permis d'observer la présence de fissures.

Tableau IV.6 : Essais de tractions interrompus réalisés sur une éprouvette dont l'AZP = 24 %

# Référence	Déformation finale (%)	Condition de traction
Ti-5-TRA-4-st1	0,65	600 °C, 10 ⁻³ s ⁻¹
Ti-5-TRA-4-st2	1	600 °C, 10 ⁻³ s ⁻¹
Ti-5-TRA-4-st3	2	600 °C, 10 ⁻³ s ⁻¹
Ti-5-TRA-4-st4	4	600 °C, 10 ⁻³ s ⁻¹

Les essais ont été interrompus pour des valeurs de déformation correspondantes aux quatre zones caractéristiques de la courbe de traction sur l'éprouvette Ti-5-TRA-3 qui sont décrites sur la Figure IV-16. Tout d'abord la zone 1 dans le domaine élastique est située juste avant l'inflexion, puis la zone 2 est située à 1 % de déformation totale. La zone 3 est située à 2 % de déformation après l'inflexion et la zone 4 se situe à 4 % bien après le domaine élastique.

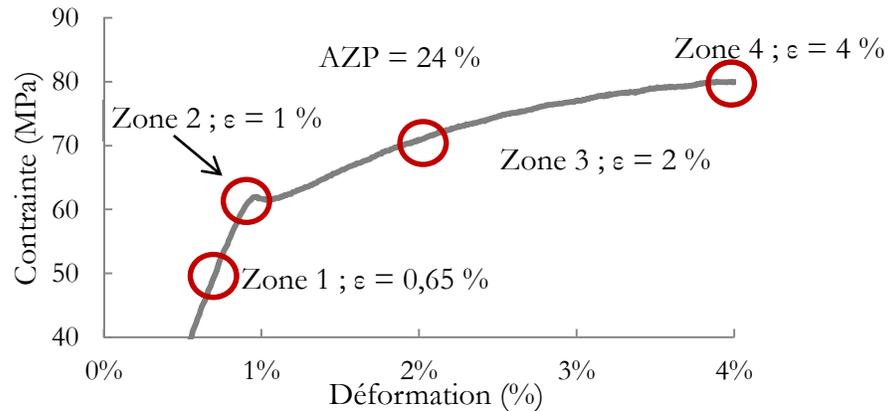


Figure IV-16 : Définition des déformations d'observation lors des essais interrompus de traction à 600 °C pour la courbe de traction de Ti-5-TRA-3

Observation de la zone 1 ; $\epsilon = 0,65\%$:

La zone 1 ne présente pas de caractère particulier. La surface de la zone utile est constituée de l'oxyde TiO_2 et reste homogène sur l'ensemble de la zone utile. Aucune amorce de fissure n'est relevée.

Observation de la zone 2 ; $\epsilon = 1\%$:

Les observations (cf. Figure IV-17) sur la zone 2 située juste après la première inflexion laissent apparaître des fissures dans l'oxyde perpendiculaires au sens de traction. Il n'est pas possible de dire si l'ODZ est fissuré et où la fissure s'est initiée sans réaliser d'observation sur la section transverse de la zone utile. L'inconvénient est que la préparation métallographique permettant d'observer cette section transverse génère elle-même des fissures et compromet l'étude de la profondeur des fissures.

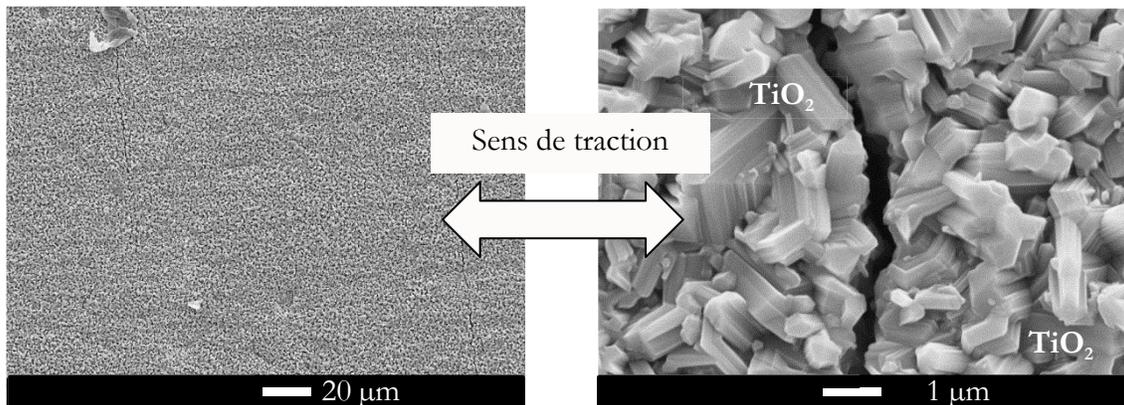


Figure IV-17 : Images MEB de la surface de la zone utile d'une éprouvette préoxydée à 600 °C pendant 1000 h (AZP = 24 %) et tractionnée à 600 °C jusqu'à 1 % de déformation totale

Observation de la zone 3 ; $\epsilon = 2\%$:

La Figure IV-18 montre la surface de la zone utile de l'éprouvette préoxydée et tractionnée à 2% de déformation. Il apparaît clairement que les fissures perpendiculaires au sens de traction se sont accentuées et se propagent maintenant dans l'ODZ. Les faciès semblent très lisses, ce qui est cohérent avec la fragilité connue de l' α phase.

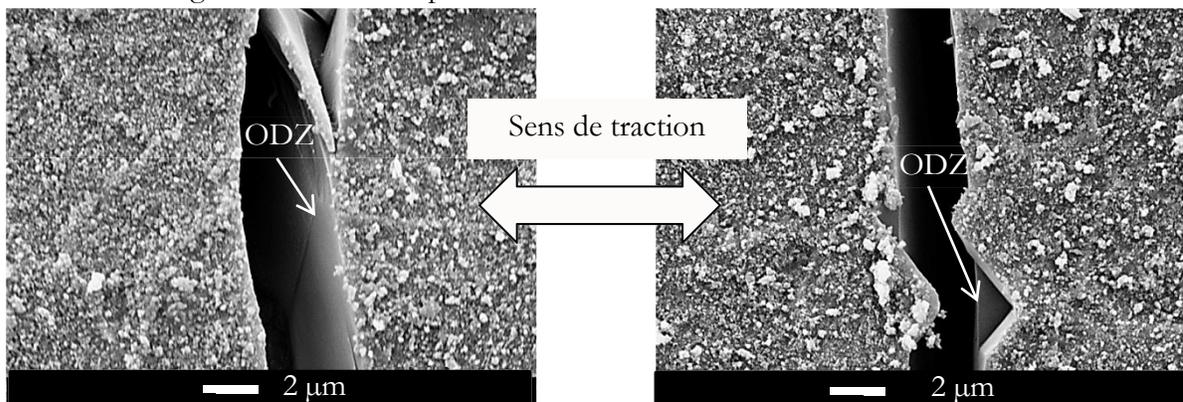


Figure IV-18 : Images MEB de la surface de la zone utile d'une éprouvette préoxydée à 600 °C pendant 1000 h (AZP = 24 %) et tractionnée à 600 °C jusqu'à 2 % de déformation totale

Observation de la zone 4 ; $\epsilon = 4\%$:

Passé une déformation importante, de nombreuses fissures apparaissent à la surface de la zone utile de l'éprouvette sur plusieurs directions en se propageant le long de l'ODZ.

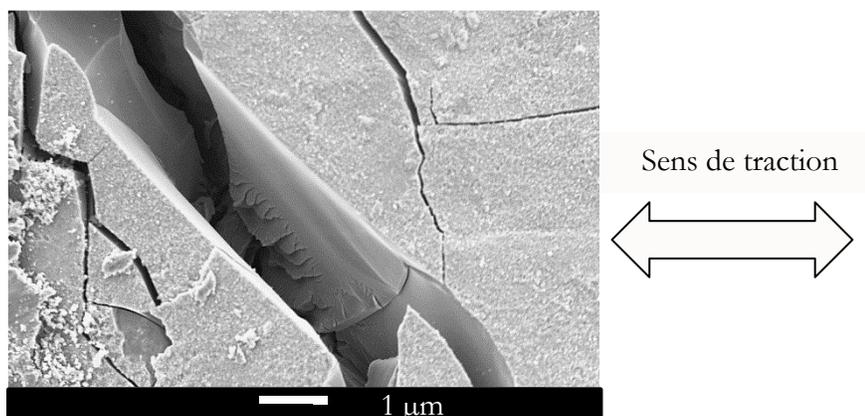


Figure IV-19 : Image MEB de la surface de la zone utile d'une éprouvette préoxydée à 600 °C pendant 1000 h (AZP = 24 %) et tractionnée à 600 °C jusqu'à 4 % de déformation

IV.2.1.3 Discussion des résultats

La Figure IV-14 montre que le fait de préoxyder une éprouvette modifie les propriétés en traction en augmentant la limite d'élasticité et la résistance mécanique. Ces résultats sont en accord avec l'effet de l'AZP sur le module d'Young discuté précédemment et le fait que l'oxygène agit comme un élément durcissant qui, au détriment de la ductilité, augmente les autres propriétés mécaniques [7]. Le gradient en oxygène situé en peau de l'éprouvette agit comme une coque qui permet de supporter plus de contraintes. On peut donc émettre l'hypothèse que la répartition des contraintes n'est pas uniforme sur l'ensemble de la section de la zone utile et que l'ODZ "porte" plus que le matériau non enrichi en oxygène. De ce fait, les contraintes sont accentuées sur l'ODZ, ce qui permet d'augmenter la limite d'élasticité apparente sur une éprouvette préoxydée.

L'hypothèse que c'est bel et bien l'oxygène qui est responsable des modifications des propriétés mécaniques en traction a été confirmée sur la Figure IV-13. Une éprouvette de traction vieillie en température mais dans une atmosphère non oxydante présente une courbe de traction très similaire à celle d'une éprouvette n'ayant subi aucun traitement thermique. Or, un traitement thermique en présence d'oxygène augmente grandement la limite d'élasticité, il est possible de conclure que l'évolution des propriétés mécaniques est liée principalement à la diffusion de l'oxygène dans le matériau et non à une augmentation de la taille de grains à cœur. L'augmentation d'une propriété d'un matériau est souvent liée à la diminution d'une autre. Les observations faites sur la Figure IV-17, la Figure IV-18 et la Figure IV-19 montrent une fissuration précoce du matériau. L'oxygène modifie la déformation plastique du matériau en modifiant la mobilité des dislocations et en diminuant sa ductilité [8], [9]. La forme des courbes de traction obtenues pour les éprouvettes préoxydées peut s'expliquer par la fissuration intervenant pendant l'essai. Durant l'essai, l'éprouvette préoxydée se déforme d'abord élastiquement sans présenter de fissuration. Vers 1 % de déformation, l'oxyde est fissuré ; la fissure amorçant dans l'ODZ présente des fissures perpendiculaires à la traction pour 2 %

de déformation. Entre 2 % et 4 % de déformation, les fissures se multiplient. Il faut noter que les observations des sections des éprouvettes montrent que, même à 4 % de déformation, les fissures ne traversent pas l'ODZ. La baisse de la concentration en oxygène allant de pair avec une remontée de la ductilité, la fissure s'arrête. Le crochet observé sur les courbes de traction vers 1 % de déformation correspond à l'amorçage des fissures et donc à une perte de la section portante. Même si une partie de l'ODZ est fissurée, il reste donc encore une autre partie suffisante qui pourra supporter plus de contrainte que le matériau initial comme montré sur la Figure IV-20. La répartition des contraintes reste donc hétérogène même après fissuration.

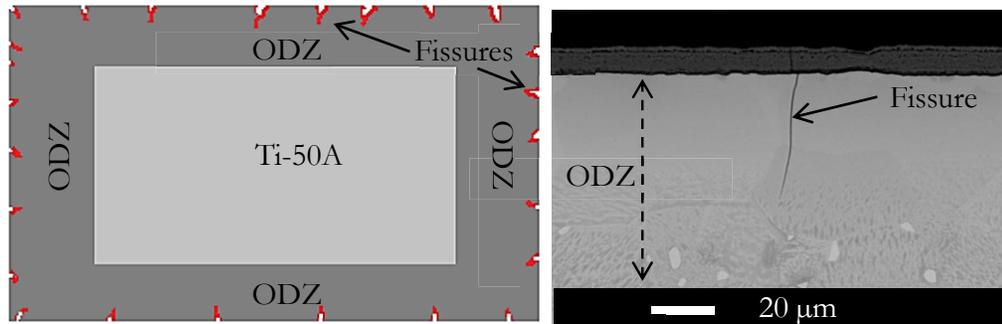


Figure IV-20 : Représentation schématique de la fissuration qui survient après la phase élastique en traction ; seulement une partie de l'ODZ est fissurée. Observation MEB d'une fissure sur l'échantillon OX-700-50A-4 dans l'ODZ

IV.2.2 Résultats pour le Ti-6242- Si

IV.2.2.1 Caractérisation de l'état de réception

Les essais de traction ont été réalisés à 500 °C, 550 °C et 600 °C permettant ainsi de balayer le domaine des hautes températures vues par l'alliage en service. Les éprouvettes de traction ont été prélevées sur la tôle de Ti-6242-Si de 1,6 mm d'épaisseur dans le sens de laminage (longueur de la zone utile parallèle au sens long). Chaque essai de traction a été dupliqué. Dans un premier temps des essais de traction sur les éprouvettes à l'état initial ont permis de caractériser le matériau sans ODZ afin d'identifier la limite d'élasticité. Le plan d'essais est reporté dans le Tableau IV.7 :

Tableau IV.7 : Essais de traction du Ti-6242-Si pour caractériser l'état de réception

# Référence	Traitement de Préoxydation	ODZ (µm)	AZP (%)	Condition de traction
Ti-6242-TRA-1	Aucun	0	0	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-6242-TRA-1-bis	Aucun	0	0	600 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-6242-TRA-2	Aucun	0	0	550 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-6242-TRA-2-bis	Aucun	0	0	550 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-6242-TRA-3	Aucun	0	0	500 °C, 10^{-3} s^{-1}
Ti-6242-TRA-3-bis	Aucun	0	0	500 °C, 10^{-3} s^{-1}

Les résultats des essais de traction sont réunis dans la Figure IV-21. Les essais dupliqués sont répétables et la limite d'élasticité ainsi que la résistance mécanique de l'alliage diminuent avec la température. A l'inverse l'allongement à rupture augmente avec l'augmentation de la température (cf. Tableau IV.8)

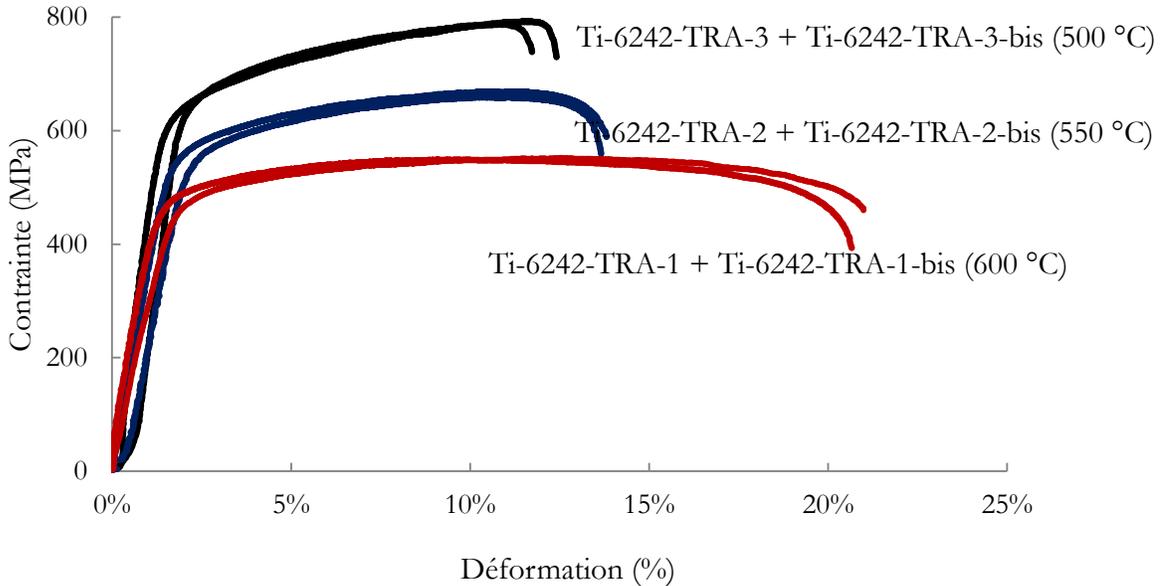


Figure IV-21 : Ti-6242-Si ; courbes de traction obtenues sur les éprouvettes à l'état de réception à 500, 550 et 600 °C.

Tableau IV.8 : Résultats des essais de traction pour le Ti-6242-Si non préoxydé (AZP=0%) à 500 °C, 550 °C et 600 °C. Rm = résistance mécanique ; Rp_{0,2} = limite élastique à 0,2 % et Ar = allongement à rupture.

# Référence	Rm (MPa)	Rp _{0,2} (MPa)	Ar (%)
Ti-6242-TRA-1	550	470	21
Ti-6242-TRA-1-bis	552	472	21
Ti-6242-TRA-2	663	570	13
Ti-6242-TRA-2-bis	665	573	13
Ti-6242-TRA-3	790	630	12
Ti-6242-TRA-3-bis	792	633	11

IV.2.2.2 Influence de l'oxydation sur la traction

Comme pour le Ti-50 A, l'influence de la diffusion de l'oxygène dans les éprouvettes a été étudiée pour des essais de traction à 600 °C. Chaque essai est dupliqué. Contrairement au Ti-50 A, les essais de traction sont réalisés jusqu'à rupture dans le but de visualiser l'effet de l'AZP sur l'allongement à rupture pour l'alliage industriel.

Tableau IV.9 : Ti-6242-Si, essais de traction à 600 °C pour différents AZP

# Référence	Traitement de Préoxydation	ODZ (µm)	AZP (%)	Condition de traction
Ti-6242-TRA-4	3 h à 700 °C	16 ± 1	7 ± 1	600 °C, 10 ⁻³ s ⁻¹
Ti-6242-TRA-4-bis	3 h à 700 °C	16 ± 1	7 ± 1	
Ti-6242-TRA-5	9 h à 700 °C	30 ± 2	13 ± 2	
Ti-6242-TRA-5-bis	9 h à 700 °C	30 ± 2	13 ± 2	
Ti-6242-TRA-6	96 h à 700 °C	60 ± 2	26 ± 2	
Ti-6242-TRA-6-bis	96 h à 700 °C	60 ± 2	26 ± 2	
Ti-6242-TRA-7	170 h à 700 °C	70 ± 2	30 ± 2	
Ti-6242-TRA-7-bis	170 h à 700 °C	70 ± 2	30 ± 2	
Ti-6242-TRA-8	270 h à 700 °C	96 ± 4	42 ± 3	
Ti-6242-TRA-8-bis	270 h à 700 °C	96 ± 4	42 ± 3	

La répétabilité d'un essai de traction sur une éprouvette préoxydée est représentée sur la Figure IV-22 où sont reportées les courbes de traction de Ti-6242-TRA-5 et Ti-6242-TRA-5-bis. Les courbes de tractions présentent une bonne reproductibilité même jusqu'à rupture.

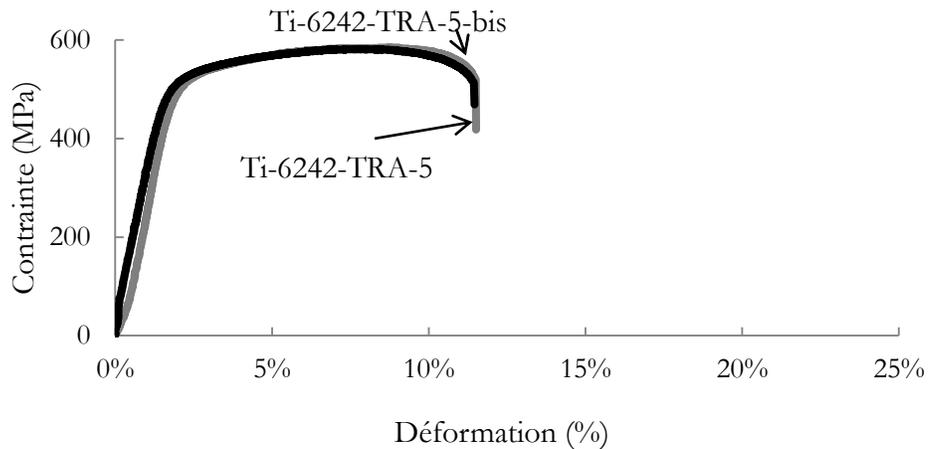


Figure IV-22 : Vérification de la répétabilité des essais pour les éprouvettes préoxydées ; courbes de traction pour Ti-6242-TRA-5 et Ti-6242-TRA-5-bis

La Figure IV-23 présente les courbes de traction de l'état initial (Ti-6242-TRA-3) avec 0 % d'AZP et des éprouvettes préoxydées Ti-6242-TRA-4 et Ti-6242-TRA-5 avec respectivement 7 % et 13 % d'AZP.

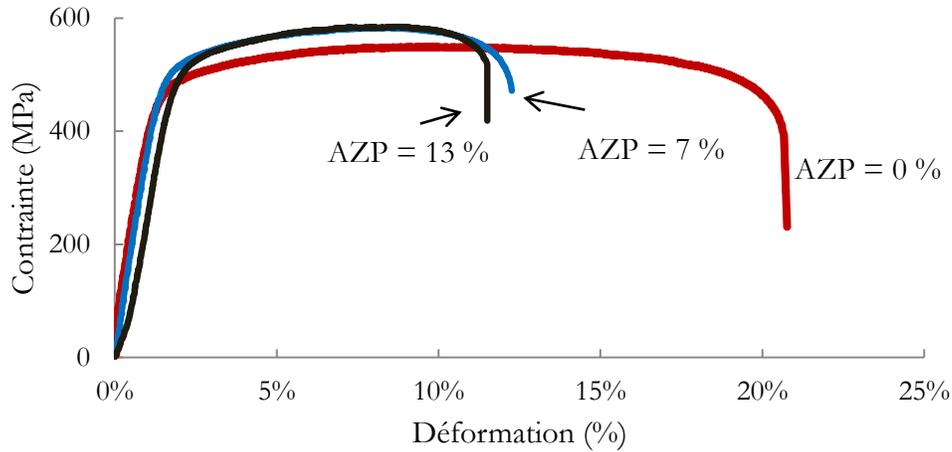


Figure IV-23 : Courbes de traction pour Ti-6242-TRA-3, Ti-6242-TRA-4 et Ti-6242-TRA-5

Il apparaît que pour les AZP de 7 et 13 %, la limite d'élasticité et la résistance mécanique maximale augmentent vis-à-vis de celles de l'éprouvette n'ayant subi aucun traitement de préoxydation (cf. Tableau IV.10). En revanche, l'allongement à rupture décroît de manière significative avec l'augmentation de l'AZP.

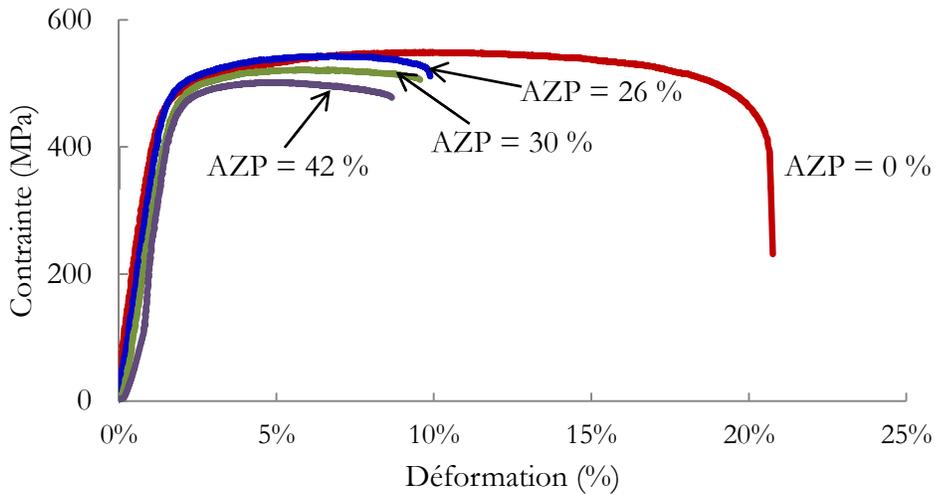


Figure IV-24 : Courbes de traction pour Ti-6242-TRA-3, Ti-6242-TRA-6, Ti-6242-TRA-7 et Ti-6242-TRA-8

La Figure IV-24 compare les courbes de traction des éprouvettes préoxydées ayant des AZP de 26 %, 30 % et 42 %. Cette fois-ci, l'effet de l'augmentation de l'AZP a pour effet de diminuer les propriétés mécaniques de l'alliage (cf. Tableau IV.10 et Figure IV-25). La limite d'élasticité, allongement à rupture et la résistance mécanique chutent par rapport à AZP=13%.

Tableau IV.10 : Résultats des essais de traction pour le Ti-6242-Si à 600 °C pour divers AZP

# Référence	AZP (%)	Rm (MPa)	Rp 0,2 (MPa)	Ar (%)
Ti-6242-TRA-1	0	550	470	21
Ti-6242-TRA-1-bis	0	552	472	21
Ti-6242-TRA-4	7 ± 1	583	490	12,5
Ti-6242-TRA-4-bis	7 ± 1	580	488	13
Ti-6242-TRA-5	13 ± 2	590	500	11,5
Ti-6242-TRA-5-bis	13 ± 2	592	502	11,3
Ti-6242-TRA-6	26 ± 2	543	470	10
Ti-6242-TRA-6-bis	26 ± 2	542	471	10
Ti-6242-TRA-7	30 ± 2	521	460	9,5
Ti-6242-TRA-7-bis	30 ± 2	519	460	9,7
Ti-6242-TRA-8	42 ± 3	501	440	8,5
Ti-6242-TRA-8-bis	42 ± 3	500	438	8,6

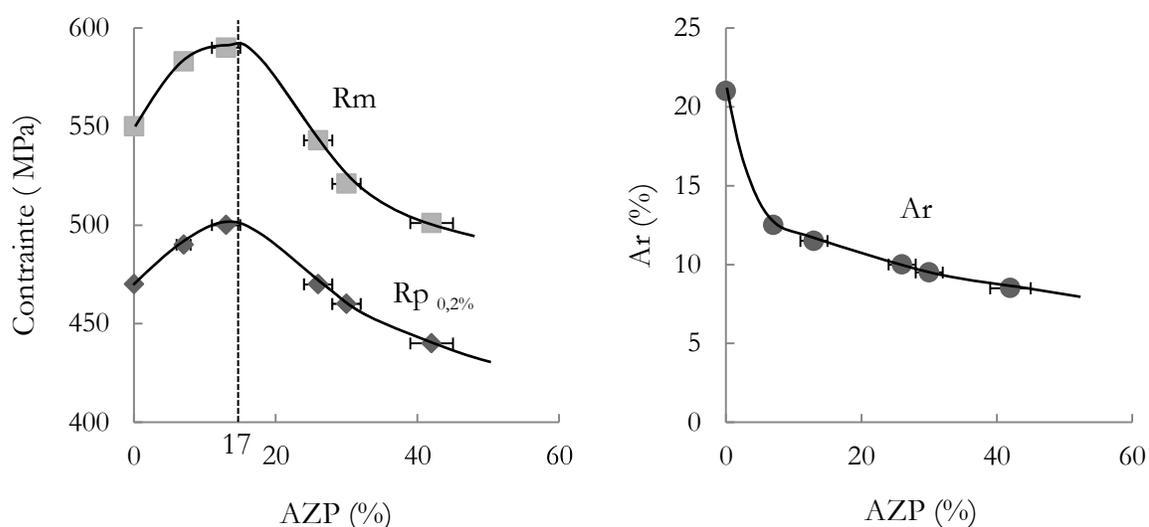


Figure IV-25 : Evolution de la résistance mécanique "Rm" et du $R_{p0,2}$ en fonction de l'AZP à 600 °C (graphe de gauche) ; évolution de l'allongement à rupture Ar en fonction de l'AZP à 600 °C (graphe de droite)

IV.2.2.3 Discussion des résultats

Tout d'abord, les essais de traction sur les éprouvettes dépourvues d'ODZ aux températures de 500, 600, et 700 °C ont permis d'identifier les propriétés mécaniques de l'alliage Ti-6242-Si. L'augmentation de la température a pour effet de baisser la limite d'élasticité et la résistance mécanique du matériau tout en augmentant son allongement à rupture, ce qui est cohérent avec la littérature [2]. L'effet de la préoxydation sur les propriétés en traction semble plus complexe que pour le Ti-50 A. En effet, pour celui-ci, la limite d'élasticité et la résistance mécanique à 600 °C augmentent continuellement même pour de forts AZP comme celui de 57 %. En revanche, dans le

cas du Ti-6242-Si, l'allongement à rupture décroît avec l'augmentation de l'AZP ce qui est en accord avec l'effondrement de la ductilité observé dans la littérature après l'oxydation des alliages de titane [5], [10], [11]. Pour de faibles AZP, la résistance mécanique et la limite d'élasticité augmentent avec l'AZP. C'est ce qui apparaît sur les courbes de traction de la Figure IV-13. Cette augmentation est en bonne corrélation avec les résultats de traction sur le Ti-50A et les données de la littérature. Passé cet optimum qui se situe à environ 17 % d'AZP, les $R_{p0,2}$ et R_m chutent et vont même jusqu'à baisser en dessous des valeurs de l'alliage initial (à 0 % d'AZP). L'hypothèse avancée est une diminution de section de la zone utile par une fissuration croissante de l'ODZ. En revanche et contrairement au Ti-50 A, puisque les valeurs des propriétés mécaniques diminuent jusqu'à diminuer en dessous des propriétés mécaniques de l'alliage à l'état de réception, il est possible de supposer que l'ODZ se fissure bien plus profondément que la fissuration observée sur le Ti-50A.

