



HAL
open science

Contribution à l'étude de l'oxydation à haute température sous air d'alliages de titane : mécanismes et facteurs bénéfiques à la tenue au-delà de 600°C

Victor Pacorel

► To cite this version:

Victor Pacorel. Contribution à l'étude de l'oxydation à haute température sous air d'alliages de titane : mécanismes et facteurs bénéfiques à la tenue au-delà de 600°C. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2024. Français. NNT : 2024UBFCK049 . tel-04885284

HAL Id: tel-04885284

<https://theses.hal.science/tel-04885284v1>

Submitted on 14 Jan 2025

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

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



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

THÈSE DE DOCTORAT
Mention Sciences, Spécialité Chimie – Physique

par

Victor PACOREL
Soutenue à Dijon le 24 octobre 2024

**Contribution à l'étude de l'oxydation à haute température
sous air d'alliages de titane : mécanismes et facteurs
bénéfiques à la tenue au-delà de 600°C**

Commission d'examen

Daniel MONCEAU	Directeur de Recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse	Président du jury et Examinateur
Jérôme FAVERGEON	Professeur, Université de Technologie de Compiègne (UTC)	Rapporteur
Albert TIDU	Professeur, LEM3, Université de Lorraine, Metz	Rapporteur
Virginie MOUTARLIER	Ingénieure de Recherche CNRS, Institut UTINAM, Université de Franche-Comté, Besançon	Examinatrice
Luc LAVISSE	Maître de Conférences (HDR), Université de Bourgogne, Dijon	Directeur de thèse
Tony MONTESIN	Professeur, Université de Bourgogne, Dijon	Co-directeur
María del Carmen MARCO DE LUCAS	Professeure, Université de Bourgogne, Dijon	Invitée

Remerciements

Ce projet de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) de l'Université de Bourgogne à Dijon, dans le département Procédés Métallurgiques, Durabilité, Matériaux (PMDM) et dans l'équipe Métallurgie, Microstructure, Mécanique, Modélisation, Oxyde, Electrochimie (M4OxE). J'adresse mes remerciements à **Stéphane GUÉRIN**, Directeur du laboratoire, pour m'avoir accueilli au sein de celui-ci.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse **Luc LAVISSE**, Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne, pour la confiance qu'il m'a accordé en me proposant ce sujet de thèse, pour son écoute, sa maîtrise de la microsonde nucléaire et pour le temps qu'il m'a consacré au cours de longues discussions scientifiques. Je souhaite aussi remercier chaleureusement mon co-directeur **Tony MONTESIN**, Professeur à l'Université de Bourgogne, pour son professionnalisme, sa bienveillance et ses nombreuses explications en matière de texture et de diffusion.

Je tiens exprimer toute ma reconnaissance à **Albert TIDU**, Professeur à l'École Nationale d'Ingénieurs de Metz et **Jérôme FAVERGEON**, Professeur à l'Université de Technologie de Compiègne, pour avoir accepté le rôle de rapporteur. Je remercie également **Daniel MONCEAU**, Directeur de Recherche CNRS au CIRIMAT à Toulouse pour le rôle de président du jury et d'examineur ainsi que **Virginie MOUTARLIER**, Ingénieure de Recherche CNRS à l'Institut UTINAM de Besançon pour le rôle d'examinatrice.

Je souhaite également remercier **Jean-Yves HIHN**, Professeur à l'Université de Franche-Comté, et **Sophie COSTIL**, Professeure à l'Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, en tant que membres du comité de suivi de thèse, pour l'évaluation de mon travail ainsi que pour leurs recommandations.

Cette thèse n'aurait pas été possible sans les différentes collaborations nécessaires à la préparation et à la caractérisation des matériaux. En ce sens, je tiens à remercier particulièrement **Laurent BERTHE**, Directeur de recherche, et **Yann ROUCHAUSSE**, Ingénieur d'Études, du laboratoire PIMM de l'ENSAM à Paris, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire pour effectuer les traitements laser et pour le temps conséquent qu'ils ont eux-mêmes consacré à traiter les matériaux. Je remercie également **Cyril GORNY**, Ingénieur d'Études au laboratoire PIMM, d'avoir pris le temps de répondre à différentes questions concernant le choc laser. Je souhaite remercier **Virginie MOUTARLIER**, Ingénieure de Recherche CNRS, pour m'avoir accueilli à plusieurs reprises à la plateforme UTINAM de Besançon afin de me former à l'analyse SDL ainsi que pour les analyses réalisées. Je tiens à remercier **Albert TIDU**, Professeur des Universités, pour les analyses de textures et EBSD ainsi que pour nos différentes discussions scientifiques, **François JOMARD**, Ingénieur de recherche à l'Université de Paris-Saclay (GEMaC), pour les analyses avec le SIMS dynamique, **Egle CONFORTO**, Ingénieure de recherche et **Guillaume LOTTE** du LaSIE de l'Université de La Rochelle pour les analyses MET, et **Ioana POPA**, Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne, grâce à qui nous avons pu effectuer les analyses DRX avec le rayonnement synchrotron de l'ESRF à Grenoble. Je souhaite remercier également **Pascal BERGER**, Chargé de Recherche au CNRS (LEEL, CEA Saclay), pour son expertise de la microsonde nucléaire et pour le temps qu'il a consacré aux caractérisations NRA et aux différentes simulations.

Un grand merci à **Fabien ROUILLARD**, Ingénieur-chercheur au CEA de Saclay et au doctorant **Sergio DIEZ MAYO**, pour avoir réalisé toutes les expériences de marquage isotopique ainsi que pour leur aide précieuse dans l'exploitation des résultats.

Je souhaite également remercier **María del Carmen MARCO DE LUCAS**, Professeure à l'Université de Bourgogne, pour son aide avec la rédaction de notre article scientifique et pour le temps qu'elle a consacré aux analyses Raman.

Je suis très reconnaissant aux différents ingénieurs du Département Technique Analyses et Instrumentation (DTAI) du laboratoire ICB pour leur disponibilité, leurs propositions pertinentes et surtout pour la qualité des analyses effectuées : **Olivier HEINTZ**, Ingénieur de recherche, pour les analyses SIMS et la formation à l'exploitation des données, **Nicolas GEOFFROY**, Ingénieur d'Études CNRS, pour les analyses DRX, **Frédéric HERBST**, Ingénieur de recherche, pour les analyses MEB et la formation à l'utilisation de l'appareil, ainsi que **Anna KRYSZTIANIAK**, Assistante Ingénieure, pour les analyses XPS.

Je souhaite également remercier les membres de SAYENS, **Laurent BUISSON**, Référent technique et Responsable unité matériaux et **Thomas TRICONE**, Responsable de projet, pour leur sympathie, leur disponibilité, leurs conseils et les nombreuses formations dispensées sur le polissage, la microscopie ou le profilomètre optique.

Un grand merci à **Alice MARTIN**, Ingénieure d'Études à l'Université de Bourgogne, pour ses nombreux conseils, sa disponibilité, sa gentillesse et son aide technique précieuse dans la préparation et l'oxydation des matériaux.

Je tiens à remercier chaleureusement **Jérôme ROSSIGNOL**, Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne, de m'avoir convaincu de poursuivre mes études jusqu'au doctorat ainsi que pour le soutien et les nombreux conseils qu'il m'a apporté tout au long de cette thèse.

J'adresse aussi tous mes remerciements aux anciens doctorants désormais docteurs, **Corentin SIRI**, **Benjamin VINCENT** et **La Chance LEPEMANGOYE**, pour leurs nombreux conseils en matière de polissage, d'oxydation, de caractérisation et de projets d'avenir.

J'exprime également ma gratitude à tous les enseignants, doctorants, stagiaires, ingénieurs et techniciens que j'ai côtoyé durant cette thèse et qui, par leurs conseils et leur sympathie, ont su rendre agréable le travail au sein de ce laboratoire : **Olivier POLITANO**, **Gilles CABOCHE**, **Lionel COMBEMALE**, **Donata KUCZYŃSKA-ZEMŁA**, **Nataliya ZAITSEVA**, **Adrien SAVIOT**, **Marie GARNIER**, **Victoire LESCURE**, **Agathe CURNIS**, **Clémence THOMAS**, **Virginie BOURG**, ...

Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance à ma famille, qui m'a soutenu et encouragé tout au long de ces années d'études.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I – Etat de l’art des alliages de titane	5
Partie I - Généralités	5
I. L’intérêt des alliages de titane	5
A. Applications aéronautiques et aérospatiales	6
B. Autres applications	7
C. Principaux avantages/inconvénients.....	8
II. Structure du titane	8
A. Formes allotropiques	8
B. Caractéristiques des éléments d’addition	10
C. Grade d’alliage – Norme ASTM	11
Partie II - Corrosion haute température du titane et de ses alliages	12
I. Généralités sur la corrosion haute température.....	12
II. Aspect thermodynamique	14
III. Aspect structural des phases formées au cours de l’oxydation	16
A. Structure des oxydes de titane	16
B. Structure des nitrures de titane	20
C. Structure des oxynitrures de titane	23
IV. Aspect cinétique	25
A. Les principaux régimes cinétiques	25
B. Energie d’activation de la réaction	26
C. Coefficient de diffusion	27
V. Oxydation des alliages de titane sous différentes atmosphères	27
A. Oxydation sous O ₂ pur	27
B. Oxydation sous azote pur - nitruration	34
C. Oxydation sous air – Influence de l’azote	37
Partie III - Cas particuliers – Facteurs bénéfiques à la tenue à l’oxydation haute température	46
I. Elément d’addition – Si pour l’alliage TiXT	46
A. Impact du silicium sur le matériau avant oxydation.....	46
B. Impact du silicium sur la cinétique d’oxydation	47
C. Impact du silicium sur la couche d’oxyde	49
D. Impact du silicium sur la matrice métallique	50
E. Synthèse – Effets du silicium sur l’oxydation haute température du titane.....	51

II.	Traitement de surface mécanique - Choc laser	53
A.	Effets mécaniques et structuraux du choc laser	53
B.	Impact du choc laser sur la tenue à l'oxydation	54
	Conclusion bibliographique	58
	Chapitre 2 – Matériaux et Techniques expérimentales	61
	Partie I - Matériaux et préparation des échantillons	62
I.	Matériaux d'étude	62
II.	Préparation des échantillons avant oxydation	64
III.	Préparation des échantillons pour observations MEB.....	65
IV.	Technique de traitement par choc laser	66
A.	Principe de fonctionnement	66
B.	Paramètres du traitement par choc laser.....	67
C.	Traitements effectués au laboratoire PIMM à Paris	68
	Partie II - Techniques d'oxydation haute température	70
I.	Oxydations sous air de laboratoire	70
II.	Oxydations sous air sec en ATG.....	70
III.	Marquage isotopique.....	71
	Partie III - Techniques de caractérisation	74
I.	Analyse de la microstructure	74
A.	Microscopie Optique (MO)	74
B.	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	74
C.	Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	75
II.	Analyse élémentaire	78
A.	Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)	78
B.	Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS).....	79
C.	Analyse par faisceau d'ions (IBA)	80
D.	Spectrométrie par fluorescence X.....	85
III.	Analyse de phases.....	86
A.	Diffraction des Rayons X (DRX) – raie Cu-K α	86
B.	Diffraction des Rayons X (DRX) in-situ – Rayonnement synchrotron.....	87
C.	Analyse des contraintes - DRX.....	92
D.	Analyse de la texture - DRX.....	92
IV.	Analyses de l'état de surface et de la dureté.....	93
A.	Mesures de rugosité	93

B. Mesure de dureté	93
Conclusions – Chapitre 2	95
Chapitre 3 – Etude microstructurale d’alliages de titane oxydés sous air à haute température	97
Partie I – Etude microstructurale générale et influence de la présence de silicium dans l’alliage	98
I. Courtes durées d’oxydation – 100 h	98
A. Analyse du titane commercialement pur – Ti-CP	98
B. Analyse de l’alliage TiXT (0,45 %at Si).....	116
II. Longues durées d’oxydation – 3000 h.....	123
A. Observations générales de l’interface métal/oxyde	123
B. Analyse texturale des nitrures par EBSD	126
C. Discussion	128
Partie II – Influence d’un traitement de surface mécanique – Choc laser	131
I. Avant oxydation	132
A. Analyses surfaciques.....	132
B. Analyses microstructurales	133
II. Après oxydation	135
A. Cinétique d’oxydation	135
B. Caractérisations microstructurales	137
III. Discussion	141
Conclusions - Chapitre 3	144
Chapitre 4 – Etude de la cinétique de corrosion à haute température sous air des alliages de titane.....	147
Partie I - Etude cinétique de l’oxydation et de l’accumulation de l’azote	148
I. Cinétique d’oxydation – Courtes Durées.....	148
A. Oxydation sous flux d’air sec – ATG	148
B. Oxydation sous air de laboratoire – Four à moufle	151
II. Cinétique d’accumulation de l’azote – Courtes durées	153
A. Etude de la cinétique d’accumulation de l’azote par NRA.....	153
B. Etude de la cinétique d’accumulation de l’azote par SDL	160
C. Discussion – Courtes Durées	166
III. Cinétique d’oxydation – Longues Durées	172
IV. Cinétique d’accumulation de l’azote – Longues Durées.....	174
V. Synthèse – Partie I	177

Partie II - Etude cinétique de l'évolution des phases cristallographiques	179
I. Analyse cristallographique ex-situ	179
A. Identification des phases dans le Ti-CP	179
B. Identification des phases dans le TiXT.....	181
II. Analyse cristallographique in-situ.....	185
A. Généralités.....	185
B. Analyse de Ti-CP à froid – Avant et après oxydation	186
C. Analyse de Ti-CP et TiXT à chaud	189
III. Synthèse – Partie II.....	196
Partie III - Etude des modes de transport de l'oxygène – Marquage isotopique	199
I. Conditions expérimentales	199
II. Echantillon témoin.....	200
A. Observations microstructurales	200
B. Analyse élémentaire – SIMS.....	201
III. Echantillon avec marquage isotopique	202
A. Observations microstructurales	202
B. Analyse élémentaire - SIMS	202
IV. Synthèse – Partie III.....	210
Conclusions – Chapitre 4	211
Conclusions générales	215
Perspectives	219
Article et Communications	221
Annexes	223
Annexe 1 – Traitement par choc laser	223
I. Distribution énergétique des voies A et B.....	223
II. Impact de la présence d'aluminium et d'eau sur l'état du matériau	223
III. Etalonnage du laser et détermination de l'intensité	224
IV. Impact de l'énergie du traitement sur la flèche d'Almen	225
V. Traitement laser 6 GW.cm ⁻² – Cinétique d'oxydation	227
Annexe 2 - Techniques de caractérisations	228
I. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	228
II. Contraintes résiduelles - DRX.....	230
III. Analyse de la texture par DRX.....	231
Annexe 3 - Observation de la microstructure – Oxyde fin/épais – Ti-CP 16h 650°C air	233

Annexe 4 - Quantification de l'azote par NRA	234
I. Correction profil NRA Ti-CP 100 h.....	234
II. Etalonnage en énergie	235
III. Quantification	236
IV. Estimation de la prise de masse en oxygène par NRA	237
Annexe 5 - Quantification de l'azote par SDL	239
I. Caractéristiques du standard utilisé.....	239
II. Quantification.....	241
III. Estimation de la prise de masse en oxygène par SDL.....	242
Annexe 6 - Suivi des phases cristallographiques par rayonnement synchrotron	244
I. Fiches ICDD – Phases cristallographiques	244
II. DRX rayonnement synchrotron - Calibration avec un standard de silicium.....	245
III. Impact du four sur les diffractogrammes	246
Annexe 7 - Marquage isotopique – Calcul coefficients de diffusion de l'oxygène	247
Références	249

Introduction générale

En 2019, l'aviation était en tête du classement des moyens de transports les plus polluants au niveau des émissions de CO₂, rapporté au nombre de voyageurs et de kilomètres, soit des émissions 45 fois supérieures à celles du TGV. Un classement qui ne prenait par ailleurs pas en compte les autres émissions significatives du secteur aéronautique telles que les oxydes d'azotes (NO_x), un autre gaz à effet de serre [1].

L'un des leviers pour atténuer cette pollution réside dans l'allègement de la structure et des moteurs des avions. C'est là qu'intervient le titane, un métal qui allie des propriétés mécaniques comparables à celles des superalliages base nickel utilisés dans les parties chaudes des turboréacteurs, que ce soit en termes de ductilité, de ténacité ou de résistance, mais avec une densité 40% plus faible. L'idée d'utiliser le titane dans l'aéronautique n'est pas récente. Déjà en 1972, un alliage de titane est utilisé pour l'avion de combat McDonnell Douglas F-15 Eagle [2]. En 1995, il est choisi pour confectionner les turbines de pompes centrifuges de la fusée Ariane 5 [3]. Ces turbines devant tourner le plus vite possible, il faut un alliage avec le meilleur rapport résistance/masse. En effet, le titane n'a pas pour seul avantage de réduire la masse des appareils, il permet aussi aux moteurs d'atteindre de meilleures performances.

L'industrie aéronautique aurait pu être réticente à l'idée d'utiliser ce métal, bien plus onéreux que d'autres alliages comme l'acier. Il s'est cependant avéré que le rapport résistance/masse (résistance spécifique) permettait des économies notables de carburant et donc que l'utilisation du titane était financièrement avantageuse. De plus, avec une très bonne résistance à la corrosion jusqu'à environ 500°C, les pièces en titane gardent leurs propriétés mécaniques plus longtemps que les mêmes pièces en acier, d'où une économie au niveau de la maintenance et du remplacement des pièces.

L'un des objectifs dans le domaine de l'aéronautique est d'améliorer les performances des moteurs. Pour y parvenir, l'une des méthodes consiste à faire fonctionner les moteurs à de plus hautes températures afin d'obtenir un meilleur rendement, ce qui amènera les pièces à proximité des moteurs à chauffer davantage (par exemple : le mât, qui permet le maintien du turboréacteur à l'aile d'un avion). À l'heure actuelle, les turbines des moteurs atteignent des températures situées entre 300 et 600°C [4]. Il aura fallu presque 40 ans pour passer d'une température de 300°C, avec l'alliage TiAl6V4 dans les années 1950, à 600°C de nos jours avec l'alliage Ti-1100 [5], [6], [7], [8]. Pour l'instant, la température de service pour les alliages de titane ne dépasse pas 600°C [5], [9]. A cette température, l'oxydation forme en surface du titane une couche d'oxyde TiO₂ rutile protectrice. Cependant, cette couche d'oxyde n'est que partiellement protectrice sur la durée. Bien que sa formation permette de ralentir la cinétique d'oxydation, la couche d'oxyde va s'épaissir avec le temps et ne pourra jamais totalement empêcher l'insertion d'oxygène dans le métal qui le fragilise et dégrade ses propriétés mécaniques.

À des températures plus élevées (650°C par exemple) et sur de longues durées, différents phénomènes peuvent amener l'oxyde à se fissurer et à perdre son caractère protecteur. L'oxygène de l'air pénètre alors en profondeur dans la matrice métallique de façon importante. Par ailleurs, le titane est un métal présentant une grande solubilité pour l'oxygène, jusqu'à 33% at [10]. Il se forme alors une solution solide Ti-O, plus dure et plus fragile que le titane métallique et par conséquent plus propice à l'apparition de fissures et de ruptures. Il est donc nécessaire de développer des moyens pour limiter

cette insertion d'oxygène et donc de comprendre les mécanismes d'oxydation à l'œuvre à haute température.

Parmi les différentes voies permettant de limiter l'insertion d'oxygène, on peut citer par exemple l'élaboration d'alliages spécifiques ou l'emploi de traitements de surface. L'élaboration d'alliages spécifiques consiste à allier le titane avec des éléments d'addition dont on fait varier les teneurs de manière à atteindre les propriétés souhaitées. Le TiXT par exemple, l'un des alliages investigués dans cette thèse, n'a que pour seul élément d'addition le silicium avec une teneur de 0,45 %m (pourcentage massique). Il est utilisé depuis une vingtaine d'année dans le secteur automobile pour les systèmes d'échappement où la température peut atteindre 600°C. L'ajout de silicium offre une protection à l'oxydation conséquente lorsque la température dépasse ce seuil de 600°C [11] mais surtout il améliore les propriétés mécaniques avec une meilleure tenue au fluage [12]. Par ailleurs, différents travaux mettent en avant un effet synergique entre le silicium présent dans l'alliage et l'azote de l'atmosphère, dont la présence à l'interface métal/oxyde semble bénéfique pour la tenue à l'oxydation haute température [11], [13].

Concernant les traitements de surface on peut citer le choc laser, étudié depuis plus d'une soixantaine d'années, principalement pour sa capacité à améliorer les propriétés mécaniques comme la résistance à la fatigue, grâce à l'introduction dans le matériaux de contraintes de compression [14]. Il s'agit d'un procédé de grand intérêt quand on sait que 50% des défaillances des composants des moteurs d'avions ont pour origine la fatigue et la corrosion des matériaux métalliques. Ce procédé trouve son utilité aussi bien pour les secteurs de l'aérospatial [15], du nucléaire [16] ou du biomédical [17]. Récemment en 2017, Kanjer et al [18] ont mis en évidence la capacité du choc laser à améliorer la tenue à l'oxydation. Un échantillon de titane commercialement pur (Ti-CP) traité par choc laser puis oxydé sous air à 700°C a vu son intégrité maintenue jusqu'à plus de 3000 h, alors que le même matériau non traité s'écaillait à partir de 1700 h et présentait une prise de masse trois fois plus importante [19]. Un tel traitement peut donc avoir une véritable utilité pour des pièces aéronautiques, dont les durées d'utilisations se situent souvent autour de quelques milliers d'heures. Selon l'auteur, la meilleure tenue à l'oxydation dans le cas de l'échantillon traité s'explique par la présence d'azote, qui s'accumule à l'interface métal/oxyde et plus minoritairement à l'intérieur de l'oxyde. L'oxygène diffuse alors plus difficilement dans le métal ce qui ralentit l'oxydation.

À nouveau, l'azote semble donc jouer un rôle important dans la tenue à l'oxydation haute température. La problématique de l'influence de l'azote, si elle n'est pas récente (premières études par Chaze et Coddet [20] en 1986), est actuellement en très nette regain d'intérêt du fait de la nécessiter d'alléger les turboréacteurs dans l'aéronautique, en utilisant par exemple des alliages de titane résistants à plus haute température.

Comme le montrent les différents exemples présentés précédemment, de nombreuses techniques sont déjà connues afin d'améliorer la tenue à l'oxydation haute température des alliages de titane. Cependant, les mécanismes mis en jeu ne sont pas toujours bien compris. Cela vient du fait que la compréhension du mécanisme d'oxydation du titane lui-même présente encore des lacunes. Jusqu'ici les études suggèrent qu'aux températures qui nous intéressent (650°C – 700°C), la croissance de l'oxyde est le résultat d'une diffusion anionique de l'oxygène vers le cœur du matériau, avec une cinétique d'insertion d'abord parabolique puis linéaire au-delà d'un certain temps [21].

Cependant de nombreuses questions restent encore sans réponses, notamment concernant le comportement de l'azote :

- Quelle est la cinétique d'accumulation de l'azote ?
- Quelles sont les phases cristallographiques formées à chaud et après refroidissement ?
- Par quels leviers le silicium en tant qu'élément d'addition agit sur l'insertion et l'accumulation d'azote ?
- Par quels leviers le choc laser permet-il d'améliorer la tenue à l'oxydation haute température et comment expliquer son effet sur l'accumulation de l'azote ?

Répondre à ces différentes questions pourrait permettre non seulement d'élargir les connaissances fondamentales concernant l'oxydation du titane à haute température, mais aussi de cibler plus efficacement les voies à suivre pour élaborer des méthodes de protection à l'oxydation haute température des alliages de titane. Par exemple, il pourrait être intéressant de développer des traitements de surface, des alliages ou des revêtements qui favorisent l'insertion d'azote au cours de l'oxydation puisque sa présence semble être un frein à l'insertion d'oxygène.

Dans cette optique, **l'objectif de la thèse consiste à étudier le mécanisme d'oxydation sous air d'alliages de titane à haute températures (650°C – 700°C), avec une attention particulière sur le comportement de l'azote en termes de cinétique, de distribution et de cristallographie des phases de nitrures formées.** L'étude portera sur différents matériaux : le titane commercialement pur (noté Ti-CP) qui servira de référence, l'alliage TiXT cité précédemment, ainsi que des échantillons de ces deux matériaux traités par choc laser préalablement à l'oxydation. L'alliage TiXT présente l'intérêt d'être déjà utilisé industriellement et surtout de n'avoir qu'un seul élément d'addition, le silicium à hauteur de 0,45 %m. La méthodologie consiste à caractériser des échantillons de ces différents matériaux avant et après oxydation, avec diverses techniques afin d'analyser la cinétique d'oxydation (ATG) et d'accumulation de l'azote (SDL, analyse par faisceau d'ions IBA-NRA), la microstructure de l'oxyde et de l'interface métal/oxyde (MEB, MET), l'évolution des phases cristallographiques (DRX in-situ avec le rayonnement synchrotron) ou encore le mécanisme d'insertion de l'oxygène (marquage isotopique).

Le premier chapitre de cette thèse explore l'état de l'art du titane concernant ses propriétés caractéristiques (physique, chimique, microstructurales, ...) ainsi que son comportement à l'oxydation. Des rappels bibliographiques sur le comportement de l'azote ainsi que son implication dans différents procédés de protection à l'oxydation haute température sont développés.

Le second chapitre présente les matériaux d'étude ainsi que les techniques pour oxyder et caractériser les matériaux. La détection de l'azote, qui est un élément léger et présent en quantité relativement faible à l'intérieur des échantillons oxydés, a nécessité l'utilisation de techniques spécifiques telles que la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) par rayonnement synchrotron ou la microsonde nucléaire. Les différentes techniques de caractérisation utilisées se justifient au regard de la diversité des axes d'étude (cristallographie, chimie, microstructure, cinétique) ainsi que par la difficulté de détecter et quantifier l'azote en présence de titane par des méthodes classiques telle que l'analyse EDS ou WDS.

Les chapitres 3 et 4 présentent les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

Le troisième chapitre est centré sur différents aspects microstructuraux de l'oxydation haute température des matériaux considérés :

- Une *étude élémentaire et microstructurale* après oxydation du Ti-CP, le matériau de référence, avec une attention particulière sur l'influence de la microstructure en extrême surface sur les caractéristiques de l'oxyde formé et de l'interface métal/oxyde (noté m/o).
- Une *étude de l'influence du silicium* sur les caractéristiques de l'oxyde formé à haute température pour des temps courts (15 min – 100 h) et des longues durées (plusieurs milliers d'heures).
- Une *étude de l'influence du choc laser* et des effets microstructuraux engendrés par le traitement sur la tenue à l'oxydation haute température en termes de cinétique et de microstructure.

Dans ce chapitre, les analyses seront principalement centrées sur l'interface métal/oxyde, qui est le lieu d'accumulation de l'azote.

Le quatrième chapitre traite de l'étude cinétique de l'oxydation haute température selon trois axes :

- La *cinétique globale d'oxydation (prise de masse en azote et en oxygène)* à 650°C et 700°C sur différentes plages d'exposition (à partir de 15 minutes d'oxydation jusqu'à 3000 h) et la *cinétique d'accumulation de l'azote (prise de masse en azote)* à 650°C, effectuée avec deux techniques distinctes, la microsonde nucléaire et la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL).
- Le *suivi cinétique des phases cristallographiques*, effectué notamment par diffraction des rayons X avec le rayonnement synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility).
- Une expérience de *marquage isotopique* afin de révéler le mode de transport du titane et de l'oxygène au cours de l'oxydation (mécanisme anionique, cationique, mixte, ...).

Des discussions et conclusions seront présentées à la fin de chaque chapitre ainsi qu'à la fin de ce manuscrit.

Chapitre I – Etat de l’art des alliages de titane

Partie I - Généralités

I. L’intérêt des alliages de titane

Le titane est un métal découvert en 1791 par William Gregor, minéralogiste et chimiste britannique. Son nom fait référence aux « Titans » de la mythologie grecque et lui a été donné par Martin Heinrich Klaproth en 1795, alors qu’il travaillait sur un matériau appelé le « schörlite rouge » aujourd’hui connu sous le nom de rutile [22].

Depuis sa découverte, l’obtention de titane pur a nécessité de nombreuses étapes de traitement car contrairement à d’autres métaux comme l’or ou le cuivre, qui existent à l’état natif dans des gisements, le titane n’existe à l’état naturel que sous forme d’oxydes, notamment le dioxyde de titane $TiO_{2(s)}$ sous forme rutile, très stable. Différents processus d’élaboration se sont succédé avant d’aboutir au procédé Kroll, utilisé encore aujourd’hui. Cette technique, découverte en 1940, tire son nom de son inventeur Wilhelm Justin Kroll et consiste à réduire à haute température en atmosphère inerte le tétrachlorure de titane $TiCl_{4(g)}$ avec du magnésium, afin d’obtenir du chlorure de magnésium, $MgCl_2$ et du titane solide [23]. Depuis le début de sa mise en exploitation industrielle en 1945, le procédé Kroll n’a pas subi d’évolution notable dans son principe physico-chimique mais son rendement a été amélioré.

Bien que le titane soit le 9^{ème} élément le plus abondant dans l’écorce terrestre, la complexité et le coût de sa méthode d’extraction en font un matériau plutôt cher : en décembre 2023, les prix atteignent 5700 \$US pour une tonne de titane [24], contre 950 pour l’acier et 120 pour le fer [25]. Malgré ce prix conséquent, la demande en titane métallique atteint tout de même 150 000 tonnes par an en 2019 [26].

	2009	2014	2019
Application aéronautique	29 000 – 30 000	48 000 – 55 000	71 000 – 76 000
Applications industrielles	26 000 – 28 000	46 000 – 53 000	62 000 – 66 000
Applications militaires	8 000 – 9 000	8 000 – 9 000	12 500 – 15 500
Biens de consommation	7 000 – 9 000	8 000 – 10 000	9 500 – 11 500
Total	70 000 – 76 000	110 000 – 127 000	155 000 – 169 000

Tableau 1 - Consommation mondiale de titane (en tonnes) en 2009, 2014 et 2019 pour différents secteurs d’utilisation [26].

Comme le montre le tableau 1, d’une part le secteur de l’aéronautique représente environ 50% de la consommation mondiale de titane mais surtout on observe que cette consommation est en constante augmentation, avec une hausse de 12% par an en moyenne entre 2009 et 2016 [27].

L’utilisation du titane malgré son coût conséquent s’explique par ses nombreuses propriétés telles que : une grande résistance mécanique, une faible densité (40% plus faible que celle des superalliages base nickel), une bonne résistance à l’oxydation jusqu’à 500°C (et même 600°C pour certains alliages) ou son caractère amagnétique et biocompatible.

A. Applications aéronautiques et aérospatiales

Dans l’aéronautique, on utilise du titane sur différentes zones clés des avions :

- Pour les pièces structurales (arceaux de fuselage, encadrements de fenêtre du cockpit, portes, structure des ailes, ...)
- Pour les réacteurs (aubes de soufflante, aubes de compresseur, ...)
- Equipements divers (conduites hydrauliques, train d’atterrissage, attaches, revêtements, ...)

La **Figure 1** présente un exemple des pièces métalliques faites dans un alliage de titane que l’on peut retrouver dans le turboréacteur du moteur GE-90.

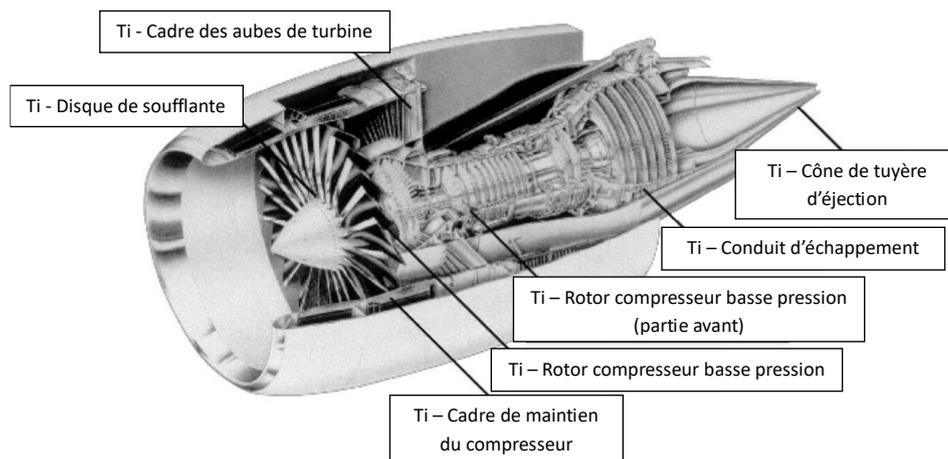


Figure 1 – Différents usages d’alliages de titane dans le turboréacteur du moteur GE-90, adapté de [28].

La plupart du temps il est utilisé sous forme d’alliages, comme le TiAl6V4 (parfois noté TA6V ou TA6V4, alliage contenant 6% d’aluminium et 4% de vanadium), qui représente à lui seul 45% du titane métallique utilisé [23]. Cet alliage est principalement utilisé dans les moteurs, pour une température maximale de 400°C, dans des conditions qui nécessitent un matériau avec une résistance spécifique élevée et une bonne résistance au fluage à haute température et à la fatigue [29]. A titre d’exemple, un airbus A350 est composé à 15% de titane, soit plus de 18 tonnes.

Dans ce secteur, les alliages de titane permettent non seulement de réduire la masse des appareils et ainsi la consommation de carburant, mais permettent aussi d’atteindre de meilleures performances. Pour les moteurs à propulsion par exemple, la vitesse maximale de rotation de la roue est directement proportionnelle au rapport résistance sur masse, qui est excellent pour les alliages de titane [3].

Dans le domaine aérospatial, le titane était déjà utilisé en 1979 pour la structure des moteurs des lanceurs de la navette Discovery. Plus récemment en 2016, des alliages de titane sont utilisés pour la création de la navette Orion par la NASA, visible dans la **Figure 2**. La coque pressurisée et les équipements externes sont recouverts de panneaux en nid-d’abeilles à base de titane qui fournissent une première isolation thermique lors de la rentrée dans l’atmosphère et sont chargés de bloquer les micrométéorites. Cette navette a été construite dans le cadre du programme Artemis, qui a pour rôle d’envoyer un équipage de 4 à 7 personnes à la surface de la lune et préparer les prochaines missions habitées vers mars. Par ailleurs, le premier essai de cette mission est un succès puisque la capsule Orion

s’est posée (sans équipage) dans l’océan Pacifique le 11 décembre 2022 après une mission de 26 jours [30].



Figure 2 - Navette Orion de la NASA, programme ARTEMIS [31].

B. Autres applications

Dans le domaine militaire, on retrouve les alliages de titane pour les applications navales en raison de leurs caractéristiques mécaniques élevées, leur propriété amagnétique, leur bon comportement à l'érosion en milieu hydrodynamique et leur excellente résistance à la corrosion en milieu marin. Les alliages de titane peuvent être utilisés pour les échangeurs thermiques, la propulsion, les blindages de zones sensibles (chaufferies, soutes) et les coques de sous-marins. À nouveau, le TA6V4 y est largement représenté [26]. Certains pays utilisaient des alliages de titane pour les échangeurs de chaleur des brise-glaces nucléaires à partir des années 1970. La bonne résistance à la corrosion de ces alliages en milieu aqueux permettait pour ces navires de réduire le nombre de réparations ou de remplacements et d'obtenir une durée de vie jusqu'à 10 fois supérieure aux échangeurs de chaleur en acier [32].

Dans le domaine industriel, l'utilisation du titane concerne aussi bien la chimie, la pétrochimie ou l'énergie. Dans le domaine de l'énergie par exemple, le secteur du nucléaire s'intéresse aux alliages de titane en tant que matériaux de structure du circuit primaire des réacteurs, en raison des différentes qualités citées précédemment mais aussi de sa très faible activité neutronique [33].

Le secteur des biens de consommation regroupe des domaines très variés tels que le sport, le luxe, le médical, l'automobile, l'architecture ou les piles à combustible. Pour ne citer qu'un exemple, la capacité du titane à former une couche d'oxyde rutile passivante, à la fois barrière ionique et électronique, ainsi que ses caractéristiques mécaniques proches des structures osseuses (haute résistance mécanique et faible module d'élasticité), en font un matériau biocompatible de plus en plus utilisé dans les implants médicaux orthopédiques (prothèse de hanche par exemple) ou dentaires [34].

La consommation de titane reste tout de même bien inférieure à celles des principaux autres métaux comme l'acier ou l'aluminium avec une consommation respective de 1,950 milliards de tonnes en 2020

[35] et 50 millions de tonnes [36]. Cependant, l’amélioration de la technique d’extraction du titane, associée à son abondance et son intérêt grandissant dans des secteurs nombreux et variés pourrait avoir un impact considérable sur le développement du marché.

C. Principaux avantages/inconvénients

Les principaux avantages du titane (**Tableau 2**) sont sa grande résistance mécanique spécifique (liée à sa faible densité) et sa bonne résistance à l’oxydation jusqu’à 600°C. Les principaux inconvénients résident dans son mauvais comportement à l’oxydation haute température au-delà de 600°C ainsi que dans son coût prohibitif, directement lié à la difficulté d’extraction du métal et qui implique que le titane n’est pour l’instant utilisé que dans des marchés à forte valeur ajoutée.

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> • Légèreté (densité 40% plus faible que les aciers et les super alliages base nickel) • Grande résistance mécanique spécifique • Bonne résistance à l’oxydation haute température (< 600°C) • Résistance à la corrosion en milieux aqueux • Biocompatibilité élevée • Amagnétique 	<ul style="list-style-type: none"> • Prix élevé / Difficulté d’extraction • Mauvais comportement au frottement • Soudabilité difficile • Mauvais comportement à l’oxydation haute température (> 600°C : insertion importante de l’oxygène)

Tableau 2 - Comparaison des principaux avantages et inconvénients des alliages de titane

II. Structure du titane

A. Formes allotropiques

Le titane solide existe sous différentes formes cristallographiques. La stabilité des deux principales formes, dont la structure est présentée dans la **Figure 3**, dépend de la température du titane par rapport à la limite appelée température de transus β de 882°C :

- En dessous de 882°C, le titane se trouve sous forme alpha (Ti- α), de structure hexagonale compacte (HC, aussi appelée pseudo-compacte).
- Au-dessus de 882°C, il se trouve sous la forme beta (Ti- β) de structure cubique centrée (CC).

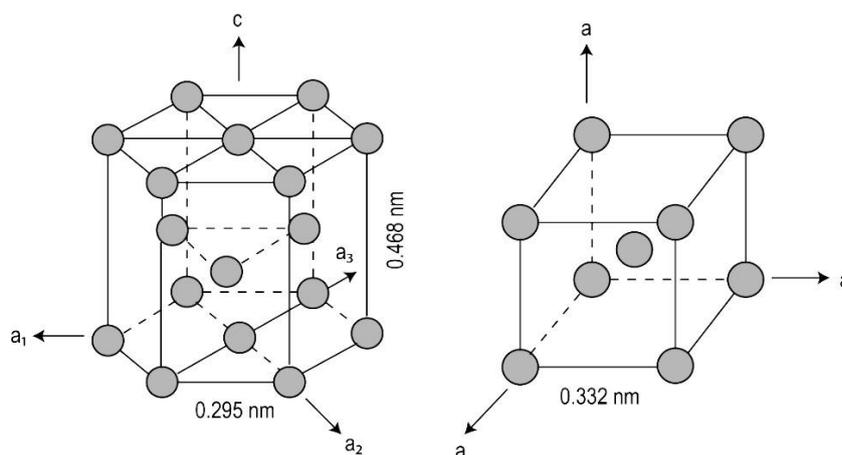


Figure 3 – Structures cristallographiques du titane, forme Ti- α hexagonale compacte à gauche et Ti- β cubique centrée à droite [37].

Dans cette étude, les matériaux seront soumis à des températures de 650°C et 700°C, nous resterons donc dans le domaine α . C’est donc principalement cette forme allotropique qui sera investiguée dans la suite.