Contrairement aux courbes de traction observées sur le Ti-50A, les courbes de traction du Ti-6242-Si ne présentent aucune inflexion à la fin de la zone élastique. Afin de vérifier l'hypothèse de la fissuration qui conduit à la chute des propriétés mécaniques pour des AZP supérieurs à 15 %, des caractérisations dans le domaine élastique et à 2 % de déformation ont été réalisées en utilisant des essais interrompus détaillés dans le Tableau IV.11.

Tableau IV.11 : Ti-6242-Si ; essais de traction interrompus pour caractérisation

# Référence	AZP (%)	Déformation max. (%)	Condition de traction
Ti-6242-TRA-4-st1	7 ± 1	0,8	600 °C, 10 ⁻³ s ⁻¹
Ti-6242-TRA-4-st2	7 ± 1	2	
Ti-6242-TRA-7-st1	30 ± 2	0,8	
Ti-6242-TRA-7-st2	30 ± 2	2	

Aucune fissure n'a été observée dans le domaine élastique des deux éprouvettes (à 0,8 % de déformation). En revanche des fissures perpendiculaires au sens de traction apparaissent sur la zone utile des deux éprouvettes à 2 % de déformation comme le montre la Figure IV-26.

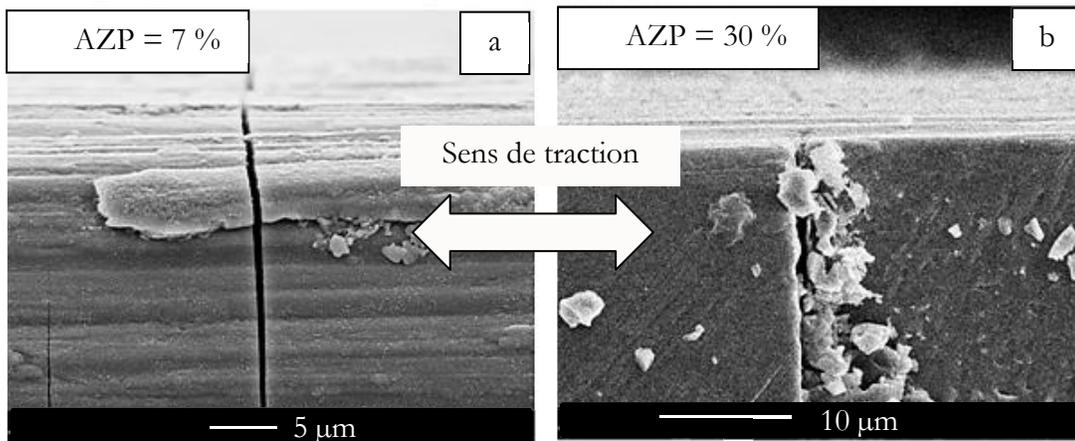


Figure IV-26 : Images MEB réalisées sur les éprouvettes Ti-6242-TRA-4-st2 (a) et Ti-6242-TRA-7-st2 (b) tractionnées jusqu'à 2 % de déformation totale

Le fait que des fissures apparaissent à 2 % de déformation sur l'éprouvette à 7 % d'AZP, qui voit bien sa limite élastique et sa résistance mécanique augmenter par rapport à l'état initial, ne remet pas forcément en cause l'hypothèse proposée pour expliquer la chute des propriétés mécaniques au-delà d'un certain AZP. En effet le fait que des fissures apparaissent sur la Figure IV-26 dès 2 % de déformation signifie que l'oxyde fissure mais les images ne permettent cependant pas de vérifier si l'ODZ est aussi fissuré. Nous ne sommes pas parvenus à trouver une méthodologie de préparation de sections transverses satisfaisante et nous assurant que les fissures observées résultaient de l'essai de traction et non pas de la préparation. La fragilité de l'ODZ conduit à des fissures lors de la découpe et du polissage. Les fissures sont très fines et leur "marquage" en fin d'essai (métallisation, électrodeposition de cuivre) n'a pas été efficace. L'estimation de leur profondeur n'a donc pas pu être faite.

On peut cependant faire l'hypothèse, qu'en dessous de 17 % d'AZP, la fissure qui survient à la fin du domaine élastique reste de faible profondeur. Elle ne traverse pas l'ODZ dont une partie notable continue à jouer le rôle de renfort plus rigide, la résistance mécanique de l'éprouvette est donc améliorée. La fissuration croît avec la déformation et avec l'AZP. Cela expliquerait alors la chute des R_m et $R_{p0,2}$ observée sur la Figure IV-24.

On peut se demander pourquoi cet effet de l'AZP sur le comportement mécanique n'est pas observé sur le Ti-50 A, où les fissures apparaissent également à la fin du domaine élastique à 1 % de déformation totale ? La réponse est détaillée au-travers de la Figure IV-27.

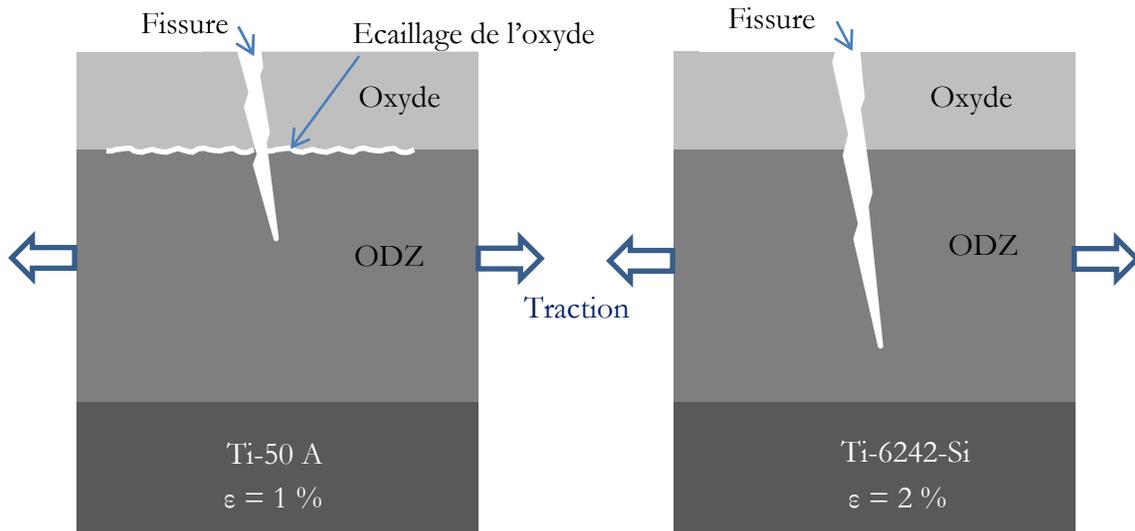


Figure IV-27 : Schématisation de la fissuration du Ti-50A préoxydé et tractionné à 1 % de déformation totale (schéma de gauche) et de l'alliage Ti-6242-Si préoxydé et tractionné à 2 % de déformation totale (schéma de droite)

Il est possible que la réponse provienne de l'adhérence de l'oxyde. En effet, il a été montré dans le chapitre III que l'oxyde formé à 700 °C sur le Ti-50 A n'est pas très adhérent. Il s'écaille facilement au refroidissement et lors des essais mécaniques alors que l'oxyde formé sur le Ti-6242-Si reste plus adhérent au métal sous-jacent. Il est donc à prendre comme section portante lors d'un essai mécanique. L'oxyde étant plus fragile que l'ODZ, il se fissure en premier induisant une concentration

de contrainte en pointe de défaut et favorisant l'initiation d'une fissure dans l'ODZ. Si la fissure se propage dans l'ODZ et que l'oxyde est adhérent à l'ODZ, alors la profondeur d'entaille de fissure correspond à l'épaisseur de l'oxyde ajoutée à la profondeur de fissure dans l'ODZ. Plus la profondeur de fissure est grande, plus la propagation de fissure est facilitée. Une fissure initiée dans l'oxyde adhérent se propagera d'autant plus en profondeur dans l'ODZ si cet oxyde est épais. Or, plus le temps d'oxydation des éprouvettes augmente, plus les épaisseurs de l'oxyde et de l'ODZ augmentent. Cette hypothèse permet donc d'expliquer qu'il existe une épaisseur d'oxyde critique sur le Ti-6242-Si.

L'oxyde n'étant pas adhérent sur le Ti-50 A, la profondeur de fissure à prendre en compte correspond à la profondeur de fissure dans l'ODZ seule. Quand l'oxyde fissure dans le Ti-50A, une grande partie de l'énergie mécanique est dissipée lors de l'écaillage de l'oxyde et de ce fait c'est surtout la fragilité de l'ODZ et non de l'oxyde qui contribue à la propagation de fissure dans l'ODZ (cf. Figure IV-27). La fissuration dans l'alliage n'est alors pas assez profonde pour diminuer de manière significative la section portante de la zone utile et c'est pourquoi la résistance mécanique augmente avec l'AZP pour le Ti-50 A même au-delà de 57 % d'AZP. Cette hypothèse est étayée par la Figure IV-28 qui montre l'écaillage conséquent de l'éprouvette Ti-5-TRA-4-st3 tractionnée jusqu'à 2 %. Aucun écaillage de ce type n'a été observé sur la traction des éprouvettes en Ti-6242-Si dans cette étude.

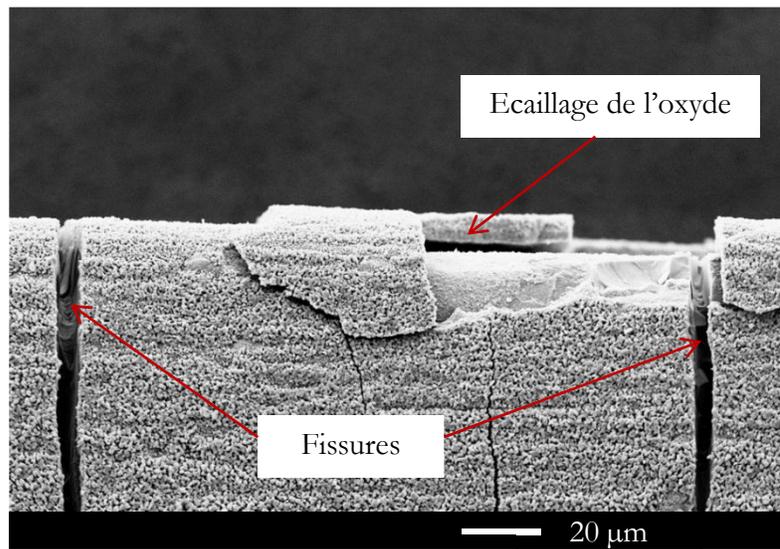


Figure IV-28 : Ti-50A ; Fissuration et écaillage de l'oxyde observée sur l'éprouvette Ti-5-TRA-4-st3

IV.3 Essais de fluage

Les essais RFDA et les essais de traction mettent en évidence l'influence de l'ODZ sur la composante élastique. Toutefois, la déformation totale comprend une part de déformation irréversible. Comme expliqué en introduction de ce mémoire, nous nous focalisons sur des chargements faibles, sous la limite d'élasticité mais pour lesquels l'oxydation et le fluage doivent être pris en compte. Nous adaptons donc une approche simple pour laquelle la déformation du matériau sera :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{élastique}} + \varepsilon_{\text{fluage}}$$

Afin d'étudier la partie viscoplastique de la déformation, des essais de fluage ont été réalisés sur les deux matériaux, en se focalisant sur le comportement dans le sens long de la tôle.

IV.3.1 Résultats pour le Ti-50 A

IV.3.1.1 Influence de l'oxydation sur le fluage

L'objectif étant de mesurer les vitesses stationnaires de fluage dans différentes configurations (contrainte, AZP), il est essentiel de solliciter les éprouvettes avec des contraintes limitées. Il a été choisi d'utiliser la contrainte maximale de 40 MPa qui correspond à 75 % de la limite d'élasticité en traction du matériau dépourvu d'ODZ à 600 °C. Les essais de fluage ont été réalisés afin de caractériser deux AZP (0 % et 57 %) selon trois niveaux de contrainte moyens (20, 30 et 40 MPa). Les essais ont tous été dupliqués et sont détaillés dans le Tableau IV.12.

Tableau IV.12 : Plan expérimental de fluage pour le Ti-50 A et traitements thermiques associés aux éprouvettes

Référence	Préoxydation	ODZ (μm)	AZP (%)	Contrainte (MPa)
Flu-50#1	Aucune	0	0	40
Flu-50#1-bis	Aucune	0	0	40
Flu-50#2	Aucune	0	0	30
Flu-50#2-bis	Aucune	0	0	30
Flu-50#3	Aucune	0	0	20
Flu-50#3-bis	Aucune	0	0	20
Flu-50#P1	288 h à 700 °C	135 \pm 4	57 \pm 3	40
Flu-50#P1-bis	288 h à 700 °C	135 \pm 4	57 \pm 3	40
Flu-50#P2	288 h à 700 °C	135 \pm 4	57 \pm 3	30
Flu-50#P2-bis	288 h à 700 °C	135 \pm 4	57 \pm 3	30
Flu-50#P3	288 h à 700 °C	135 \pm 4	57 \pm 3	20
Flu-50#P3-bis	288 h à 700 °C	135 \pm 4	57 \pm 3	20

Le principal objectif étant de corrélérer la diffusion de l'oxygène dans l'alliage avec la vitesse secondaire de fluage, les essais sont donc stoppés avant l'apparition du stade tertiaire. La Figure IV-29 présente la comparaison entre deux essais de fluage à 40 MPa à 600 °C menés sur une éprouvette à l'état de réception (Flu-50#1) et sur une éprouvette préoxydée avec 57 % d'AZP (Flu-50#P1). Les stades primaires sont peu marqués et dans tous les cas, la vitesse se stabilise rapidement pour donner place à un stade stationnaire qui correspond au palier de fluage secondaire.

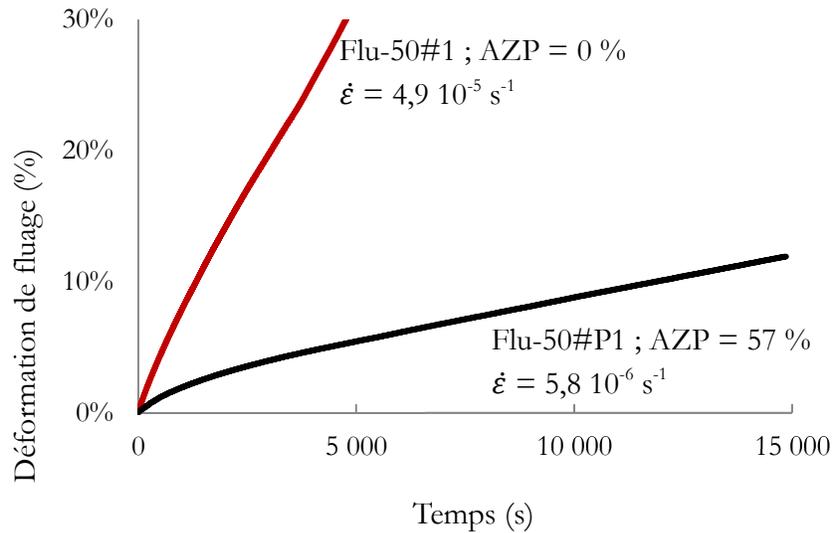


Figure IV-29 : Comparaison des courbes de fluage à 40 MPa à 600 °C pour une éprouvette à l'état de réception (AZP = 0%) et une éprouvette préoxydée (AZP= 57 %)

Ces premiers résultats montrent clairement une modification de la vitesse secondaire de fluage sur les éprouvettes préoxydées. En effet pour un essai de fluage aux conditions identiques, une éprouvette présentant 57 % d'AZP voit sa vitesse secondaire diminuer de presque une décade par rapport à une éprouvette à l'état de réception. Il est important de noter que de la fissuration apparaît sur la zone utile des éprouvettes préoxydées pendant le fluage dès le début du stade secondaire, alors qu'aucune fissure n'est observée sur l'éprouvette dont l'AZP = 0 %. La fissuration n'apparaît pas sur la courbe de fluage malgré la perte de section portante et la vitesse de fluage pour l'état préoxydé reste plus faible que l'état de référence durant le fluage secondaire. Les fissures ne traversent donc pas l'ODZ.

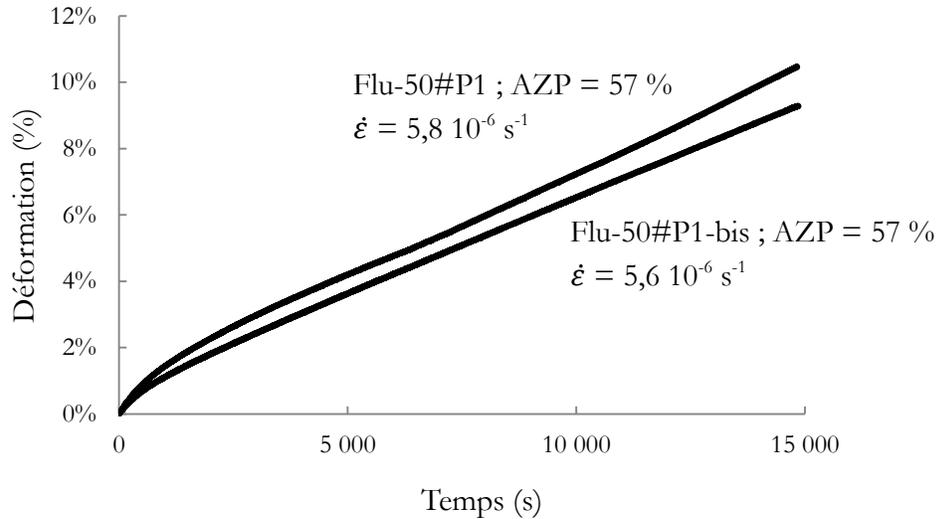


Figure IV-30 : Résultats des deux essais de fluage à 40 MPa à 600 °C pour les éprouvettes préoxydées.

La Figure IV-30 confirme que la différence entre les vitesses secondaires observées n'est pas liée à la dispersion des résultats, souvent notée lors des essais de fluage. Au contraire une bonne répétabilité des essais est observée. Seule la diffusion de l'oxygène dans l'éprouvette est responsable de la diminution de la vitesse secondaire en fluage et malgré la présence de fissure. Le Tableau IV.13 fait la synthèse des vitesses de fluage secondaires Il apparait clairement que pour chaque contrainte étudiée, la vitesse de fluage secondaire diminue après préoxydation des éprouvettes.

Tableau IV.13 : Synthèse des vitesses de fluage secondaire mesurées lors des essais de fluage réalisés pour le Ti-50A

Référence	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)	Référence	$\dot{\epsilon}$ (s ⁻¹)
Flu-50#1	4,9 10 ⁻⁵	Flu-50#P1	5,5 10 ⁻⁶
Flu-50#1-bis	4,5 10 ⁻⁵	Flu-50#P1-bis	5,8 10 ⁻⁶
Flu-50#2	1,9 10 ⁻⁵	Flu-50#P2	3,0 10 ⁻⁶
Flu-50#2-bis	1,5 10 ⁻⁵	Flu-50#P2-bis	3,5 10 ⁻⁶
Flu-50#3	7,0 10 ⁻⁶	Flu-50#P3	1,2 10 ⁻⁶
Flu-50#3-bis	6,0 10 ⁻⁶	Flu-50#P3-bis	9,2 10 ⁻⁷

IV.3.1.2 Discussion des résultats

Pour les trois contraintes étudiées, il apparait une nette diminution de la vitesse de fluage secondaire pour les éprouvettes présentant 57 % d'AZP. Les essais de fluage présentent une bonne répétabilité entre eux.

Ces résultats sont en accord avec les résultats des essais de traction précédents et avec le fait que l'oxygène durcisse le matériau. L'ODZ agit encore comme un renfort tel qu'il est observé sur la modification du module d'Young. Une fois préoxydée, l'éprouvette est dotée d'une ODZ qui présente un gradient de propriétés mécaniques lié au gradient de teneur en oxygène. L'hypothèse

proposée est que plus la teneur en oxygène augmente, plus la limite d'élasticité augmente et plus la vitesse de fluage diminue. De plus, durant le fluage d'une éprouvette préoxydée, il y a une répartition hétérogène des contraintes sur la section de la zone utile présentant un gradient de propriétés. Ces contraintes sont plus importantes sur la zone enrichie en oxygène déchargeant ainsi le matériau à cœur composé de l'alliage initial. Le matériau à cœur tend alors à se déformer moins vite car il est soumis à une contrainte locale plus faible que quand AZP = 0 %. De la fissuration en surface apparaît lors du fluage des éprouvettes préoxydées mais elle ne semble pas perturber la tendance observée de diminution de vitesse de fluage sur ces essais. L'ODZ n'est donc pas traversé par la fissure. La synthèse des essais de fluage peut être représentée sur un diagramme de Norton reliant les contraintes en abscisse et les vitesses secondaires de fluage en ordonnée (Figure IV-31). Les deux aires colorées permettent de différencier les essais sur les éprouvettes préoxydées de celles à l'état de réception. Ces données, même si elles mériteraient d'être étoffées, permettent de déterminer la sensibilité à la contrainte, c'est-à-dire le coefficient de Norton (Equation I-22) [12]. Les coefficients n mesurés sont de :

- $n = 2,8$ pour AZP = 0 %
- $n = 2,5$ pour AZP = 57 %

Les deux valeurs sont relativement proches. Il est difficilement de proposer un mécanisme de fluage à partir de ces seuls coefficients d'autant plus que le matériau préoxydé présente un gradient de propriétés mécaniques. Il est néanmoins possible de noter que le parallélisme des courbes définissant les essais de fluage pour chaque AZP et la similitude des valeurs des coefficients de Norton entre eux permettent de postuler qu'il n'y pas de modification notable des mécanismes de fluage entre l'état de réception et l'état préoxydé. Seule une diminution de la mobilité des dislocations à cause de l'insertion de l'oxygène dans la maille est donc envisagée.

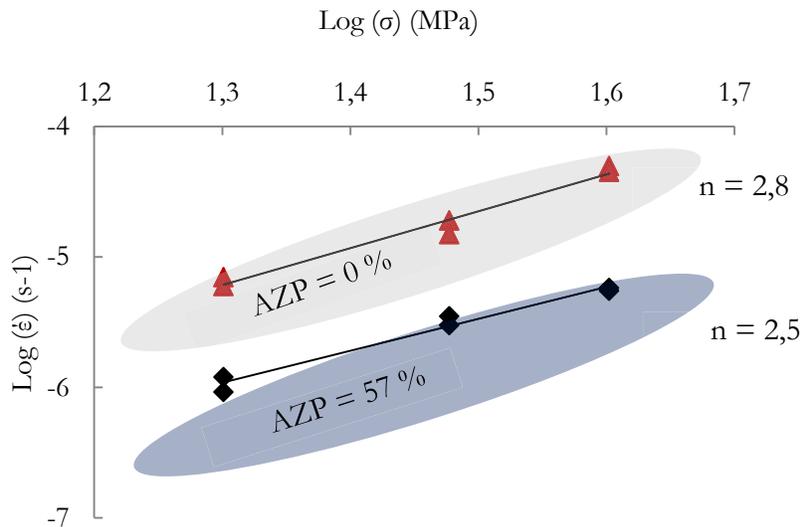


Figure IV-31 : Ti-50 A ; diagramme de Norton : représentation des vitesses de déformation stationnaires à 600 °C en fonction des contraintes

Ces premiers résultats ne permettent pas directement de donner un effet positif de la diffusion de l'oxygène dans le titane sur les propriétés en fluage de l'alliage. En effet ces essais n'allant pas jusqu'à rupture, il est possible que la durée de vie en fluage de l'alliage augmente pour certains AZP à cause de la diminution significative de la vitesse secondaire. Cependant, et comme cela a été montré dans la littérature, la ductilité de l'alliage étant affectée par l'ODZ, l'allongement à rupture en fluage est lui aussi diminué [13]. La tendance inverse est aussi possible. Seuls des essais à 600 °C et pour une seule valeur d'AZP ont été menés pour le Ti-50 A. Ils ont permis de dégager certaines tendances qui vont maintenant être testées pour plus de températures et plus d'AZP sur le second alliage de cette étude.

IV.3.2 Résultats pour le Ti-6242-Si

IV.3.2.1 Influence de l'oxydation sur le fluage

De nombreux essais de fluage ont été réalisés sur l'alliage industriel dans le but de quantifier l'effet de la diffusion de l'oxygène sur la vitesse de fluage. Pour cela il est nécessaire d'étudier au moins trois AZP. Les valeurs retenues sont 0 % (état de réception), 6 % et 13 %. Le choix a été de ne pas dépasser un AZP de 17 % qui est la limite estimée où les abattements de propriétés mécaniques apparaissent lors des essais de traction. De plus, il est peu probable que l'alliage développe en service un AZP dépassant les 17 %. En effet, les températures d'utilisation ne dépassent pas les 600 °C, ce qui limite la cinétique de croissance de l'ODZ. Trois températures pour les essais de fluage ont été choisies, 500, 550 et 600 °C. Cette gamme de température permet de balayer les températures extrêmes vues par l'alliage en service. Trois contraintes ont été choisies, 200, 300 et 400 MPa. Ces contraintes ont été définies à partir des essais de traction réalisées sur le Ti-6242-Si de telle sorte qu'elles ne dépassent pas 85 % de la limite d'élasticité mesurée à 600 °C. Ces essais sont reportés sur les Tableaux IV.14, IV.15 et IV.16. Les essais de fluages ont été réalisés sous deux types d'essais :

- Des essais à force et température constantes classiques dans le but de déterminer les vitesses de fluage secondaires.
- Des essais à force constante avec des sauts de température (500, 550 et 600 °C) qui permettent de déterminer les trois vitesses de fluage correspondantes à ces températures. Ce type d'essai permet de n'utiliser qu'une éprouvette pour relever trois vitesses de fluage secondaires.

Dans chaque cas, les vitesses identifiées sur chacun de ces deux types d'essais étaient similaires.

Au total, 59 essais de fluage ont été réalisés afin de balayer l'ensemble des conditions (températures/AZP/contraintes).

Tableau IV.14 : Ti-6242-Si ; essais de fluage à 500 °C

ESSAIS A 500 °C							
Réf Eprouvette	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Préox	ODZ (µm)	AZP (%)	Contrainte (MPa)	vitesse de fluage (s ⁻¹)
Flu-62-500-Init#1	0,49	3,76	Etat initial	0	0,0	400	4,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-Init#2	0,48	3,99	Etat initial	0	0,0	400	5,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-Init#3	0,48	3,99	Etat initial	0	0,0	400	4,9 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-Init#4	0,49	3,86	Etat initial	0	0,0	200	1,2 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-Init#5	0,49	3,76	Etat initial	0	0,0	200	9,0 .10 ⁻⁸
Flu-62-500-Init#6	0,50	4,00	Etat initial	0	0,0	300	2,8 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-Init#7	0,50	4,00	Etat initial	0	0,0	300	3,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-P#1	0,50	3,99	9h/700°C	30	13,3	400	2,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-P#2	0,50	3,99	9h/700°C	30	13,2	400	1,9 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-P#3	0,49	3,98	9h/700°C	30	13,5	400	2,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-P#4	0,50	3,99	9h/700°C	30	13,3	200	4,5 .10 ⁻⁸
Flu-62-500-P#5	0,499	4,00	9h/700°C	30	13,3	200	4,2 .10 ⁻⁸
Flu-62-500-P#6	0,50	4,00	9h/700°C	30	13,2	300	9,5 .10 ⁻⁸
Flu-62-500-P#7	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	300	1,8 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-P#8	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	200	6,7 .10 ⁻⁸
Flu-62-500-P#9	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	400	3,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-P#10	0,49	3,99	2h/700 °C	13	5,8	300	2,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-500-P#11	0,49	3,98	2h/700 °C	13	5,9	200	6,1 .10 ⁻⁸
Flu-62-500-P#12	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	400	2,8 .10 ⁻⁷

Tableau IV.15 : Ti-6242-Si ; essais de fluage à 550 °C

ESSAIS A 550 °C							
Réf Eprouvette	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Préox	ODZ (µm)	AZP (%)	Contrainte (MPa)	vitesse de fluage (s ⁻¹)
Flu-62-550-Init#1	0,49	3,77	Etat initial	0	0,0	400	2,0 .10 ⁻⁵
Flu-62-550-Init#2	0,50	3,75	Etat initial	0	0,0	400	1,2 .10 ⁻⁵
Flu-62-550-Init#3	0,49	3,98	Etat initial	0	0,0	200	7,0 .10 ⁻⁷
Flu-62-550-Init#4	0,49	3,99	Etat initial	0	0,0	200	7,5 .10 ⁻⁷
Flu-62-550-Init#5	0,50	4,00	Etat initial	0	0,0	300	3,5 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#1	0,49	3,99	9h/700°C	30	13,4	400	2,5 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#2	0,49	3,98	9h/700°C	30	13,5	400	2,0 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#3	0,50	3,99	9h/700°C	30	13,3	400	2,7 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#4	0,49	3,99	9h/700°C	30	13,4	200	2,0 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#5	0,50	4,00	9h/700°C	30	13,2	300	1,0 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#6	0,49	3,99	9h/700°C	30	13,3	300	9,7 .10 ⁻⁷
Flu-62-550-P#7	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	300	1,6 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#8	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	200	3,8 .10 ⁻⁷
Flu-62-550-P#9	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	400	4,3 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#10	0,49	3,99	2h/700 °C	13	5,8	300	1,8 .10 ⁻⁶
Flu-62-550-P#11	0,49	3,98	2h/700 °C	13	5,9	200	3,9 .10 ⁻⁷
Flu-62-550-P#12	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	400	4,9 .10 ⁻⁶

Tableau IV.16 : Ti-6242-Si ; essais de fluage à 600 °C

ESSAIS A 600 °C							
Réf Eprouvette	Epaisseur (mm)	Largeur (mm)	Préox	ODZ (µm)	AZP (%)	Contrainte (MPa)	vitesse de fluage (s ⁻¹)
Flu-62-600-Init#1	0,48	4,00	Etat initial	0	0,0	200	5,7 .10 ⁻⁶
Flu-62-600-Init#2	0,49	3,99	Etat initial	0	0,0	400	1,7 .10 ⁻⁴
Flu-62-600-Init#3	0,49	3,99	Etat initial	0	0,0	300	3,4 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-Init#4	0,49	3,99	Etat initial	0	0,0	200	1,1 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-Init#5	0,49	3,76	Etat initial	0	0,0	100	6,6 .10 ⁻⁷
Flu-62-600-Init#6	0,48	3,99	Etat initial	0	0,0	400	1,2 .10 ⁻⁴
Flu-62-600-Init#7	0,48	3,99	Etat initial	0	0,0	400	1,2 .10 ⁻⁴
Flu-62-600-Init#8	0,50	3,99	Etat initial	0	0,0	400	1,9 .10 ⁻⁴
Flu-62-600-Init#9	0,48	3,99	Etat initial	0	0,0	300	2,6 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-Init#10	0,50	3,99	Etat initial	0	0,0	300	2,8 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-Init#11	0,50	4,00	Etat initial	0	0,0	300	2,9 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-P#1	0,49	3,99	9h/700°C	30	13,4	300	5,9 .10 ⁻⁶
Flu-62-600-P#2	0,49	4,00	9h/700°C	30	13,3	400	3,0 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-P#3	0,48	3,99	9h/700°C	30	13,5	200	1,2 .10 ⁻⁶
Flu-62-600-P#4	0,50	4,00	9h/700°C	30	13,2	400	2,0 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-P#5	0,50	3,99	9h/700°C	30	13,2	300	6,0 .10 ⁻⁶
Flu-62-600-P#6	0,50	4,00	9h/700°C	30	13,2	300	7,0 .10 ⁻⁶
Flu-62-600-P#7	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	300	1,5 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-P#8	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	200	3,0 .10 ⁻⁶
Flu-62-600-P#9	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	400	5,0 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-P#10	0,49	3,99	2h/700 °C	13	5,8	300	1,6 .10 ⁻⁵
Flu-62-600-P#11	0,49	3,98	2h/700 °C	13	5,9	200	2,9 .10 ⁻⁶
Flu-62-600-P#12	0,49	4,00	2h/700 °C	13	5,8	400	5,2 .10 ⁻⁵

La Figure IV-32 présente deux courbes de fluage obtenues après des essais à 300 MPa / 600 °C sur les AZP de 0 % et 13 %. Comme pour le Ti-50 A, l'effet de l'AZP est visible sur la réponse propriétés en fluage. Les courbes présentent un stade primaire peu marqué, la déformation évolue ensuite selon une vitesse stable durant le stade secondaire de fluage jusqu'à augmenter dans le troisième stade du fluage qui conduit à la rupture du matériau. La vitesse minimale de fluage diminue avec l'augmentation de l'AZP. L'allongement à rupture est inférieur pour l'éprouvette préoxydée, mais la durée de vie en fluage reste supérieure à celle de l'état de réception grâce à la diminution de la vitesse de fluage stationnaire.

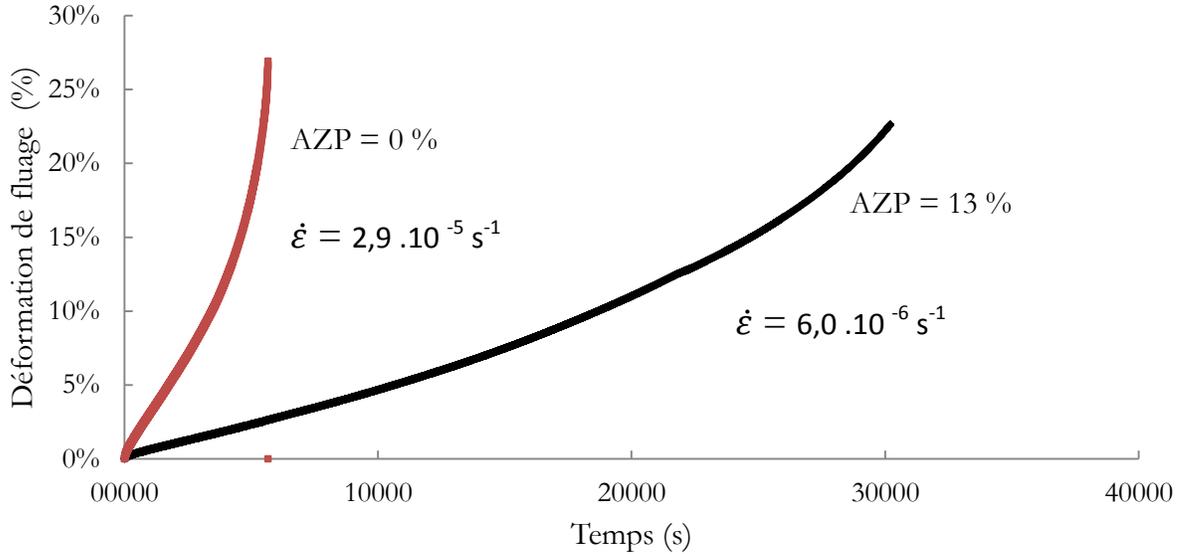


Figure IV-32 : Comparaison des courbes de fluage à 600 °C /300 MPa pour les AZP de 0 % (Flu-62-600-Init#11) et 13 % (Flu-62-600-P#5)

Les vitesses de fluage secondaires sont reportées dans les Tableaux IV.14, IV.15 et IV.16. A partir de ces données, il est possible de tracer six graphes qui permettent de mettre en exergue l'influence de l'enrichissement du Ti-6242-Si en oxygène sur le fluage. Pour chaque niveau de contrainte, un graphique montrant l'évolution des vitesses secondaires en fonction de la température est représenté sur les Figures IV-33, IV-34 et IV-35.

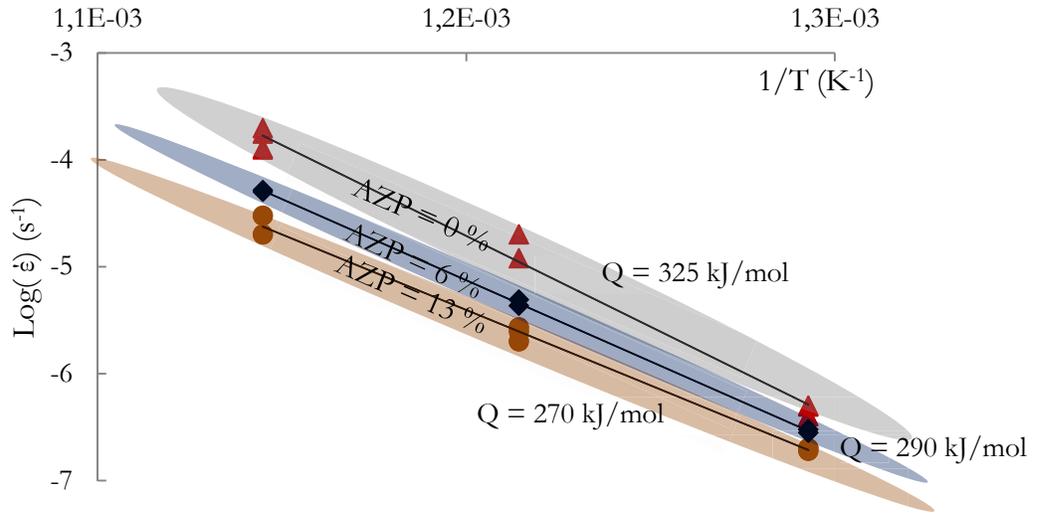


Figure IV-33 : Ti-6242-Si, évolution de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la température à 400 MPa

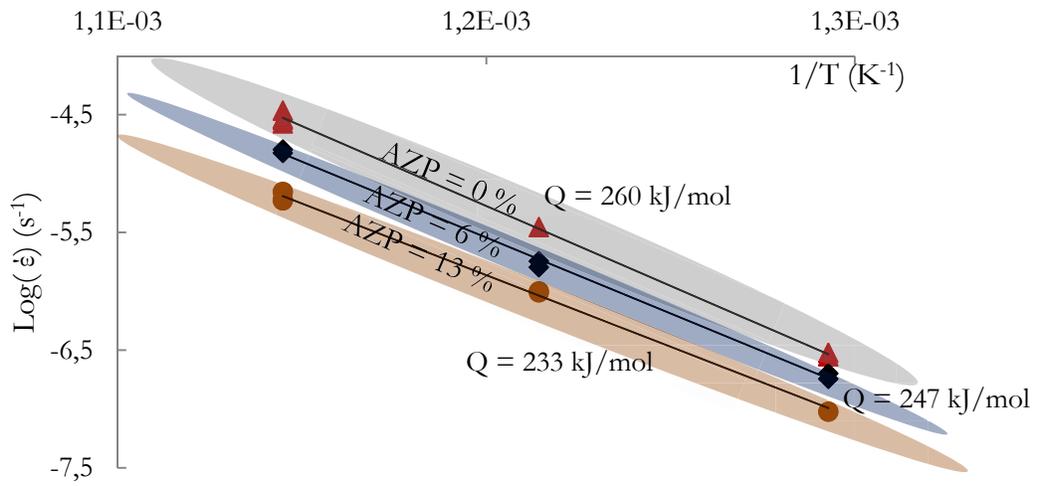


Figure IV-34 : Ti-6242-Si, évolution de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la température à 300 MPa

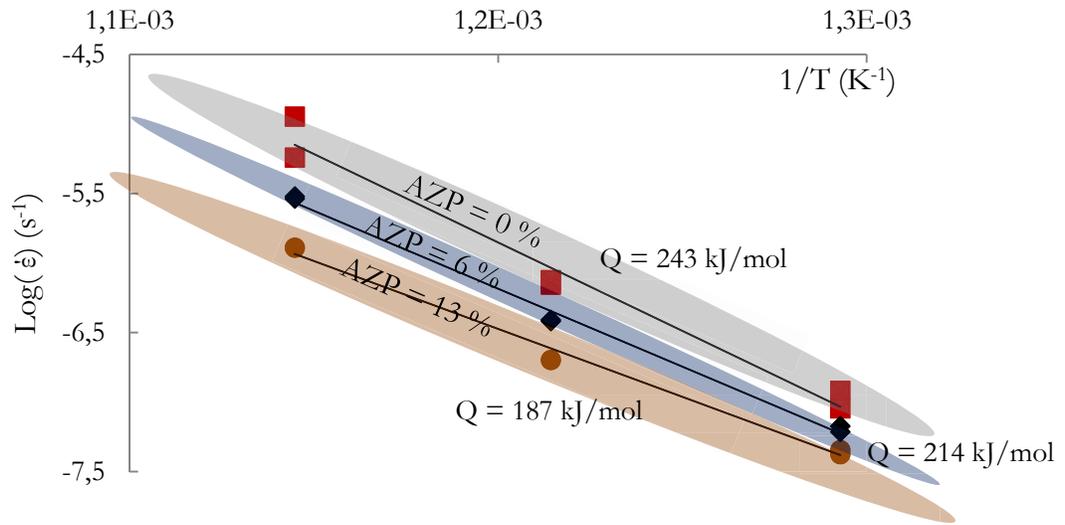


Figure IV-35 : Ti-6242-Si, évolution de la vitesse de fluage secondaire en fonction de la température à 200 MPa

Quelle que soit la condition étudiée (température, contrainte), les graphes de synthèse montrent que la présence d'une zone enrichie en oxygène liée à la préoxydation ($AZP > 0\%$) diminue la vitesse de fluage et en particulier la vitesse de fluage secondaire. Il est possible de mesurer les énergies d'activation à partir des résultats de fluage pour chaque contrainte étudiée même s'il faut rester conscient que cette valeur devrait être consolidée, et la base expérimentale étoffée. Ces énergies sont reportées dans le Tableau IV.17. Elles semblent diminuer avec l'augmentation de l'AZP et avec la diminution de la température. Or si l'oxygène tend à piéger les dislocations mobiles responsables de la déformation plastique de l'alliage, cette énergie d'activation devrait au contraire augmenter avec l'augmentation de l'AZP. Une hypothèse avancée pour expliquer cette diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de l'AZP est que les énergies mesurées restent proches de l'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène dans le titane (cf. Tableau III-14).

Tableau IV.17 : Energies d'activation "Q" estimées pour les essais de fluage sur le Ti-6242-Si à 400 MPa, 300 MPa et 200 MPa

	400 MPa	300 MPa	200 MPa
AZP = 0 %	Q = 325 kJ/mol	Q = 260 kJ/mol	Q = 243 kJ/mol
AZP = 6 %	Q = 290 kJ/mol	Q = 247 kJ/mol	Q = 214 kJ/mol
AZP = 13 %	Q = 270 kJ/mol	Q = 233 kJ/mol	Q = 187 kJ/mol

Si l'oxygène diffuse, alors la vitesse de fluage et l'énergie d'activation mesurées sont liées en partie à la vitesse de diffusion de l'oxygène. Plus l'AZP augmente et plus l'oxygène est présent dans le matériau ce qui signifie par analogie que plus l'AZP augmente, plus l'énergie d'activation du fluage est liée à la diffusion de l'oxygène dans le métal. Si l'oxygène diffuse plus lentement que la vitesse de mobilité des dislocations responsables du fluage qui sont quand même ralenties par l'oxygène, alors

la vitesse de fluage diminue mais la diffusion de l'oxygène reste quand même une "aide" apportée au fluage, ce qui peut faire baisser l'énergie d'activation.

Les énergies d'activation pour le matériau initial (AZP = 0 %) sont en accord avec les données d'Es-Souni [14] qui donne des valeurs de l'ordre de 280 kJ/mol entre 500 °C et 600 °C pour des contraintes comprises entre 200 MPa et 400 MPa. Es-Souni attribue à ces valeurs d'énergie d'activation un mécanisme de fluage par diffusion des lacunes et montée des dislocations.

Les énergies d'activation estimées dans nos travaux sont toujours supérieures à celle de la diffusion de l'oxygène dans le titane- α (188 kJ/mol mesurée dans cette étude). Elles restent du même ordre de grandeur que celle de l'autodiffusion dans le titane qui est de 242 kJ/mol [15]. La présence de l'oxygène en insertion dans le réseau peut d'autant plus modifier la valeur de l'énergie d'autodiffusion.

Pour chaque température, un diagramme de Norton de l'évolution de la vitesse secondaire de fluage en fonction de la contrainte est tracé (Figure IV-36, Figure IV-37 et Figure IV-38).

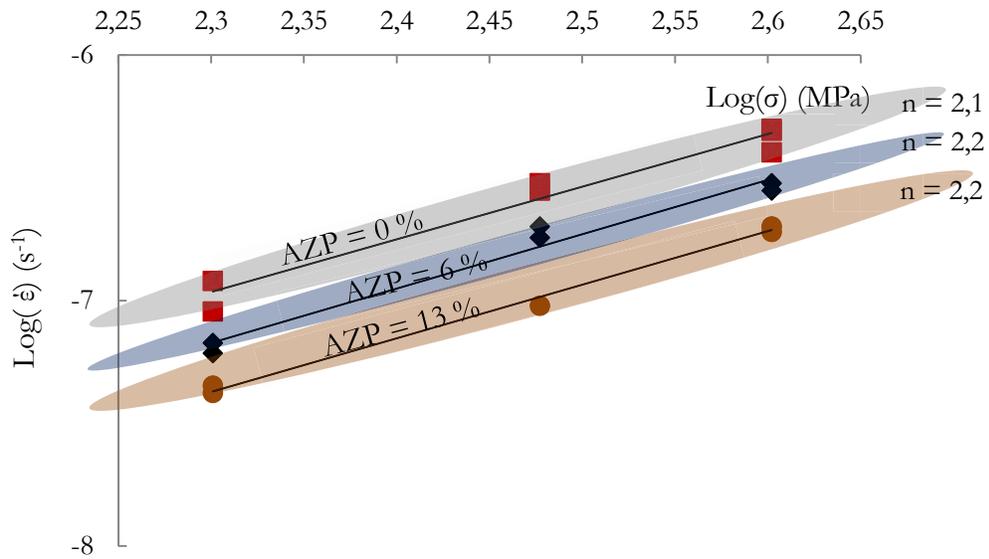


Figure IV-36 : Ti-6242-Si, évolution de la vitesse secondaire de fluage en fonction de la contrainte moyenne à 500 °C

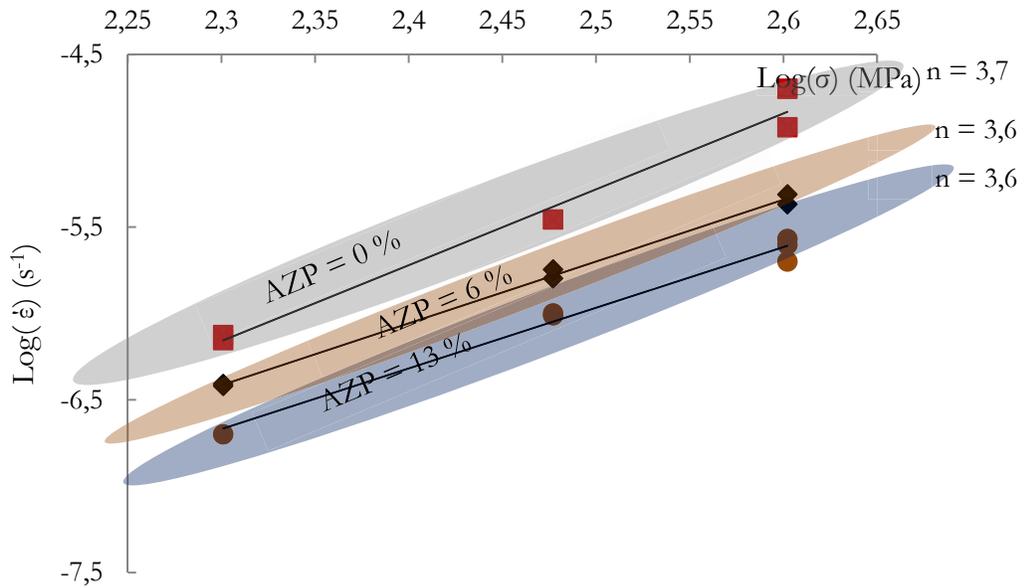


Figure IV-37 : Ti-6242-Si, évolution de la vitesse secondaire de fluage en fonction de la contrainte moyenne à 550 °C

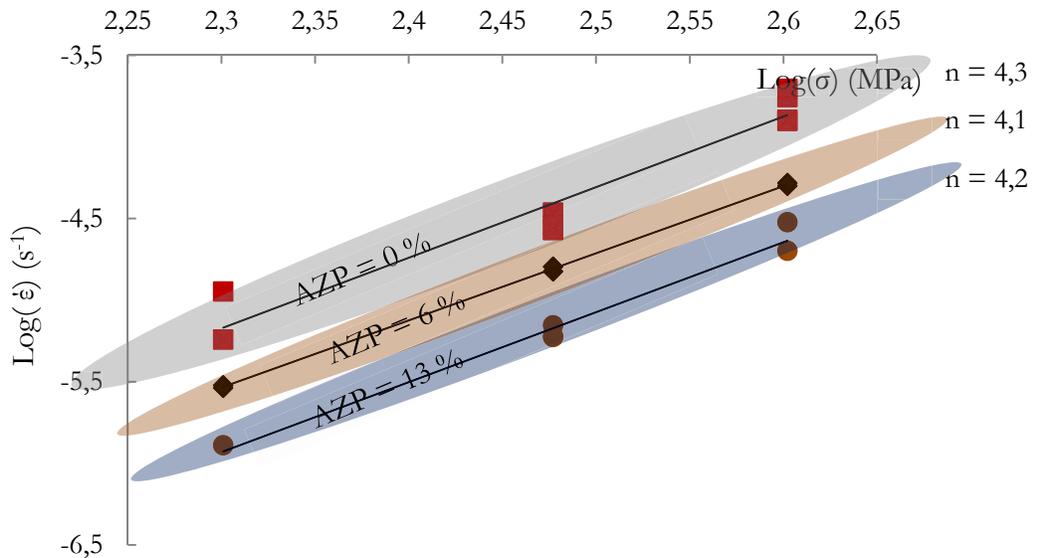


Figure IV-38 : Ti-6242-Si ; Evolution de la vitesse secondaire de fluage en fonction de la contrainte moyenne à 600 °C

Les coefficients de Norton "n" sont calculés malgré le petit nombre d'essais et sont reportés dans le Tableau IV.18. Il apparaît que les valeurs de n sont comparables pour une température donnée. Cela implique un mécanisme de fluage dépendant de la température mais assez peu dépendant de l'AZP. Les coefficients à 550 °C et 600 °C relativement proche de 4 sont associés à un mécanisme de

diffusion comme expliqué dans le chapitre bibliographique [14], [16]. On peut observer que dans cet intervalle de température, les coefficients de Norton diminuent significativement avec la température et que la valeur à 500 °C est plus proche de 2. Les valeurs de cet exposant sont en accord avec la littérature qui donne des valeurs comprises entre 2 et 5 pour l'alliage Ti-6242-Si dans la gamme de température étudiée [3].

Tableau IV.18 : Coefficients de Norton identifiés pour les essais de fluage sur le Ti-6242-Si à 500, 550 et 600 °C

	500 °C	550 °C	600 °C
AZP = 0 %	n = 2,1	n = 3,7	n = 4,3
AZP = 6 %	n = 2,2	n = 3,6	n = 4,1
AZP = 13 %	n = 2,2	n = 3,6	n = 4,2

Lors des essais de fluage sur les éprouvettes préoxydées, il a été constaté de la fissuration perpendiculaire au sens de traction à la surface de la zone utile (cf. Figure IV-39). Il nous est toujours impossible de dire jusqu'où la fissuration pénètre dans le matériau pour les mêmes raisons de préparation métallographique expliquées précédemment. Cette fissuration ne semble pas empêcher la vitesse de fluage de diminuer pour les éprouvettes préoxydées. On peut donc supposer que la fissure ne traverse pas l'ODZ et le choix de rester sur des essais de fluage où les AZP sont inférieurs à 17 % permet de quantifier l'effet de la zone enrichie en oxygène sur le fluage malgré la présence de fissuration.

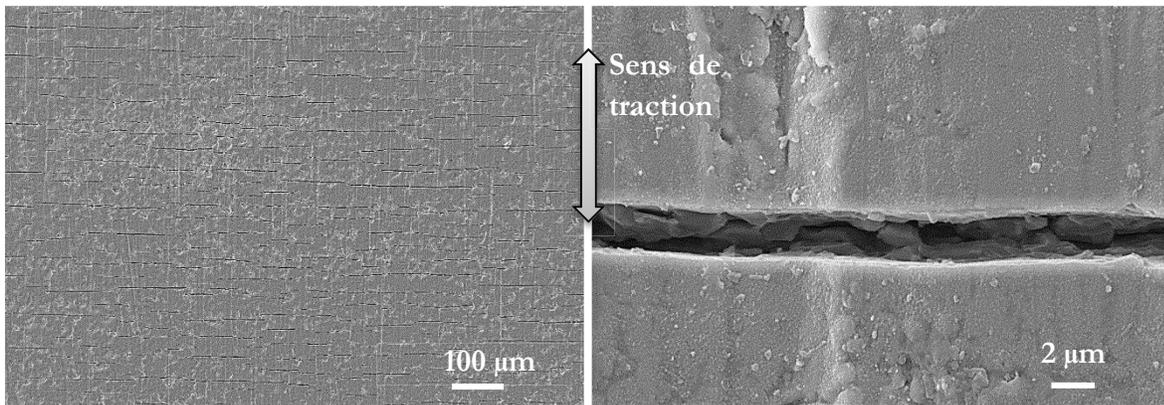


Figure IV-39 : Images MEB de la surface de l'éprouvette Flu-62-550-P#11 préoxydée 2h à 700 °C et fluée à 200 MPa à 550 °C jusqu'à 3 % de déformation

IV.3.2.2 Comparaison avec le Ti-6242-Si (SPF)

Un des objectifs est de comparer les résultats de fluage obtenus sur les éprouvettes prélevées dans la tôle de Ti-6242-Si à l'état de réception avec des éprouvettes dans la structure finie qui a été mise en forme par SPF (Super Plastic Forming). Il n'est pas possible de réaliser de nombreux essais sur ces dernières éprouvettes à cause du faible nombre qu'il est possible de prélever dans une pièce finie.

Quatre essais de fluage ont été réalisés sur des éprouvettes prélevées par électroérosion dans la structure en Ti-6242-Si SPF. La préparation des éprouvettes est la même que pour les tests précédents. Les essais ont été réalisés avec des sauts de température à 500 °C, 550 °C puis 600°C dans le but d'identifier les vitesses de fluage pour les comparer aux résultats précédents. Ce type d'essai a contribué à confirmer les vitesses de fluage secondaires précédentes et il permet de n'utiliser qu'une éprouvette pour identifier trois vitesses de fluage. Les valeurs de vitesses de fluage obtenues sur cet essai à saut de température sont similaires à celles d'un essai isotherme comme cela a été montré sur les diagrammes de Norton. Il nous faut vérifier que la mise en forme de la tôle et son décapage ne modifient pas les tendances mises en évidence. Les quatre éprouvettes ont été préoxydées à 700 °C durant 2 h (ODZ = 13 µm) afin d'avoir un AZP de 6 % similaire à ceux déjà testés. Les contraintes utilisées pour ces deux essais sont de 200 MPa et 400 MPa comme indiqué dans le Tableau IV.19 :

Tableau IV.19 : Essais de fluage sur les éprouvettes prélevées sur la structure Ti-6242-Si mis en forme par SPF

Référence	Préoxydation	ODZ (µm)	AZP (%)	Contrainte (MPa)	T (°C)
Flu-62SPF-TT#P1	2h à 700 °C	13	6	400	500-550-600
Flu-62SPF-TT#P2	2h à 700 °C	13	6	400	500-550-600
Flu-62SPF-TT#P3	2h à 700 °C	13	6	200	500-550-600
Flu-62SPF-TT#P4	2h à 700 °C	13	6	200	500-550-600

Un exemple de courbes de fluage à saut de température obtenue sur l'essai Flu-62SPF-TT#P1 et Flu-62SPF-TT#P2 est donné dans la Figure IV-40. Les autres courbes obtenues sont similaires. Les trois paliers de température permettent de déterminer une vitesse stationnaire pour chaque température.

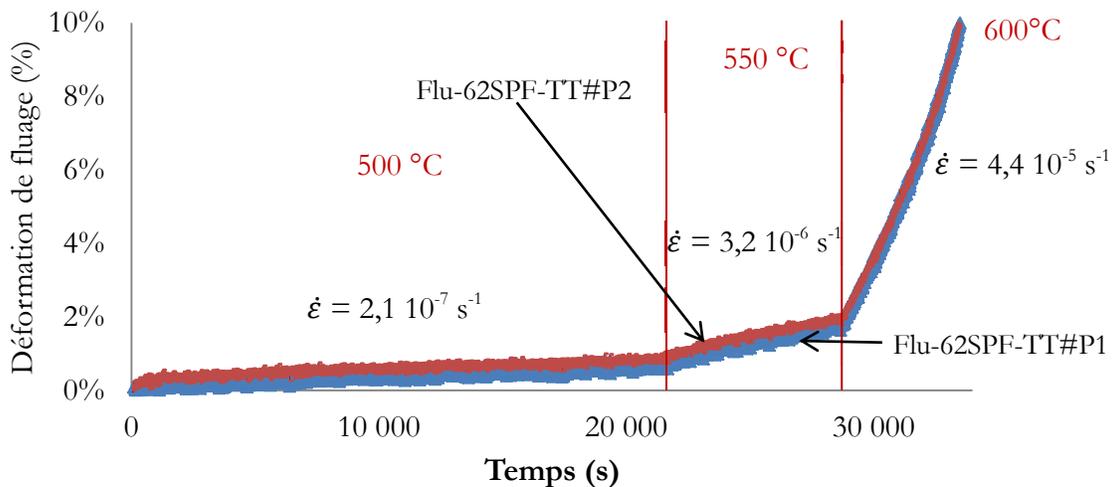


Figure IV-40 : Courbes de fluage à saut de température pour Flu-62SPF-TT#P1 et Flu-62SPF-TT#P2

L'ensemble des résultats des vitesses de fluage secondaires mesurées sur ces essais est rapporté dans le Tableau IV.20 et sur la Figure IV-41. Les valeurs obtenues sont très comparables à celles mesurées avant la mise en forme par SPF.