Une particularité de la structure Ti- α est de posséder un rapport c/a de 1,587, soit une différence par rapport à la valeur de 1,633 dans le cas d’une maille hexagonale compacte idéale. D. David et al [38] ont étudié l’influence de la concentration d’oxygène inséré dans la phase α du titane sur l’évolution des paramètres cristallins de cette maille. En combinant des analyses DRX pour obtenir les paramètres de maille a et c , et des analyses nucléaires pour avoir la quantité d’oxygène, ils ont mis en évidence que les paramètres a et c augmentent avec la concentration d’oxygène, avec une augmentation plus rapide pour le paramètre c . On évoque ici l’oxygène et l’azote car ce sont les deux principaux éléments qui s’inséreront dans l’alliage de titane au cours de l’oxydation sous air.

Le **Tableau 3** présente le rayon atomique de l’oxygène, de l’azote, ainsi que le rayon atomique équivalent dans les sites tétraédriques et octaédriques du Ti- α . Bien que cette phase présente aussi des sites tétraédriques, ceux-ci ne peuvent pas accueillir d’atome d’oxygène ou d’azote, dont le rayon est deux fois plus grand que le rayon équivalent du site en question. On notera que l’azote peut s’insérer dans les sites octaédriques malgré un rayon atomique très légèrement supérieur au rayon équivalent de ces sites.

Atome ou site interstitiel	Dimension (pm)
Rayon atomique - Oxygène	60
Rayon atomique - Azote	65
Rayon site octaédrique – Ti- α	61
Rayon site tétraédrique – Ti- α	33

Tableau 3 - Comparaison du rayon atomique de l’oxygène et de l’azote avec le rayon équivalent pour un site interstitiel tétraédrique ou octaédrique du Ti- α [39].

Lorsque l’azote ou l’oxygène s’insèrent dans les sites interstitiels, on parle de diffusion en volume de type interstitielle directe. Si des lacunes dans des sites normaux du réseau sont présentes, elles peuvent permettre une mobilité des atomes de la matrice métallique (par exemple, mobilité de Ti^{4+} dans le cas

du titane) mais la diffusion interstitielle restera bien plus rapide que la diffusion des atomes du réseau, dans un rapport 10^4 - 10^5 [40].

Les phases α et β ayant des caractéristiques distinctes, leur proportion au sein d’un alliage a un impact direct sur ses caractéristiques. Certains éléments, appelés éléments d’addition, peuvent stabiliser l’une ou l’autre des deux phases et ainsi modifier les propriétés de l’alliage telles que la température de transus β , la microstructure, les propriétés mécaniques ou le comportement à l’oxydation. L’insertion de certains éléments peut par exemple abaisser la température de transus- β (882°C pour le titane pur) à la température ambiante. Les industriels élaborent ainsi différents alliages en faisant varier la nature et la concentration de ces éléments d’addition pour répondre à un cahier des charges spécifique.

B. Caractéristiques des éléments d’addition

On distingue trois types d’éléments d’addition :

- Les éléments **α -gènes**, qui stabilisent la phase α . Ils augmentent la température de transus β , ce sont principalement les éléments légers (carbone, oxygène, azote, aluminium, ...).
- Les éléments **β -gènes**, qui stabilisent la phase β . Ils diminuent la température de transus β (Mo, V, Nb, Ta, Fe, Si).
- Les éléments dits **neutres** qui n’ont pas d’effet stabilisant particulier (Sn, Zr).

Parmi les éléments β -gènes, on distingue les β -isomorphes (miscibles en toutes proportions dans la phase β) et les β -eutectoïdes (qui peuvent former des précipités) [41]. Parmi ces éléments β -eutectoïdes, on retrouve le silicium, qui est l’unique élément d’addition présent dans l’alliage TiXT (choisi pour cette étude). La faible concentration de silicium dans cet alliage (0,45 %m) permet de limiter la formation de siliciures, principalement de type Ti_5Si_3 [42], qui sont des précipités fortement fragilisant.

La concentration en phase α et β au sein d’un alliage permet de définir différentes familles d’alliage réparties en trois grandes classes [43] :

- **α** , constitués de 100% de phase α (T35, T40, ...).
- **β** , constitués de 100% de phase β à 20°C.
- **$\alpha + \beta$** , comprenant les deux phases et qui regroupe plusieurs sous-classes d’alliage (quasi- α comme le Ti6242S, $\alpha + \beta$ comme le TA6V ou encore β métastable comme le Ti β 21S).

Nos deux matériaux d’étude, Ti-CP grade 1 et TiXT sont tous deux des alliages α . Les alliages de cette famille présentent une bonne soudabilité (une seule phase présente), une bonne stabilité sous contrainte à chaud et une bonne résistance au fluage jusqu’à 650°C [44]. Cependant, leur ductilité est très inférieure à celle des alliages β .

C. Grade d’alliage – Norme ASTM

La norme ASTM (American Society for Testing and Material) attribue un grade à chaque alliage en fonction de sa composition et de son processus de fabrication.

Les alliages de titane avec un grade allant de 1 à 4 sont considérés comme du titane « commercialement pur » (dénommé Ti-CP dans la suite). Ces quatre alliages diffèrent de par leur teneur en oxygène, en azote et en fer. Les caractéristiques mécaniques varient fortement d’un grade à l’autre. Lorsque l’on passe d’un grade 1 (appelé T35) à un grade 2 (appelé T40), les teneurs en oxygène et en fer augmentent respectivement de 0,07% et 0,1%, ce qui provoque une augmentation de la résistance mécanique de 100 MPa et de la limite d’élasticité de 275 MPa [45].

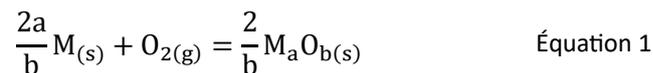
Comme montré par David et al [38] pour le TA6V4 (qui correspond à un grade 5), la teneur en oxygène dans l’alliage a une influence directe sur les propriétés mécaniques, en provoquant un durcissement du matériau. Sa présence améliore ainsi la résistance mécanique mais diminue la ténacité ce qui favorise la propagation des fissures et peut fragiliser le matériau si la teneur est trop importante.

Partie II - Corrosion haute température du titane et de ses alliages

I. Généralités sur la corrosion haute température

A l’exception de l’or, seul métal parfaitement stable à l’air, la plupart des métaux (titane, fer, aluminium, ...) n’existent dans la croûte terrestre que sous la forme de combinaison avec d’autres éléments tels que l’oxygène, l’azote ou le carbone. Ces minéraux métalliques (magnétite Fe_3O_4 , ilménite FeTiO_3 , rutil TiO_2) sont particulièrement stables et les métaux obtenus après purification ont tendance à retourner à cet état d’oxyde natif. De plus, ce retour à l’état oxydé est d’autant plus rapide que la température est élevée [46]. L’oxydation à haute température, aussi appelée corrosion sèche, peut se présenter sous des mécanismes très variés car elle dépend de nombreux paramètres : composition du matériau, température, pression et composition de l’atmosphère oxydante (O_2 , N_2 , SO_2 , H_2O , CO_2 , ...), état de surface du matériau, ... Le mécanisme concerne à la fois la vitesse de la réaction ainsi que la nature des phases formées et leur structure.

Dans la suite, on considère le cas simplifié de l’oxydation d’un métal par le dioxygène pur. La réaction chimique globale entre ce métal à l’état solide noté $\text{M}_{(s)}$ et le dioxygène gazeux noté $\text{O}_{2(g)}$ (parfois appelé oxygène par abus de langage) pour former un oxyde solide noté $\text{M}_a\text{O}_{b(s)}$ peut s’écrire de la façon suivante [21] :



Dans le cas du titane par exemple, on obtient :



La **Figure 4** présente un schéma simplifié des principales étapes de cette réaction d’oxydation. La première étape est un processus de physisorption où le dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ va s’adsorber à la surface du métal. Cette molécule peut alors se dissocier et former des ions oxyde O^{2-} ou des atomes d’oxygène O, qui vont s’insérer dans le métal et former les premiers germes d’oxyde. Ces deux premières étapes dépendent fortement des défauts cristallins à la surface, de l’état de surface initial (préparation) et des impuretés dans le métal et le gaz.

Les germes d’oxyde vont ensuite croître de manière à recouvrir complètement le métal et éliminer l’interface métal/gaz au profit de deux interfaces : gaz/oxyde et oxyde/métal. Par la suite, la couche d’oxyde peut croître par diffusion anionique des ions O^{2-} vers le cœur du matériau (diffusion interne), diffusion cationique des ions métalliques M^{n+} (Ti^{4+}) vers la surface (diffusion externe), ou par ces deux processus simultanément (diffusion mixte). Dans les premiers instants de la croissance de l’oxyde (on parle alors de films ou de films minces), la force motrice du déplacement des ions peut être due à la présence d’un champ électrique le long du film. Pour les couches d’oxyde plus épaisses, la force motrice est un gradient de potentiel chimique à travers la couche [21]. La diffusion des espèces étant

généralement plus lente dans l’oxyde que dans le métal, la croissance de l’oxyde contribue à ralentir la cinétique d’oxydation avec un chemin à parcourir entre l’air et le métal de plus en plus long pour l’oxygène.

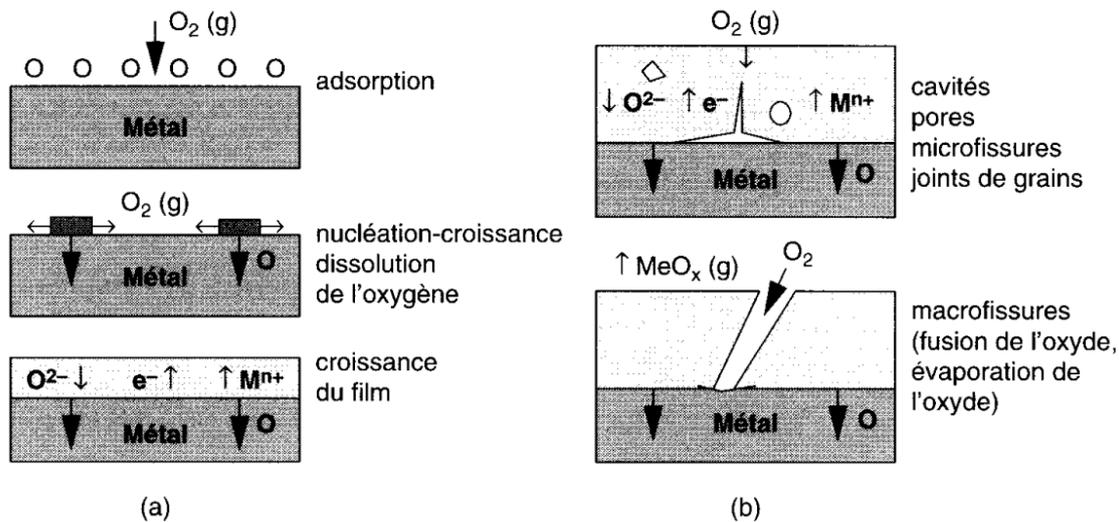


Figure 4 – Schéma des principales étapes de la réaction d’oxydation des métaux, Kofstad [21], adapté par Sarrazin et al [47].

Lorsque la couche d’oxyde devient trop épaisse, différents phénomènes peuvent conduire à la formation de microfissures pouvant croître et se transformer en macrofissures. Le dioxygène de l’air peut alors à nouveau réagir avec le métal et l’oxyde n’est alors plus protecteur.

L’adhérence de la couche d’oxyde peut être impactée par différents facteurs tels que le type de mécanisme de la réaction ou les caractéristiques physiques de l’oxyde et du métal :

Pour l’impact du mécanisme, dans le cas d’une diffusion purement cationique vers la surface par exemple, la migration des ions métalliques va générer des lacunes à l’interface métal/oxyde qui peuvent coalescer pour former des pores, réduisant ainsi l’adhérence de la couche d’oxyde. À l’inverse, une diffusion purement anionique de l’oxygène vers le cœur du matériau peut générer à l’interface métal/oxyde des contraintes de compression au sein du métal dont la maille est progressivement agrandie par l’insertion d’oxygène. Cela peut favoriser la desquamation (effritement progressif) de la couche d’oxyde.

Concernant l’impact des caractéristiques physiques, il y a d’une part le coefficient de dilatation thermique du métal et de l’oxyde. Si l’écart est trop important, une variation brusque de la température peut provoquer un décollement de l’oxyde, qui n’est alors plus protecteur, comme montré par Dechamps et al [48]. Ensuite, une caractéristique importante est le coefficient de Pilling et Bedworth (noté PBR), représentant le rapport de volume molaire entre l’oxyde et le métal. En 1923, Pilling et Bedworth [49] ont suggéré qu’un écart de volume molaire pouvait être à l’origine de contraintes au sein de l’oxyde et du métal au cours de l’oxydation. Le couple Ti/TiO₂ présente un PBR de 1,73 [50], ce qui d’après Antoni et al [51] est caractéristique de la formation d’une couche initialement couvrante et compacte qui au fur et à mesure de l’oxydation devient fissurée et poreuse.

II. Aspect thermodynamique

On peut considérer les réactions d’oxydation présentées précédemment (Équation 1 et Équation 2) par une approche thermodynamique, c’est-à-dire en déterminant les produits de corrosion susceptibles de se former dans des conditions de pression et de température données. La spontanéité d’une réaction est caractérisée par la variation d’enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ [46]:

$$\Delta_r G^\circ_T = -RT \ln(K_T) = RT \ln\left(\frac{P_{O_2}}{P^0}\right) \quad \text{Équation 3}$$

Avec :

- $\Delta_r G^\circ_T$ la variation d’enthalpie libre standard de réaction (J), parfois appelée énergie de Gibbs.
- **R** la constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- **T** la température en K.
- **K_T** la constante thermodynamique exprimée dans la phase gazeuse à partir des espèces présentes dans l’Équation 1.
- **P_{O₂}** la pression partielle de dioxygène (bar) correspondant à l’équilibre oxyde/métal, appelée pression de corrosion quand le réactif oxydé est un métal et **P⁰** la pression de référence, égale à 1 bar.

Ainsi, en l’absence de changement d’état d’un des constituants de l’équilibre considéré, $\Delta_r G^\circ_T$ varie linéairement avec la température. Le diagramme d’Ellingham, présenté dans la **Figure 5** représente la variation de l’enthalpie libre standard de formation des oxydes en fonction de la température et de la pression d’équilibre associée pour une mole de dioxygène. On notera que les droites de ce diagramme relèvent d’une approximation où l’on considère que l’enthalpie standard et l’entropie standard de la réaction ne dépendent pas de la température. On peut donc déterminer à partir de ce graphique la pression d’équilibre entre un métal et son oxyde à une température donnée. Thermodynamiquement, l’oxyde se formera seulement si la pression partielle d’oxygène est plus grande que la pression d’équilibre (ou pression de corrosion). Les oxydes les plus stables ont les valeurs de $\Delta_r G^\circ$ les plus faibles. Parmi les pseudo-couples métal/oxyde présentés, l’oxyde le plus stable est donc l’oxyde de calcium CaO et le moins stable l’oxyde de fer (III) Fe₂O₃.

On peut classer les différents pseudo-couples en fonction de leur affinité pour l’oxygène : métaux nobles, métaux avec une faible affinité, une forte affinité, ... Le titane se place dans la catégorie des métaux avec une très forte affinité pour l’oxygène. À température ambiante $T = 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$, le couple Ti/TiO₂ présente une pression d’équilibre d’oxygène de 10^{-155} bar. Cette très faible pression d’équilibre signifie qu’à pression et température ambiante, le titane s’oxyde spontanément et forme une couche d’oxyde dite native. Les observations de E. McCafferty et al [52] vont dans ce sens avec à 25°C , des échantillons du titane pur à 99,99% recouverts d’une fine couche d’oxyde passivante de 80 Å composée majoritairement de TiO₂ de structure rutile. Pour nos deux températures d’étude, 650°C et 700°C , les pressions d’équilibre sont respectivement de 10^{-44} et 10^{-41} bar. Cette très faible pression partielle implique par exemple que lors de la nitruration du titane, Strafford et al [53] font passer au préalable le diazote gazeux pur à 99,9 % dans une éponge de titane compressée et chauffée à 1000°C afin de

faire réagir les traces d'oxygène dans le gaz, et ainsi éviter la formation d'oxydes de titane lors de la nitruration.

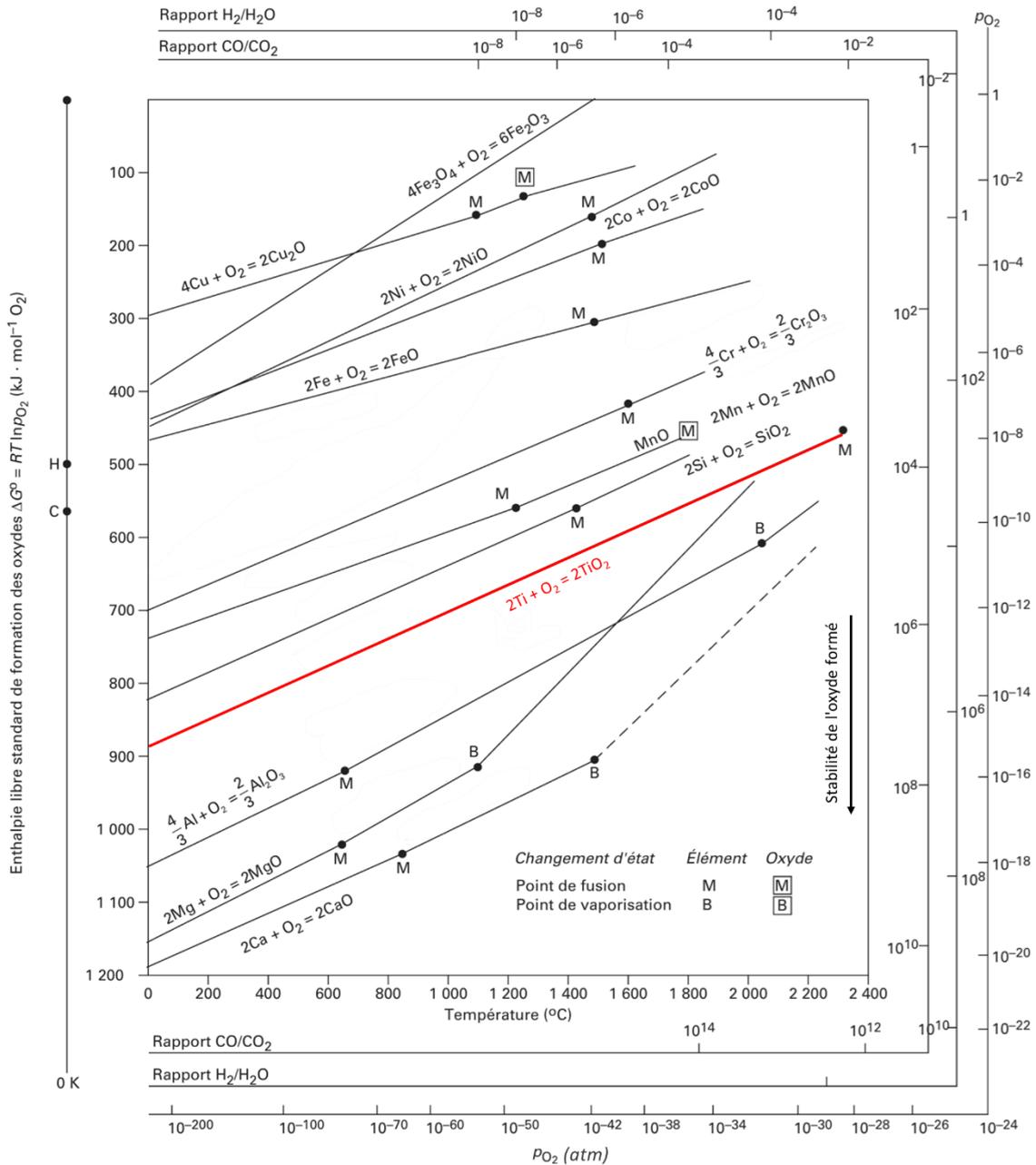


Figure 5 - Diagramme d'Ellingham de différents couples métal/oxyde [46]. En rouge le couple Ti/TiO₂ [54].

En pratique différents oxydes et nitrures sont susceptibles de se former en fonction de la pression partielle d'oxygène et d'azote. Ces composés varient en termes de composition mais aussi en termes de structure, dont la stabilité dépend des conditions environnementales. La suite développe les structures cristallographiques des différents oxydes, nitrures et oxynitrures de titane susceptibles d'être rencontrés au cours de l'oxydation des alliages de titane.