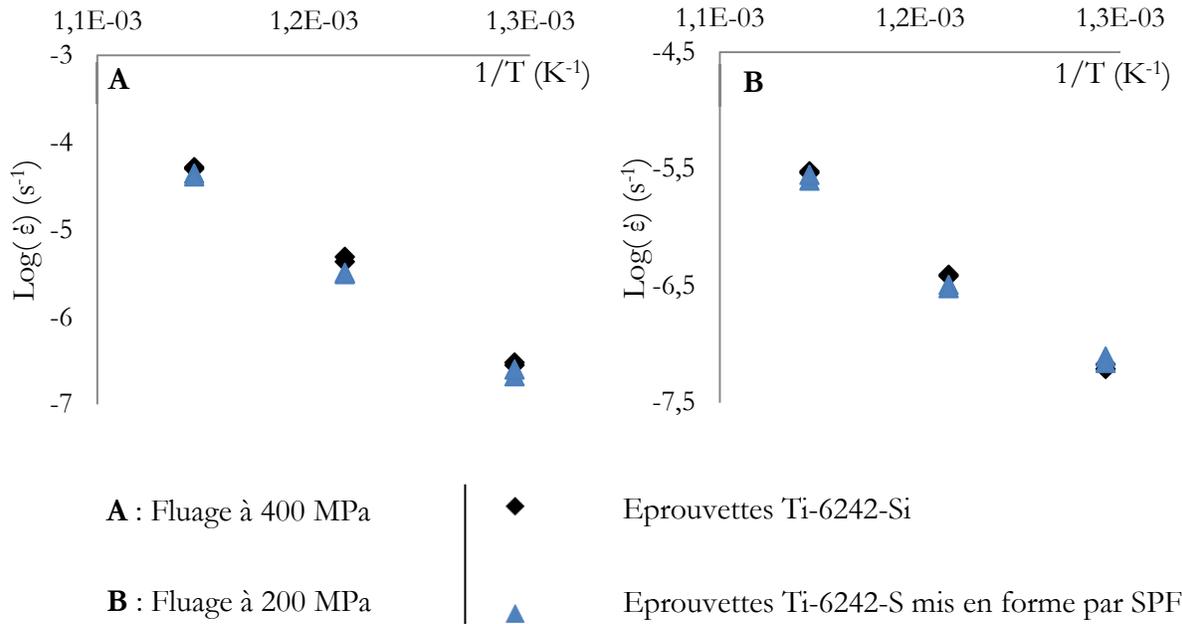


Figure IV-41 : Evolution de la vitesse de fluage secondaires en fonction de la température pour les éprouvettes préoxydées 2h à 700 °C ($AZP = 6 \%$) prélevées d'une part sur la tôle de Ti-6242-Si (losange noir) et d'autre part sur la structure de Ti-6242-Si mis en forme par SPF (triangle bleu)

Tableau IV.20 : Vitesses de fluage secondaires mesurées sur les essais réalisés sur les éprouvettes prélevées dans la structure Ti-6242-Si mis en forme par SPF

	$\dot{\epsilon}$ Référence	500 °C	550 °C	600 °C
400 MPa	Flu-62SPF-TT#P1	$2,1 \cdot 10^{-7} s^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-6} s^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$
	Flu-62SPF-TT#P2	$2,5 \cdot 10^{-7} s^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-6} s^{-1}$	$4,1 \cdot 10^{-5} s^{-1}$
200 MPa	Flu-62SPF-TT#P3	$7,1 \cdot 10^{-8} s^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-7} s^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-6} s^{-1}$
	Flu-62SPF-TT#P4	$6,9 \cdot 10^{-8} s^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-7} s^{-1}$	$2,8 \cdot 10^{-6} s^{-1}$

IV.3.2.3 Discussion des résultats

Un comportement en fluage similaire à celui du Ti-50 A a été observé. La préoxydation d'une éprouvette en dessous de 15 % d'AZP pour a pour effet de diminuer la vitesse de fluage tout en diminuant sa ductilité. L'interprétation de la diminution de la vitesse de fluage sur le Ti-6242-Si est la même que pour l'alliage Ti-50 A. L'ODZ est plus rigide que le cœur de l'éprouvette et agit comme une coque déchargeant le cœur. La vitesse de fluage globale diminue.

La quantité d'essais a permis de caractériser le fluage du Ti-6242-Si sur trois températures, trois contraintes et trois AZP. Ces essais ont permis de confirmer que la vitesse de fluage diminue quand l'AZP augmente pour les trois contraintes et les trois températures d'essai. Le fait que l'augmentation du taux d'oxygène diminue la vitesse secondaire de fluage est un comportement notable et répétable sur les conditions testées. Comme observé pour le Ti-50 A, la sensibilité de la vitesse de fluage du Ti-6242-Si à la contrainte semble indépendante de l'AZP. Les points dessinent des droites sensiblement parallèles dans les diagrammes de Norton.

En gardant une démarche comparable à celle qui a été faite pour le module d'Young global, il nous semble intéressant d'étudier si un lien de proportionnalité existe entre l'AZP et la vitesse de fluage secondaire. Pour cela, l'évolution de logarithme népérien de la vitesse de fluage secondaire a été tracée avec l'évolution de l'AZP pour chaque température étudiée (Figure IV-42, Figure IV-43 & Figure IV-44).

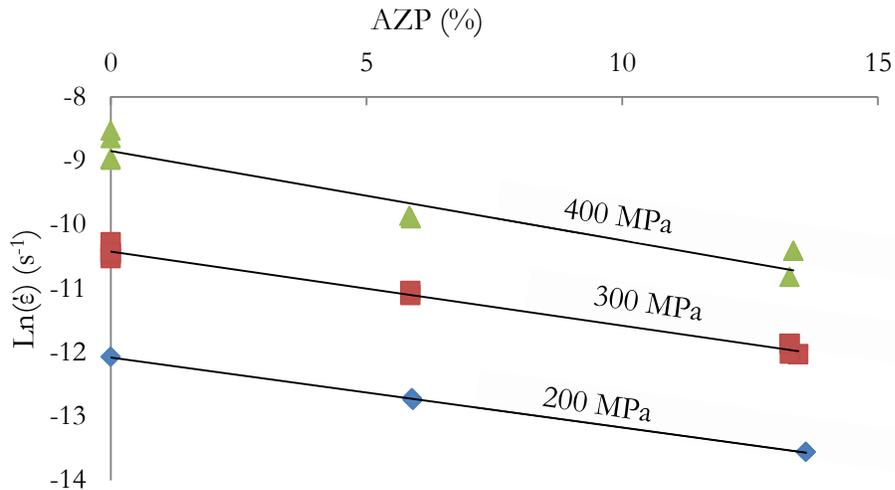


Figure IV-42 : Evolution du logarithme népérien de la vitesse de fluage secondaire en fonction de l'AZP à 600°C pour les contraintes de 200, 300 et 400 MPa.

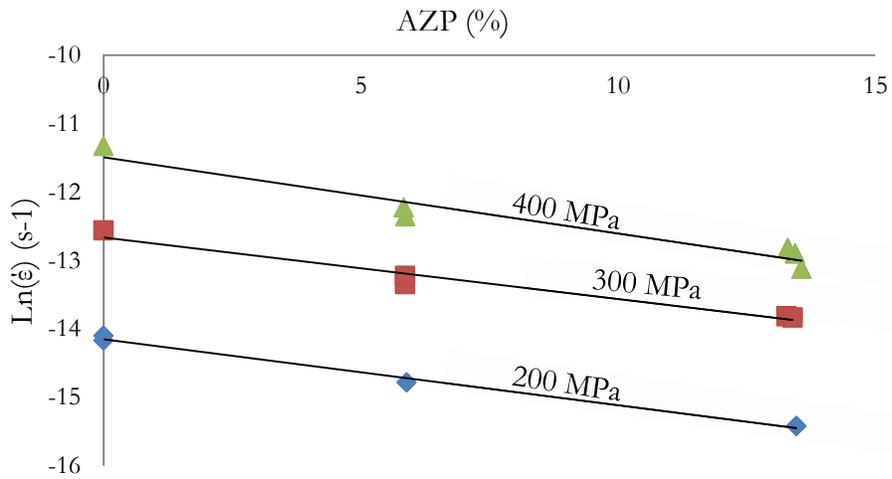


Figure IV-43 : Evolution du logarithme népérien de la vitesse de fluage secondaire en fonction de l'AZP à 550°C pour les contraintes de 200, 300 et 400 MPa.

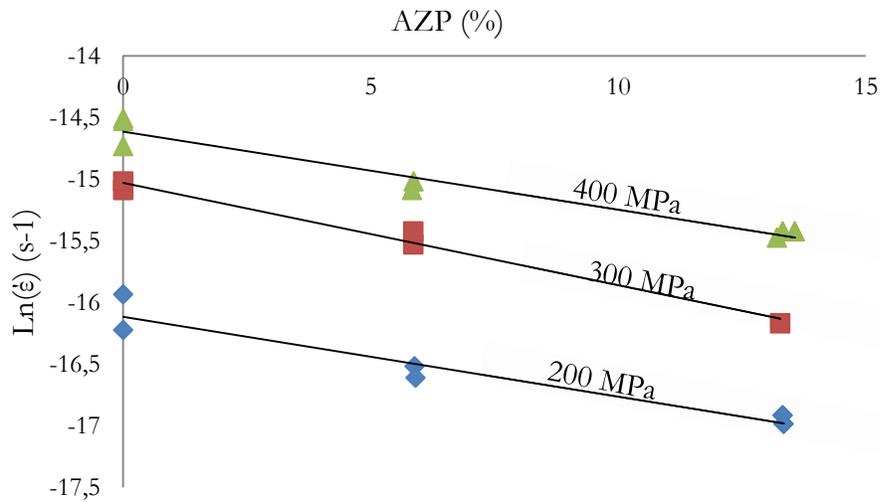


Figure IV-44 : Evolution du logarithme népérien de la vitesse de fluage secondaire en fonction de l'AZP à 500 °C pour les contraintes de 200, 300 et 400 MPa

Ces trois graphes semblent dégager une proportionnalité entre la vitesse de fluage secondaire et l'AZP dans les conditions de notre étude. Une première modélisation globale du comportement peut être faite par l'équation suivante :

$$\ln(\dot{\epsilon}_{\sigma;T}) = B_{\sigma;T} \times AZP + C_{\sigma;T} \quad \text{Équation IV-5}$$

$B_{\sigma,T}$ et $C_{\sigma,T}$ sont des constantes qui dépendent de la contrainte appliquée et de la température. Leurs valeurs identifiées sur les essais réalisés dans cette étude sont reportées dans le Tableau IV.21.

Tableau IV.21 : Valeurs des constantes B et C en fonction de la température et de la contrainte de fluage

Température	500 °C			550 °C			600 °C		
Contrainte (MPa)	200	300	400	200	300	400	200	300	400
B	-0,063	-0,083	-0,064	-0,111	-0,090	-0,096	-0,140	-0,116	-0,109
C	-14,61	-15,03	-16,11	-11,49	-12,66	-14,55	-8,84	-10,42	-12,07

Il est donc possible à partir de l'équation IV-5 et du Tableau IV.21 de prédire la vitesse de déformation du stade secondaire pour un AZP compris entre 0 % et 13 %, une température comprise entre 500 °C et 600 °C et une contrainte comprise entre 200 MPa et 400 MPa.

IV.4 Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montrent que l'AZP est un paramètre efficace pour caractériser les propriétés élastiques et le fluage du matériau.

Les essais en résonance acoustique sur des éprouvettes à différents AZP ont permis d'identifier l'effet de la diffusion de l'oxygène sur les propriétés élastiques globales. Ces essais à différentes températures ont permis, par ailleurs, de proposer une équation reliant l'AZP et le module d'Young global en faisant intervenir une autre variable qui est la température.

Les essais de traction mettent en avant le caractère très fragile de L'ODZ qui conduit à la diminution de la ductilité. Que ce soit pour le Ti-50 A ou le Ti-6242-Si, des fissures en surface apparaissent dès 1 % de déformation. Il n'en reste pas moins que l'oxygène permet d'améliorer certaines propriétés mécaniques comme la limite d'élasticité et la résistance mécanique au détriment de l'allongement à rupture. Dans le cas du Ti-6242-Si il a été mis en avant qu'il existe cependant un AZP limite situé à environ 17 % au-delà duquel les propriétés mécaniques s'effondrent.

Les essais de fluage ont permis de compléter l'approche. Cette sollicitation a été choisie car en service, les pièces "travaillent" à chaud mais sous la limite d'élasticité. Il a été montré que l'augmentation de l'AZP diminue la vitesse de fluage secondaire et qu'il existe un lien de proportionnalité entre ces deux paramètres en faisant intervenir deux autres variables qui sont la température et la contrainte de fluage. Il est donc maintenant possible de connaître la déformation (élastique + viscoplastique) d'une éprouvette affectée par l'oxygène en fonction de son AZP pour les domaines de température, de contrainte et d'AZP étudiés. Cependant, l'approche à ce stade de l'étude reste globale. Les simulations numériques doivent maintenant nous permettre de passer des lois globales (pour un AZP donné) à des lois plus locales (pour une concentration en oxygène donnée). Ceci va faire l'objet du chapitre V.

IV.5 Références

- [1] ASTM E1876-09, *Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2009.
- [2] G. Lütjering and J. C. Williams, *Titanium*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007.
- [3] R. Boyer, G. Welsch, and E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, Eds. ASM I. eds. ASM International, Materials Park, 1994.
- [4] D. Gupta and S. Weinig, "The Dislocation-Oxygen Interaction in Alpha Titanium and Its Effect on the Ductile-to-Brittle Transition," *Trans. Metall. Soc. AIME*, vol. AIME, 215, pp. 209–216, 1959.
- [5] Z. Liu and G. Welsch, "Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys," *Metall. Trans. A*, vol. 19, no. March, 1988.
- [6] Y. T. Lee and G. Welsch, "Young's modulus and damping of Ti6Al4V alloy as a function of heat treatment and oxygen concentration," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 128, no. 1, pp. 77–89, Aug. 1990.
- [7] H. Fukai, H. Izumi, K. Minakawa, and C. Ouchi, "The Effects of the Oxygen-enriched Surface Layer on Mechanical Properties of .ALPHA.+BETA. Type Titanium Alloys," *ISIJ Int.*, vol. 45, no. 1, pp. 133–141, Jan. 2005.
- [8] S. Naka, "Etude des mécanismes de déformation plastique à basse température de monocristaux de phase alpha," Thèse de doctorat de l'Université de Paris Sud, 1983.
- [9] G. Baur and P. Lehr, "Study of the plastic deformation dynamics of high purity titanium and dilute titanium oxygen solid solution," in *Titanium Science and Technology Vol. 2*, 1980, p. 787.
- [10] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, and M.-L. Antti, "Study of alpha-case depth in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 48, p. 012002, Dec. 2013.
- [11] R. Gaddam, M.-L. Antti, and R. Pederson, "Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 599, pp. 51–56, Apr. 2014.
- [12] F. H. Norton, "Creep of steels at high temperature," *M.G.H.B. Compon. Ed.*, 1929.
- [13] R. W. Evans, R. J. Hull, and B. Wilshire, "The effects of alpha-case formation on the creep fracture properties of the high-temperature titanium alloy IMI834," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 56, no. 1–4, pp. 492–501, Jan. 1996.
- [14] M. Es-Souni, "Primary, secondary and anelastic creep of a high temperature near α -Ti alloy Ti6242Si," *Mater. Charact.*, vol. 45, no. 2, pp. 153–164, Aug. 2000.

- [15] G. Malakondaiah and P. Rama Rao, "Creep of Alpha-Titanium at low stresses," *Acta Metall.*, vol. 29, no. 7, pp. 1263–1275, Jul. 1981.
- [16] G. Viswanathan, "Creep behaviour of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo: II. Mechanisms of deformation," *Acta Mater.*, vol. 50, no. 20, pp. 4965–4980, Dec. 2002.

Chapitre V

Table des matières

Chapitre V: Modélisation du comportement mécanique après oxydation.....	183
V.1 Simulation des essais RFDA à température ambiante	183
V.1.1 Méthodologie.....	183
V.1.1.1 Objectifs	183
V.1.1.2 Logiciel utilisé et données de simulation	183
V.1.2 Résultats.....	185
V.1.2.1 Simulation de l'état de référence Ti-6242-RFDA-1 à température ambiante...	185
V.1.3 Estimation du module d'Young de l'ODZ pour les états préoxydés.....	186
V.1.3.1 Simulation des vibrations, à température ambiante, des poutres préoxydées. .	187
V.1.4 Discussion	190
V.2 Simulation des essais de fluage	192
V.2.1 Méthodologie.....	192
V.2.1.1 Objectifs	192
V.2.1.2 Logiciel utilisé et démarche adoptée.....	192
V.2.2 Résultats.....	193
V.2.2.1 Simulation des essais de fluage pour l'état de réception	193
V.2.2.2 Dépendance de [O] avec la loi de fluage.....	194
V.2.2.3 Identification de la dépendance de [O] avec la loi de fluage à 600 °C	195
V.2.2.4 Simulation des états préoxydés à 550 °C	198
V.2.2.5 Simulation des états préoxydés à 500 °C	199
V.2.3 Discussion	199
V.3 Application du modèle aux structures à AZP variable	200
V.3.1 Essais de fluage suivis par corrélation d'images	200
V.3.1.1 Géométrie de l'éprouvette	200
V.3.1.2 Conditions expérimentales.....	201
V.3.1.3 Observation des déformations par corrélation d'image	202
V.3.1.4 Observations MEB post essais.....	204
V.3.2 Simulation des essais de fluage sur éprouvette "taille de guêpe"	205
V.3.2.1 Modélisation retenue.....	205
V.3.3 Comparaison des résultats expérimentaux avec la simulation.....	207

Chapitre V : Modélisation du comportement mécanique après oxydation

V.3.3.1	Déformation moyenne de la zone utile.....	207
V.3.3.2	Cartographies de déformations ε_{yy}	209
V.3.4	Application du modèle dans la simulation sur une plaque mince s'oxydant.....	211
V.3.4.1	Modélisation retenue.....	211
V.3.4.2	Modèles simulés.....	212
V.3.5	Discussion	214
V.4	Conclusion.....	214
V.5	Références	216

Chapitre V: Modélisation du comportement mécanique après oxydation

V.1 Simulation des essais RFDA à température ambiante

V.1.1 Méthodologie

V.1.1.1 Objectifs

Les résultats RFDA présentés dans le chapitre IV ont permis d'identifier la relation suivante entre E_{global} et l'AZP :

$$E_{global}(AZP, T) = (2,7E^{-4} \times T(^{\circ}C) + 0,14) \times AZP(\%) - 5,81E^{-2} \times T(^{\circ}C) + 131,5$$

Cette loi est une première approche qui nécessite d'être approfondie dans le but de remplacer la variable AZP par la teneur locale en oxygène [O] et le module d'Young global par un module d'Young local. Afin de proposer une loi reliant le module d'Young à la teneur locale en oxygène, il est nécessaire d'utiliser la simulation numérique. Pour cela, il faut modéliser un gradient de module d'Young dans les poutres en Ti-6242-Si utilisées pour les essais RFDA et simuler la vibration de ce composant hétérogène pour déterminer ses modes propres de vibration et en particulier sa première fréquence propre (mode de flexion). Nous limiterons l'étude aux résultats obtenus à température ambiante pour comparer les résultats des simulations aux valeurs mesurées lors des essais RFDA.

V.1.1.2 Logiciel utilisé et données de simulation

La simulation des essais RFDA a été réalisée sous COMSOL® multiphysics 5.1 qui possède un module de calcul de fréquence propre.

Nous allons nous intéresser aux trois essais RFDA reportés dans le Tableau V.1 et qui serviront pour la simulation :

Tableau V.1 : Essais RFDA expérimentaux exploités pour la simulation

# Référence	Traitement de Préoxydation	ODZ (μm)	AZP (%)	Fréquence de résonance du premier mode de flexion	Module d'Young global calculé
Ti-6242-RFDA-1	Aucun	0	0	3204 Hz	130
Ti-6242-RFDA-3	1344 h à 600°C	85 \pm 2	19 \pm 1	3279 Hz	133
Ti-6242-RFDA-6	1637 h à 700°C	335 \pm 7	73 \pm 3	3473 Hz	141

Pour une température donnée, ici 25 °C, on recherche une dépendance linéaire entre le module d'Young local E et la concentration en oxygène [O], loi sous la forme :

$$E = A [O] + D$$

Il nous faut donc identifier les paramètres A et D et voir si cette loi donne des résultats satisfaisants. Nous connaissons déjà, d'après les essais RFDA, le module d'Young $E_{\min} = 130$ GPa correspondant au module d'Young du Ti-6042-Si non traité à 25 °C et dont $[O] = 0,3$ % at. L'essai Ti-6242-RFDA-1 fait donc office de référence pour le module d'Young à cœur de nos poutres à gradient de composition. Une première simulation de Ti-6242-RFDA-1 a été réalisée dans le but de vérifier que la fréquence de résonance du premier mode de flexion calculée sous COMSOL était bien équivalente à la valeur mesurée lors de l'essai pour un module d'Young de 130 GPa. Cette première simulation ne permet cependant pas d'identifier les paramètres A et D car la teneur en oxygène est homogène sur le matériau dans ce cas. L'étape suivante a consisté à simuler les états préoxydés des essais Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6. En effet, en postulant la dépendance linéaire indiquée ci-dessus, il est possible de modéliser un profil de module d'Young définissant un gradient sur l'épaisseur de l'ODZ de chaque poutre. Dans le code, pour modéliser ce profil, il est nécessaire de connaître le module d'Young maximal (E_{\max}) qui se situe à la surface du métal. Le module d'Young minimal (E_{\min}) à cœur a été identifié grâce à l'essai Ti-6242-RFDA-1. La simulation des essais Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6 est alors réalisée en faisant varier la valeur de E_{\max} et par dichotomie en trouvant pour chaque essai celle qui permet d'obtenir une fréquence du premier mode de flexion identique à la valeur mesurée expérimentalement. Une fois qu' E_{\max} est identifié, comme la teneur maximale en oxygène à la surface du métal est connue, il est possible de calculer A et D et de tracer la dépendance du module d'Young en fonction de la teneur en oxygène locale.

Il a été montré que les teneurs en oxygène à l'interface métal/oxyde, donc à la surface du métal, étaient dépendantes de la température d'oxydation et que la température de 600 °C conduisait à une teneur en oxygène à cette interface plus importante que la température de 700 °C :

$[O]$ mesuré à l'interface métal/oxyde après une préoxydation à 700 °C = 14,5 % at.

$[O]$ mesuré à l'interface métal/oxyde après une préoxydation à 600 °C = 23 % at.

La simulation des essais Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6 est donc intéressante car les valeurs de teneurs maximales en oxygène ne sont pas les mêmes et les valeurs de E_{\max} sont donc différentes. On obtient donc une loi reliant le module d'Young et la teneur en oxygène que l'on teste sur deux poutres, dont l'une préoxydée à 600 °C possède un module d'Young maximal en peau supérieur à celui de la poutre préoxydée à 700 °C.

Les données d'entrée nécessaires à la simulation correspondent aux données utilisées pour les essais RFDA. Ils comprennent :

- La géométrie de la poutre
- E_{\max} (variable à ajuster)
- $E_{\min} = 130$ GPa
- Le coefficient de Poisson $\nu = 0,33$
- La masse volumique
- Le gradient du module d'Young dépendant du coefficient de diffusion D, de la température T et du temps d'oxydation t

V.1.2 Résultats

V.1.2.1 Simulation de l'état de référence Ti-6242-RFDA-1 à température ambiante

La simulation de l'échantillon Ti-6242-RFDA-1 (état de référence) permet de valider la bonne valeur du module d'Young minimal E_{\min} identifiés à partir des résultats RFDA et qui est utilisé pour la simulation des deux autres poutres préoxydées.

Définition de la géométrie et des propriétés du matériau :

La géométrie est une poutre de dimensions 39,60 mm x 0,92 mm x 9,91 mm. Le matériau affecté à cette poutre possède les propriétés suivantes :

$$E = 130 \text{ GPa}$$

$$\nu = 0,33$$

$$\rho = 4598 \text{ kg.m}^{-3}$$

Maillage :

Le maillage utilisé correspond à des tétraèdres de propriétés suivantes :

- Taille d'éléments maximale : $7,92 \cdot 10^{-4}$ m
- Taille d'éléments minimale : $7,92 \cdot 10^{-6}$ m
- Facteur de courbure : 0,2

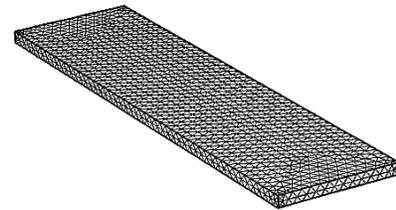


Figure V-1 : Maillage de la poutre Ti-6242-RFDA-1

Etude :

L'étude des fréquences propres du module COMSOL® permet d'identifier les fréquences propres de la structure en fonction des propriétés du matériau.

Résultats :

A la fin du calcul, plusieurs fréquences en fonction des modes propres de la structure sont proposées comme celles de la flexion et de la torsion représentées sur Figure V-2.

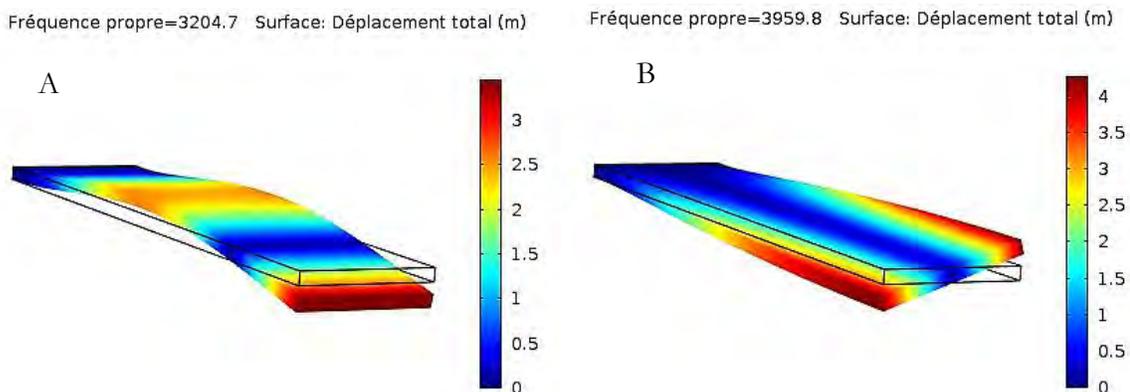


Figure V-2 : Résultats de simulation des fréquences propres de flexion (A) et de torsion (B) sous COMSOL® pour la poutre de référence Ti-6242-RFDA-1

L'analyse des essais repose sur la valeur de la fréquence du premier mode de flexion. C'est donc cette valeur qui est notée en sortie de la simulation COMSOL. Les résultats de la simulation sont en bon accord avec la valeur fournie par les essais RFDA (Tableau V.2). Nous retenons donc pour la suite, la valeur d' E_{\min} de 130 GPa à température ambiante.

Tableau V.2 : Comparaison de la fréquence expérimentale de résonance à 25 °C du mode de flexion de la poutre Ti-6242-RFDA-1 avec la fréquence théorique calculée sous COMSOL®

# Référence	Fréquence expérimentale du mode de flexion	Fréquence théorique du mode de flexion
Ti-6242-RFDA-1	3204 Hz	3204,7 Hz

V.1.3 Estimation du module d'Young de l'ODZ pour les états préoxydés

Avant de réaliser la simulation des essais RFDA Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6, une analyse préliminaire simple d'une poutre préoxydée en traction peut être réalisée pour estimer le module d'Young moyen présent dans l'ODZ. Si on considère l'ODZ comme un matériau uniforme, alors la structure globale d'une éprouvette préoxydée se comporte comme un composite avec un alliage de titane entouré par une coque (cf. Figure V-3). La poutre préoxydée soumise à une force "F" en traction possède un module d'Young global " E_{tot} ", et une contrainte " σ_{tot} ". La déformation qui en résulte est nommée " ϵ_{tot} ". De même, on peut attribuer les paramètres σ_{Ti} , E_{Ti} , et ϵ_{Ti} à l'alliage non oxydé ainsi que σ_{ODZ} , E_{ODZ} , et ϵ_{ODZ} à la zone affectée par l'oxygène.

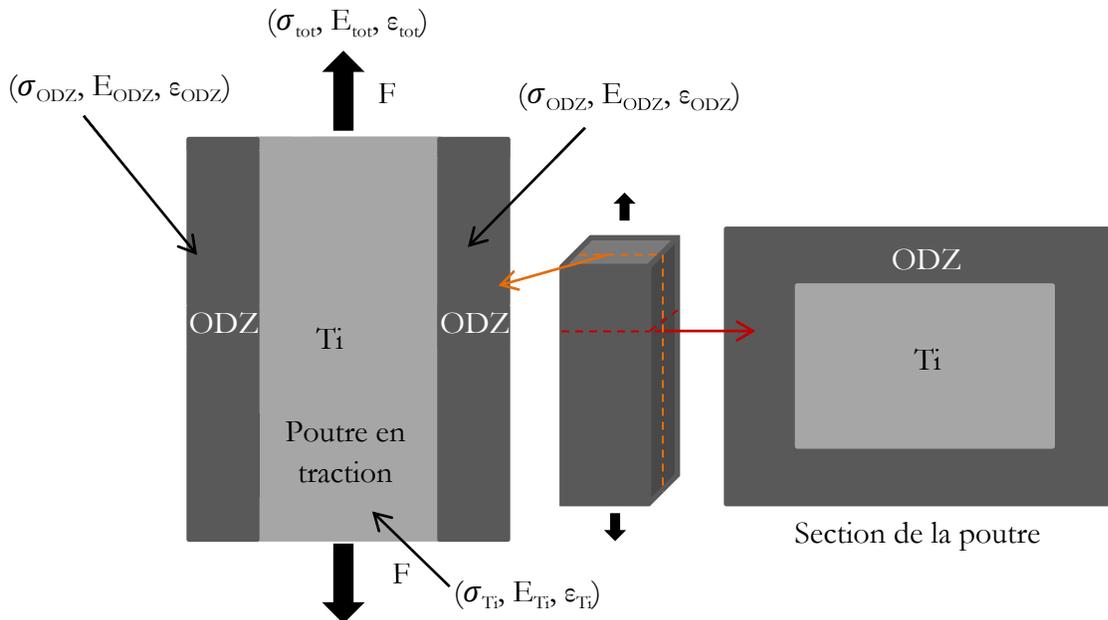


Figure V-3 : Schéma du modèle élastique simple d'une poutre préoxydée en traction

Si on se place dans une modélisation iso-déformation (modèle de Voigt), alors : $\epsilon_{tot} = \epsilon_{ODZ} = \epsilon_{Ti}$

A partir de cette hypothèse et selon le modèle de Voigt [1], il est possible de définir une loi reliant les modules d'Young pour chaque partie de la poutre avec l'AZP:

$$E_{ODZ} = \frac{E_{tot} - E_{Ti} \times (1 - AZP)}{AZP} \quad \text{Équation V-1}$$

Appliquons maintenant cette loi aux essais Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6 à température ambiante :

- Pour Ti-6242-RFDA-3, AZP = 19 % et $E_{tot} = 133$ GPa. sachant que $E_{Ti} = 130$ GPa, alors $E_{ODZ} = 146$ GPa.
- Pour Ti-6242-RFDA-6, AZP = 73 % et $E_{tot} = 141$ GPa. sachant que $E_{Ti} = 130$ GPa, alors $E_{ODZ} = 145$ GPa.