III. Aspect structural des phases formées au cours de l’oxydation

A. Structure des oxydes de titane

1. Diagrammes de phase Ti-O

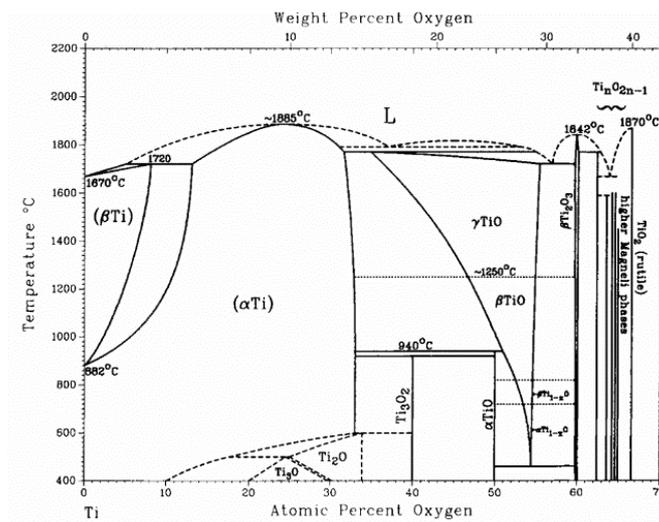
De nombreux diagrammes d’équilibre Ti-O se sont succédé au cours des dernières années, notamment grâce à de nouvelles méthodes de calculs thermodynamiques ou des expériences et des méthodes de mesures plus précises. La **Figure 6** présente les diagrammes de phase Ti-O sous 1 bar de pression d’oxygène proposés par Murray et Wriedt [55] (A) à partir de données expérimentales et calculées par Dupressoire et al [56] avec le logiciel Thermo-Calc (B).

Comme évoqué précédemment, le diagramme de phase Ti-O (expérimental) confirme le caractère α -gène de l’oxygène. En effet, le domaine de stabilité de la phase Ti- α (et donc la température de transus- β) augmente avec la teneur en oxygène. Dans le cas d’échantillons de titane oxydés sous air, on rencontre systématiquement une phase d’insertion notée Ti(O), correspondant à l’insertion de l’oxygène dans les sites interstitiels octaédriques de la matrice métallique :

- **α -Ti(O)** pour une insertion dans la phase α , avec une teneur en oxygène maximale de 33 %at.
- **β -Ti(O)** à plus haute température, dans le cas de la phase β , avec une teneur en oxygène maximale de 8 %at [57].

Cette solubilité de l’oxygène dans le titane est très importante en comparaison d’autres métaux. L’acier 316L par exemple présente une solubilité maximale pour l’oxygène de 195 ppm ($\approx 0,0195$ %at) [58].

A. Murray et Wriedt, Expérimental, 1987



B. Dupressoire et al, Calculé, 2021

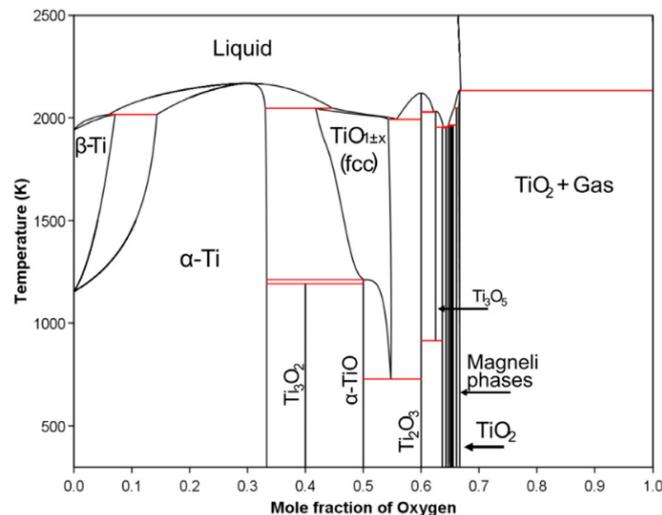


Figure 6 - Diagrammes de phase Ti-O, à partir de données expérimentales par Murray et Wriedt [55] (A) et calculé par Dupressoire et al [56] (B) avec le logiciel Thermo-Calc (base de donnée TCT11).

2. Principales catégories des oxydes de titane

- a) Phases d’insertion (taux d’oxygène inférieur à 33 %at) - α -Ti₆O, α -Ti₃O, α -Ti₂O et ω -Ti₃O

Les phases d’insertion α -Ti₆O, α -Ti₃O et α -Ti₂O correspondent à une structure Ti- α (hexagonale compacte) avec des atomes d’oxygène dans les sites octaédriques et un taux d’oxygène supérieur à 33 %at. On notera que la phase α -Ti₆O n’est pas présente dans le diagramme expérimental de Murray et Wriedt [55], bien que cette phase soit thermodynamiquement stable dans un certain domaine de pression et de température, comme montré par Gunda et al [59]. Ces derniers proposent aussi la phase

ω -Ti₃O, qui est là aussi une insertion d’oxygène dans les sites octaédriques mais dans le cas d’une maille ω -Ti. La structure hexagonale ω -Ti est la troisième structure solide que peut adopter le titane après les structures α et β et résulte d’une transformation martensitique. Cependant en tenant compte de notre température d’étude (650°C-700°C) celle-ci ne se forme que pour une pression de dioxygène bien plus importante que celle utilisée (dans notre cas $P_{O_2} \leq 0,21$ bar) [60] et ne sera donc pas rencontrée.

b) Oxydes (taux d’oxygène supérieur à 33 %at)

i. *Dioxyde de titane – TiO₂*

Le dioxyde de titane TiO₂ est l’oxyde le plus souvent rencontré au cours de l’oxydation haute température du titane. Il se présente principalement sous trois structures distinctes, le **rutile** (quadratique), l’**anatase** (quadratique) et la **brookite** (orthorhombique). Le **Tableau 4** présente un récapitulatif des différentes propriétés des trois formes allotropiques [61].

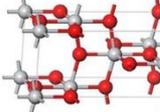
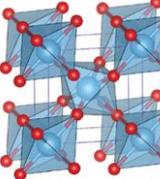
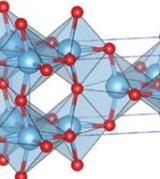
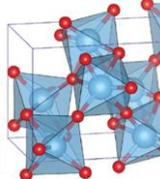
Structure TiO ₂	Rutile	Anatase	Brookite
Schéma maille (Ti en gris et O en rouge)			
Schéma avec les octaèdres Ti ₆ O (Ti en bleu et O en rouge)			
Type de structure	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Paramètres de maille	a = b = 4,594 Å c = 2,959 Å	a = b = 3,785 Å c = 9,514 Å	a = c = 5,436 Å b = 9,166 Å
Densité	4.24	3.83	4.17
Dureté (Echelle de Mohs)	6 – 6,5	5,5 – 6	5,5 - 6

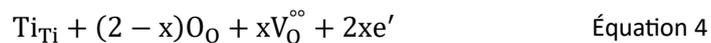
Tableau 4 – Propriétés des formes allotropiques du dioxyde de titane TiO₂ [61], [62].

Les phases de rutile et d’anatase partagent le même bloque de construction : un octaèdre de type Ti₆O, comme montré dans le **Tableau 4**. Dans la structure rutile, chaque octaèdre Ti₆O est lié à 10 autres octaèdres (2 par les arêtes et 8 par les sommets) et dans celle de l’anatase chaque octaèdre est lié à 8 autres (4 par les arêtes et 4 par les sommets) [63]. Pour la structure rutile, la distance entre deux atomes de titane est plus faible et celle entre un atome de titane et un atome d’oxygène est plus élevée, en comparaison de la structure anatase. À l’échelle micro- et macro-métrique, la structure la plus stable thermodynamiquement dans les conditions normales de pression et de température est le rutile. L’anatase est susceptible de se former pour des raisons cinétiques mais se transformera progressivement en une structure rutile. De plus, avec l’élévation de la température, les structures brookite et anatase se transforment en une structure rutile [64]. D’après Murray et Wriedt [55], les structures anatase et brookite sont instables quelle que soit la température et la transformation en

rutile est irréversible, raison pour laquelle ils précisent cette structure pour le TiO₂ dans le diagramme de phase qu’ils proposent (Figure 6).

A l’échelle nanométrique cependant, la stabilité dépend de la taille de la nanoparticule (cristallite dans notre cas), avec l’anatase pour une cristallite inférieure 11 nm, la brookite entre 11 et 35 nm et le rutile au-delà de 35 nm. Ce cas est susceptible de nous concerner étant donné la taille des grains d’oxyde, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.

En pratique, le dioxyde de titane n’est pas parfaitement stœchiométrique et se note Ti_{1+y}O_{2-x}. D’après Kofstad [21], les ions interstitiels de titane prédominent pour une faible activité d’oxygène et une température élevée (> 900°C) et les lacunes d’oxygène prédominent pour une forte activité d’oxygène et une température plus faible. Les conditions environnementales de notre étude nous placent dans le second cas (prédominance des lacunes d’oxygène). L’oxyde rutile présente alors les caractéristiques d’un semi-conducteur de type n. Le TiO₂ rutile est d’ailleurs utilisé dans les composants photovoltaïques pour la production d’électricité ou des applications pour la photocatalyse, en raison de ce caractère semi-conducteur [51]. La notation de Kröger et Vink est une écriture faisant apparaître tous les éléments de la structure du cristal et permet ainsi d’explicitier la formule d’un oxyde. Dans cette notation on utilise le symbole de l’élément sur la ligne (les lacunes sont notées V pour vacancy), un symbole représentant le site cristallin en indice et un symbole représentant la charge efficace en exposant (‘ pour une charge négative et ° pour une charge positive). La formule TiO_{2-x} peut s’écrire :



Avec **Ti_{Ti}** un atome de titane dans un site normale du réseau, **O_O** un atome d’oxygène dans un site normal du réseau, **V_O^{°°}** une lacune d’oxygène dans le site normal du réseau portant deux charges électriques positives et **e’** un électron. Ces lacunes d’oxygènes permettent à l’oxygène venant de l’atmosphère de diffuser à travers la couche d’oxyde par un mécanisme appelé « diffusion lacunaire ».

ii. Monoxyde de titane TiO, sous forme α, β ou γ

La phase **α-TiO** (aussi appelé Ti₅O₅ ou TiO monoclinique) est caractérisée par une structure type NaCl, constituée par deux sous-réseaux CFC imbriqués, l’un composé des atomes de titane et l’autre composé des atomes d’oxygène, qui se placent dans les sites octaédriques de la structure du titane. Cette phase est observée à basse température et le réseau de lacunes est ordonné (autant de lacunes d’oxygène que de lacunes de titane). Les lacunes n’étant pas ordonnées avec une symétrie équivalente à celle du réseau, la phase α-TiO perd en symétrie et devient monoclinique plutôt que cubique à faces centrées.

La phase **β-TiO** possède une symétrie cubique et se forme à plus haute température que la phase α-TiO. Le réseau de lacunes est là-aussi ordonné [65].

Enfin, la phase **γ-TiO** se forme à plus haute température que les phases α et β-TiO et à la différence de ces deux phases γ-TiO présente un réseau de lacunes désordonné.

iii. *Trioxyde de titane - Ti_2O_3*

Le trioxyde de titane Ti_2O_3 qui peut prendre une structure type **corindon** (rhomboédrique, réseau CFC pour l’oxygène et atomes de titane dans 2/3 des sites octaédriques) ou une structure Υ' - Ti_2O_3 (réseau HC pour l’oxygène et atomes de titane dans 2/3 des sites octaédriques, avec un réseau de lacunes ordonné). Υ' - Ti_2O_3 est l’équivalent de α - Ti_2O_3 .

iv. *Phases de Magnéli*

Les phases de Magnéli regroupent un grand nombre d’oxydes susceptibles de se former avec une formule de type Ti_nO_{2n-1} et $n \geq 4$ (Ti_4O_7 , Ti_5O_9 , ...). Une description plus détaillée en est faite par Waldner et al [66].

B. Structure des nitrures de titane

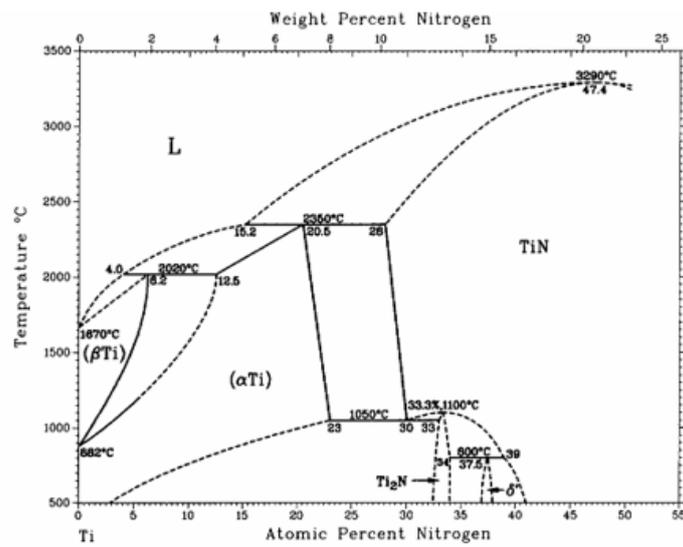
1. Diagrammes de phase Ti-N

Comme pour le diagramme Ti-O, différents diagrammes Ti-N se sont succédé. La Figure 7 présente les diagrammes de phase pour le système Ti-N obtenus expérimentalement par Wriedt et Murray en 1987 et (b) calculé par Dupressoire avec le logiciel Thermo-Calc en 2021.

Les phases de nitrures sont plus difficiles à détecter que les oxydes car les phases α et β sont moins avides d’azote que d’oxygène. En effet, les deux phases d’insertion pouvant se former présentent bien moins d’azote que dans le cas de l’oxygène :

- **α -Ti(N)** avec une teneur maximale de 23 %at [67].
- **β -Ti(N)** avec une teneur maximale de 6,2 %at.

A. Wriedt et Murray, Expérimental, 1987



B. C. Dupressoire, Calculé, 2021

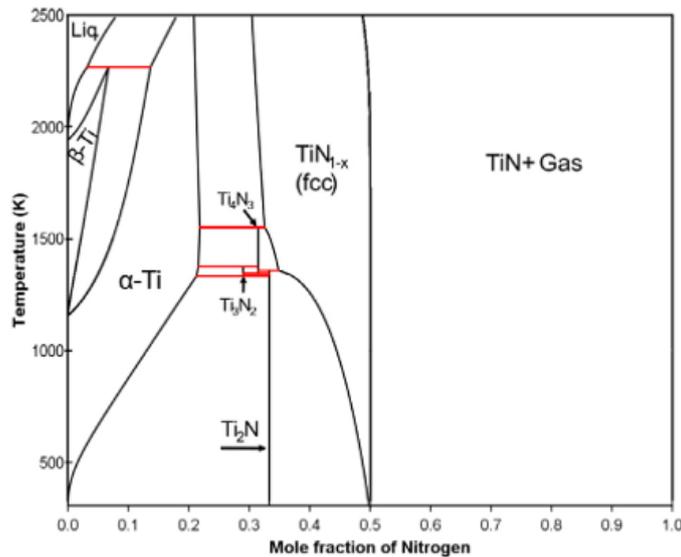


Figure 7 - Diagrammes de phase Ti-N expérimentaux proposés par Wriedt & Murray en 1987 [67] (A) et calculé par Dupressoire et al [56] (B) avec le logiciel Thermo-Calc (base de donnée TCT11) en 2021.

2. Principaux nitrures répertoriés à partir des données expérimentales

a) Ti_2N

La phase Ti_2N , noté parfois $\beta-Ti_2N$ ou $\epsilon-Ti_2N$, présente une structure quadratique, avec 33 %at d’azote. On voit ici une différence entre le comportement de l’azote et de l’oxygène avec le Ti- α . La structure $\epsilon-Ti_2N$ n’est pas une phase d’insertion contrairement à son équivalent en oxygène $\alpha-Ti_2O$. La Figure 8 présente une comparaison de la structure de ces deux phases ainsi que de la répartition des atomes d’azote et d’oxygène dans la structure. La phase $\epsilon-Ti_2N$ peut être considérée comme un réseau ordonné

d’atomes d’azote et de lacunes dans une structure hexagonale compacte dont les atomes de titane sont alternativement décalés de leur position en comparaison d’une maille HC idéale.

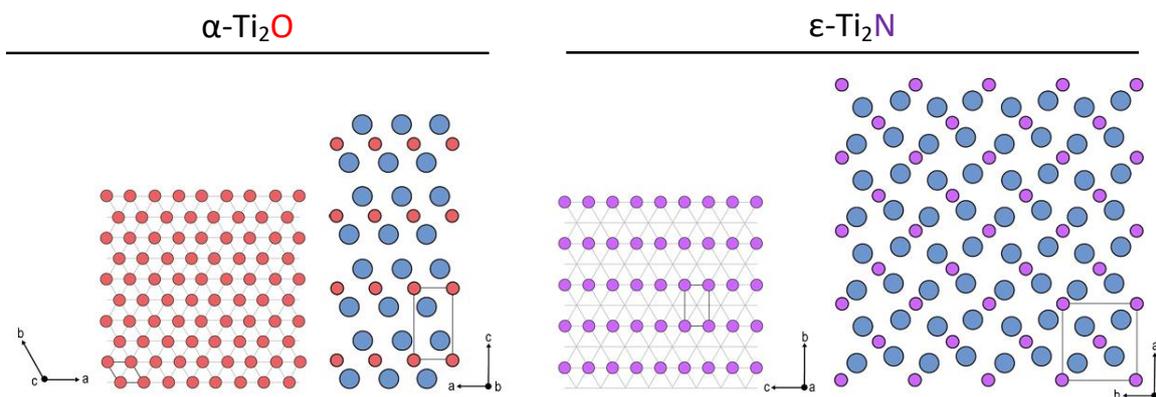


Figure 8 – Comparaison de la structure cristallographique et de la répartition de l’oxygène (rouge) et de l’azote (violet) entre les phases α -TiO₂ et ϵ -Ti₂N [37].

b) TiN

TiN, que l’on note δ -**TiN** s’il se trouve sous la forme cubique à faces centrées (CFC, structure type NaCl), avec une teneur en azote pouvant aller de 30 à 55 %at, ou δ' -**TiN** dans le cas d’une structure quadratique, pour une teneur en azote d’environ 38%. La phase δ' présente un paramètre de maille (a) plus petit que celui de la phase δ , respectivement 4,14 et 4,24 Å.

Le **Tableau 5** présente les propriétés (structure, paramètres de maille, densité et groupe d’espace) des deux principaux nitrures observés expérimentalement : ϵ -Ti₂N et δ -TiN, [37], [67].

Type de nitrure	ϵ -Ti ₂ N	δ -TiN
Schéma maille (Ti en bleu, N en rouge)		
Type de structure	Quadratique	CFC (type NaCl)
Paramètres de maille	a = b = 4,98 Å c = 3,06 Å	a = b = c = 4,24 Å
Densité	4,88	5,22

Tableau 5 – Propriétés de deux principaux nitrures, [68], [67].

c) η -Ti₃N_{2-x} et ζ -Ti₄N_{3-x}

A plus haute température, deux nitrures de structure trigonale (réseau rhomboédrique), η -Ti₃N_{2-x} et ζ -Ti₄N_{3-x} sont proposés par Lengauer et al [69]. On notera tout de même que ces phases ont été observées après une nitruration sous 2 bar d’azote pur entre 1500 et 1700°C, avec pour certains échantillons un recuit de trois semaines à 1350°C. Ces expériences avaient été réalisées spécifiquement pour observer ce type de nitrures et laissent à penser que de telles phases sont peu susceptibles d’être présentes après une oxydation sous air à 700°C.

3. Phases supplémentaires proposées grâce aux méthodes de simulation (calculs DFT, logiciel Thermo-Calc)

Les phases Υ -Ti₄N₃ et Υ -Ti₆N₅, de structure CFC, avec respectivement environ 43 et 46 %at d’azote, sont proposées par Gunda et al [70]. La notation Υ indique que le réseau de lacunes est ordonné. La structure Ti₄N₃ est aussi proposée par Dupressoire et al [56]. La phase Ti₃N₂, avec une structure type corindon (rhomboédrique), est proposée par Dupressoire et al [56].

C. Structure des oxynitrures de titane

La littérature est assez limitée concernant la détection d’oxynitrures de titane. Différents diagrammes de phases ternaires Ti-N-O ont été proposés à partir de calculs thermodynamiques. La **Figure 9** est un diagramme ternaire Ti-N-O calculé à 650°C (l’une de nos températures d’étude) avec Thermo-Calc par Dupressoire et al [56]. D’après ce diagramme, un oxynitrure de type $Ti(N_xO_{1-y})_{1\pm x}$ de structure CFC est susceptible de se former à cette température, dans une assez large gamme de concentration pour l’oxygène et l’azote. Les auteurs se sont servis de ce diagramme afin de proposer des structures pour les phases dont les teneurs en titane, oxygène et azote avaient été déterminées par tomographie atomique sur des échantillons de Ti6242S oxydé sous air synthétique à 650°C.

Abdallah et al [71] ont caractérisé des échantillons oxydés dans les mêmes conditions (Ti6242S, 650°C, air synthétique) par spectroscopie à perte d’énergie avec un microscope électronique à transmission (STEM-EELS). Ils sont parvenus à détecter des nitrures de type Ti₂N (quadratique), TiN (CFC) et une solution solide α -Ti(N), mais pas d’oxynitrure tels que ceux proposés précédemment.

D’autres diagrammes ternaires Ti-N-O sont proposés par Wei et al [72] mais pour des températures plus élevées (1700°C, 1000°C, 1400°C) trop éloignées du domaine de notre étude.

Parmi les oxynitrures ayant été détectés expérimentalement on peut citer ceux avec une structure type NaCl :

- **TiN-TiO**, Radecka et al [73], parfois décrit comme une solution solide. Cette phase a été caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) après pulvérisation cathodique par magnétron pulsé sur un substrat de titane sous atmosphère Ar/N₂/O₂.

- $\text{TiN}_{0,3}\text{O}_{0,7}$, Rizzo et al [74], synthétisé par pulvérisation cathodique radio fréquence, dont la composition a été déterminée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et la structure par DRX.
- $\text{Ti}_{0,7}(\text{N}_{0,33}\text{O}_{0,67})$, Seo et al [75], obtenu par recuit thermique de nanoparticules de TiO_2 à 800°C dans une atmosphère NH_3/N_2 , et caractérisé par diffraction de neutrons.
- Oxynitrides dans la gamme $\text{TiO}_{0,41}\text{N}_{0,59}$ à $\text{TiO}_{0,05}\text{N}_{0,95}$, Rees et al [76], obtenus par dépôt en phase vapeur de type AACVD (Aerosol-Assisted Chemical Vapour Deposition) et caractérisés par DRX à incidence rasante et spectroscopie à dispersion de longueur d’onde (WDS).

Des oxynitrides avec d’autres structures sont aussi détectés :

- $\text{Ti}_3\text{O}_{3,5}\text{N}_{1,5}$ de structure orthorhombique (parfois appelé pseudobrookite), **anatase dopé** avec 25% d’azote, Rees et al [76].
- $\text{Ti}_{2,85}\text{NO}_{0,4}$ de structure orthorhombique (avec $a=3.80404 \text{ \AA}$, $b = 9.6486 \text{ \AA}$ et $c = 9.8688 \text{ \AA}$) et $\text{Ti}_{3-\delta}\text{O}_4\text{N}$ avec $0.06 < \delta < 0.25$, Hyett et al [77], obtenus par dépôt en phase vapeur et caractérisés par diffraction de neutrons.

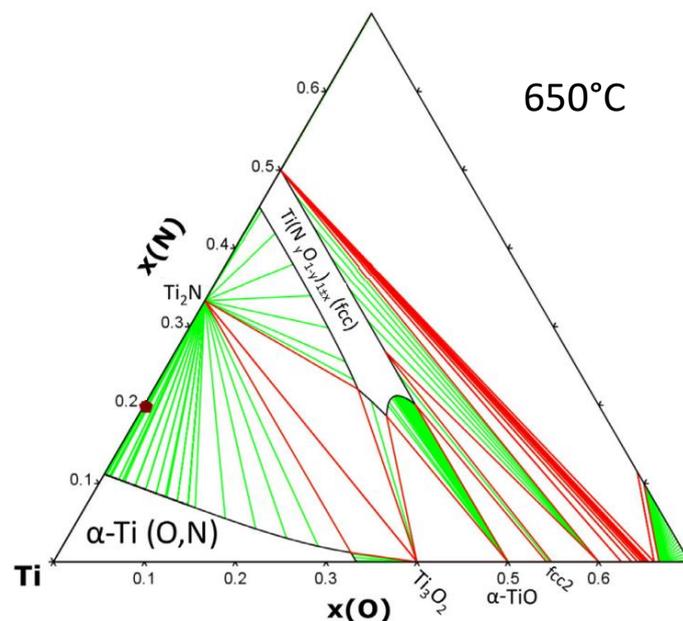


Figure 9 - Diagramme du système Ti-N-O calculé à 650°C avec Thermo-Calc à partir de la base de donnée TCT11 [56].

Comme le montrent ces différents exemples, les oxynitrides présentés ici ne font jamais suite à une oxydation sous air, mais sont le fruit de processus spécifiquement conçus pour les générer : dépôt CVD, PVD [78], pulvérisation cathodique, recuit de nanoparticules sous un mélange NH_3/N_2 . De plus, leur détection nécessite parfois des techniques très spécifiques comme la diffraction de neutrons. Pour ces différentes raisons, si des oxynitrides sont créés dans les conditions de notre étude ($650^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$ sous air), ils risquent d’être difficiles à détecter par une analyse DRX classique mais pourront peut-être être mis en évidence par DRX au rayonnement synchrotron.

IV. Aspect cinétique

Précédemment, l’aspect thermodynamique a été présenté. Cependant, celui-ci permet seulement de déterminer la stabilité des espèces formées dans des conditions de pression et de température données. Mais dans le cas de l’oxydation d’un métal à haute température, le processus s’effectue hors équilibre et l’approche thermodynamique doit être complétée par une approche cinétique.

L’étude de la cinétique d’oxydation a de multiples intérêts : prévision de la durée de vie du matériau, identification du mécanisme d’oxydation, évaluation de la performance d’une protection ou encore intégration dans des modèles prédictifs [79]. Afin de déterminer la cinétique de la réaction, on peut mesurer la variation de l’épaisseur de l’oxyde formé au cours de l’oxydation ou suivre l’évolution de la prise de masse de l’échantillon (thermogravimétrie). La dérivée de cette évolution correspond à la vitesse de consommation de l’oxygène dans le cas d’une oxydation.

A. Les principaux régimes cinétiques

Les lois cinétiques rencontrées de manière récurrentes peuvent être classées en première approximation comme suit : logarithmique, parabolique et linéaire. Ces lois représentent des cas limites idéaux. En pratique, on rencontre souvent une combinaison de ces différentes lois notamment lors de la transition entre deux régimes d’oxydation [21]. La **Figure 10** présente une représentation schématique de ces trois principales lois cinétiques.

La **cinétique parabolique** est davantage présente à plus haute température. Elle est caractéristique d’une réaction limitée par la diffusion des espèces à travers la couche d’oxyde et donc de la formation d’un oxyde protecteur. Cette loi est décrite par la relation suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p t + C \quad \text{Équation 5}$$

Dans la pratique on trace souvent la courbe $\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t})$ où la pente correspond à $\sqrt{k_p}$ avec k_p la constante de vitesse parabolique.

La **cinétique linéaire** correspond au cas où la vitesse d’oxydation reste constante. La réaction limitante se situe dans ce cas à l’interface gaz/métal ou métal/oxyde. Il peut par exemple s’agir d’une réaction limitée par l’apport de gaz à la surface, ou une réaction gouvernée par la formation d’oxyde à l’interface métal/oxyde. Cette loi peut être décrite mathématiquement par la relation :

$$\frac{\Delta m}{S} = k_l t + C \quad \text{Équation 6}$$

Avec k_l la constante de vitesse linéaire.

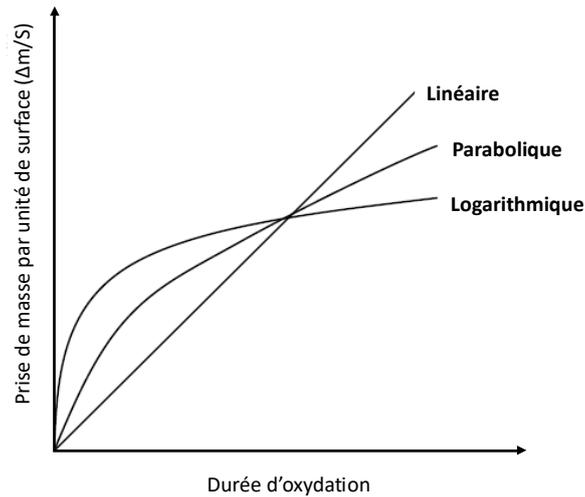


Figure 10 – Schéma représentatif des trois principales lois cinétiques d’oxydation.

A haute température, on rencontrera souvent des combinaisons du régime parabolique et linéaire, notamment lors de la présence d’un régime transitoire avant l’apparition d’un régime parabolique. Dans ce cas, il peut être utile de déterminer le coefficient de vitesse parabolique k_p avec la loi parabolique complète proposée par Monceau et al [80] :

$$t = A + B \frac{\Delta m}{S} + C \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 \quad \text{Équation 7}$$

Avec $k_p = 1/C$.

Cette loi parabolique complète permet une meilleure détermination de k_p , indépendamment du mécanisme d’oxydation et/ou de la présence d’un régime transitoire.

B. Energie d’activation de la réaction

Une fois la cinétique déterminée et donc la constante de vitesse calculée, il est possible d’utiliser cette donnée pour déterminer l’énergie d’activation de la réaction grâce à la loi de type Arrhenius :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Équation 8}$$

Avec k la constante de vitesse, k_0 le facteur de fréquence de même dimension que k , E_a l’énergie d’activation en $J.mol^{-1}$, R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$) et T la température en kelvin (K).

C. Coefficient de diffusion

Pour déterminer et/ou comparer la vitesse de diffusion des différentes espèces, on définit le coefficient de diffusion D , caractéristique de la mobilité d’une espèce donnée (par exemple l’oxygène), dans un milieu donné (par exemple le titane métallique) à une température donnée. L’augmentation de la température entraîne une augmentation du coefficient D . Ce coefficient peut être déterminé en utilisant la loi de type Arrhenius [40] :

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Équation 9}$$

- Q (parfois noté E_a) est l’énergie d’activation en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ou en cal ($1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$).
- R est la constante des gaz parfaits. $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 1,987 \text{ cal}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- T est la température en K.
- D_0 (D zéro) est le facteur de fréquence, il a les mêmes dimensions que D et correspond au coefficient de diffusion pour une température infinie.

V. **Oxydation des alliages de titane sous différentes atmosphères**

Bien que notre étude concerne l’oxydation du titane sous air, il est utile de s’intéresser au comportement à l’oxydation du titane sous oxygène pur et sous azote pur. Le mécanisme d’oxydation du titane est complexe, en partie à cause de la grande solubilité de l’oxygène dans ce métal. Celle-ci présente une compétition entre la formation d’oxyde et la dissolution d’oxygène plus en profondeur dans le métal. Par ailleurs, une grande partie des études concernant l’oxydation du titane ont été réalisées sous oxygène pur. Il est donc judicieux de s’intéresser dans un premier temps aux cas les plus simples, l’oxydation sous oxygène pur puis sous azote pur, avant d’étudier le comportement à l’oxydation sous air, afin de mettre en évidence l’influence de l’azote dans l’atmosphère oxydante.

A. Oxydation sous O_2 pur

L’oxydation du titane dans ces conditions a été longuement étudiée par Kofstad et al [21], [81], [82] depuis les années 1960. Kofstad a étudié non seulement les différentes cinétiques d’oxydation mais aussi les différences de mécanisme qui existent entre elles. La **Figure 11** présente un schéma récapitulatif des différentes cinétiques d’oxydation du titane en fonction de la température sous 1 atm de dioxygène. En-dessous de 400°C , la cinétique est logarithmique, puis présente une transition logarithmique-parabolique dans l’intervalle $400^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ (aussi appelée cubique). Au-dessus de $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$, on observe une cinétique parabolique qui tend vers un régime linéaire si la durée d’oxydation est suffisamment importante. Au-dessus de $900^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$, la cinétique est linéaire. Kofstad [21] précise cependant que les cinétiques observées dépendent grandement de la pureté du métal ainsi que d’autres facteurs tels que les traitements thermiques effectués ou l’état de surface.

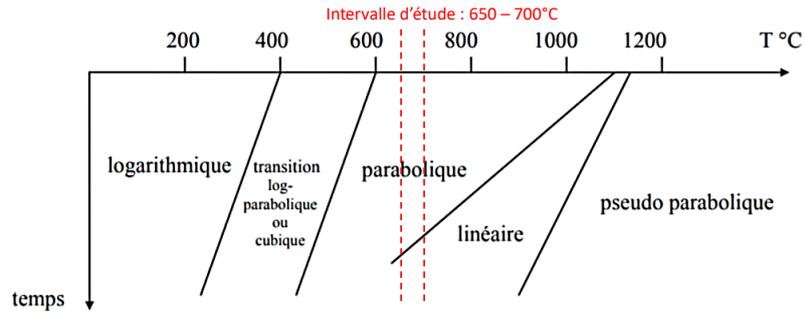


Figure 11 – Schéma représentatif des lois cinétiques en fonction de la température pour l’oxydation du titane sous 1 atm de dioxygène [21].

Dans le cas de notre étude, l’oxydation se déroulera majoritairement dans les régimes paraboliques et linéaires. On développera donc essentiellement ces deux domaines dans la suite.

1. Cinétique du régime parabolique - linéaire

Dans le régime parabolique, deux principaux phénomènes sont à l’œuvre : une dissolution d’oxygène dans le titane et la formation d’un oxyde presque exclusivement constitué de TiO₂ rutile, qui tend à se stratifier avec la durée d’oxydation et l’élévation de la température. Kofstad [21] indique que le régime parabolique est généralement obtenu au-dessus de 600°C. Dans la pratique, il a été observé dès 540°C par Galerie et al [83], lors de l’oxydation de titane pur à 99,9% sous O₂ pur à pression atmosphérique pendant 20 h. La **Figure 12** présente la prise de masse par unité de surface en fonction du temps pour l’oxydation du titane sous flux d’oxygène sec.

Dechamps et al [48] ont réalisé une étude du comportement à l’oxydation du titane de 650°C à 875°C sous oxygène à pression atmosphérique. Ils constatent une cinétique parabolique qui pour des températures supérieures ou égales à 700°C finit par se transformer en régime linéaire, d’autant plus rapidement que la température est élevée. A 900°C le régime parabolique est d’environ 10 minutes [17]. La cinétique parabolique concerne aussi bien la croissance de l’oxyde que la dissolution d’oxygène. On peut en première approximation déterminer le coefficient de vitesse de la réaction avec la relation précédemment explicitée :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k * t \quad \text{Équation 10}$$

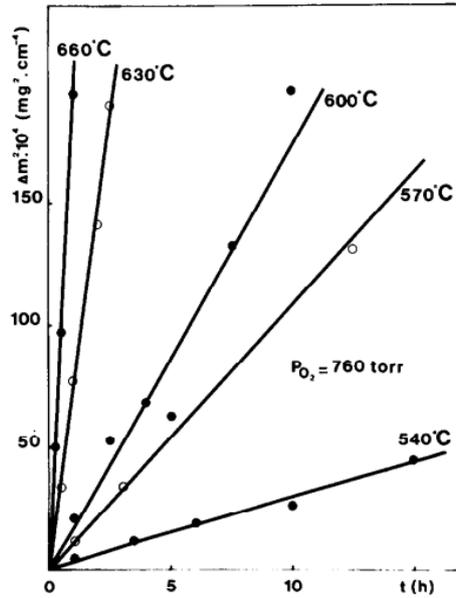


Figure 12 – Cinétique d’oxydation du titane pur sous flux d’oxygène à différentes températures (quantités d’oxygène mesurées par microsonde nucléaire, réaction $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ [83]).

Dechamps et al [48] utilisent cette relation pour déterminer n et k_p à différentes températures :

- **650°C**, $n = 2,6$ pour une durée d’oxydation totale de 1000 h.
- **700°C**, un premier régime parabolique est observé pendant 317h avec $n = 2$ et $k_p = 1,17 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ qui tend ensuite vers un régime pseudo-linéaire avec $n = 1,15$.

Même à ces températures, les 5 à 10 premières minutes de l’oxydation présentent un régime transitoire qui semble correspondre au temps nécessaire pour atteindre une concentration stationnaire en oxygène dissout en solution solide, proche de l’interface métal/oxyde. Après cette période transitoire, la dissolution d’oxygène dans le métal représente une part importante de la prise de masse : 25-30% dans l’intervalle 700°C - 750°C [84] et 50% dans l’intervalle 900°C - 950°C [85]. Dans l’intervalle 650°C – 700°C, la dissolution de l’oxygène est plus rapide jusqu’à 14 – 15 %at que pour des concentrations en oxygène plus élevées [21]. Ce palier correspond par ailleurs à la composition de la phase $\alpha\text{-Ti}_6\text{O}$.

2. Caractéristiques de la couche d’oxyde du régime parabolique – linéaire

En ce qui concerne la composition de la couche d’oxyde, la plupart des études s’entendent à dire que le dioxyde de titane TiO_2 rutile est très majoritaire [21]. Ogawa et al [86] ne détectent que du TiO_2 rutile par diffraction de neutrons lors de l’oxydation du titane pur entre 400 et 700°C sous oxygène. Renaud et al [87] ont étudié par spectrophotométrie les produits formés au cours de l’oxydation superficielle du titane sous oxygène entre 450°C et 650°C, de 15 min à 65 h. Ils détectent divers oxydes de formule générale $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ avec TiO ($n = 1$) au contact de la phase métallique et les oxydes avec un n supérieur proche de l’interface oxyde/gaz. La valeur de n augmente avec l’épaississement de la couche d’oxyde pour n’avoir finalement que TiO_2 rutile en surface sur les temps d’oxydation suffisamment longs. On notera cependant que TiO n’est plus détecté au-delà de 25 minutes à 450°C.

L’épaisseur et l’adhérence de la couche d’oxyde a un lien direct avec la cinétique d’oxydation. Au début du régime parabolique, l’oxyde est très adhérent au métal, jusqu’à environ 8 – 20 μm [48]. L’augmentation de l’épaisseur de la couche va amener cette dernière à se fissurer, notamment à cause du coefficient de Pilling-Bedworth de 1,73 [50] pour le couple Ti/TiO₂ qui implique l’apparition de contraintes de compression au sein de l’oxyde. La fissuration, suivie de la formation d’oxyde poreux et d’écailage, va provoquer une perte d’adhérence au métal, une accélération de l’oxydation et le passage à un régime linéaire. L’étape de transition est appelée « breakaway » et intervient dans un intervalle de prise de masse de 2-5 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ [85].

La **Figure 13** présente une schématisation de la stratification progressive de la couche d’oxyde avec la durée d’oxydation. La zone appelée α -case est la matrice métallique qui a été durcie par l’enrichissement en oxygène.

Dechamps et al [48] ont fait de nombreuses observations concernant les caractéristiques de l’oxyde au cours de l’oxydation du titane sous oxygène pur dans le domaine parabolique-linéaire (aussi appelé pseudo-linéaire) :

- La dureté au sein de la couche varie de manière importante entre sa surface et l’interface métal/oxyde. Par ailleurs, les auteurs ont montré que le développement de l’oxyde a lieu près de l’interface métal/oxyde. La couche externe s’est donc formée au début de l’oxydation. Ainsi, la variation de la dureté de l’oxyde en fonction de la distance par rapport à l’interface reflète aussi l’évolution de la dureté de l’oxyde en fonction de la durée d’oxydation.
- La transition entre régime parabolique et linéaire est marquée par le changement de couleur de l’oxyde, du gris au blanc [88]. Ce changement est intéressant car il reflète un changement dans la stœchiométrie du rutil, qui passe d’un état sous-stœchiométrique TiO_{2-x} à un état saturé en oxygène (proche de TiO₂).
- Dans le régime linéaire, parmi toutes les couches stratifiées, la couche la plus externe présente une microstructure particulière, caractéristique d’une formation par épitaxie. Cette observation est cohérente avec la formation de l’oxyde au niveau de l’interface métal/oxyde.