Cet E_{ODZ} correspond au module d'Young moyen de l'ODZ. Ces valeurs sont donc inférieures aux modules d'Young E_{max} attendus à l'interface métal/oxyde mais donnent une première idée des valeurs de E_{max} à tester pour la simulation des états préoxydés.

V.1.3.1 Simulation des vibrations, à température ambiante, des poutres préoxydées.

Le calcul des fréquences propres du mode de flexion pour les poutres préoxydées Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6 est plus complexe puisqu'il faut modéliser l'ODZ et y imposer un gradient de module d'Young relié linéairement au gradient en oxygène. Pour cela, une méthode consiste tout d'abord à créer géométriquement l'ODZ. La poutre est alors munie d'une coque à sa surface dont l'épaisseur est égale à la distance de diffusion de l'oxygène dans l'alliage qui elle-même dépend du coefficient de diffusion D, du temps et de la température de préoxydation. Il faut maintenant générer le gradient de module d'Young dans cette coque. Pour cela, il est possible d'imposer un pseudo gradient thermique linéaire au sein de la coque et d'imposer une loi de dépendance entre le module d'Young et la température. Cette méthode évite la création d'un gradient de module d'Young directement en fonction des coordonnées géométriques de l'ODZ qui s'avère plus complexe à mettre en œuvre.

Définition de la géométrie et des propriétés du matériau :

Les données nécessaires pour la simulation pour la poutre Ti-6242-RFDA-3 sont:

- Géométrie : 39,96 mm x 10,01 mm x 0,94 mm
- E_{max} = à identifier
- $E_{min} = 130$ GPa
- $\nu = 0,33$
- $\rho = 4600$ kg.m⁻³
- $D = 1,5 \cdot 10^{-15}$ m².s⁻¹ (d'après le chapitre III)
- ODZ = 85 μ m

Les données nécessaires pour la simulation pour la poutre Ti-6242-RFDA-6 sont:

- Géométrie : 40,14 mm x 10,06 mm x 0,97 mm
- E_{max} = à identifier
- $E_{min} = 130$ GPa
- $\nu = 0,33$
- $\rho = 4600$ kg.m⁻³
- $D = 7,4 \cdot 10^{-17}$ m².s⁻¹ (d'après le chapitre III)
- ODZ = 335 μ m

La seule variable à identifier est le module d'Young E_{max} . Une approximation est faite sur le fait que la masse volumique de l'ODZ reste uniforme et égale à celle de l'alliage initial. La masse volumique

moyenne calculée pour les deux poutres est de 4600 kg.m^{-3} . Il est difficile d'estimer la masse volumique dans l'ODZ du fait des changements de taille de maille et des modifications locales de composition chimique. En plus du profil en oxygène, d'autres éléments comme l'aluminium ou le zirconium voient leur concentration légèrement modifiées dans cette zone enrichie en oxygène.

La géométrie de chaque poutre et de la coque relative à l'ODZ sont créées. Ensuite il est imposé une température en surface de cette coque de 0 K puis une température égale à la valeur de l'ODZ à l'interface alliage/ODZ (cf. Figure V-4). De ce fait, il s'applique un gradient de température au sein de l'ODZ dont la valeur (au signe près) de la profondeur en micromètre est égale à la valeur de la température en kelvin.

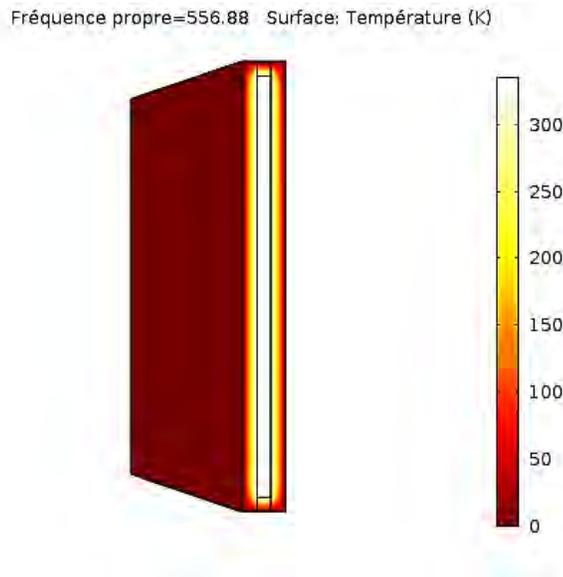


Figure V-4 : Création du gradient de température sur la poutre Ti-6242-RFDA-6 dont l'épaisseur de l'ODZ est égale à $335 \mu\text{m}$

A partir du gradient de température, il faut maintenant créer le gradient de module d'Young à partir d'une loi qui fait dépendre $E(\text{GPa})$ et $T(\text{K})$. Afin de créer ce gradient il a été choisi d'adapter la solution de la deuxième loi de Fick pour générer l'équation suivante :

$$\frac{E_x - E_{min}}{E_{max} - E_{min}} = 1 - \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{Équation V-2}$$

E_x correspond au module d'Young (GPa) à la profondeur x (m). D correspond au coefficient de diffusion de O dans Ti ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) et t est le temps d'oxydation (s).

Puisque la valeur de x (μm) est égale à la valeur T (K) dans l'ODZ il est donc possible de modéliser le gradient de module d'Young dans l'ODZ en imposant dans le code de calcul l'équation suivante :

$$E_x = (E_{max} - E_{min}) \times \left(1 - \text{erf}\left(\frac{T \cdot 10^{-6}}{2\sqrt{Dt}}\right)\right) + E_{min} \quad \text{Équation V-3}$$

Un inconvénient provient du fait que le logiciel COMSOL® ne prend pas en compte dans ses bibliothèques la fonction erreur. Il est donc nécessaire de retenir une approximation de cette fonction. Chu [2] a proposé l'approximation suivante :

$$\text{Pour } x > 0 ; \operatorname{erf}(x) \approx 1 - \exp(-1,9x^{1,3}) \quad \text{Équation V-4}$$

Par conséquent l'équation appliquée sous COMSOL® dans le code de calcul correspond à l'équation suivante :

$$E_x = \left(1 - \left(1 - \exp\left(-1,9\left(\frac{T \cdot 10^{-6}}{2\sqrt{DT}}\right)^{1,3}\right)\right) \right) \times (E_{max} - E_{min}) + E_{min} \quad \text{Équation V-5}$$

La comparaison de l'Équation V-3 avec l'approximation de l'Équation V-5 pour une application numérique de la poutre Ti-6242-RFDA-6 apparaît sur la Figure V-5. Les deux équations apportent des solutions très proches et valident le choix de l'Équation V-5 pour modéliser le gradient de module d'Young dans l'ODZ.

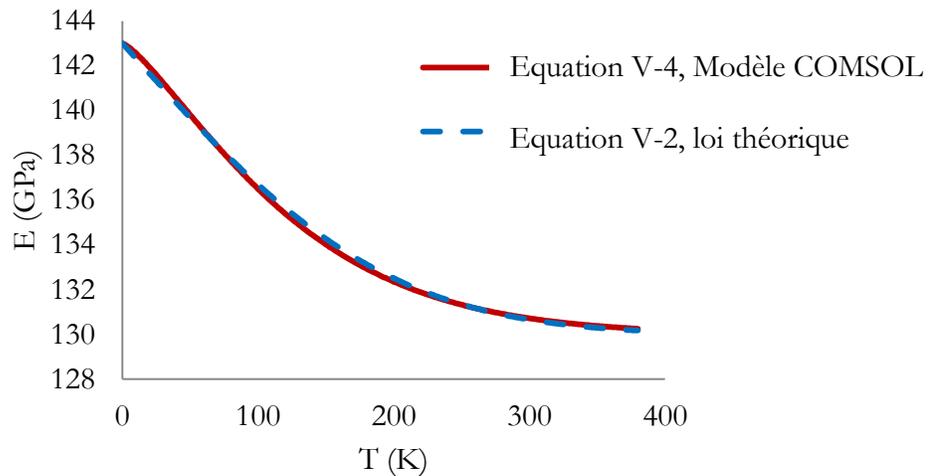


Figure V-5 : Comparaison des équations V-4 et V-2 pour la dépendance du module d'Young avec la pseudo température

Maillage :

- Le maillage utilisé correspond à des tétraèdres de propriétés suivantes :
- Taille d'élément maximale : 0,0016 m
 - Taille d'élément minimale : 7,99E-6 m
 - Facteur de courbure : 0,2

Résultats des simulations :

Pour chaque poutre, seul le module d'Young E_{max} est à identifier. Une résolution par dichotomie a été réalisée en partant des valeurs issues du modèle de Voigt (V.1.3). Les valeurs d' E_{max} pour lesquelles les fréquences du premier mode de flexion sont similaires (cf. Tableau V.3) sont :

$$E_{max} = 173 \text{ GPa pour la poutre Ti-6242-RFDA-3}$$

$$E_{max} = 157 \text{ GPa pour la poutre Ti-6242-RFDA-6}$$

Tableau V.3 : Comparaison des fréquences expérimentales de résonance à 25 °C du mode de flexion des poutres Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6 avec leur fréquence théorique calculée sous COMSOL®

# Référence	Fréquence expérimentale du mode de flexion	Fréquence théorique du mode de flexion
Ti-6242-RFDA-3	3279 Hz	3280,9 Hz
Ti-6242-RFDA-6	3473 Hz	3473,8 Hz

Les profils de modules d'Young appliqués aux simulations des essais Ti-6242-RFDA-3 et Ti-6242-RFDA-6 ainsi que les profils des teneurs en oxygène correspondants sont reportés sur la Figure V-6. La valeur E_{max} identifiée pour la préoxydation à 600 °C est de 173 GPa, elle est supérieure à celle identifiée pour la préoxydation à 700°C qui est 157 GPa.

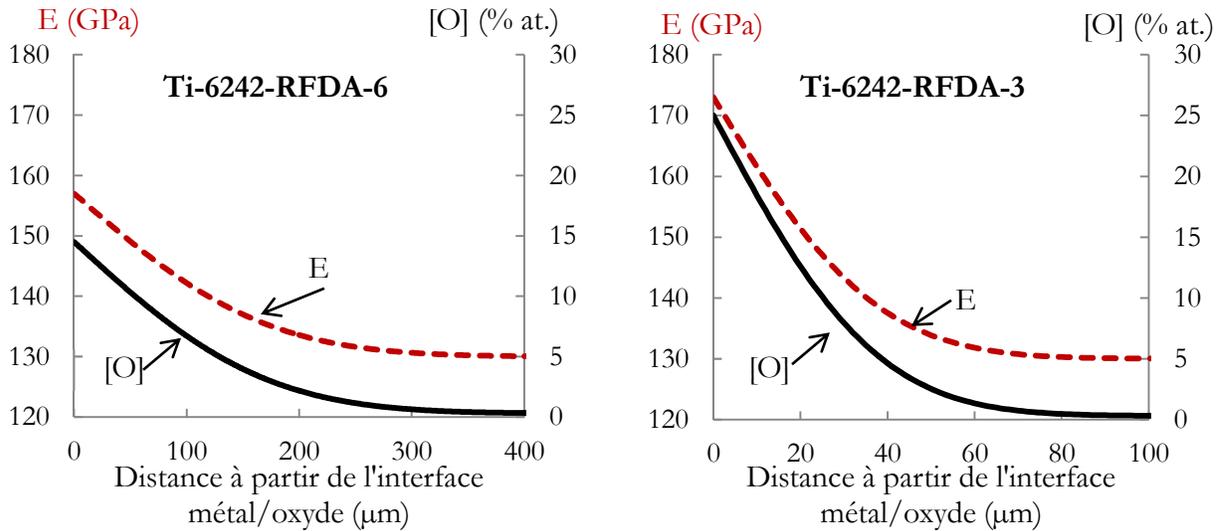


Figure V-6 : Profils de la teneur en oxygène et du module d'Young associés et identifiés pour la simulation des essais Ti-6242-RFDA-6 et Ti-6242-RFDA-3.

V.1.4 Discussion

L'hypothèse faite est que le module d'Young est une fonction linéaire de la teneur en oxygène. La valeur du module d'Young à cœur des éprouvettes préoxydées (E_{min}) est identique à la valeur du module d'Young de l'état homogène non préoxydé. Chaque simulation des essais RFDA sur éprouvettes préoxydées permet par, l'identification de E_{max} , de caractériser cette fonction linéaire. Les

modules d'Young identifiés sur l'ODZ permettent de tracer, sur la Figure V-7, l'évolution du module d'Young en fonction de la teneur en oxygène [O] trouvée sur chacun des 2 essais.

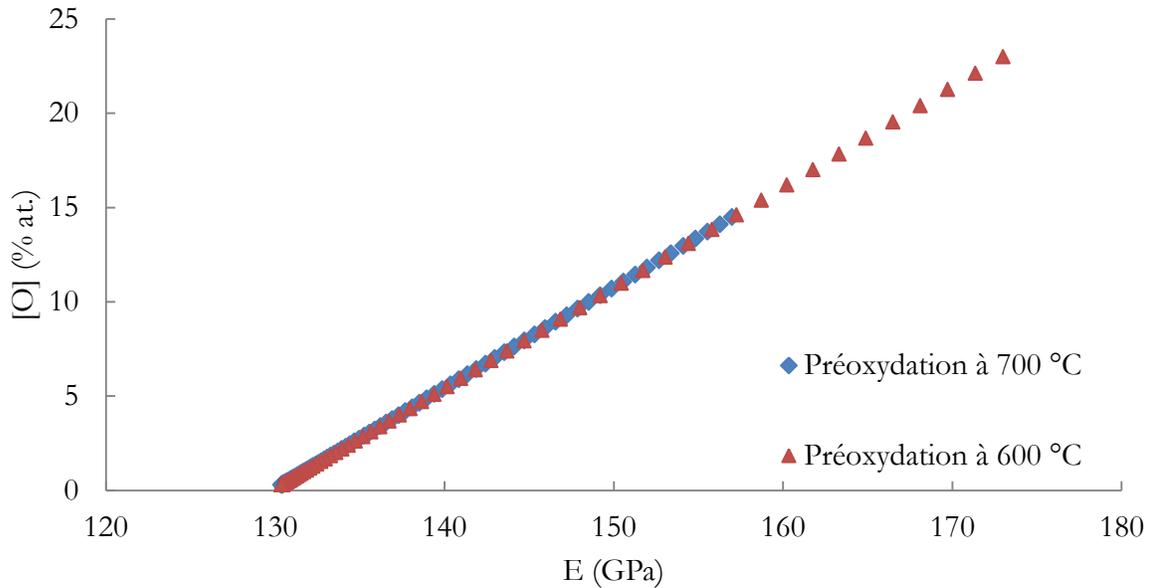


Figure V-7 : Relation entre la teneur en oxygène (% at.) et le module d'Young local identifié sur chacun des 2 essais RFDA à poutres hétérogènes car préoxydées.

Les deux évolutions se superposent permettant ainsi de valider, sur ces données, la loi linéaire proposée. Il est donc possible d'identifier les paramètres A et D de la loi et on obtient $A = 1,88 \%^{-1}$ et $D = 129,45 \text{ GPa}$.

Par rapport au chapitre IV, la loi proposant une dépendance de E_{global} en fonction de l'AZP a donc été enrichie et une loi locale est proposée pour la température ambiante.

Puisqu'il a été montré sur les essais RFDA que l'augmentation de la température ne fait que translater la valeur du module d'Young "global", il est donc aussi possible de proposer une extension de la relation linéaire identifiée ci-dessus à toute la plage de température étudiée. Cette loi est décrite dans Équation V-6 :

$$E(\text{GPa}) = -5,81 \cdot 10^{-2} \times T(^{\circ}\text{C}) + 1,88 \times [\text{O}](\% \text{ at.}) + 130,9 \quad \text{Équation V-6}$$

Cette équation nous permet d'avoir le premier élément de notre modélisation : le comportement élastique isotrope fonction de la teneur en oxygène. Il reste maintenant à définir une loi de fluage isotrope tenant compte de [O]. Afin de simuler les essais de fluage présentés aux chapitre IV à 500, 550 et 600 °C, nous allons donner, la dépendance à chacune de ces températures du module d'Young à la teneur en oxygène toujours sous la forme $E(\text{GPa}) = A [\text{O} (\text{at.}\%)] + D$ en calculant les coefficients à partir de l'Équation V-6. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau ci-dessous.

Tableau V.4 : Valeurs des paramètres "A" et "D" utilisés pour la dépendance du module d'Young avec le taux d'oxygène à 500 °C, 550 °C et 600 °C

Température	600 °C	550 °C	500 °C
A (at.% ⁻¹)	3,0397	3,0397	3,0397
D (GPa)	96,62	99,57	102,53

V.2 Simulation des essais de fluage

V.2.1 Méthodologie

V.2.1.1 Objectifs

Tous les essais de fluage montrant un faible fluage primaire, on se focalise sur l'identification d'une loi de type Norton. Le chapitre IV a montré que les vitesses de fluage secondaire étaient dépendantes de l'AZP selon l'équation IV-5 (donnée au chapitre précédent).

$$\ln(\dot{\varepsilon}_{\sigma;T}) = B_{\sigma;T} \times AZP + C_{\sigma;T}$$

Cette équation fait intervenir deux constantes B et C liées à la contrainte et à la température de fluage. C'est une approche macroscopique qui est limitée et qui ne permet pas d'affiner une loi pour un code de calcul. Pour aller plus loin, il est nécessaire de définir une loi de fluage faisant intervenir directement la teneur en oxygène. L'objectif est de simuler les essais de fluage réalisés sur le Ti-6242-Si et de calculer les vitesses de fluage stationnaire issues de la simulation pour les comparer aux vitesses de fluage stationnaire expérimentales présentées dans le chapitre IV.

V.2.1.2 Logiciel utilisé et démarche adoptée

Code de calcul utilisé :

Le code de calcul utilisé est CAST3M [3] qui possède le modèle propre "FLUAGE NORTON" permettant de simuler un essai de fluage. Compte tenu de la géométrie de nos éprouvettes, et des symétries du problème, l'étude est menée en 2D, déformations planes sur une demi-tranche d'éprouvette. Les propriétés locales (module d'Young et loi de fluage) dépendent de [O]. Un profil de teneur en oxygène est donc fixé sur la profondeur de l'ODZ. Dans la simulation, l'oxyde n'est pas pris en compte, seuls l'ODZ et le matériau à cœur sont utilisés pour le calcul des déformations. Le paramètre recherché par la simulation est la vitesse de fluage globale minimale de la poutre.

Définition de la loi de fluage :

Dans le code CAST3M, le modèle "FLUAGE NORTON" [4] fait intervenir une loi de type Norton selon l'Équation V-7 :

$$\varepsilon_F = F \times \sigma^n \times t^z \quad \text{Équation V-7}$$

ε_F représente la déformation de fluage, σ est la contrainte, t est le temps. F est le premier paramètre qui correspond à l'ordonnée à l'origine sur un diagramme de Norton, n représente le

coefficient de Norton et z un paramètre qui sera égal à 1 dans notre cas et qui permet éventuellement de modéliser un fluage primaire. Dans toute la suite, les valeurs des grandeurs et des coefficients sont données pour des temps en seconde et des contraintes en MPa.

Démarche adoptée :

Dans un premier temps, la simulation des essais de fluage sur les états non préoxydés pour 3 niveaux de contrainte et 3 niveaux de température ont permis d'identifier les paramètres de la loi de fluage (F et n). Les résultats du chapitre IV permettent d'ajuster le modèle pour le matériau de cœur pour les trois températures. Nous avons ensuite choisi de tester plusieurs modèles de fluage tenant compte de $[O]$ pour les états préoxydés avec 6 % et 13 % d'AZP. L'identification du modèle, permettant de calculer des vitesses de fluage secondaire les plus proches des résultats expérimentaux a été effectuée pour les essais à 600 °C. Une fois l'identification réalisée à cette température, les simulations des essais de fluage, pour tous les AZP, à 550 °C et à 500 °C ont permis de vérifier la précision du modèle sur les autres températures.

V.2.2 Résultats

V.2.2.1 Simulation des essais de fluage pour l'état de réception

Identification des paramètres F et n :

Les paramètres F et n à 500, 550 et 600 °C ont été identifiés sur les essais de fluage à AZP = 0 % à partir des diagrammes de Norton du Ti-6242-Si du chapitre IV. Les F constituent la valeur de référence pour l'état non préoxydé et sont appelés " F_0 ". Ces valeurs sont reportées dans le Tableau V.5. Les n représentant la sensibilité de la vitesse de fluage à la contrainte sont également reportés dans le Tableau V.5.

Tableau V.5 : Valeurs des paramètres F_0 et n utilisés pour la loi de fluage pour les AZP = 0 %

Température	600 °C	550 °C	500 °C
F_0	$1,29 \cdot 10^{-15}$	$2,15 \cdot 10^{-15}$	$1,14 \cdot 10^{-12}$
n	4,2	3,7	2,2

Simulations des essais de fluage pour l'état de réception

Les essais de fluage ont été simulés pour les 3 niveaux de contrainte (200, 300, 400 MPa) et les trois températures (500, 550 et 600 °C).

Le maillage utilisé correspond à des éléments quadratiques à 8 nœuds. La dimension de la maille est de 1,25 μm , il y a donc 24 éléments dans l'ODZ afin de prendre en compte au mieux les évolutions des paramètres mécaniques en fonction de la variation du taux d'oxygène. Les résultats de la simulation avec les vitesses de fluage calculées sont reportés sur le Tableau V.6. Pour les valeurs expérimentales, il s'agit des moyennes des vitesses de fluage provenant des essais détaillés au chapitre IV.

Tableau V.6 : Comparaison des vitesses de fluage secondaire calculées par la simulation avec les vitesses de fluage expérimentales sur l'état de réception (AZP = 0 %)

Contrainte	600 °C		550 °C		500 °C	
	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)
400 MPa	1,0 .10 ⁻⁴	1,1 .10 ⁻⁴	9,2 .10 ⁻⁶	1,0 .10 ⁻⁵	5,6 .10 ⁻⁷	5,6 .10 ⁻⁷
300 MPa	3,1 .10 ⁻⁵	3,3 .10 ⁻⁵	3,3 .10 ⁻⁶	3,5 .10 ⁻⁶	3,2 .10 ⁻⁷	2,5 .10 ⁻⁷
200 MPa	5,8 .10 ⁻⁶	5,9 .10 ⁻⁶	6,8 .10 ⁻⁷	7,5 .10 ⁻⁷	1,1 .10 ⁻⁷	1,1 .10 ⁻⁷

La comparaison des vitesses de fluage calculées avec les vitesses expérimentales est représentée sur les diagrammes de la Figure V-8. Pour chaque contrainte et température, les vitesses sont équivalentes, ce qui était attendu et permet de vérifier

- que la simulation mise en place fonctionne,
- que les paramètres F_0 et n identifiés permettent donc de simuler les essais de fluage pour l'état de réception avec suffisamment de précision.

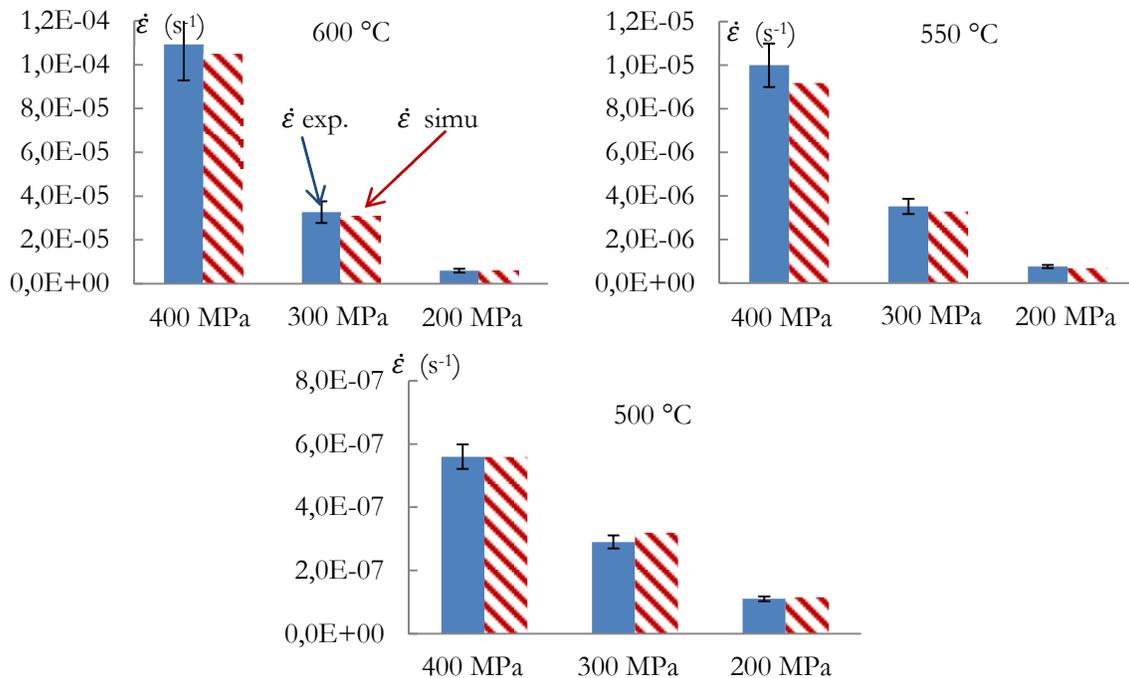


Figure V-8 : Comparaison des vitesses de fluage issues de la simulation EF avec les vitesses expérimentales moyennes.

V.2.2.2 Dépendance de [O] avec la loi de fluage

Les paramètres F_0 et n identifiés, il faut maintenant définir la relation entre la loi de fluage et la concentration en oxygène afin de simuler les essais de fluage sur les états préoxydés de 6 % et 13 % d’AZP du chapitre IV. Nous faisons le choix de garder n constant entre chaque AZP car les données

du chapitre IV nous indiquent que la sensibilité de la vitesse de fluage à la contrainte (coefficient de Norton "n") est indépendante de l'AZP. On recherche donc à identifier la dépendance de [O] dans le paramètre F uniquement.

Définition de la loi de Norton en fonction du taux d'oxygène :

Nous avons choisi de relier la teneur en oxygène avec le coefficient F selon l'Équation V-8. F diminue quand [O] augmente, donc la vitesse de fluage diminue quand [O] augmente.

$$F = F_0 \times \left(\frac{[O]_{min}}{[O]} \right)^k \quad \text{Équation V-8}$$

[O]_{min} représente la teneur en oxygène à cœur de la poutre et [O] la teneur locale en oxygène le long du gradient imposé. k est le paramètre à identifier en minimisant l'écart entre vitesses de fluage issues de la simulation et données expérimentales.

Définition du gradient de concentration en oxygène :

Un profil de teneur en oxygène relatif au profil issue de l'oxydation à 700 °C, et mesuré par EPMA, a directement été imposé à partir de la surface de la poutre. La teneur en oxygène maximale en peau est de 14,5 % at. et de 0,3 % at. pour la valeur à cœur du matériau. Le profil de concentration en oxygène est établi suivant une fonction par morceaux qui définit tous les 5 µm une valeur de [O] relative aux profils théoriques identifiés des éprouvettes préoxydées (coefficients de diffusion du chapitre III).

V.2.2.3 Identification de la dépendance de [O] avec la loi de fluage à 600 °C

Nous allons utiliser les vitesses moyennes de fluage secondaires obtenues au chapitre IV pour 2 AZP (6 % et 13 %), 3 niveaux de contraintes (200, 300 et 400 MPa) à 600 °C afin d'identifier le paramètre "k" de l'Équation V-8. Dans un premier temps, nous avons choisi de tester des valeurs entières de k à partir de 1 jusqu'à obtenir des vitesses de fluage comparables aux vitesses de fluage expérimentales pour l'AZP = 13 %. Les valeurs de ces vitesses pour les différents k sont reportées dans le Tableau V.7.

Tableau V.7 : Influence du paramètre "k" sur les vitesses de fluage issues de la simulation à 600 °C pour un AZP de 13 %, comparaisons avec les vitesses moyennes du chapitre IV

	AZP = 13 %		
	200 MPa	300 MPa	400 MPa
ε exp.	1,4 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	5,9 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	2,5 .10 ⁻⁵ s ⁻¹
k = 1	4,4 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	2,2 .10 ⁻⁵ s ⁻¹	8,0 .10 ⁻⁵ s ⁻¹
k = 2	2,5 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	1,4 .10 ⁻⁵ s ⁻¹	4,6 .10 ⁻⁵ s ⁻¹
k = 3	1,4 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	5,4 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	1,5 .10 ⁻⁵ s ⁻¹
k = 4	1,0 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	4,8 .10 ⁻⁶ s ⁻¹	9,0 .10 ⁻⁶ s ⁻¹

Afin de comparer ces valeurs entre elles, les vitesses pour chaque "k" et chaque contrainte sont tracées sur la Figure V-9 avec les valeurs des vitesses moyennes expérimentales. Il ressort du tableau précédent et de la Figure V-9, que c'est la valeur de k = 3 qui permet d'obtenir des vitesses de fluage les plus proches des données expérimentales.

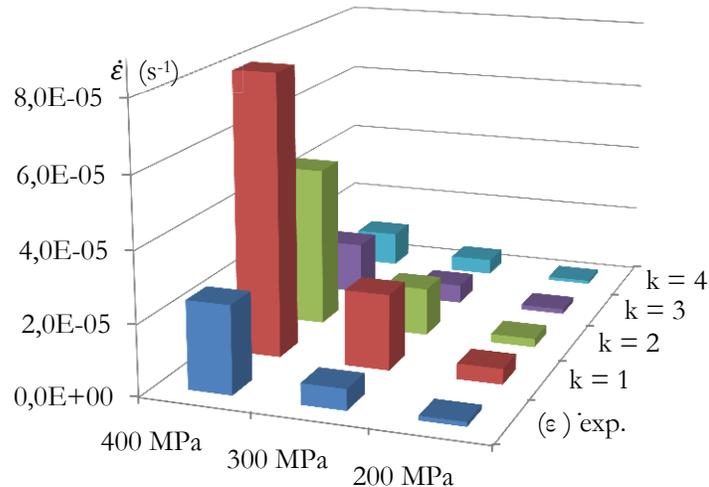


Figure V-9 : Comparaison des vitesses de fluage issues de la simulation à 600 °C pour un AZP de 13 % avec les vitesses moyennes du chapitre IV

Les évolutions de F et du module d'Young sur la demi-épaisseur de l'éprouvette modélisée à 600 °C pour k = 3 sur l'éprouvette dont l'AZP est de 13 % sont tracées sur la Figure V-10. Le F diminue significativement dans l'ODZ tandis que le module d'Young augmente. Ces évolutions de E et de F induisent des contraintes non homogènes dans la largeur de l'éprouvette car les conditions aux limites du calcul imposent un déplacement uniforme (modèle isodéformation).

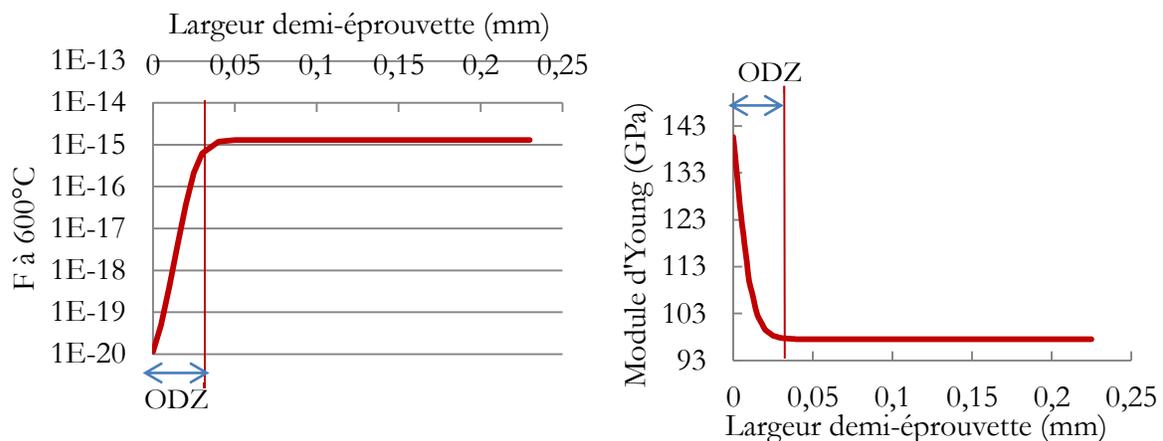


Figure V-10 : Evolution du module d'Young E et de F sur la largeur de la demi-éprouvette pour k = 3 à 600 °C ; AZP = 13 %

Nous avons ensuite simulé les essais de fluage pour chacun des 3 niveaux de contrainte pour l'AZP de 6 % afin de vérifier si la valeur de $k = 3$ était satisfaisante.

Tableau V.8 : Comparaison des vitesses de fluage secondaires obtenues par simulation EF à 600 °C, pour un AZP = 6 % avec $k = 3$ avec les données expérimentales

Contrainte	AZP = 6 %	
	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)
400 MPa	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
300 MPa	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
200 MPa	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$

Les valeurs obtenues par simulation EF avec $k=3$ et indiquées dans le tableau ci-dessus semblent proches des données expérimentales. Pour faciliter la comparaison, tous ces résultats à 600 °C sont tracés sur un diagramme de Norton (Figure V-11). Le modèle de fluage proposé permet de prédire les vitesses de fluage à 600 °C pour les 3 niveaux de contraintes étudiées en tenant compte de la concentration en oxygène locale dans l'ODZ dans les 2 configurations testées.

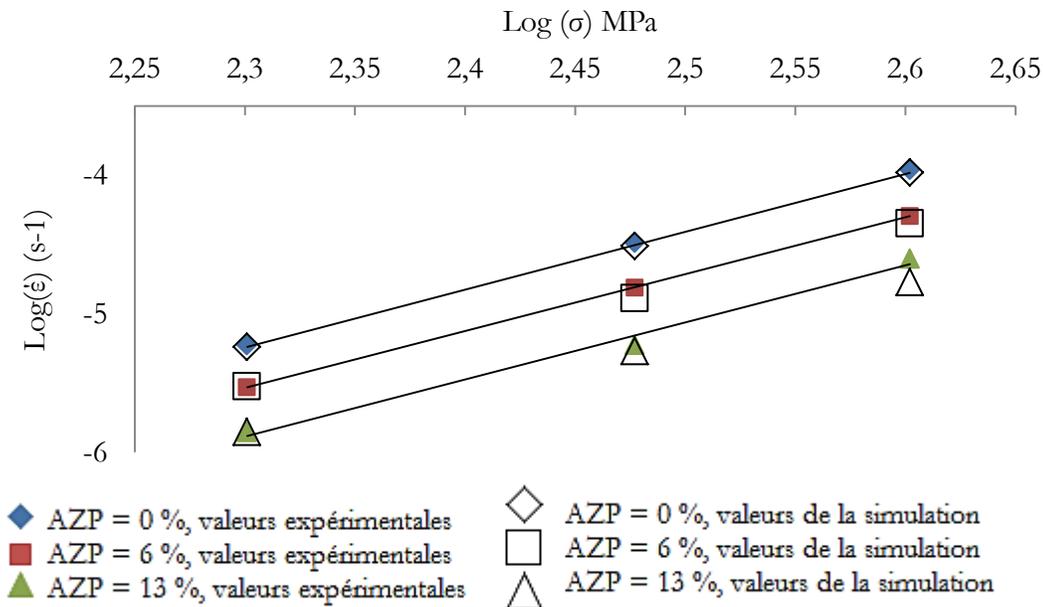


Figure V-11 : Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte à 600 °C pour les AZP de 0%, 6% et 13 %. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs de la simulation

V.2.2.4 Simulation des états préoxydés à 550 °C

Les essais de fluage pour les AZP de 6 % et 13 % ont été simulés à 550 °C pour les trois niveaux de contrainte avec la valeur de $k = 3$ pour l'Équation V-8.

Les vitesses de fluage secondaire calculées lors de la simulation sont reportées dans le Tableau V.9 et comparées aux valeurs expérimentales. Les valeurs expérimentales et celles issues de la simulation sont du même ordre de grandeur mais elles semblent s'éloigner quand la contrainte diminue. Ce point est mieux mis en évidence dans le diagramme de Norton (Figure V-12). Le modèle n'est donc pas assez précis pour prédire l'ensemble des vitesses de fluage à 550 °C et en particulier pour les basses contraintes.

Tableau V.9 : Comparaison des vitesses de fluage secondaire issues de la simulation avec les vitesses de fluage expérimentales à 550 °C ; AZP = 13 % et 6 %

Contrainte	AZP = 13 %		AZP = 6 %	
	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)
400 MPa	$\dot{\epsilon} = 2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$\dot{\epsilon} = 4,5 \cdot 10^{-6}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$
300 MPa	$\dot{\epsilon} = 1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$\dot{\epsilon} = 2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
200 MPa	$\dot{\epsilon} = 4,6 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$\dot{\epsilon} = 5,4 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$

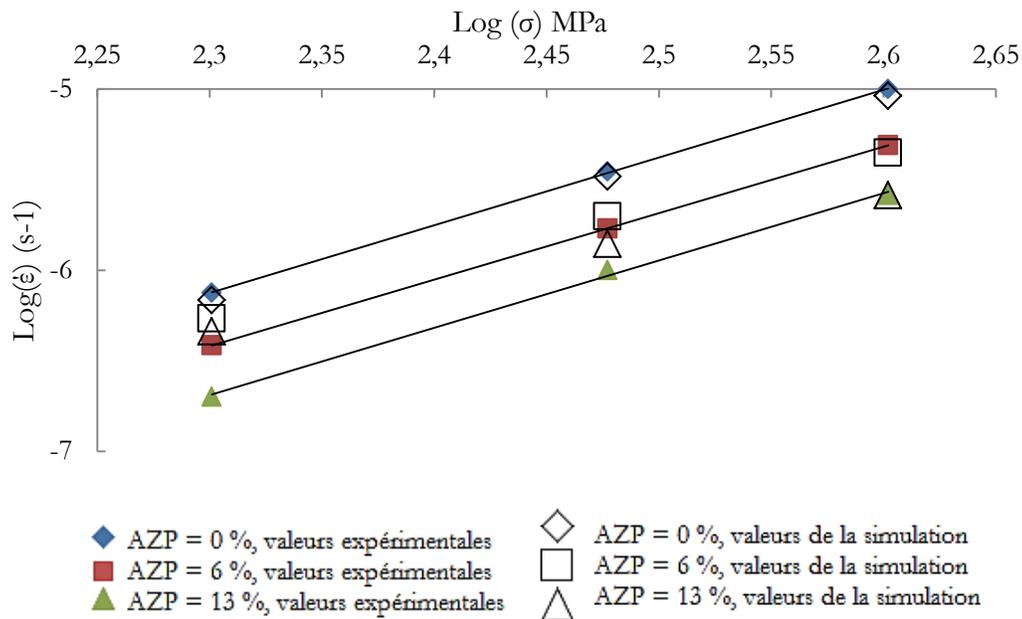


Figure V-12 : Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte à 550 °C pour les AZP de 0%, 6% et 13 %. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs de la simulation

V.2.2.5 Simulation des états préoxydés à 500 °C

La démarche est la même qu'à 550°C, les résultats sont détaillés dans le Tableau V.10 et reportés sur la Figure V-13. Les valeurs obtenues sont significativement différentes des valeurs expérimentales. Il semble donc que le modèle ne soit pas utilisable pour le fluage à 500 °C

Tableau V.10 : Comparaison des vitesses de fluage secondaire calculées par la simulation avec les vitesses de fluage expérimentales à 500 °C ; AZP = 13 % et 6 %

Contrainte	AZP = 13 %		AZP = 6 %	
	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ simu. (s ⁻¹)	$\dot{\epsilon}$ exp. (s ⁻¹)
400 MPa	$\dot{\epsilon} = 4,3 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$\dot{\epsilon} = 5,0 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$
300 MPa	$\dot{\epsilon} = 2,0 \cdot 10^{-7}$	$9,5 \cdot 10^{-8}$	$\dot{\epsilon} = 2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-7}$
200 MPa	$\dot{\epsilon} = 9,0 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$	$\dot{\epsilon} = 1,0 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-8}$

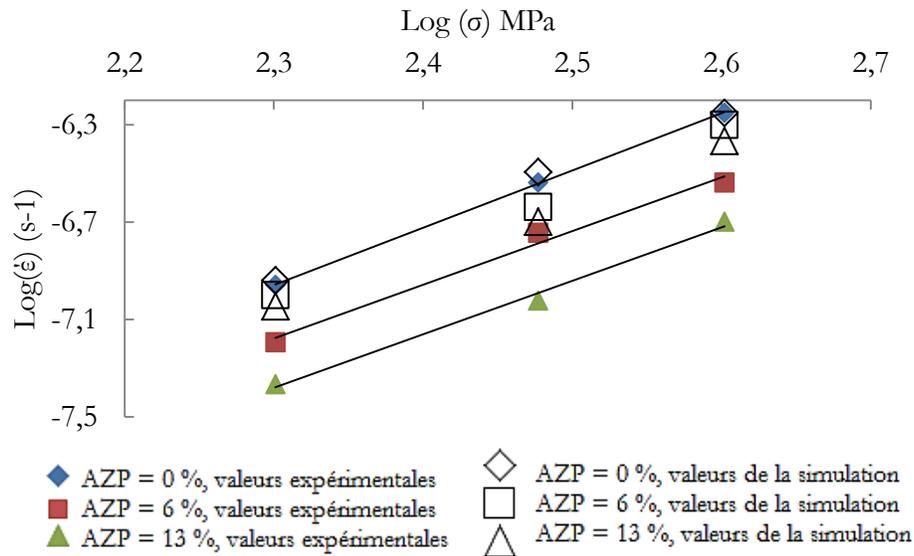


Figure V-13 : Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte à 500 °C pour les AZP de 0%, 6% et 13 %. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs de la simulation.

V.2.3 Discussion

Un modèle de comportement isotrope viscoplastique a été proposé faisant intervenir une loi de Norton modifiée tenant compte de la teneur en oxygène locale. Une dépendance du préfacteur F de la loi de fluage par un coefficient k à la teneur en oxygène a été recherchée. La valeur k = 3 identifiée pour les essais à 600 °C permet une très bonne simulation des 23 essais de fluage de cette température mais donne des résultats d'autant moins satisfaisants quand la température diminue. Le paramètre "k" de valeur 3 pour les simulations à 600 °C ne permet donc pas de prédire les déformations de fluage aux températures plus basses. Il est possible que ce paramètre "k" ne soit pas

constant et qu'il dépende d'autres paramètres comme la température, comme c'est le cas pour le coefficient de Norton. Ceci pourrait expliquer que le modèle ne fonctionne qu'à 600°C puisque k a été identifié à cette température et non aux autres températures. Une étude plus poussée est donc nécessaire pour réussir à compléter ce modèle pour la partie fluage entre 500 °C et 550 °C. Elle s'inscrit dans les perspectives de la thèse. Le modèle proposé semble fiable pour simuler des essais de fluage à 600 °C. Il n'a pour l'instant été validé que sur des éprouvettes plates de géométrie classique. Nous allons maintenant le tester sur une éprouvette à géométrie non conventionnelle afin de vérifier s'il est exploitable pour une structure à AZP variable.

V.3 Application du modèle aux structures à AZP variable

Le but de cette étude est de suivre les déformations locales lors d'un essai de fluage sur une structure complexe et de les comparer avec celles d'un essai de fluage simulé sous CAST3M avec le modèle proposé et identifié dans la partie précédente. Le modèle ne fonctionnant qu'à 600 °C, les essais de fluage ne sont réalisés qu'à cette température. Le modèle ayant été identifié pour le Ti-6242-Si, c'est cet alliage qui est utilisé pour la réalisation de ces nouvelles éprouvettes.

V.3.1 Essais de fluage suivis par corrélation d'images

V.3.1.1 Géométrie de l'éprouvette

Le choix de l'éprouvette s'est porté sur la géométrie "taille de guêpe" afin de se rapprocher d'une structure complexe. Cette géométrie représentée sur la Figure V-14 correspond à un amincissement graduel de la zone utile jusqu'au centre de l'éprouvette, un rayon de courbure de 50 mm est appliqué lors de l'usinage. De ce fait, la largeur de l'éprouvette au centre de la zone utile est de 2 mm jusqu'à atteindre 4 mm aux extrémités de la zone utile. L'épaisseur de l'éprouvette est de 500 μm . Pour une force appliquée, la contrainte varie donc tout le long de la zone utile et il en est de même pour l'AZP.

Lors de l'oxydation de l'éprouvette, la zone enrichie croît à partir de la surface de toute la zone utile. Une section en milieu d'épaisseur représentant le quart de la zone utile est schématisée sur la Figure V-14. La zone enrichie en oxygène qui est représentée sur le schéma donne lieu à un gradient d'AZP sur toute la zone utile. Ce type d'essai se rapproche plus d'une structure complexe, comme il en existe en service, et offre plus d'informations qu'un essai sur éprouvette plate. L'inconvénient est que le suivi de la déformation ne peut pas être réalisé par extensométrie laser puisque la déformation dans la zone utile est hétérogène. Un moyen de suivre les déformations locales est d'utiliser la technique de la corrélation d'images, présentée dans le chapitre 2, qui permet, après analyse d'images, d'avoir accès aux déformations locales. Les images sont analysées avec le logiciel commercial Aramis.

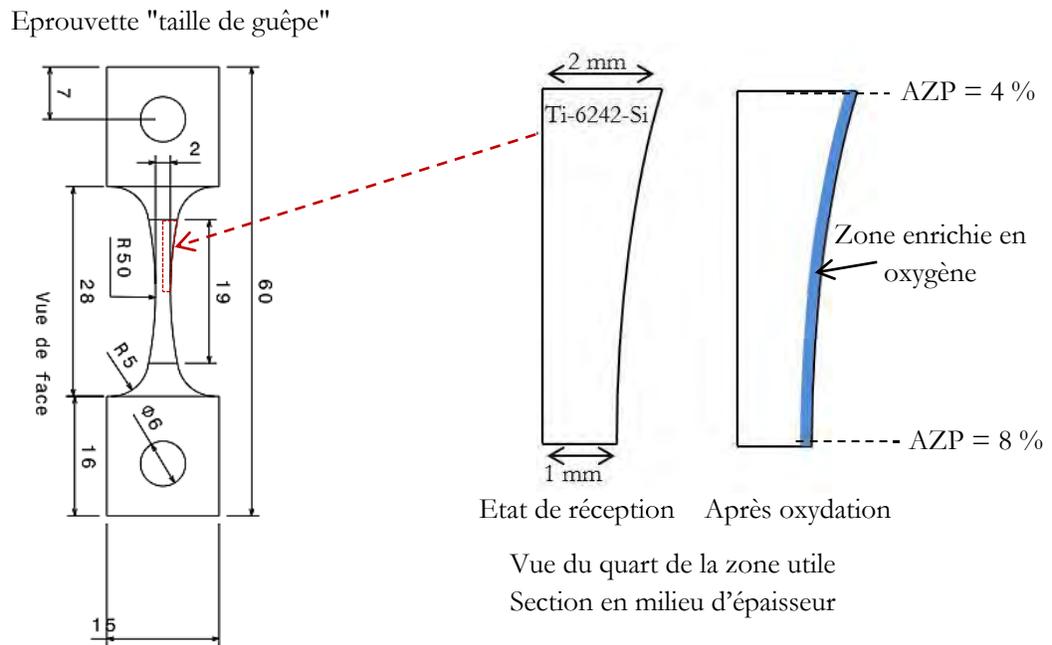


Figure V-14 : Géométrie complexe "taille de guêpe" d'épaisseur de 500 µm utilisée pour le fluage ; schéma d'une section dans la zone utile pour représenter la zone enrichie en oxygène après oxydation

V.3.1.2 Conditions expérimentales

Les essais de fluage à 600 °C ont été réalisés sur des éprouvettes préoxydées 3h à 700 °C. L'épaisseur de l'ODZ relative aux conditions de préoxydation est de 15 µm. L'AZP maximum qui se situe au centre de la zone utile est de 8 %. Les conditions de fluage sont reportées dans le Tableau V.11.

Tableau V.11 : Conditions des essais de fluage réalisés sur les éprouvettes "taille de guêpe"

Essai de fluage					Corrélation d'images			
Référence	Contrainte max.	Force imposée	ODZ (µm)	AZP max. (%)	AZP min. (%)	Intervalle prise d'image (s)	Dimension image (px ²)	Dimension facette (px ²) Aramis
Coflu-1	400 MPa	400 N	15	8	4	120	5184*3456	40*40
Coflu-2	200 MPa	200 N				240		

Un mouchetis composé de particules d'alumine est déposé sur la zone utile de l'éprouvette (cf. Figure V-15). Ce mouchetis définit les facettes de 40*40 px² utilisées lors de la corrélation d'images pour calculer les déformations pour chaque photo.

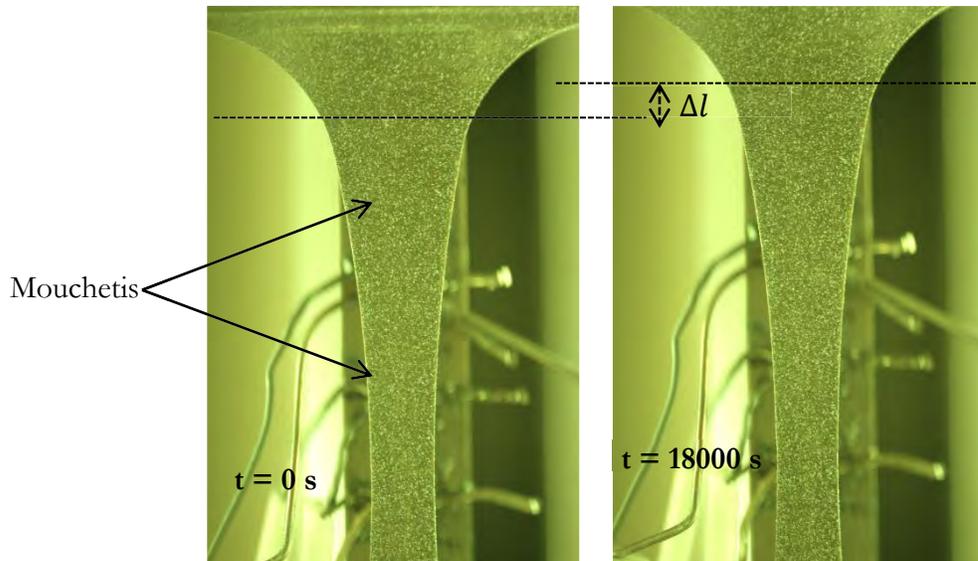


Figure V-15 : Images de la zone utile de l'éprouvette Coflu-1 prises à $t = 0$ s (début de fluage) et $t = 3600$ s

Les images de la zone utile débutent à la fin de la montée en charge. Lors de la mise en charge, l'éprouvette sous tension s'oriente parallèlement à la ligne de traction et sa mobilité sur plusieurs dimensions perturbe l'analyse d'images. En prenant comme référence le début du temps de fluage, les déformations mesurées correspondent donc à la déformation de fluage uniquement.

V.3.1.3 Observation des déformations par corrélation d'image

Les images sont analysées avec le logiciel commercial ARAMIS. Trois types de résultats sont présentés dans cette étude :

- La déformation de chaque facette peut être représentée sur une cartographie pour chaque image. Les déformations les plus importantes sont concentrées sur la plus faible section de la zone utile. Un exemple est donné sur la Figure V-16 :

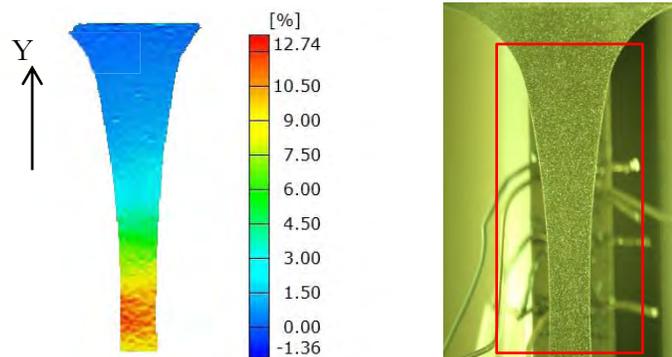


Figure V-16 : Cartographie de la déformation de fluage pour l'éprouvette Coflu-1 après $t = 3360$ s ; déformation dans le sens de la longueur de la zone utile (ϵ_{YY})

- Le second type de résultat consiste à tracer une droite de l'axe médian de la longueur de la zone utile afin de relever les déformations moyennes en fonction de la distance sur cet axe

(cf. Figure V-17). De ce fait, il est aussi possible d'identifier les coordonnées du point où la déformation est maximale. Elles correspondent à la zone où la section est minimale.

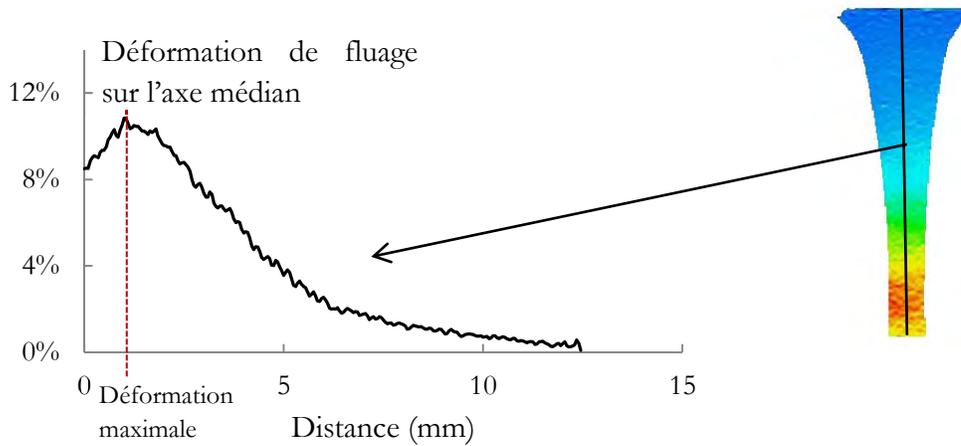


Figure V-17 : Evolution de déformation de fluage en fonction de la distance sur l'axe médian de la longueur de la zone utile pour Coflu-1 après $t = 3360$ s

- Le troisième type de résultat consiste à se placer à un point géométrique précis sur l'axe médian de la longueur de la zone utile et de tracer l'évolution de sa déformation de fluage en fonction du temps (cf. Figure V-18). La courbe obtenue s'apparente à une courbe de fluage où il est possible de mesurer une vitesse de fluage secondaire.

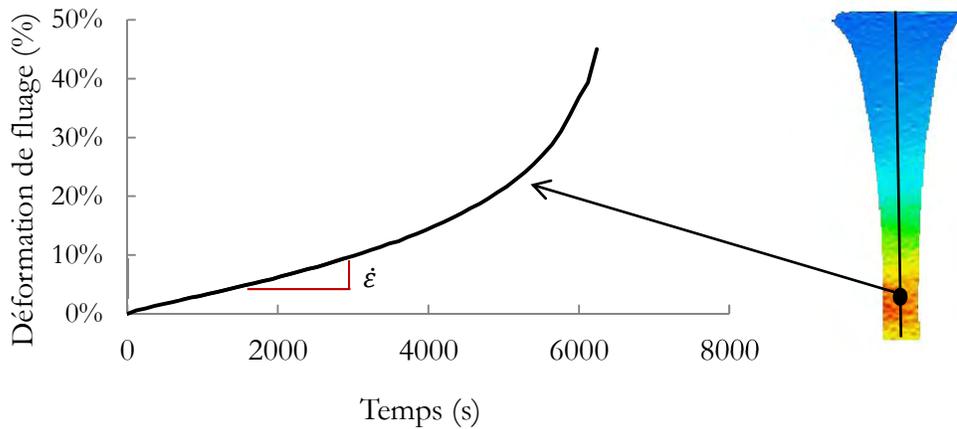


Figure V-18 : Evolution de la déformation en fonction du temps au point où la section est minimale sur l'éprouvette taille de guêpe pour l'essai Coflu-1 ($\sigma = 400$ MPa)

Avant de comparer les résultats avec ceux de la simulation, il est déjà possible de s'intéresser au dernier type de résultats présentés pour les essais Coflu-1 et Coflu-2 en calculant la vitesse de fluage secondaire de chacun des deux essais pour la zone où la section est minimale. Ces vitesses $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pour Coflu-1 et $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour Coflu-2 correspondent bien aux valeurs attendues (valeurs entre

celles pour AZP=6 et 13 %). Il reste maintenant à simuler ces essais à 600 °C grâce au modèle proposé dans la partie précédente afin de vérifier sa précision sur une structure complexe.

V.3.1.4 Observations MEB post essais

Il a été montré au chapitre IV que la fissuration apparaissait relativement tôt au cours d'un essai de traction et de fluage sur des éprouvettes préoxydées. Des caractérisations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur les deux éprouvettes et en particulier sur Coflu-2 où la déformation maximale de fluage est de 3 %. Ces images sont présentées sur la Figure V-19.