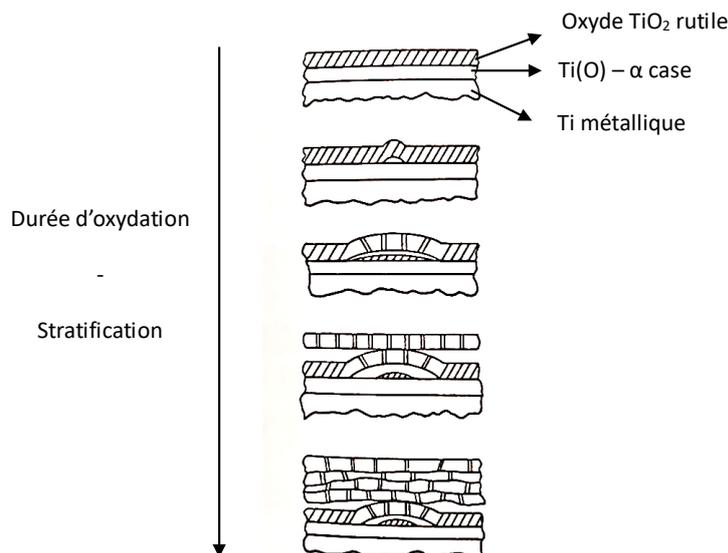


Figure 13 - Schéma représentatif de la stratification de l'oxyde rutile au cours du régime linéaire de l'oxydation du titane, adapté de [89].

3. Mécanisme de l'oxydation du régime parabolique – linéaire

La littérature sur le mécanisme d'oxydation dans ce régime, c'est-à-dire la nature des espèces migrantes ainsi que les chemins qu'elles empruntent, présente de nombreuses pistes. Des études menées par Kofstad (1966) [82] suggèrent que les défauts ponctuels de l'oxyde TiO_2 correspondent aussi bien à des lacunes d'oxygène que des ions métalliques en position interstitielle, de telle sorte que l'oxyde est parfois écrit sous la forme $Ti_{1+y}O_{2-x}$. Les défauts de type interstitiels métalliques prédominent à faible activité d'oxygène et haute température et à l'inverse les lacunes d'oxygène prédominent à forte activité d'oxygène et faible température. Cela signifie qu'en fonction de la température, l'oxyde peut se former soit par une diffusion interne des ions O^{2-} , par une diffusion externe des cations métalliques Ti^{4+} ou par une diffusion mixte. En 1933, Carl Wagner a été le premier à proposer ce type de mécanisme, la diffusion des défauts ponctuels à travers les mailles du réseau cristallin, pour expliquer la croissance des couches d'oxydes compactes lors d'une oxydation à haute température.

Différentes études de marquage confirment ce type de mécanisme. Kofstad [21] indique par exemple qu'en-dessous de $900^{\circ}C$, des marqueurs de platine déposés en surface avant oxydation se retrouvent en surface de l'oxyde mais qu'ils sont présents à l'intérieur de celui-ci lorsque la température est plus élevée. Cette observation indique que pour $T < 900^{\circ}C$, l'oxyde se forme par diffusion interne de l'oxygène : les ions O^{2-} traversent la fine couche de platine qui reste ainsi constamment en surface. Si $T > 900^{\circ}C$, l'oxyde se forme par un mécanisme mixte, une diffusion interne de l'oxygène et externe du titane.

Loges Gomes et al [84] indiquent quant à eux qu'une diffusion externe cationique vers l'interface oxyde/gaz devient importante au-delà de $700^{\circ}C$ sous oxygène pur. L'une de leurs observations qui va dans ce sens est l'apparition au-delà de $700^{\circ}C$ de structures géométriques en surface de la couche d'oxyde. La **Figure 14** présente des clichés MEB de la surface d'échantillons de Ti oxydés sous oxygène pur à $750^{\circ}C$, $780^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$. Ces structures qui augmentent en taille avec la température, présentent

une orientation préférentielle qui dépend de l’orientation des grains métalliques du substrat. Cette diffusion cationique est observée pendant le régime parabolique mais s’arrête après le passage au régime linéaire, correspondant aussi à l’apparition dans la couche d’oxyde des premières microfissures.

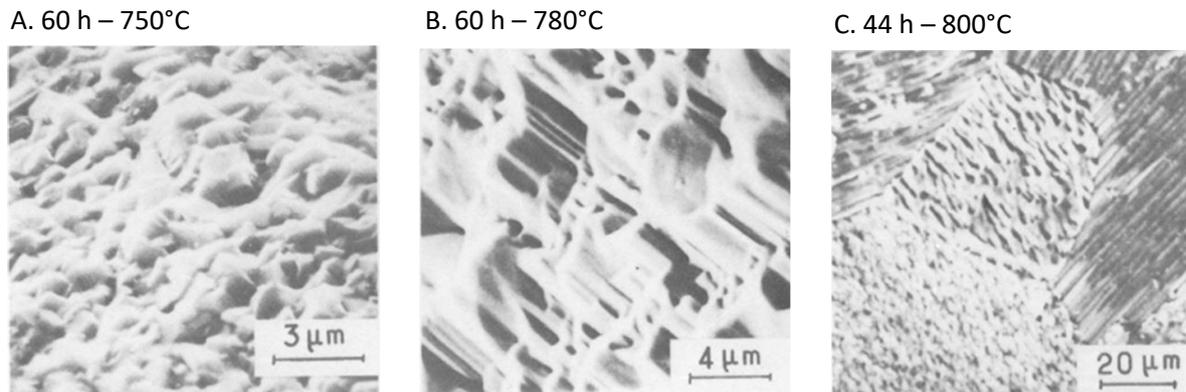


Figure 14 - Image MEB de la surface d’échantillons de titane oxydés sous oxygène pur pendant 60h à 750°C (A), 60 h à 780°C (B) et 44 h à 800°C (C) [48].

La diffusion ionique n’est cependant pas le seul mode de transport développé dans la littérature. En effet, Galerie et al [83] évoquent un transport de molécules gazeuses (O_2) via des courts-circuits de diffusion. Dans leur étude, des échantillons de titane pur à 99,9% sont oxydés 1 h sous O_2 à 600°C, avec pour certains un traitement de laminage au préalable. Les échantillons laminés présentent après oxydation un taux d’oxygène 25% plus élevé que les échantillons non laminés. Les auteurs expliquent que cette teneur plus élevée peut s’expliquer par la création d’un réseau de dislocation généré dans le titane lors du laminage qui se retrouve dans l’oxyde et agit alors comme un réseau de courts-circuits de diffusion pour l’oxygène moléculaire.

Lopes Gomes et al [84] ont eux aussi mis en avant un possible transport via des courts-circuits. Ils ont montré pour l’alliage Ti-1,5Cu qu’au-dessus de 700°C l’oxydation ne dépendait plus de la taille des grains de l’alliage. Cela montre non seulement que le réseau de courts-circuits a un impact sur la cinétique d’oxydation, pour des températures inférieures à 700°C, mais aussi que la diffusion en volume est prépondérante au-delà de ce seuil.

Les coefficients de diffusion de l’oxygène dans le titane et le rutile polycristallin ont été calculés expérimentalement par Dechamps et al [48] pour le titane sous oxygène pur entre 650°C et 875°C :

$$D_0 \text{ dans titane} = 4,08 * 10^{-1} \exp\left(\frac{-1,97 * 10^5}{RT}\right) \quad \text{Équation 11}$$

$$D_0 \text{ dans rutile (polycristal)} = 1,42 * 10^{-2} \exp\left(\frac{-1,89 * 10^5}{RT}\right) \quad \text{Équation 12}$$

Avec D en $cm^2 s^{-1}$, T en kelvin (K) et R en $J mol^{-1} K^{-1}$.

Ce qui donne à 700°C :

- D_0 dans titane = $1,11 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- D_0 dans rutile = $1,06 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

David et al [90] trouvent un coefficient de diffusion de l’oxygène dans Ti- α de $5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la même température, une valeur du même ordre de grandeur que celle de Dechamps.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les coefficients de diffusion bien plus faibles obtenus dans le cas de monocristaux de rutile, présentés dans la **Figure 15**. Cette différence indique à nouveau que la présence de défauts dans la couche d’oxyde (strates, micropores, joints de grains) constitue un réseau de courts-circuits de diffusion pour l’oxygène. La **Figure 15** permet aussi de constater qu’expérimentalement, le coefficient de diffusion dans le rutile monocristallin est plus élevé pour le titane que pour l’oxygène (données disponibles seulement pour des températures supérieures à 900°C). D’après Venkatu et al [91] :

$$D_{\text{Ti dans rutile (monocristal)}} = 6,4 \times 10^{-2} \exp\left(\frac{-2,57 \times 10^5}{RT}\right) \quad \text{Équation 13}$$

Avec D_{Ti} en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$, T en kelvin (K) et R en $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Cette donnée tend à conforter l’idée que la présence de défauts linéaires (tel qu’un réseau de dislocations) ou de fissures dans le rutile polycristallin, dont la quantité augmente dans le régime linéaire, agit comme une barrière pour la diffusion du titane [83], [84].

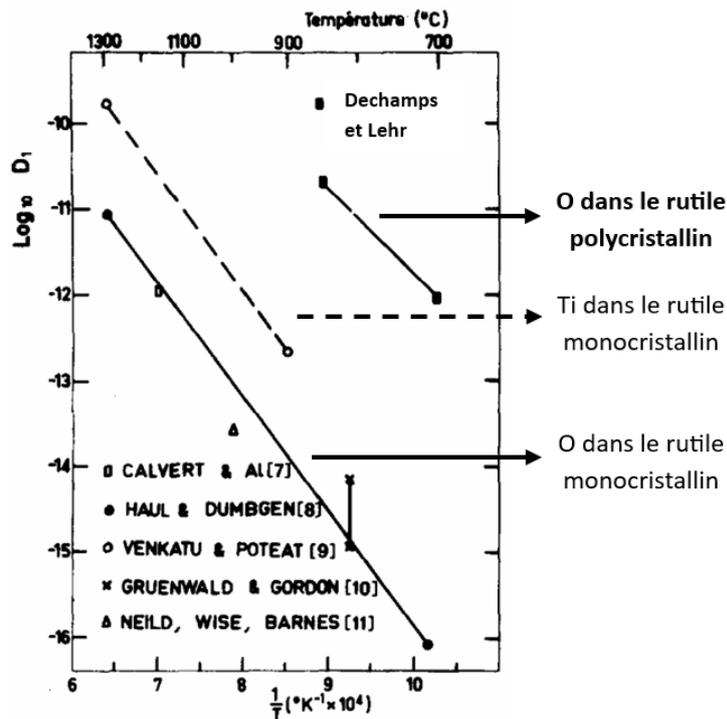


Figure 15 – Coefficients de diffusion de l’oxygène et du titane en fonction de la température, dans le rutile (monocristallin) ou la couche d’oxyde, adapté de [48].

4. Conclusion sur le mécanisme d’oxydation du titane pur sous oxygène dans le régime parabolique – linéaire

Au cours du régime parabolique, dans lequel on obtient une couche d’oxyde adhérente compacte majoritairement composée de TiO_2 rutil, le processus limitant de la cinétique d’oxydation est la vitesse de diffusion de l’oxygène à travers toute la couche d’oxyde ainsi que dans le titane. Ce régime est observé à partir d’environ 600°C . La diffusion de l’oxygène dans l’oxyde se fait majoritairement via les courts-circuits de diffusion que constituent les défauts tels que les joints de grains ou les micropores. L’oxyde de titane se forme au niveau de l’interface métal/oxyde. Toujours dans le régime parabolique, entre 700°C et 900°C , la diffusion en volume des cations métalliques devient importante. L’oxyde se forme alors à l’intérieur de la couche d’oxyde. Bien qu’une diffusion externe cationique puisse commencer à apparaître dans cet intervalle de température, le transport interne de l’oxygène reste le phénomène prépondérant jusqu’à environ $900^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$.

Au-delà d’une épaisseur critique de la couche d’oxyde, cette dernière se fissure et se sépare du métal afin de relaxer les contraintes de cisaillement générées par la croissance, dues à un PBR de 1,73. On passe alors à une cinétique d’oxydation linéaire. Les fissures et microfissures dans la couche d’oxyde agissent comme des courts-circuits de diffusion pour l’oxygène, possiblement sous forme moléculaire (gaz), et comme barrière de diffusion pour les ions métalliques.

B. Oxydation sous azote pur - nitruration

La nitruration représente l’enrichissement en azote d’un matériau. Elle peut être effectuée par différents procédés tels que la nitruration plasma, ionique ou gazeuse. Zhecheva et al [92] ont recensé de nombreuses études concernant la nitruration pour les alliages de titane. La nitruration gazeuse consiste à mettre le matériau en présence de diazote à haute température, entre 650°C et 1000°C , ce qui est probablement la méthode de nitruration se rapprochant le plus des conditions environnementales d’une oxydation sous air.

1. Cinétique de nitruration

La nitruration gazeuse est associée à une prise de masse parabolique entre 550°C et 1600°C , soit un domaine bien plus large que dans le cas d’une oxydation sous oxygène pur où le régime linéaire est observé à partir de 10 minutes à 900°C [21]. Strafford et al [53] obtiennent une prise de masse de $1,5 \text{ mg.cm}^{-2}$ après 100 h à 900°C . D’après Chaze et al [20], on obtient une telle prise de masse au bout de 100 h, entre 650°C et 700°C sous air et entre 600°C et 650°C sous oxygène pur. Ces valeurs montrent que la prise de masse en azote est bien plus lente que la prise de masse en oxygène.

2. Diffusion de l’azote et comparaison avec l’oxygène

La **Figure 16** présente un récapitulatif des coefficients de diffusion de l’oxygène (a) et de l’azote (b), dans Ti- α et Ti- β en fonction de la température. Les différentes études montrent que l’azote diffuse moins vite que l’oxygène dans le titane, dans tous les domaines de température étudiés.

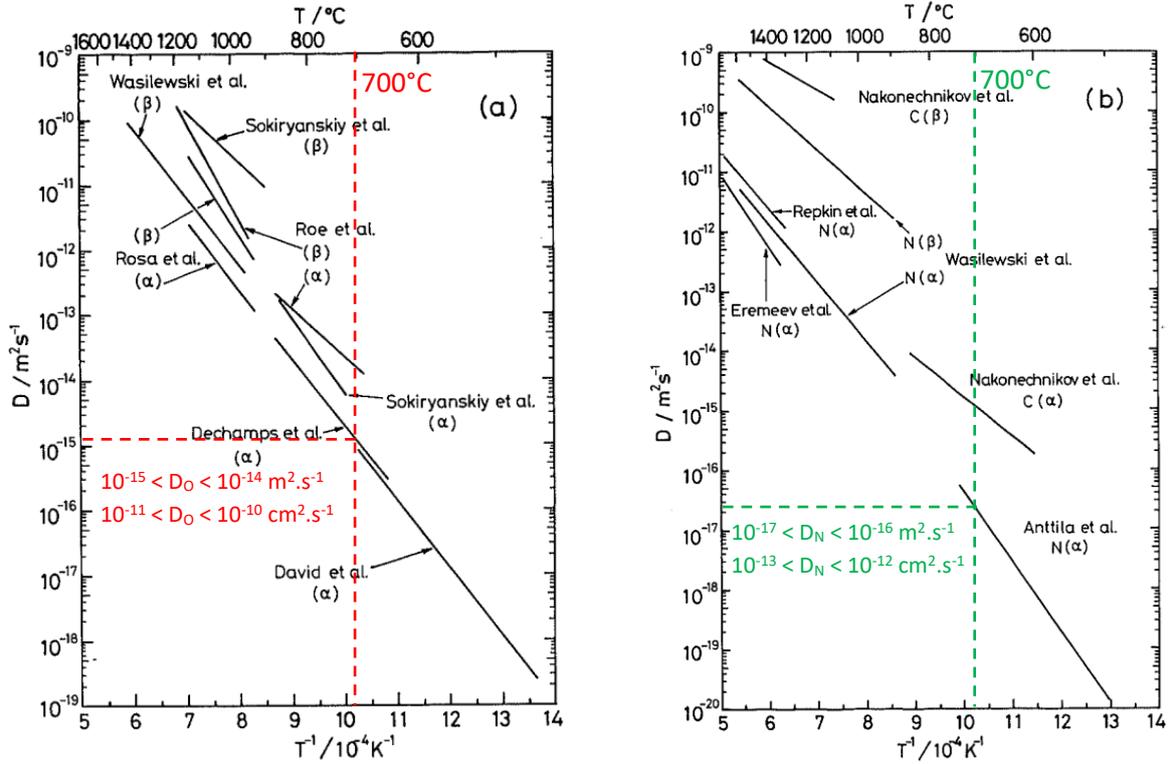


Figure 16 – Coefficient de diffusion de l’oxygène (a) et de l’azote (b) dans Ti- α et Ti- β en fonction de la température [93].

Peu d’études traitent de la diffusion de l’azote dans le Ti- α à haute température, notamment en raison de la faible diffusion de l’azote dans ces conditions ainsi que de la difficulté à détecter et quantifier cet élément léger. En 1986, Anttila et al [94] ont pour la première fois proposé un coefficient de diffusion de l’azote dans Ti- α . Ils ont tout d’abord implanté l’isotope ^{15}N par bombardement ionique dans des échantillons de titane pur à 99,9%, par la suite recuits sous vide à différentes températures entre 450°C et 700°C. Les profils de concentration de l’azote ont ensuite été déterminés par NRA avec la réaction $^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$ avec $E_r = 429$ keV. Ils obtiennent [95] :

$$D_{\text{N dans Ti-}\alpha} = 1,47 * 10^{-1} \exp\left(\frac{-2,33 * 10^5}{RT}\right) \quad \text{Équation 14}$$

Avec $D_{\text{N dans Ti-}\alpha}$ en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, T et kelvin (K) et R en $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Pour 700°C, on obtient par calcul $D_{\text{N}} \approx 1,7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Plus récemment, Bregolin et al [95] obtiennent à 700°C des résultats similaires en appliquant la même méthode d’implantation et de détection.

Chaze et al [20] évoquent une diffusion de l’oxygène dans Ti- α dix fois plus rapide que la diffusion de l’azote. Lorsque l’on compare les coefficients de diffusion déterminés par Anttila et al [94] pour l’azote et Dechamps et al [48] pour l’oxygène (pour rappel, $D_0 = 1,11 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 700°C), on observe un écart encore plus grand, proche d’un facteur 65. En considérant le coefficient de diffusion de l’oxygène déterminé par David et al [90], de $5,3 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à la même température, on approche plutôt d’un facteur 30.

On constate aussi que l’énergie d’activation de la diffusion dans Ti- α est plus grande pour l’azote, en comparaison de l’oxygène :

- E_a (N dans Ti- α) = **233** kJ.mol⁻¹ [94], **285** kJ.mol⁻¹ [53].
- E_a (O dans Ti- α) = **197** kJ.mol⁻¹ [48], ou **200** kJ.mol⁻¹ [90].

Cependant, ces résultats ont été obtenus dans le cas limite où un seul élément diffuse dans le titane, l’oxygène ou l’azote. Dans le cas de l’oxydation sous air, les deux éléments vont diffuser simultanément ce qui va probablement impacter la vitesse de diffusion.