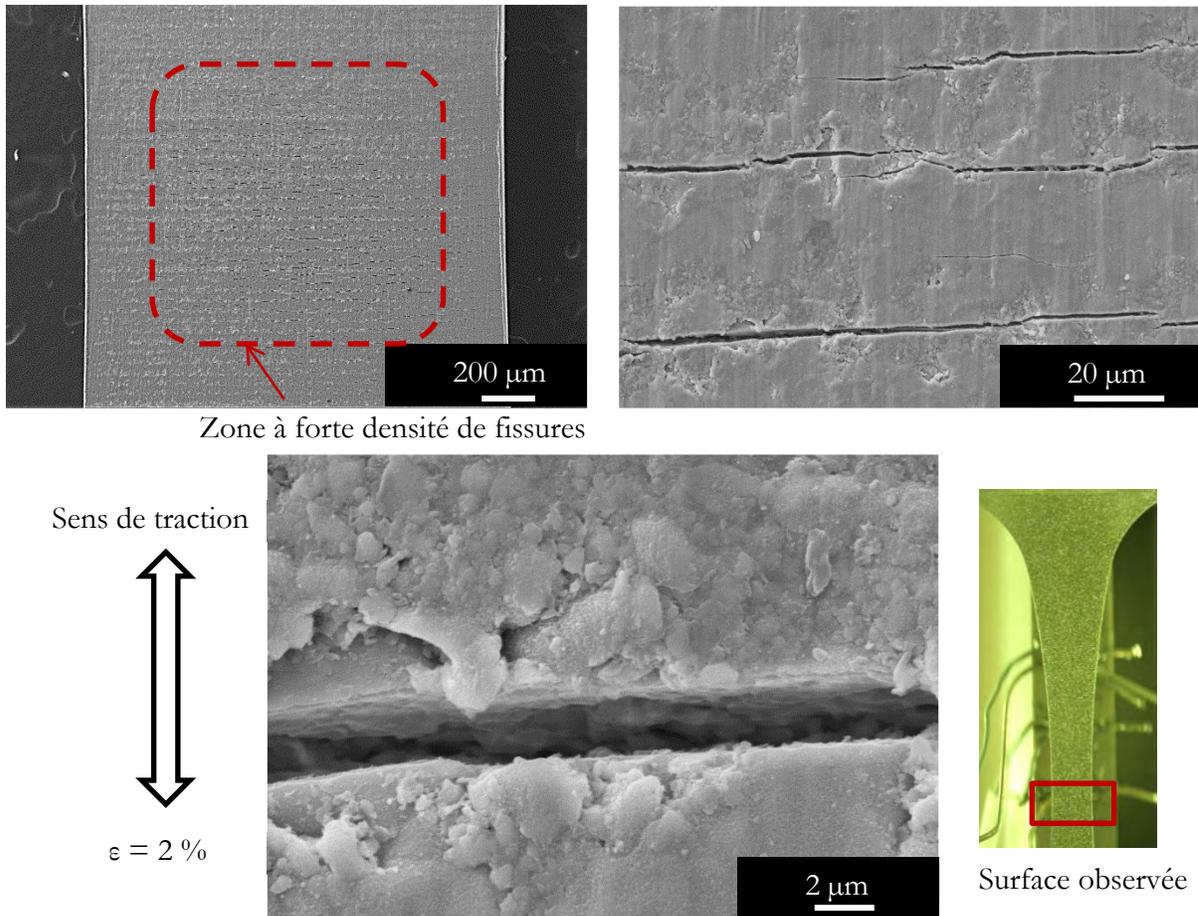


Figure V-19 : Observations MEB sur la surface de l'éprouvette "taille de guêpe" Coflu-2 à la fin de l'essai de fluage ; déformation maximale de fluage = 3 %

On y distingue clairement de nombreuses fissures perpendiculaires au sens de traction. Sur l'image au plus fort grandissement, on observe la limite de la fissuration. L'oxyde est fissuré mais, comme pour les essais précédents, il ne nous est pas possible de conclure si une partie de l'alliage enrichie en oxygène est aussi fissurée ou non. Le procédé de préparation métallographique pour analyser la section transverse générant lui-même des fissures, là encore nous n'avons pas trouvé de préparation satisfaisante non endommageante.

Le modèle proposé pour la déformation viscoplastique en fonction de la teneur en oxygène ne tient pas compte des phénomènes de fissuration qui surviennent durant l'essai de fluage probablement entre 1 % et 2 % de déformation si on s'appuie sur les essais de traction interrompus du chapitre IV.

V.3.2 Simulation des essais de fluage sur éprouvette "taille de guêpe"

Seul l'essai Coflu-2 a été simulé, les déformations locales étant plus faibles que l'essai Coflu-1.

V.3.2.1 Modélisation retenue

La simulation des essais de fluage sur les éprouvettes "taille de guêpe" (Figure V-14) a été réalisée en trois dimensions. 1/8 de la géométrie de l'éprouvette a été modélisé sous CAST3M comme schématisé sur la Figure V-20 en utilisant les trois plans de symétrie présentés sur la Figure V-21. Pour un gain de temps en calcul et par facilité de création du maillage, une approximation a été faite par rapport à la position de la zone enrichie en oxygène. En effet, pour la simulation 3D, seule la face située sur le plan xy de la Figure V-20 a été prise en compte comme surface oxydée. L'ODZ y débute en se propageant le long de l'axe z. Après oxydation et dans le cas pratique, il y a aussi formation d'ODZ sur la face du plan yz dont la surface est quatre fois plus petite que celle du plan xy.

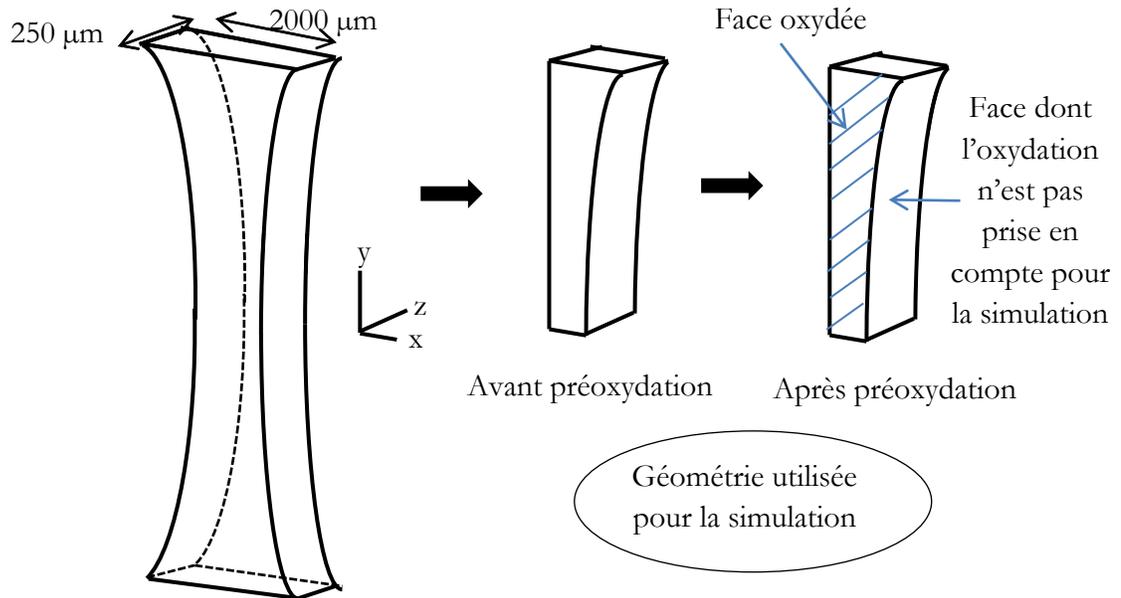


Figure V-20 : Schéma, non à l'échelle, de la zone utile de l'éprouvette taille de guêpe partagée en huit parties selon 3 plans de symétrie ; choix de la géométrie utilisée pour la simulation et identification de la face d'où l'ODZ est pris en compte.

Le maillage 3D correspond à des éléments linéaires cubiques à 8 nœuds (Figure V-21). Afin de tenir compte du gradient de propriétés au mieux, avec les moyens de calcul dont nous disposons, il y

a 10 éléments dans l'épaisseur finale de l'ODZ (15 μm). Le maillage comprend 53544 nœuds au total. Le maillage est donc raffiné dans la direction z en partant de la surface oxydée. Les dimensions des mailles sont donc plus larges dans les autres directions. La géométrie maillée présentée sur la Figure V-21 montre les trois plans de symétrie p_x , p_y et p_z qui ont été choisis pour modéliser 1/8 de l'éprouvette. Les déplacements perpendiculaires aux plans de symétrie sont imposés nuls.

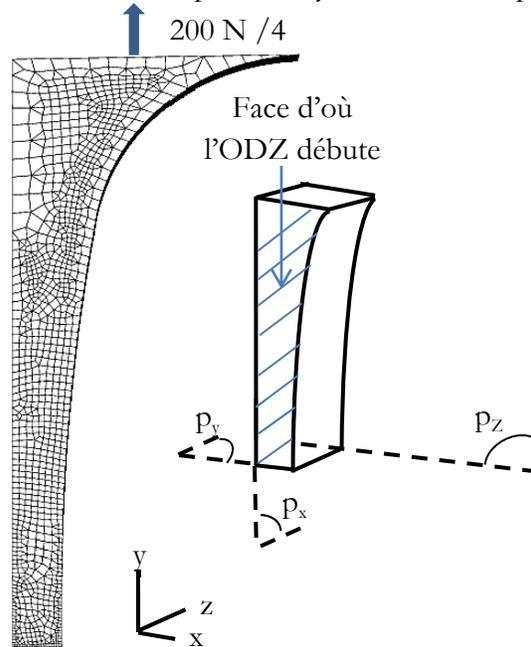


Figure V-21 : Coflu2 ; maillage réalisé sous CAST3M pour la simulation de l'essai. Les trois plans de symétrie utilisés pour modéliser 1/8 de la géométrie de l'éprouvette sont p_x , p_y et p_z

Création de la zone enrichie en oxygène :

Le profil du taux d'oxygène de l'ODZ correspondant aux conditions de préoxydation pendant 3 h à 700 °C est créé avec une fonction par morceaux à partir des données expérimentales issues des mesures EPMA sur les profils de concentration après oxydation à 700 °C. L'épaisseur de l'ODZ correspond à 15 μm . Le profil de concentration en oxygène en fonction de la profondeur de l'axe z a été tracé sur la Figure V-22.

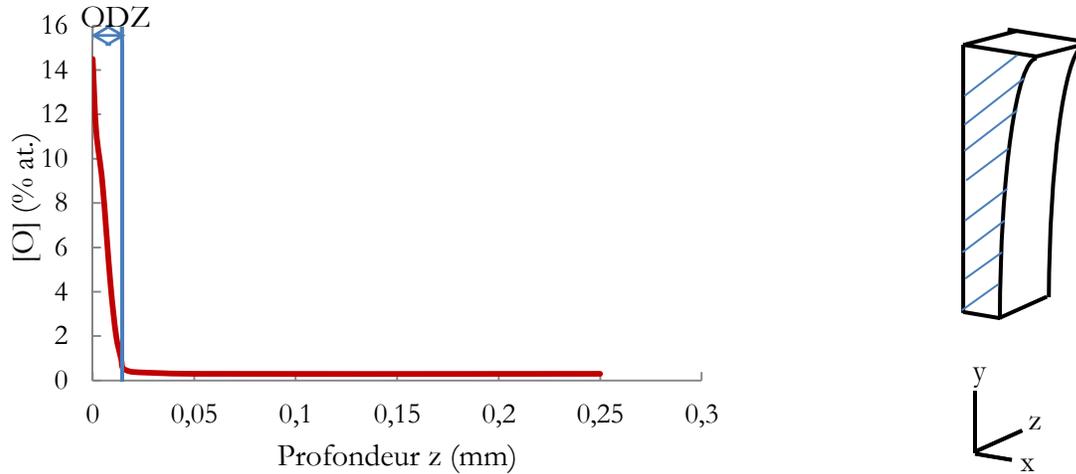


Figure V-22 : Evolution de la teneur en oxygène [O] en fonction de la profondeur de l'axe z

Les propriétés du matériau sont donc variables en fonction de la coordonnée z du point. Le module d'Young et le paramètre F de la loi de fluage évoluent le long de l'axe z et ces évolutions sont reportées sur la Figure V-23.

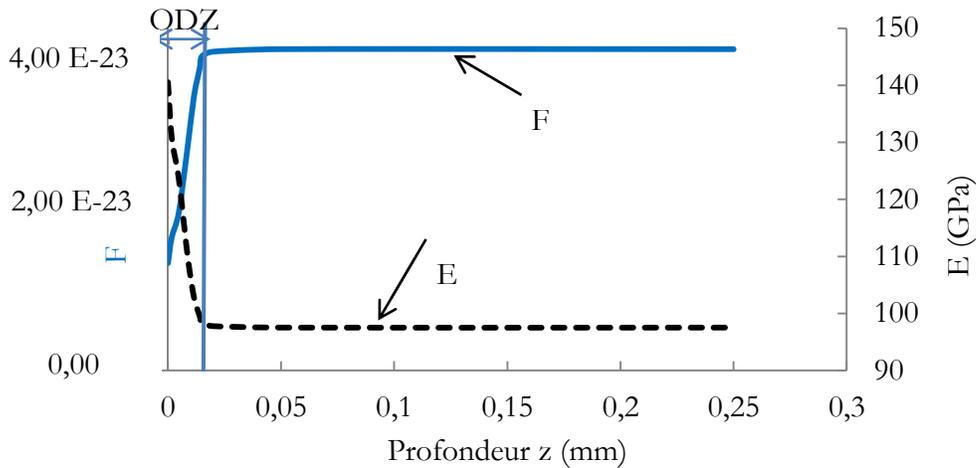


Figure V-23 : Evolutions du module d'Young et de F en fonction de la profondeur sur l'axe z

V.3.3 Comparaison des résultats expérimentaux avec la simulation

V.3.3.1 Déformation moyenne de la zone utile

La première comparaison concerne la déformation de la zone utile jusqu'à l'instant de fin d'essai ($t = 18000$ s). Cette déformation macroscopique est donc une moyenne sur une zone où la déformation est hétérogène. Elle permet cependant de faire rapidement une comparaison de la simulation et de l'essai sur la Figure V-24.

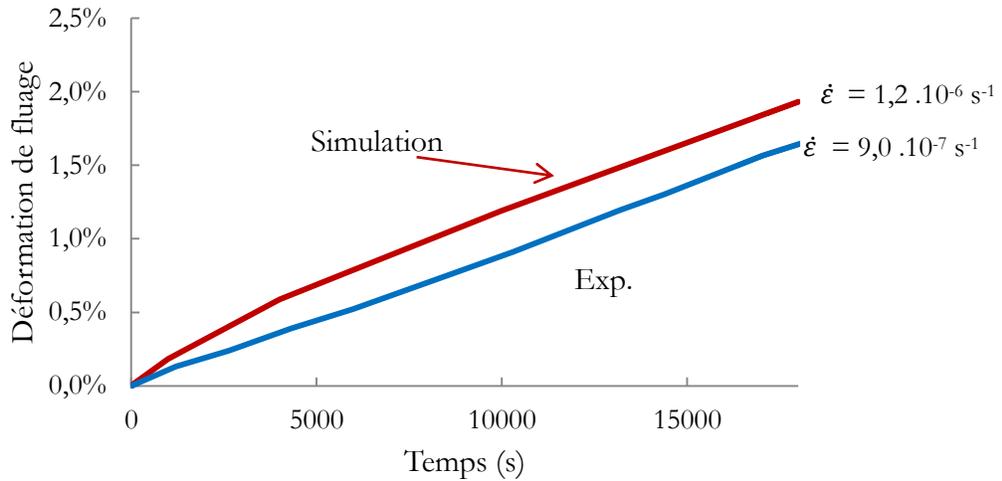


Figure V-24 : Essai Coflu-2 : déformation moyenne de fluage de la zone utile, mesurée par corrélation d'images comparée à la déformation de fluage de la zone utile calculée par la simulation EF.

La déformation finale issue de la simulation est légèrement supérieure à celle mesurée par corrélation d'images. Cela s'explique par le fait que l'ODZ n'a pas été entièrement modélisé dans la simulation. Les différences d'AZP entre le modèle et le cas réel sont reportées sur la figure ci-dessous. Le modèle omet $\frac{1}{4}$ de l'AZP de l'essai Coflu-2. Cela explique sans doute pourquoi la simulation rapporte une vitesse de fluage plus rapide. Les résultats de la Figure V-24 sont donc en accord avec nos attentes.

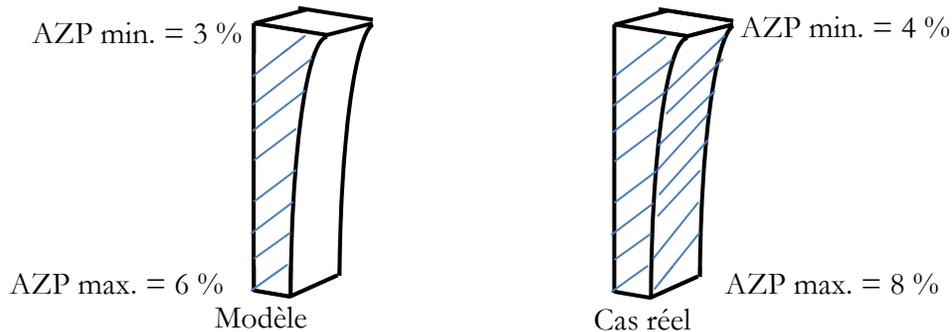


Figure V-25 : Schéma, non à l'échelle, de la zone utile de l'éprouvette taille de guêpe, estimation des différences d'AZP entre le modèle utilisé et le cas réel

Pour plus de précision et à partir de la relation entre l'AZP et la vitesse de fluage secondaire identifiée dans le chapitre IV, nous avons pu estimer que le modèle surestime la vitesse de fluage de $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ dans le cas de la simulation de Coflu-2. Nous avons donc soustrait cette valeur à la vitesse de fluage secondaire de la simulation pour obtenir une vitesse de fluage du modèle corrigé. Les valeurs de vitesses de fluage issues de la simulation, de l'essai Coflu-2 et de la simulation avec correction d'AZP sont reportées sur la Figure V-26. La vitesse corrigée de la simulation est alors très proche de celle issue de la corrélation d'images.

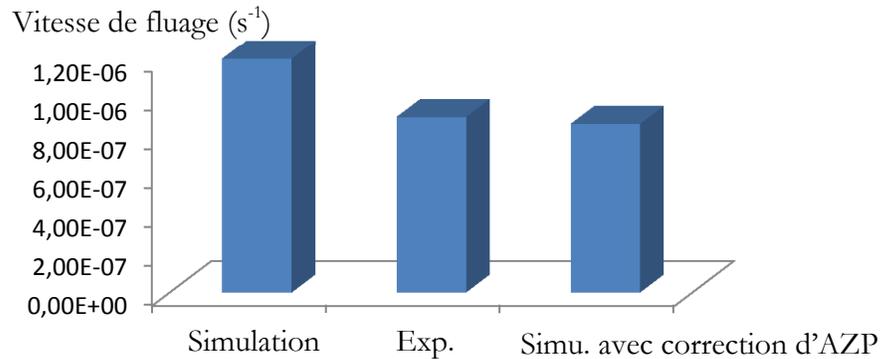


Figure V-26 : Coflu-2 ; valeurs des vitesses de fluage de la simulation, de l'essai Coflu-2 et de la simulation avec correction d'AZP

V.3.3.2 Cartographies de déformations ϵ_{yy}

Les cartographies de déformation dans le sens y à $t = 18000$ s issues de la simulation et de la corrélation d'images sont reportées dans la Figure V-27.

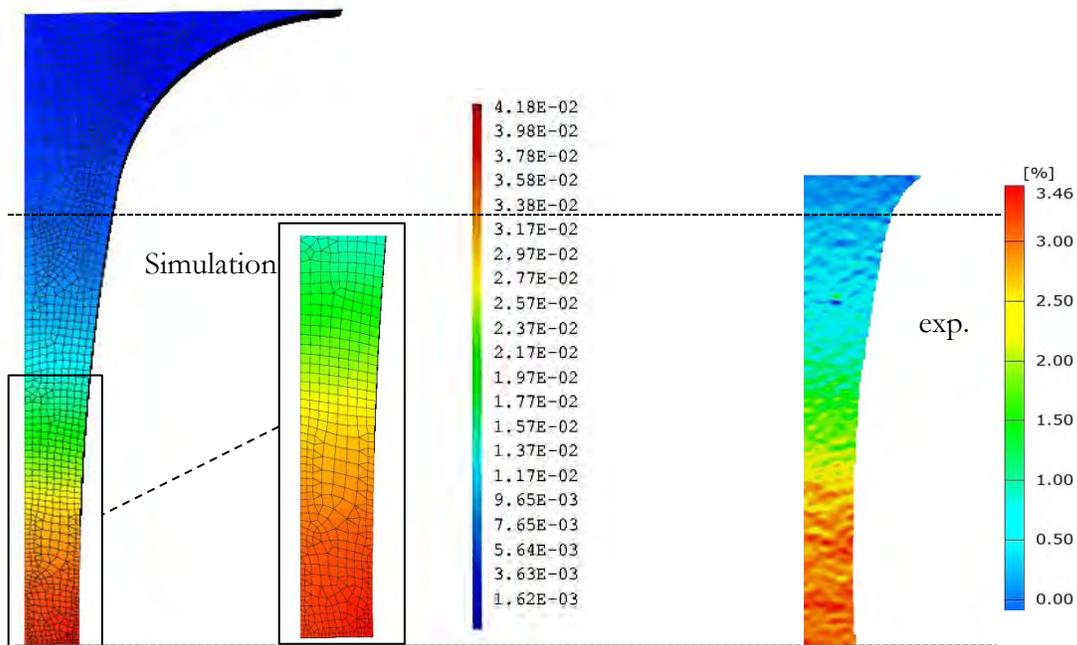


Figure V-27 : Coflu-2 à $t = 18000$ s ; comparaison des cartographies de déformation de fluage ϵ_{yy} issues de la simulation et de la corrélation d'images Coflu2

La déformation maximale est de 3,46 % via l'analyse d'images contre 4,18 % sur la simulation. Cependant la déformation de fluage est hétérogène sur la section de plus petite taille et varie de 3,98 à 4,18 %. Bien que la déformation sur la corrélation d'images soit inférieure à celle de la simulation dans la zone de section minimale, elles restent relativement proches, compte tenu de l'omission partielle de l'AZP (6% au lieu de 8%). Si on tient compte du fait que l'ODZ n'a pas été entièrement

modélisé sur la simulation, nous n'avons calculé que la déformation maximale de Coflu-2 est surestimée de 0,6 %. De ce fait avec cette correction les résultats sont alors très proches. Une simulation en maillant tout l'ODZ dans ce calcul 3D permettrait, à terme, de vérifier si les déformations issues de l'expérience et de la simulations sont proches.

Une comparaison des déformations locales sur l'axe médian de la longueur (axe y) de la zone utile est proposée sur la Figure V-28. Elle est réalisée pour quatre instants différents.

- 1000 s
- 4080 s
- 10080 s
- 18000 s

Chaque courbe met en évidence la localisation de la déformation au centre de la zone utile, là où la section est la plus faible et la contrainte maximale. Au fur et à mesure que l'on s'éloigne du milieu de l'éprouvette "taille de guêpe", la contrainte et l'AZP diminuent et il en résulte une diminution des déformations locales. Il apparaît encore et logiquement que les déformations de la simulation sont toujours supérieures à celles de l'essai même si elles restent du même ordre de grandeur.

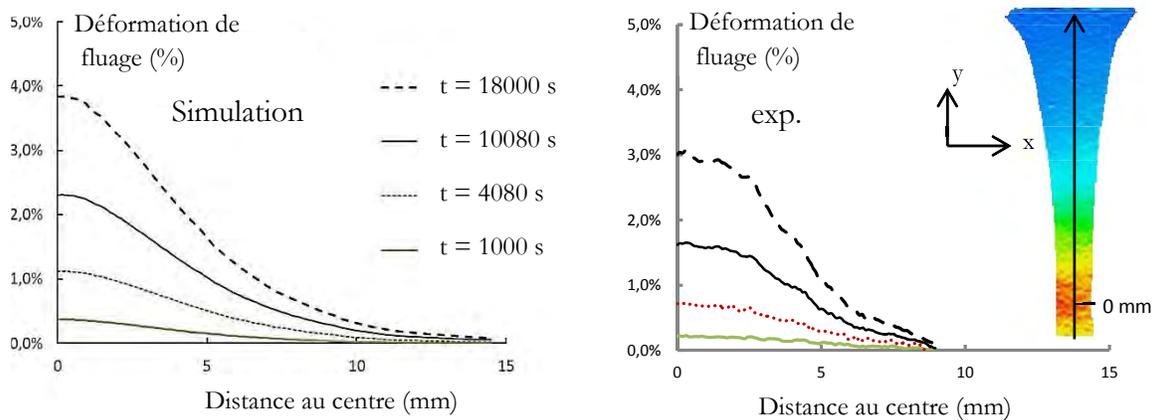


Figure V-28 : Coflu-2 : comparaison simulation/essai des déformations locales de fluage ϵ_{yy} le long du centre de la zone utile (axe matérialisé par la flèche sur la cartographie de droite).

Un autre graphe issu de la simulation est présenté sur la Figure V-29. Il s'agit de l'évolution de la vitesse de déformation le long de l'axe y pour les quatre instants de calcul présentés sur la Figure V-28. Sur la Figure V-24, la vitesse de fluage macroscopique semble stabilisée très vite, dans les 1000 premières secondes. La Figure V-29 montre que les vitesses sur l'axe médian de la zone utile se stabilisent mais plus tard vers 10000 s. Ce phénomène est lié à une redistribution des contraintes au cours du calcul.

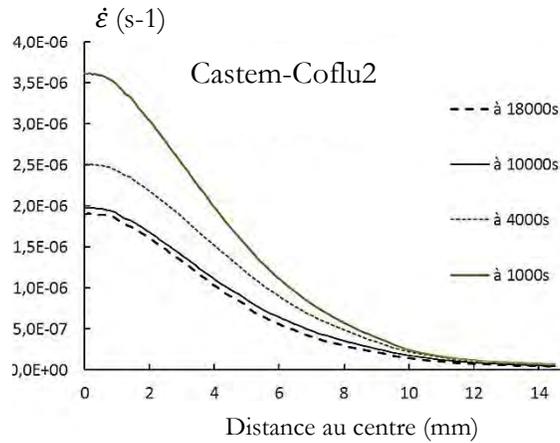


Figure V-29 : Coflu-2 : résultat de la simulation montrant l'évolution de la vitesse de déformation sur l'axe médian de la longueur utile

La vitesse de fluage maximale de fluage stabilisé identifiée est de $1,91 \cdot 10^{-6} s^{-1}$. Cette valeur est très proche de celle identifiée sur l'essai ($1,7 \cdot 10^{-6} s^{-1}$) même si encore légèrement surestimée. Ces valeurs sont bien comprises entre les vitesses de fluage mesurées pour la même contrainte (200 MPa) et la même température des AZP 6 % ($1,4 \cdot 10^{-6} s^{-1}$) et 13 % ($2,9 \cdot 10^{-6} s^{-1}$).

Lors du calcul, il a été observé que la contrainte n'est pas homogène dans la section. Pour une contrainte moyenne de 200 MPa, l'effet coque de l'ODZ fait qu'il y a une répartition des contraintes allant de 133 MPa à cœur et pouvant atteindre plus de 2000 MPa sur la zone la plus enrichie en oxygène. Il n'existe pas dans la littérature de données de résistance maximale pour un alliage de titane enrichi en oxygène à 14,5 % at. mais cette valeur va bien au-delà de la résistance mécanique de 550 MPa identifiée pour le Ti-6242-Si à 600 °C.

V.3.4 Application du modèle dans la simulation sur une plaque mince s'oxydant

V.3.4.1 Modélisation retenue

Nous proposons dans cette partie de regarder les différentes contributions de l'effet de l'AZP sur une structure mince de 1 mm d'épaisseur en Ti-6142-Si (cf. Figure V-30) sollicitée en fluage à 600°C sous 30 MPa en utilisant les différentes lois identifiées précédemment.

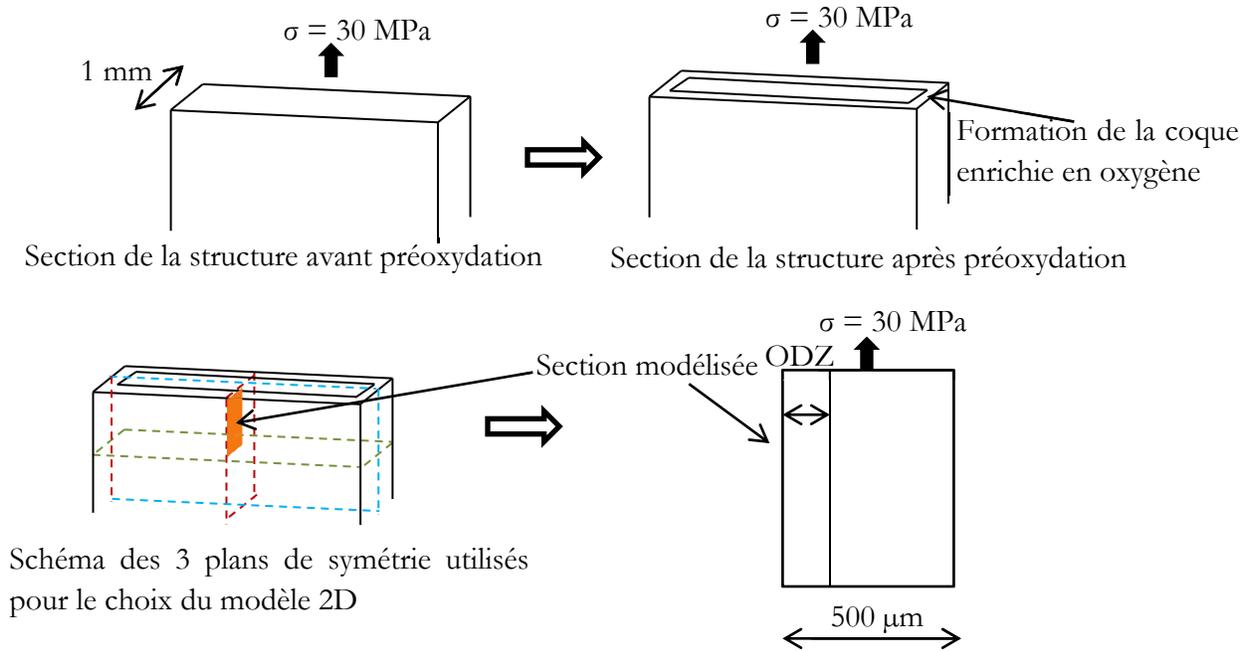


Figure V-30 : Schéma de la structure modélisée et définition du modèle 2D choisi pour la simulation

V.3.4.2 Modèles simulés

Le premier calcul que nous faisons est celui de la variation du profil en oxygène en fonction du temps. La modélisation est faite en 2D, déformations planes, comme pour une plaque mince en traction. Seule la moitié de l'épaisseur de la plaque est maillée compte tenu de la symétrie du problème. La taille des éléments proches de la surface est de 1,2 micromètre. Le coefficient de diffusion de l'oxygène est celui identifié au chapitre III ($6 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Les profils successifs en oxygène sont illustrés sur la Figure V-31.

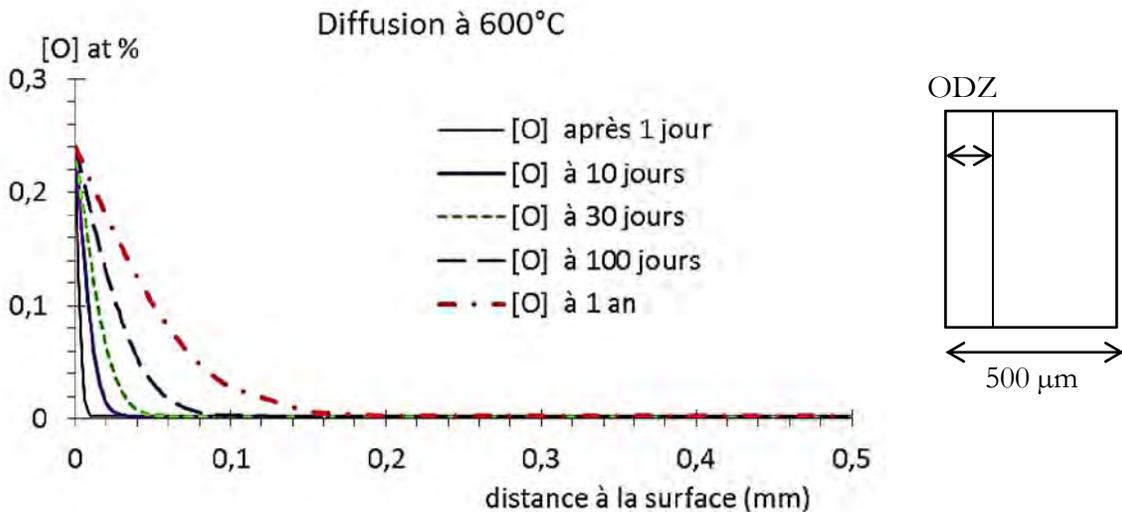


Figure V-31 : Profils de teneur en oxygène sur l'épaisseur de la structure au fil du temps

Le module d'Young à cœur vaut 97,5 GPa. Une contrainte de 30 MPa sur une analyse élastique conduit donc à une déformation de 0,0307 %. Si on prend en compte dans un calcul faiblement couplé, l'influence de la diffusion de l'oxygène sur l'élasticité avec une variation du module d'Young en fonction de la teneur locale en oxygène, la plaque se "raidi" avec le temps et, après un an, cette déformation vaut 0,0288% (l'AZP vaut alors 35%).

L'analyse en élasticité n'est certainement pas la plus pertinente, il convient donc de passer au fluage, toujours sous 30 MPa à 600°C. Le fluage est modélisé par une loi de Norton avec $n=4,2$ et un préfacteur $F = 1,29 \cdot 10^{-15}$ pour des contraintes en MPa et des temps en seconde. Cette valeur correspond à celle pour le matériau non enrichi en oxygène.

Trois modèles sont comparés, toujours avec un calcul faiblement couplé : pour chaque pas de temps, un calcul de diffusion redonne le nouveau profil en oxygène puis le pas de fluage est calculé :

- Modèle 1 : Le module d'Young et la loi de fluage ne varient pas avec la teneur en oxygène (le calcul de diffusion n'a pas d'impact)
- Modèle 2 : Le module d'Young varie avec la teneur locale en oxygène, mais la loi de fluage est indépendante de celle-ci, c'est la loi de fluage du matériau à cœur. La variation locale de raideur induit une décharge du cœur de la plaque, le module d'Young près de la surface augmentant.
- Modèle 3 : Le module d'Young varie avec la teneur locale en oxygène et la loi de fluage correspond à l'Équation V-7 avec la dépendance en puissance de 3 avec la teneur locale pour l'Équation V-8. On a à la fois l'effet coque lié au raidissement du matériau près de la surface, ce qui décharge le cœur et en plus une forte diminution de la vitesse de fluage du matériau enrichi en oxygène

La Figure V-32, pour une simulation correspondant à une durée de service de 1 an compare les réponses des modèles.

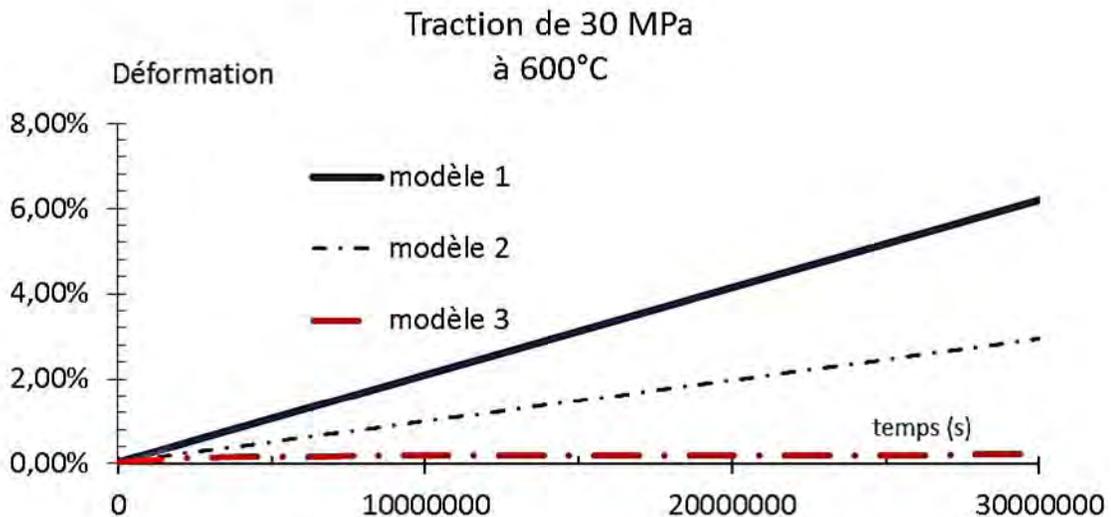


Figure V-32 : Evolution de la déformation à 600°C / 30 MPa pour les modèles 1, 2 et 3

Les valeurs des déformations cumulées en un an pour les modèles 1, 2 et 3 sont respectivement de 6,5 %, 2,97 % et 0,21 %. Le modèle 2 facile à mettre en œuvre montre un gain significatif en dimensionnement. Même si l'identification du modèle 3 est perfectible, il semble important de prendre en compte le ralentissement du fluage avec la teneur en O.

V.3.5 Discussion

Les déformations locales observées sur l'essai Coflu-2 sont en accord avec les résultats de la simulation bien qu'inférieures pour ces dernières. Ceci s'explique par le fait que dans la simulation, l'AZP n'est pas totalement modélisé. L'oxydation n'est prise en compte que sur les faces normales de l'axe z. On minimise donc forcément l'effet coque réel qui contribue à diminuer la déformation de fluage. Le modèle proposé à 600 °C tenant compte de la teneur en oxygène locale semble être assez précis pour prédire les déformations qui surviennent sur un état préoxydé et sur des structures complexes. Une des limites du modèle vient du fait que la fissuration en surface survient entre 1 % et 2 % de déformation sur un état préoxydé. En effet le modèle ne tient pas compte de cette fissuration qui peut accélérer la vitesse de fluage si elle devient importante. Nous avons vu dans le chapitre 4 que cette fissuration semblait être néfaste pour la prédiction de la vitesse de fluage au-delà d'un AZP de 17 %. Le modèle n'a été testé que pour un AZP de 8 % maximal pour se prémunir de l'effet néfaste de la fissuration sur la vitesse de fluage. Nous pouvons donc penser que ce modèle devient imprécis au-delà d'un AZP élevé (<15 %).

La comparaison des 3 modèles de déformation de la Figure V-32 a également montré l'importance de l'effet couplé de la diffusion de l'oxygène sur la déformation viscoplastique et l'intérêt d'un tel modèle couplé pour le dimensionnement d'une structure.

V.4 Conclusion

La simulation des essais RFDA sous le code de calcul COMSOL® a permis de mettre en évidence une relation linéaire entre la teneur en oxygène [O] et le module d'Young E selon l'Équation V-6. Un modèle simple de type Voigt montre aussi que la répartition des modules d'Young est hétérogène sur la poutre préoxydée et qu'ils sont plus importants dans l'ODZ. De ce fait, lors d'un essai sous contrainte il y a une redistribution des contraintes et la zone à cœur est déchargée par rapport à une éprouvette non préoxydée.

Une loi de type Norton a été proposée afin de modéliser la déformation de fluage en fonction de la teneur en oxygène. A partir de la dépendance du module d'Young avec la teneur en oxygène et de la loi de type Norton, il a été possible de proposer un modèle isotrope de comportement élasto-plastique tenant compte du taux d'oxygène local. Ce modèle a été simulé avec le code éléments finis CAST3M dans le but de comparer les vitesses de fluage issues de la simulation avec les vitesses mesurées expérimentalement. Il apparaît que le modèle permet de prédire les déformations qui ont lieu à 600 °C de manière précise dans la gamme d'AZP de 0 % à 13 % et pour des contraintes comprises entre 200 MPa et 400 MPa. En revanche, le modèle se montre imprécis dès que l'on descend en température (à 500 °C et 550 °C). Il convient donc de rester critique vis-à-vis du modèle dans son extrapolation à plus basse température mais aussi à plus basse contrainte. Ses paramètres

ont été identifiés à partir de données expérimentales qui n'ont investigué que 3 contraintes, 3 températures et 3 AZP. Ce modèle est une ébauche de ce qui peut être fait pour tenir compte de l'effet de la teneur locale en oxygène sur la déformation du Ti6242-Si. Il mérite d'être amélioré et enrichi grâce à plus d'essais mécaniques. Une investigation sur l'effet de la géométrie, du maillage est aussi nécessaire. Une autre limite du modèle est l'effet de la fissuration qui n'apparaît pas dans la simulation et qui est bien présente sur les essais mécaniques.

Toutefois, il est d'ores et déjà possible de l'implémenter dans un code de calcul pour prédire les déformations viscoplastiques du Ti-6242-Si à 600 °C en tenant compte de l'ODZ, au cours d'un calcul couplé diffusion/mécanique. La simulation sur une structure complexe type "taille de guêpe" a permis de prendre en compte plusieurs contraintes et plusieurs AZP sur une géométrie non conventionnelle. Le suivi d'un essai de fluage sur ce type de structure par corrélation d'images a montré que les déformations obtenues par simulation étaient proches de celles de l'essai expérimental validant ainsi le modèle proposé.

V.5 Références

- [1] *Biomaterials*. New York, NY: Springer New York, 2007.
- [2] J. T. Chu, “On bounds for the normal integral,” *Biometrika*, vol. 42, pp. 263–265, 1955.
- [3] S. Pascal, “Cast3M,” 2003. [Online]. Available: <http://www-cast3m.cea.fr/index.php>. [Accessed: 14-Sep-2015].
- [4] P. Pasquet, “Calculs mécaniques II - Mécanique des structures,” 1999. [Online]. Available: http://www-cast3m.cea.fr/html/Pasquet/kcalculs_meca2.pdf. [Accessed: 01-Sep-2015].

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives

Conclusions

Les résultats présentés dans ce manuscrit permettent de répondre aux quatre objectifs initiaux, présentés dans l'introduction :

- pouvoir quantifier la profondeur affectée par la diffusion de l'oxygène et le profil de diffusion
- pouvoir quantifier les effets de la teneur en oxygène sur le comportement élastique et sur le comportement en fluage de composants minces
- proposer une loi de déformation viscoplastique permettant de tenir compte du comportement mécanique différent de la zone enrichie en oxygène
- pouvoir simuler les effets de la diffusion de l'oxygène sur le comportement mécanique d'une structure en train de s'oxyder

Une meilleure compréhension des effets de la diffusion de l'oxygène dans le titane sur le comportement mécanique du Ti-50 A et de l'alliage industriel Ti-6242-Si est proposée. Durant l'oxydation, l'oxygène présent dans l'air conduit à la formation d'une couche d'oxyde. Pour les températures d'oxydation utilisées (500 °C, 600 °C et 700 °C), seul l'oxyde stable TiO_2 de type rutile est observé sur les deux alliages. Cet oxyde est relativement fragile et ses propriétés d'adhérence ne lui confèrent pas un caractère "porteur" d'un point de vue mécanique. L'oxygène diffuse aussi à l'intérieur du titane et s'insère principalement dans les sites octaédriques de la phase α (maille hexagonale). Cette diffusion conduit à la formation d'une zone affectée (ODZ) qui présente un gradient de composition en oxygène. La distance de diffusion dépend de la durée et de la température d'oxydation employée. Le gradient en oxygène peut être modélisé par la solution de la deuxième loi de Fick nécessitant de connaître les teneurs en oxygène à cœur du matériau et à l'interface métal/oxyde. Les travaux de thèse ont montré que la teneur en oxygène mesurée à cette interface métal/oxyde dépend de la température d'oxydation. Pour une température d'oxydation à 700 °C suivi d'un refroidissement sous air ambiant, la valeur mesurée à l'interface pour le Ti-6242-Si est de 14,5 % at. alors que la valeur mesurée après une oxydation à 600 °C est de 23 % at. Une étude complète sur la distance de diffusion de l'oxygène au sein des alliages étudiés et des mesures de teneur en oxygène par EPMA permettent dorénavant de connaître et maîtriser la cinétique de diffusion de l'oxygène en fonction du temps et de la température d'oxydation. A partir de cette connaissance des cinétiques de diffusion, il est possible de préoxyder les alliages de l'étude, de créer une ODZ connue et d'aller observer les effets de l'oxygène sur les propriétés mécaniques.

La dureté au sein de l'ODZ est grandement modifiée par rapport à la dureté initiale du matériau. Plus la teneur en oxygène augmente, et plus la dureté augmente. Un gradient de dureté lié au gradient en oxygène est observé après préoxydation. Les éprouvettes se comportent alors comme des matériaux à gradient de propriétés. Des analyses en diffraction des rayons X en faisceau synchrotron permettent de quantifier les paramètres de maille a et c de la phase α au sein de l'ODZ. L'insertion de l'oxygène dans la phase α modifie les paramètres de maille et plus la teneur en oxygène est élevée, plus les paramètres a et c augmentent. L'axe c est le plus modifié,

environ deux fois plus que l'axe a . Cette observation est en accord avec le fait que la diffusion et l'enrichissement qui se font sur les sites octaédriques d'une maille hexagonale modifient plus le paramètre c que le paramètre a . Il s'établit un gradient des paramètres de maille a et c et donc un gradient de volume de la maille α au sein de la zone enrichie en oxygène. La mise en corrélation des gradients de teneur en oxygène, de dureté et de volume de maille montrent que ces paramètres sont proportionnels dans la zone enrichie en oxygène. Il est possible donc de relier à une teneur locale en oxygène, une dureté et un volume de maille α .

Afin de quantifier l'impact de l'ODZ sur une éprouvette destinée aux essais mécaniques, un paramètre nommé AZP a été défini. Ce paramètre correspond au rapport de l'aire affectée par l'ODZ sur l'aire de la section initiale de l'éprouvette. Des essais RFDA ont montré que plus l'AZP augmente et plus le module de Young "global" de la structure augmente. Une simulation de ces essais avec le code COMSOL® a permis d'aller plus loin dans l'analyse et de montrer que le module de Young est proportionnel à la teneur en oxygène locale dans l'ODZ. Une loi reliant le module d'Young à la teneur en oxygène en fonction de la température a donc été identifiée. De même, les essais de traction montrent qu'une éprouvette préoxydée voit sa résistance mécanique augmenter au détriment de sa ductilité. Un modèle de Voigt peut représenter l'effet "coque" qu'induit d'ODZ grâce à l'augmentation du module d'Young dans la zone enrichie. Dans le cas d'une sollicitation isodéformation, comme il y a une répartition hétérogène des modules d'Young sur la structure, cela induit une répartition hétérogène des contraintes avec un effet de déchargement de cœur du composant. La zone enrichie en oxygène plus dure que l'alliage initial agit donc comme une coque rigide qui permet de supporter plus de contraintes que l'alliage initial. Les augmentations du module d'Young et de la résistance mécanique ne sont pas sans conséquence. En traction, passée la limite élastique, de la fissuration s'initie et se propage dans l'ODZ. Les fissures perpendiculaires au sens de sollicitation apparaissent très tôt, dès 1 % de déformation. Pour le Ti-50 A, la fissuration conduit à une diminution significative de la ductilité. Cette fissuration endommage la zone enrichie en oxygène. Toutefois il est montré que la fissuration n'a pas lieu dans la totalité de cette zone et il reste suffisamment d'ODZ pour que son caractère porteur soit observé puisque, même après fissuration, la résistance mécanique d'une éprouvette préoxydée reste supérieure à celle de l'alliage initial. Pour le Ti-6242-Si, l'effet de l'ODZ est plus complexe : bien qu'un comportement en traction identique au Ti-50 A soit observé, il semble exister un AZP critique proche de 17 % au-delà duquel, dans les configurations étudiées, la résistance mécanique de l'éprouvette préoxydée devient inférieure à la résistance mécanique de l'alliage initial.

L'effet de l'ODZ sur le fluage est identifié à 500, 550 et 600 °C. Plus l'AZP augmente et plus la vitesse de fluage diminue. Deux phénomènes rentrent en jeu. Tout d'abord, l'effet durcissant de la zone enrichie en oxygène conduit à une diminution de la vitesse de fluage par rapport à l'alliage initial à cause de l'interaction entre l'oxygène et les dislocations mobiles. Puis, la répartition hétérogène des contraintes, sur une éprouvette préoxydée, fait que le matériau à cœur subit une contrainte inférieure à celle qu'il verrait sans la présence de l'ODZ (effet de déchargement). Pour le Ti-6242-Si et pour les trois températures de l'étude, la vitesse de fluage secondaire augmente avec l'augmentation de la contrainte et la vitesse de fluage secondaire diminue quand l'AZP augmente. Cependant, il semble que les coefficients de Norton, pour une température donnée, ne changent pas avec l'AZP. A partir de cette observation et avec la simulation numérique des essais de fluage sous le code CAST3M, une loi de fluage fonction de la teneur locale en oxygène est proposée. Des essais spécifiques, sur des éprouvettes à géométrie

"taille de guêpe" présentant un AZP variable permettent à 600 °C de vérifier que cette modélisation permet de bien simuler les expériences. En revanche, la loi proposée semble d'autant moins adaptée que la température diminue de 600 à 550 °C. Il est probable que l'effet de la teneur locale en oxygène dépende de la température, comme le coefficient de Norton, mais la modélisation n'a pas pu être poussée, faute de temps.

La loi proposée, satisfaisante à 600 °C permet de faire des simulations couplant diffusion et mécanique (comportement isotrope élasticité + fluage de Norton). Celles-ci montrent qu'il est possible de prendre en compte simplement l'effet de la teneur locale évolutive en oxygène dans un calcul EF.

Certes la présence de l'ODZ va de pair avec une réduction de la ductilité mais son effet peut être positif pour des cas de chargement modéré de fluage : une structure mince en titane qui s'oxyde pendant sa durée en service et qui est soumise à une sollicitation de fluage peut voir sa déformation finale réduite par rapport à une structure qui ne s'oxyderait pas. Les études de fatigue réalisées sur des alliages de titane préoxydés conduisent en revanche tous à une diminution de la durée de vie [1]–[4]. Le type de sollicitation est donc important pour attribuer un effet négatif ou positif à l'ODZ.

Perspectives

Il existe peu d'études portant sur l'effet de la teneur en l'oxygène sur les propriétés mécaniques du titane. L'utilisation croissante de ces alliages à des températures proches de 600 °C initie néanmoins différents sujets de recherche dans cette thématique comme par exemple les travaux de Gaddam [5] en 2013 et ceux de Seffer [4] de 2014. De ce fait, il reste de nombreux champs d'investigation et donc différentes perspectives à ces travaux de thèse.

Les essais mécaniques ont été réalisés sur des éprouvettes déjà préoxydées avec un AZP connu. L'ODZ est formé dans des fours et les éprouvettes ne sont pas soumises à des contraintes pendant l'oxydation. Cela n'est pas forcément le cas dans la réalité, en particulier pour les composants minces soumis conjointement à des chargements mécaniques et de l'oxydation.

Les essais de fluage décrits dans ce manuscrit étant relativement courts (une semaine maximum à 600 °C), la modification de l'ODZ qui a lieu pendant les essais a toujours été négligeable et négligée compte tenu de la zone déjà affectée par la préoxydation. La comparaison d'essais de fluage de plus longue durée, sur des éprouvettes de titane non préoxydées, essais conduits soit sous air soit sous gaz neutre permettrait d'évaluer l'impact complet de la formation de l'ODZ sur les vitesses de fluage.

D'autre part, tous nos traitements thermiques ont été isothermes. Dans la réalité et sur les structures comme les APF, l'ODZ se forme lors de cyclages liés aux cycles thermiques des moteurs. La différence entre une ODZ formée par cyclage thermique et celle formée en condition isotherme n'a pas été investiguée. Il conviendrait aussi de regarder l'impact de la teneur en oxygène sur le coefficient de dilatation, car ces cyclages peuvent engendrer des contraintes thermomécaniques.

Ces travaux se sont principalement intéressés à l'étude de la déformation élastique et de la déformation stationnaire de fluage d'un point de vue macroscopique afin d'identifier une loi de comportement. Aucun effet de l'oxygène sur les mécanismes de fluage n'a été investigué par des essais interrompus et des caractérisations en microscopie électronique à transmission. Une telle

étude permettrait, à terme, d'évaluer les effets de l'oxygène sur la mobilité des dislocations et de confirmer les mécanismes de plasticité en jeu pour différentes teneur en oxygène.

La loi de déformation viscoplastique proposée n'a été validée qu'à la température de 600 °C alors que de nombreux essais ont été réalisés à 550 et 500 °C. La modélisation est donc perfectible. Enrichir la base de données par des essais de relaxation, des essais avec sauts de température ou de contrainte permettrait probablement d'améliorer le modèle et d'identifier les paramètres à modifier pour avoir des simulations satisfaisantes de 500 à 600 °C.

Enfin, il serait aussi possible, en trouvant une technique de préparation adaptée, de pouvoir quantifier la profondeur des fissures dans l'ODZ pour différentes déformations cumulées, pour différentes épaisseurs d'ODZ, pour différents AZP afin de mieux comprendre et quantifier la propagation de ces défauts responsable de la diminution de la ductilité observée.

Références

- [1] R. W. Evans, R. J. Hull, and B. Wilshire, "The effects of alpha-case formation on the creep fracture properties of the high-temperature titanium alloy IMI834," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 56, no. 1–4, pp. 492–501, Jan. 1996.
- [2] R. Gaddam, M.-L. Antti, and R. Pederson, "Influence of alpha-case layer on the low cycle fatigue properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 599, pp. 51–56, Apr. 2014.
- [3] W. J. Evans and C. R. Gostelow, "The effect of hold time on the fatigue properties of a β -processed titanium alloy," *Metall. Trans. A*, vol. 10, no. 12, pp. 1837–1846, Dec. 1979.
- [4] B. Sefer, "Oxidation and Alpha-Case Phenomena in Titanium Alloys used in Aerospace Industry: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V," Luleå University of Technology, 2014.
- [5] R. Gaddam, "Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V: Influence of H, O and B," Thèse de doctorat de Luleå University of Technology, 2013.

Annexe

ANNEXE I : ERREUR RELATIVE SUR LA DURETE MESUREE AVEC UNE MASSE DE 10 G

Le microduremètre utilisé a été étalonné pour des masses minimales de 100g. Cependant, pour avoir une taille d’empreinte à la fois représentative du matériau et permettant de détecter l’ODZ (zone affectée par l’oxygène), il est nécessaire d’utiliser une masse de 10g.

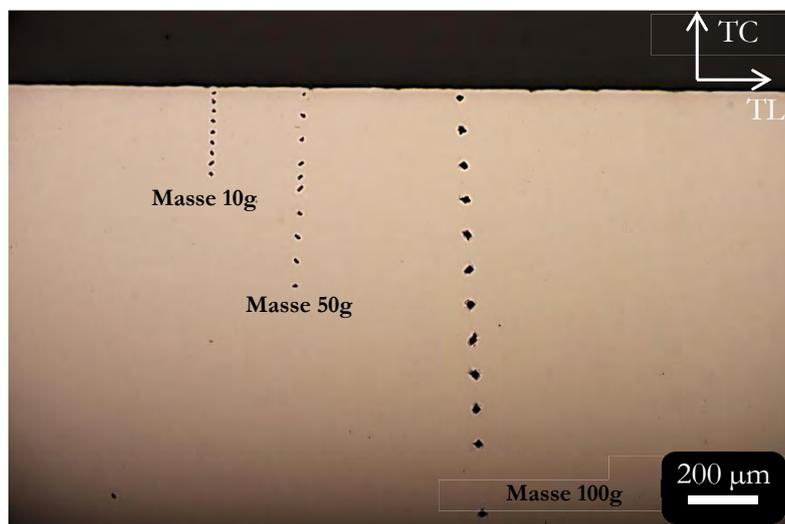
20 mesures de dureté réalisées avec des masses de 10 g et 100 sur le plan TL-TC d’un échantillon de Ti-6242 permettent de connaître l’erreur relative à l’utilisation d’une masse de 10 g :

Masse utilisée	100 g	10 g
Dureté moyenne	332	273
Ecart-type	20	21

Tableau des duretés moyennes mesurées sur l’échantillon de référence Ti-6242-Si avec les masses de 10 g et 100 g

Dureté HV	
100g	10g
336	256
315	285
336	275
372	328
368	285
349	265
349	295
332	280
302	290
305	270
315	275
317	256
313	265
356	265
315	280
339	261
334	256
343	290
328	275
334	220

Tableau de mesure de la dureté de l’échantillon de référence Ti-6242-Si avec les masses de 10g et 50 g



Comparatif des empreintes sur un échantillon de référence de Ti-6242-Si avec des masses de 10 g, 50 g et 100 g.

Résumé

Les alliages de titane connaissent aujourd'hui un net essor dans les domaines industriels comme l'aéronautique grâce à leur bonne compatibilité avec les matériaux composites et leur très bon ratio rigidité / masse. Leur utilisation concerne des structures thermiquement. Lors d'oxydation, le titane peut voir sa teneur en oxygène augmenter notablement car sa maille alpha présente, à température élevée, une grande affinité pour l'oxygène. La diffusion de l'oxygène conduit à la formation d'un gradient de concentration en oxygène partant de la surface jusqu'au cœur de l'alliage. Cette zone affectée possède des propriétés mécaniques différentes de celles de l'alliage initial. L'étude de l'impact de ces modifications sur les propriétés mécaniques globales d'une structure en titane oxydée s'avère donc nécessaire afin de mieux appréhender le dimensionnement dans les conditions de service. C'est dans cette optique que deux alliages de titane, le Ti-50A et le Ti-6242-Si ont été investigués. La profondeur de la zone affectée par l'enrichissement en oxygène a d'abord été quantifiée après des essais d'oxydation à différentes températures. Les profils de concentration en oxygène, de microdureté y ont été déterminés. Les effets de la teneur en oxygène sur les paramètres de maille ont été analysés en diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron. Dans un second temps, des essais de résonance acoustique, de traction et de fluage réalisés entre 500 et 600°C sur des éprouvettes minces avec différentes épaisseurs de zone affectée ont permis de quantifier les modifications des propriétés mécaniques. Une modélisation de la déformation viscoplastique tenant compte de la teneur locale en oxygène dans le matériau a été proposée. Des essais de fluage sur des éprouvettes spécifiques ont permis de comparer la modélisation proposée et les résultats expérimentaux.

Mots clés : titane, oxydation, diffusion, oxygène, RFDA, haute température, fluage, éléments finis

Abstract

Titanium alloys are widely used in industrial fields such as aeronautic thanks to their good compatibility with composite materials and their excellent stiffness to weight ratio. During high temperature exposure under air, titanium alloys dissolve large amounts of oxygen. The diffusion of oxygen leads to the formation of an oxygen concentration gradient from the surface to the bulk. The mechanical properties of the affected area differ from those of the original alloy. The study of the impact of these changes on the overall mechanical properties of an oxidized titanium structure is therefore necessary to improve the design of thin components submitted to oxidation.

Two titanium alloys, Ti-50A and Ti-50A-6242-Si were investigated. The depth of the zone affected by the oxygen enrichment was first quantified after oxidation tests carried out at various temperatures. The oxygen concentration profiles, the microhardness profiles were determined. The effects of oxygen content on the lattice parameters were analyzed by X-ray diffraction using synchrotron radiation. Vibration tests were performed to determine elastic properties on thin specimens with different thicknesses affected by oxygen enrichment. Tensile and creep tests were carried out from 500 to 600°C to quantify the influence of this oxygen ingress on the mechanical behavior of the two alloys studied. A model is proposed in order to take into account the local oxygen content in the material during creep. This approach is tested on creep tests realized on specific samples. Creep tests on specific samples were used to compare the proposed modeling and experimental results

Keywords: titanium, oxidation, diffusion, oxygen, RFDA, high temperature, creep, finite element