3. Mécanisme de la nitruration gazeuse

La **Figure 17** présente un schéma de l’évolution de la formation des couches de nitrures et de la solution solide Ti(N) au cours de la nitruration gazeuse du titane. À partir de ce schéma et des différentes études de nitrurations présentes dans la littérature, on peut récapituler le mécanisme de nitruration de la manière suivante :

- Diffusion de l’azote en volume, dans les sites octaédriques de Ti- α et formation d’une solution solide α -Ti(N) plus dure que la matrice métallique.
- Après saturation de la solution solide en azote (23 %at à 1050°C), formation d’une couche de nitrure ϵ -Ti₂N en surface et apparition possible de précipités de ϵ -Ti₂N dans la solution solide. La formation des nitrures est associée à la nucléation de grains fin avec une forte orientation préférentielle, comme observé par McDonald et al [96] entre 800°C et 1200°C .
- L’azote diffuse ensuite, d’abord à travers la couche de nitrures puis dans le métal en solution solide. Entre 900°C et 1000°C , Strafford et al [53] proposent un mécanisme selon lequel la diffusion de l’azote dans la couche de nitrure a lieu préférentiellement via un réseau de courts-circuits de diffusion formé par les joints de grains, avec une possible arrivée de l’azote sous forme de gaz à l’interface métal/nitrure (interface interne).
- Avec l’augmentation de la teneur en azote à l’interface nitrure/gaz (interface externe), les nitrures Ti₂N vont passer d’un seuil TiN_{0,5} à TiN_{0,6} ce qui provoque l’apparition d’une nouvelle phase cristallographique, δ -TiN. TiN et Ti₂N n’ont pas la même structure. La formation de TiN nécessite une nouvelle étape de nucléation. Au-delà de cette étape, le matériau prend progressivement une teinte jaune or, caractéristique du mononitrure de titane TiN (osbornite).
- Croissance des couches de δ -TiN en surface, ϵ -Ti₂N à l’interface interne et dissolution de l’azote en profondeur dans la matrice métallique.

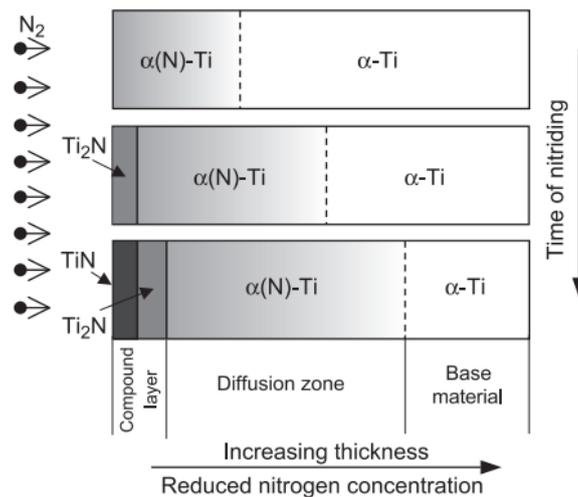


Figure 17 - Représentation schématique de l’évolution des couches de nitrure et de la dissolution de l’azote dans le cas de la nitruration du titane [92], adapté de [97].

Jusqu’à 1100°C, l’azote est l’espèce diffusante majoritaire [53], [96]. Comme pour la solution solide Ti(O), la solution solide Ti(N) est plus dure et plus fragile que la matrice métallique, ce qui constitue un des principaux inconvénients des pièces nitrurées. Celles-ci présentent une diminution de leur résistance à la traction et aux chocs. Comme pour l’oxygène, avec l’augmentation de la température et de la durée du traitement, la solution solide Ti(N) présente des teneurs de plus en plus élevées en azote et s’étend de plus en plus profondément. Elle peut être caractérisée par des profils de micro dureté.

C. Oxydation sous air – Influence de l’azote

1. Cinétique de l’oxydation sous air du titane

L’influence de l’azote dans l’atmosphère d’oxydation a été largement étudiée dès 1986 par Chaze et al. [20] ainsi que Coddet et al. [98]. La **Figure 18** présente la prise de masse par unité de surface d’échantillons de T35 en fonction de la durée d’oxydation pour des températures comprises entre 550°C et 700°C, sous air et sous oxygène pur. Lors de l’oxydation sous air, i.e. en présence d’azote dans l’atmosphère, la prise de masse est plus faible et la cinétique est parabolique sur une plage plus large de température. Les constantes de vitesses de différentes études sont concordantes :

- $k_p = 1,2 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, T35 oxydé 40 h à 700°C, Chaze et al [20].
- $k_p = 1,0 \times 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, Ti-CP grade 1 oxydé entre 5h et 45h à 700°C, Kanjer [18]. Dans les 5 premières heures, ce dernier observe un régime transitoire linéaire, et au-delà de 45 h un régime pseudo-parabolique.

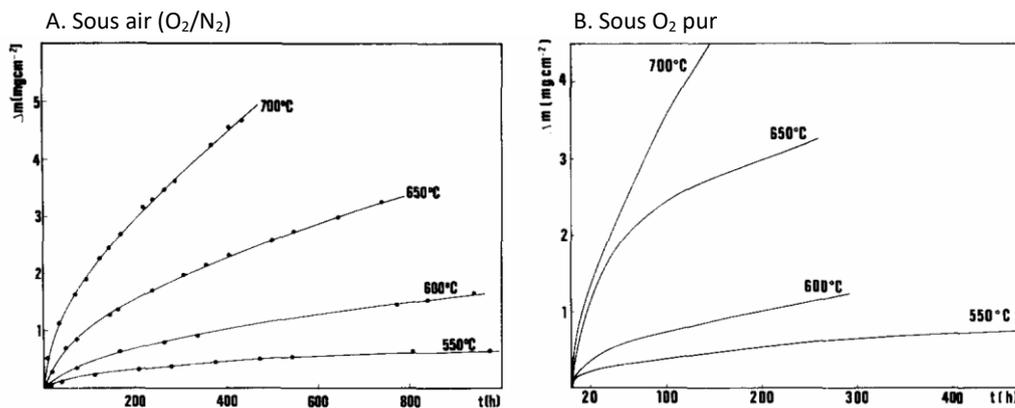


Figure 18 - Prise de masse par unité de surface en fonction de la durée d’oxydation pour des températures comprises entre 550°C et 700°C pour l’alliage T35 (à gauche sous air et à droite sous oxygène pur), [20].

Chaze et al [20] déterminent aussi par profils de micro dureté que la cinétique parabolique concerne aussi bien la dissolution de l’oxygène dans le titane que la formation de la couche d’oxyde mais le ralentissement de la cinétique sous air affecte davantage la dissolution.

Lavisse et al [99] ont quantifié la prise de masse en azote par NRA (Nuclear Reaction Analysis) dans le cas de l’oxydation de Ti-CP sous air à 700°C. Ils obtiennent respectivement 40 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ et 85 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ après 5 h et 15 h d’oxydation, ce qui représente 16% et 12,5% de la prise de masse totale, le reste correspondant à la prise de masse en oxygène. Ces valeurs indiquent que la prise de masse en azote augmente avec la durée d’oxydation, mais moins rapidement que la prise de masse en oxygène.

L’énergie d’activation de la réaction d’oxydation est plus élevée sous air que sous oxygène pur et se rapproche de l’énergie d’activation de la réaction de nitruration (valeurs obtenues dans un régime parabolique) :

- E_a (sous O_2) = 187 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [48], titane pur dans l’intervalle 650°C – 875°C.
- E_a (sous air) = 214 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [20], T35 dans l’intervalle 550°C – 700°C.
- E_a (sous N_2) = 220 \pm 17.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [53], titane pur dans l’intervalle 900°C – 1000°C.

2. Diffusion lors d’une oxydation sous air

Göbel et al [100] ont déterminé le coefficient de diffusion de l’oxygène dans le titane pur après oxydation à 800°C pendant 5h dans deux atmosphères différentes :

- $D_{\text{oxygène}}(\text{sous Ar/O}_2) = (3,6 \pm 0,7) \times 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.
- $D_{\text{oxygène}}(\text{sous N}_2/\text{O}_2) = (1,8 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Dans les deux cas, la pression partielle d’oxygène est la même. La présence d’azote dans l’atmosphère semble donc diminuer le coefficient de diffusion de l’oxygène dans le titane, d’un facteur 2 à cette température. Ces mêmes coefficients sont cependant semblables pour une oxydation de 150 h.

Chaze et al [20] montrent que pour le T35 oxydé à 700°C pendant 435 h, la dissolution d’oxygène est moins importante pour une oxydation sous air en comparaison de l’oxygène pur, ce qui est cohérent

avec les coefficients de diffusion calculés par Göbel al [100] après 5 h à 800°C. Ils déterminent les teneurs en oxygène à l’aide de profils de microdureté dans la solution solide α -Ti(O), présentés dans la **Figure 19**.

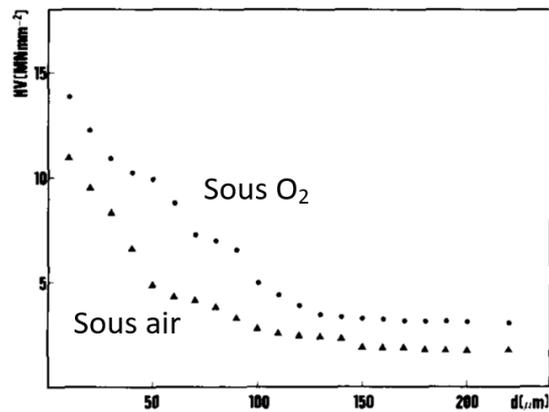


Figure 19 - Microdureté en fonction de la profondeur de titane T35 oxydé sous oxygène pur (●) et sous air (▲), 435h à 700°C, [20].

Bien que le coefficient de diffusion de l’azote n’ait pas été calculé dans le cas du rutile polycristallin, les différentes études abordant le sujet s’accordent à dire que l’azote diffuse bien plus vite que l’oxygène dans ce milieu [20], [37], [101]. En résumé $D_N < D_O$ dans le titane et $D_N > D_O$ dans le rutile polycristallin.

3. Microstructure et cristallographie

D’une manière générale, la présence d’azote dans l’atmosphère d’oxydation induit la formation d’une couche d’oxyde plus fine, plus compacte, plus adhérente et moins stratifiée [20]. Après 150 h à 800°C, Göbel et al [100] observent un oxyde plus compact et plus fin en présence d’azote dans l’atmosphère pour deux alliages différents : du titane pur et l’alliage Ti-4Nb (**Figure 20**).

L’alliage Ti-4Nb qui présente sous air un oxyde presque quatre fois plus fin et plus compact que le titane pur, a la particularité contrairement à ce dernier de posséder une couche continue riche en azote à l’interface métal/oxyde, révélée par cartographie EDS, avec un ratio pouvant correspondre à Ti_2N . De plus, la diminution de la prise de masse entre l’oxydation sous oxygène et sous air, est bien plus importante dans le cas de l’alliage Ti-4Nb. Ces observations laissent à penser qu’au cours de l’oxydation sous air l’azote s’accumule à l’interface métal/oxyde de manière à former une barrière qui ralentit la diffusion d’oxygène, et que cette barrière est d’autant plus efficace si elle est continue et riche en azote. Bien que l’azote ne soit pas détecté pour le titane pur, il est probable que cela soit dû à une quantité insuffisante. En effet, l’azote est difficile à détecter par analyse EDS dans ce cas-ci en raison de la grande proximité des raies $K_{\alpha 1}$ de l’azote (0,392 eV) et $L_{\alpha 1}$ du titane (0,452 eV).

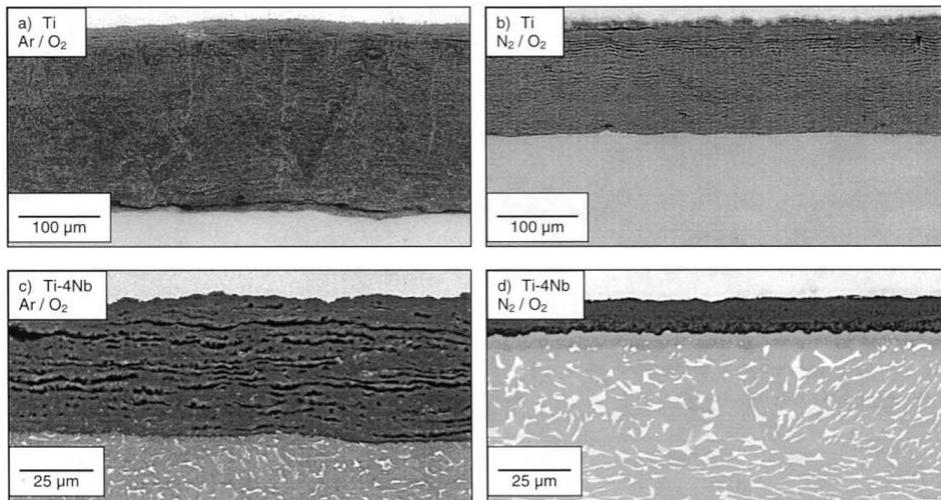


Figure 20 - Image MEB en coupe transverse d'échantillons de titane pur oxydé 150h à 800°C sous oxygène pur (a) et sous air (b) et pour l'alliage Ti-4Nb dans les mêmes conditions (c et d) [100].

Cette accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde a été confirmée dans d'autres études, par exemple par NRA sur du Ti-CP à 700°C [102], par marquage isotopique $^{16}\text{O}_2/^{14}\text{N}_2\text{-}^{18}\text{O}_2/^{15}\text{N}_2$ à 800°C [103] ou par microscopie électronique en transmission (MET) sur du Ti6242S à 650°C [71], [104]. La **Figure 21** présente des images MET champs clair et des cartographies EDS de l'oxygène et de l'azote en coupe transverse d'un échantillon de Ti6242S oxydé à 750°C, par Kitashima et al [104].

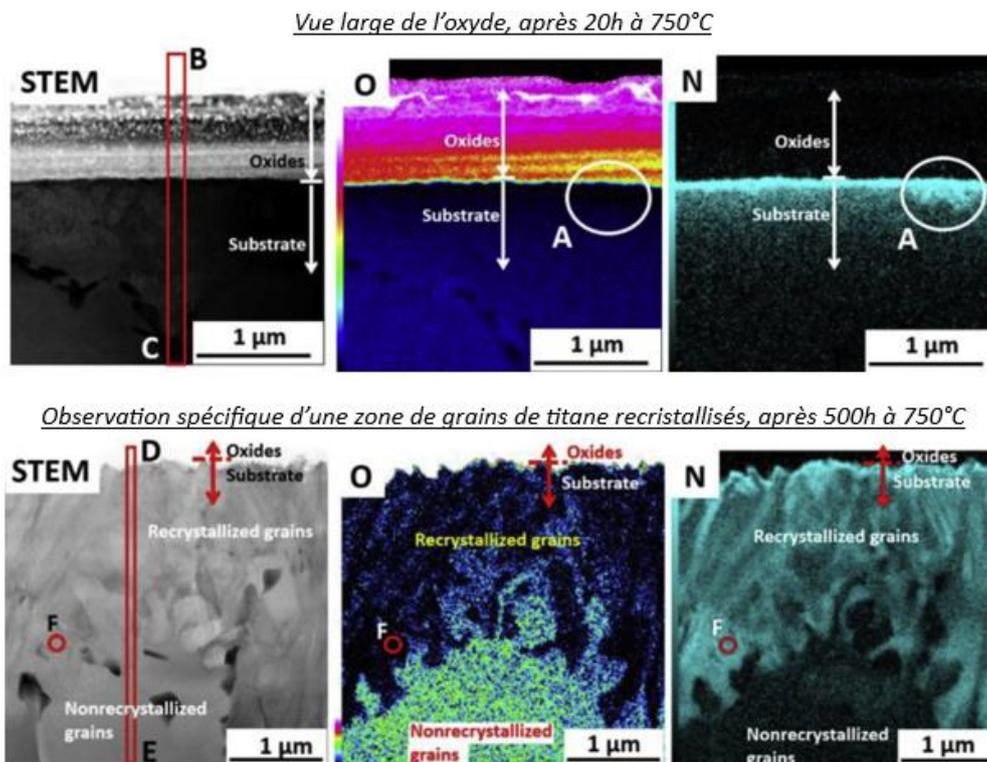


Figure 21 - Cartographie champs clair et cartographies EDS de l'oxygène (O) et de l'azote (N) obtenues par microscopie électronique en transmission, en coupe transverse d'échantillons de Ti6242S, Kitashima et al [104]. Dans les figures : les lettres A, B, C, D, E et F indiquent une position, « oxides » correspond à la couche d'oxyde, « substrate » correspond au métal.

Les images obtenues après 20 h d’oxydation présentent une vue large de l’oxyde et confirment bien une accumulation de l’azote à l’interface métal/oxyde ainsi qu’une dissolution d’azote dans le titane. Les images obtenues après 500 h sont réalisées sur une zone de grains de titane recristallisés, immédiatement sous l’oxyde. En comparaison des grains de titane sous-jacents, ces grains recristallisés sont plus fins et sont riches en azote et pauvres en oxygène. Les auteurs expliquent cette observation par la formation de Ti_2N qui induit une recristallisation des grains de titane.

Parmi les différents nitrures de titane détectés après oxydation sous air on peut citer :

- Ti_2N par EDS [100], Ti-4Nb oxydé 150h à 800°C.
- $Ti_2N_{0,84}$ quadratique par DRX [99], Ti-CP oxydé 20h à 700°C.
- Ti_2N , $TiN_{0,176}$ par DRX [101], Ti-CP oxydé 5h à 700°C.

Plus récemment, Abdallah et al [71] ont mis en évidence par STEM-EELS (microscope électronique en transmission avec spectroscopie de perte d’énergie d’électrons) différentes phases au sein d’une couche discontinue riche en azote, à l’interface métal/oxyde d’un échantillon de Ti6242S oxydé 1000 h à 650°C. Ils détectent successivement après une couche d’oxyde majoritairement composée de TiO_2 rutile : une couche d’oxynitride de titane TiO_xN_y de 13 nm d’épaisseur, une couche de nitrure de TiN puis Ti_2N de 30 nm, et finalement une zone de dissolution d’azote dans le titane α -Ti(N). La **Figure 22** présente un schéma représentatif du positionnement de ces différentes phases. Ces observations sont cohérentes avec d’autres caractérisations effectuées par tomographie atomique [56].

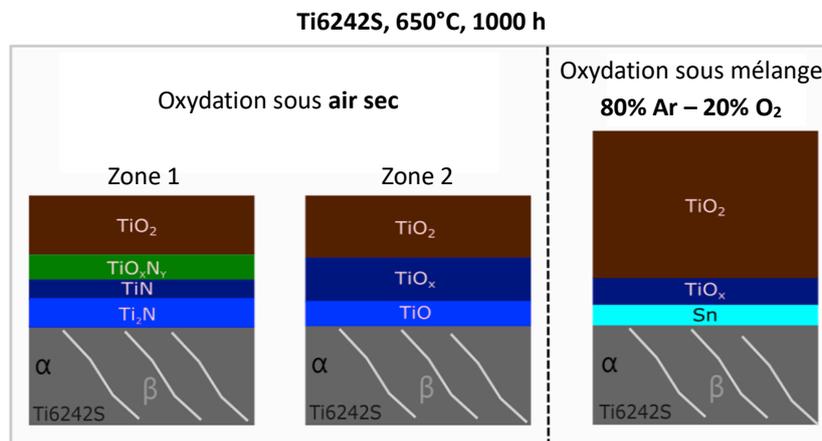


Figure 22 – Schéma récapitulatif de la microstructure déterminée par analyse MET sur un alliage Ti6242S oxydé 1000h à 650°C, sous air sec et dans un mélange 80% Ar – 20% O_2 , adapté de [71].

La taille nanométrique des couches de nitrure de titane, ainsi que la technique de très haute résolution qui a été nécessaire pour les détecter laissent à penser que ce type de phase (oxynitrides, TiN , α -Ti(N)) est probablement souvent présent mais en proportion trop faible pour être mis en évidence avec les techniques usuelles (DRX, cartographies EDS, ...). Bien que la couche riche en azote détectée soit discontinue, celle-ci semble tout de même jouer un rôle protecteur à l’oxydation car le même échantillon oxydé dans une atmosphère sans azote présente un oxyde 5 fois plus épais.

Cette succession des zones plus ou moins riches en azote avec une concentration maximale au niveau de la zone riche en TiN pourrait permettre une évolution moins brutale du rapport de Pilling-Bedworth entre le métal et l’oxyde et ainsi expliquer l’amélioration de l’adhérence de la couche d’oxyde lors de l’oxydation sous air. En effet, le PBR de ϵ -Ti₂N et TiN, respectivement 1,06 et 1,07, est bien plus faible que celui de TiO₂ de 1,73.

4. Mécanisme d’oxydation sous air

a) Type de mécanisme

Zhang et al [105] ont étudié le mécanisme d’oxydation du Ti-CP à 850°C sous air. Dans leur étude, un dépôt de platine (Pt) est effectué sur un échantillon de Ti-CP, ensuite oxydé 20 minutes à 850°C. La position du marqueur métallique par rapport à l’oxyde est obtenue par analyse MEB en coupe transverse, dont l’image est présentée dans la **Figure 23**. La platine se retrouve en surface de l’oxyde, signe d’un mécanisme de diffusion interne à cette température. Dans le cas de l’oxydation du titane, l’utilisation de l’or comme marqueur est déconseillée. Wang et al [106] et Haruta [107] mettent en avant l’effet catalytique de l’or pour des dimensions nanométriques qui a pour conséquence de modifier le mécanisme d’oxydation en favorisant la diffusion externe des cations métalliques. De fait, un dépôt d’or réalisé avant oxydation se trouve ensuite à l’interface métal/oxyde [108].

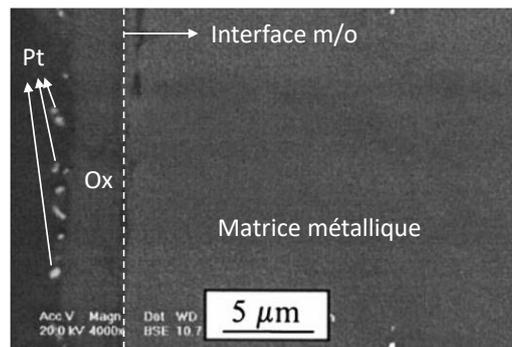


Figure 23 - Image MEB-BSE de Ti-CP en coupe transverse après dépôt de Pt (marqueur métallique, en blanc sur l’image) suivi d’une oxydation de 20 min à 850°C sous air, adapté de [105].

b) Formation des nitrures et oxy-nitrures

D’après le diagramme de prédominance proposé par Dupressoir et al [56] pour le système Ti-O-N à 650°C (**Figure 24**), calculé avec la base de donnée TCT11 de Thermo-Calc, les nitrures et oxynitrures ne peuvent se former que si $P(N_2) > P(O_2)$ avec une très faible pression d’oxygène $P(O_2) < 10^{-30}$ bar. Cette modélisation est cohérente avec les expériences de Pérez et al [109], où une couche de nitrure formée par nitruration (Ti₂N) en surface d’échantillons de titane est progressivement consommée au cours d’une oxydation sous air à 700°C, pour finalement disparaître au bout de 100 h. Les auteurs observent ainsi logiquement que la prise de masse des échantillons nitrurés est plus faible uniquement dans les

premières heures de l’oxydation, jusqu’à ce que la couche de nitrure soit consommée. La couche d’oxyde TiO_2 dans le cas d’une oxydation sous air permet donc de stabiliser les nitrures en les séparant de la phase gazeuse et en réduisant la pression partielle d’oxygène à l’interface métal/oxyde.

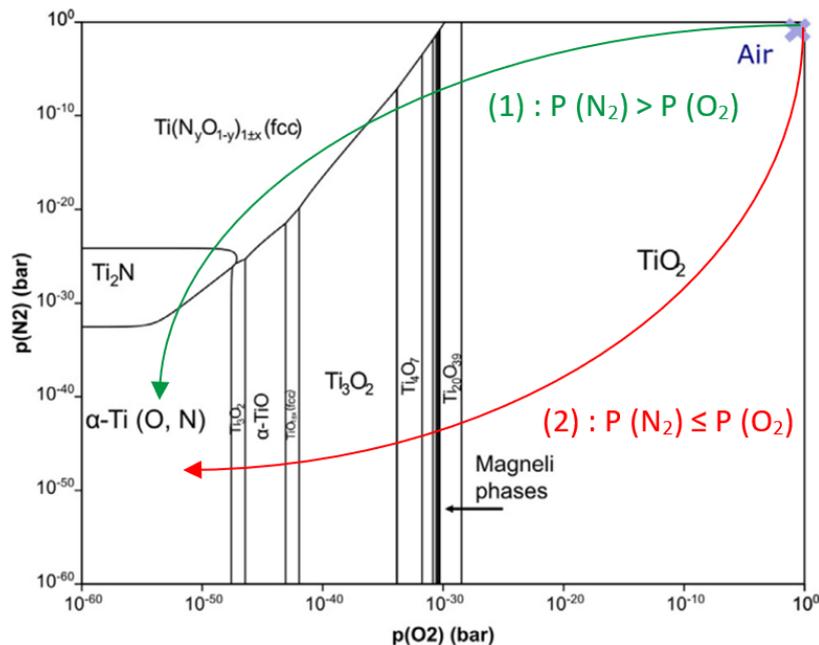


Figure 24 - Diagramme de prédominance du système Ti-O-N à 650°C, calculé avec la base de donnée TCTI1 de Thermo-Calc [56].

En 1979, Desmason et al [110] évoquent la réaction à partir de 700°C entre le dioxygène O_2 et le nitrure TiN_x : $TiN_x + O_2 \rightarrow TiO_2 + (x/2)N_2$. La réaction produit du dioxyde de titane TiO_2 rutile ainsi que du diazote gazeux $N_{2(g)}$ qui diffuse vers la surface via un réseau de courts-circuits de diffusion. Une récente étude de marquage isotopique à l’azote 15 [99] semble montrer que cette réaction se produit même en présence d’oxyde au-dessus des nitrures. En effet, après une quantification de l’azote par NRA à deux instants différents, les résultats montrent un renouvellement partiel de l’azote dans les 20 premières heures à 700°C, donc dans une gamme de durée correspondant au domaine parabolique, associé à la formation d’un oxyde protecteur.

c) Synthèse du mécanisme d’oxydation sous air

En résumé, la présence d’azote dans l’atmosphère d’oxydation amène à la formation d’une zone enrichie en azote à l’interface métal/oxyde, continue ou discontinue, associée à plusieurs observations macroscopiques [20], [71] :

- Diminution de la vitesse d’oxydation (qui concerne aussi bien la formation de l’oxyde que la dissolution d’oxygène dans le métal).
- Augmentation de l’énergie d’activation de la réaction (214 kJ.mol^{-1} sous air contre 187 kJ.mol^{-1} sous O_2), qui se rapproche de l’énergie d’activation de la nitruration (220 kJ.mol^{-1}).
- Formation d’un oxyde plus fin, plus compact et plus adhérent.

- Diminution de l’insertion d’oxygène en solution solide et donc de la fragilisation du matériau.

D’après les différentes études effectuées sur ce sujet, on peut synthétiser le mécanisme d’oxydation du titane sous air à haute température (650°C – 700°C) de la manière suivante :

- Dans le métal, diffusion interne en volume (interstitielle dans les sites octaédriques de la maille HC) de l’oxygène et de l’azote dans le Ti- α , avec une diffusion plus importante pour l’oxygène ($D_O \gg D_N$ dans Ti- α). Formation de α -Ti(O) et α -Ti(N) [48], [94]. En dessous de 900°C, les études ne montrent pas de diffusion externe d’ions Ti^{4+} [82].
- Formation d’un oxyde composé majoritairement de TiO_2 rutile en surface et accumulation de l’azote à l’interface métal/oxyde [103], pour des raisons cinétiques et thermodynamiques [56] (nitrures instables pour une pression d’oxygène supérieure à 10^{-30} bar).
- Transport de l’oxygène et de l’azote à travers la couche d’oxyde via différents chemins :
 - Lacunes d’oxygène dans le rutile (diffusion lacunaire) [20].
 - Réseau de courts-circuits de diffusion formé par exemple par les joints de grains. Ce dernier mode de transport peut permettre la présence à l’interface métal/oxyde de molécules gazeuse de O_2 [84], [83] et de N_2 [53], [111].
- Augmentation progressive de la prise de masse en azote et en oxygène au cours de l’oxydation avec une cinétique parabolique pour la prise de masse globale. La prise de masse en azote reste bien inférieure à celle de l’oxygène mais n’est pas négligeable : $40 \mu g \cdot cm^{-2}$ après 5 h à 700°C soit 16 % de la prise de masse totale [99].
- Avec l’augmentation de la quantité d’azote, formation possible dans la couche riche en azote d’oxynitride TiO_xN_y et de nitrure TiN et ϵ - Ti_2N si la concentration en azote est suffisante (supérieure à la solubilité maximale de l’azote dans Ti- α , 23 %at à 1050°C) [71]. L’élévation de la teneur en azote peut aussi entraîner une recristallisation des grains de titane qui sont alors riches en azote, pauvres en oxygène et plus petits que les grains de titane sous-jacents (observé pour l’alliage Ti6242S) [104].

L’azote possède différents leviers au travers desquels il peut influencer sur la cinétique d’oxydation, tels que le rôle barrière des nitrures, la présence d’azote en solution solide ou l’impact de l’azote sur les caractéristiques de l’oxyde.

Rôle barrière des nitrures

Les nitrures constituent une barrière à la diffusion de l’oxygène dans le titane [20], [18], [112]. Leur présence entraîne un ralentissement de la diffusion d’oxygène en solution solide (et donc une diminution de la fragilisation de la matrice métallique). L’oxydation des nitrures par l’oxygène [110], nécessite une certaine énergie d’activation afin de briser la liaison Ti-N et former la liaison Ti-O [113]. Cela va provoquer une augmentation de pression partielle d’oxygène P_{O_2} à l’interface nitrure/oxyde, induisant une diminution du gradient de potentiel chimique de l’oxygène entre la surface et l’interface nitrure/oxyde et donc une diminution du flux d’oxygène à travers l’oxyde.

L’oxydation des nitrures va générer du diazote gazeux. L’azote diffuse alors soit vers la surface [110] (renouvellement de l’azote dans l’échantillon) soit vers le métal, d’abord à travers la couche de nitrure, puis en solution solide dans les sites octaédriques du titane laissés vacants par l’oxygène qui diffuse

plus vite que l’azote dans le titane. On notera aussi que l’oxygène diffuse plus vite dans le titane que dans le rutile, ce qui aura aussi tendance à diminuer P_{O_2} à l’interface métal/oxyde. La **Figure 25** présente un schéma récapitulatif de la formation d’oxyde et de nitrure lors de l’oxydation de Ti-CP sous air à 700°C.

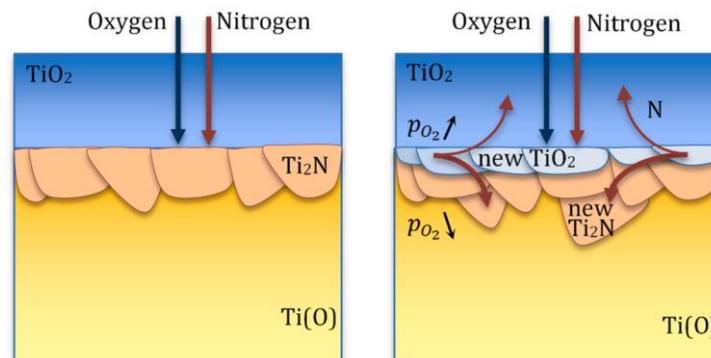


Figure 25 - Schéma du cycle de vie des oxyde et des nitrures lors l’oxydation du Ti-CP sous air à 700°C [99].

Solution solide α -Ti(N)

Une fois passée la couche enrichie en azote, l’oxygène commence à diffuser en solution solide dans les sites octaédriques de Ti- α dont une partie proche de l’interface nitrure/oxyde est déjà occupée par l’azote, qui diffuse bien plus lentement que l’oxygène. La solution solide α -Ti(N), bien qu’elle s’étende sur une zone bien plus restreinte que α -Ti(O) va donc également ralentir la diffusion de l’oxygène en solution solide ce qui peut ralentir la cinétique d’oxydation.

Impact de l’azote sur l’oxyde

Différentes études proposent que la présence d’azote dans l’atmosphère d’oxydation va provoquer une diminution des lacunes d’oxygène dans l’oxyde [20] à l’approche de l’interface oxyde/nitrure. Cela aurait pour conséquence de ralentir la diffusion lacunaire de l’oxygène à travers l’oxyde. Cependant, cet effet de l’azote sur l’oxyde ainsi que la conséquence sur la cinétique d’oxydation sont controversés. En effet, des études de Pan et al [114] et Zhang et al [115] montrent que le dopage du rutile TiO_2 avec l’azote a pour effet d’augmenter la quantité de lacunes d’oxygène. Des calculs DFT de Wang et al [116] montrent aussi que le dopage à l’azote réduit de manière substantielle l’énergie de formation des lacunes d’oxygène dans le TiO_2 monocristallin. L’impact de l’azote sur les lacunes d’oxygène mériterait donc d’être investigué davantage dans le cas de l’oxydation du titane à haute température.

Un autre effet observé de l’azote sur l’oxyde est une augmentation de sa compacité [20] ce qui peut diminuer l’influence des courts-circuits de diffusion, montrés comme étant les chemins de diffusion préférentiels de l’oxygène.

Parmi les différents aspects du mécanisme d’oxydation sous air qui restent encore incertains on peut citer la cinétique d’insertion de l’azote au cours de l’oxydation ou la forme sous laquelle migrent l’oxygène et l’azote (ions, molécules gazeuses, ...), deux points qui seront investigués dans cette étude.

Partie III - Cas particuliers – Facteurs bénéfiques à la tenue à l’oxydation haute température

I. Élément d’addition – Si pour l’alliage TiXT

Dans cette étude, l’un des deux alliages qui sera étudié comporte du silicium à hauteur de 0,45 %m : le TiXT. La littérature montre que cette élément d’addition peut améliorer d’une part les caractéristiques physiques des alliages de titane, avec une meilleure résistance au fluage pour des quantités modérées de silicium [117], mais aussi la tenue à l’oxydation. Nous nous focaliserons préférentiellement sur l’étude d’alliages avec une teneur en silicium proche du matériau de notre étude : 0,45 %m.

A. Impact du silicium sur le matériau avant oxydation

La **Figure 26** présente le diagramme de phase métastable de Ti-Si (A) avec un agrandissement pour visualiser la phase Ti- α (B) proposé par Fiore et al [118].

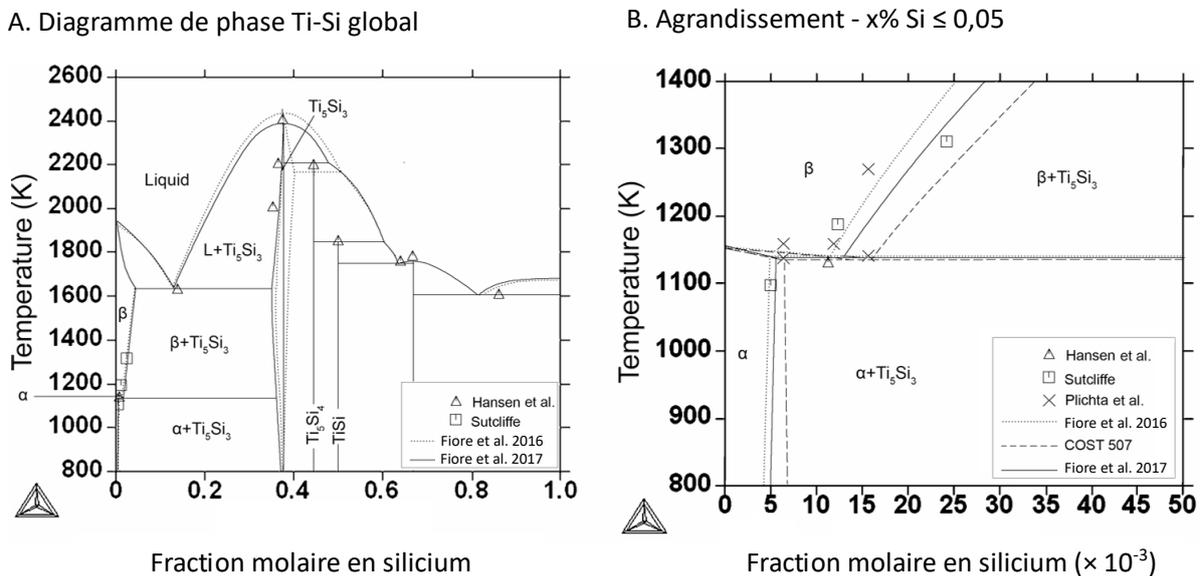


Figure 26 – Diagramme de phase métastable Ti-Si (A) et agrandissement pour visualiser la phase Ti- α (B), adapté de [118]. Diagrammes obtenus avec le module Parrot du logiciel ThermoCalc, en se basant sur des données expérimentales sélectionnées par Fiore et al [118]. Une comparaison est faite avec des données obtenues par les mêmes acteurs dans une étude précédente [119], avec les travaux de Hansen et al [4], Sutcliffe [5] et Plichta et al [6], [7], et avec les résultats donnés par le logiciel ThermoCalc utilisant la base de donnée COST 507.

Ces mêmes auteurs proposent aussi un diagramme de phase à l’équilibre qui fait apparaître la phase Ti₃Si. Cependant, cette phase n’est pas détectée expérimentalement par Plichta et al [6], [7], qui ne détectent que Ti₅Si₃, raison pour laquelle on présente ici le diagramme de phase métastable. On peut aussi citer les travaux de Wu et al [42] et Zhao et al [5], qui montrent que les alliages Ti-Si préparés par

fonderie présentent une structure métastable avec une matrice Ti- α et des précipités intermétalliques de siliciure Ti_5Si_3 de structure hexagonale et de groupe d’espace P63/mcm.

D’après la **Figure 26 B**, en se basant sur l’étude de Fiore et al la plus récente [118], le silicium est présent en solution solide dans le titane jusqu’à une fraction molaire maximale de $5,5 \times 10^{-3}$ ce qui correspond à un pourcentage massique %m Si $\approx 0,32$. Au-delà de ce seuil il se forme un précipité Ti_5Si_3 . Dans le cas de notre étude, avec une teneur en silicium de 0,45 %m pour l’alliage TiXT, on peut donc s’attendre à observer des précipités riches en silicium. D’après Zhao et al [5], il est généralement admis qu’au-delà de 0,5 %m de silicium dans l’alliage, des précipités de siliciures apparaissent en raison de la ségrégation du silicium, ce qui fragilise le matériau. La **Figure 27** présente un schéma simplifié des différentes localisations du silicium dans un alliage : en solution solide pour une teneur suffisamment faible, puis lorsque la teneur augmente, sous forme de précipités aux joints de grains, puis à l’intérieur même des grains.

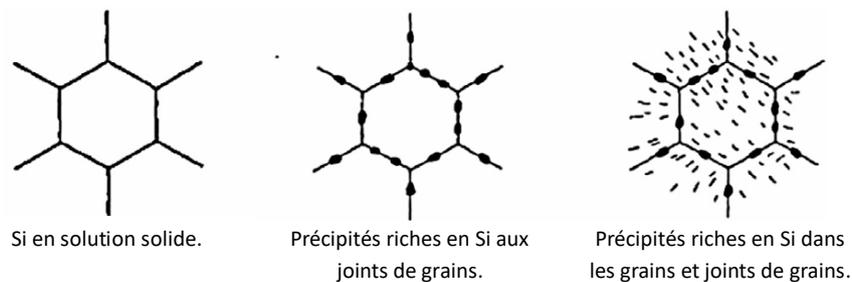


Figure 27 – Schéma simplifié des différentes distributions du silicium dans le substrat [5].

À titre d’exemple, Ju et al [120] ont étudié l’influence de la teneur en silicium sur la microstructure de l’alliage Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V. Pour un taux de silicium inférieur à 0,09 %m, le silicium est présent en solution solide dans les phases α et β . Au-delà de 0,14 %m, des siliciures précipitent le long des joints de grains.

B. Impact du silicium sur la cinétique d’oxydation

Benjamin et al [11] ont étudié le comportement à l’oxydation de l’alliage TiXT et du Ti pur sous air de laboratoire entre 560°C et 650°C (une des température choisie pour notre étude). La **Figure 28** présente une comparaison de la prise de masse de ces deux matériaux dans ces conditions.

On observe pour chaque température (560°C, 600°C et 650°C) une prise de masse plus faible pour l’alliage TiXT en comparaison du matériau non allié, le Ti pur. La diminution est d’autant plus importante que la température est élevée. À 650°C, ils obtiennent une constante de vitesse parabolique k_p de $8,5 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $1,8 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le TiXT et le Ti pur respectivement. L’oxydation du Ti pur est donc 2,2 fois plus rapide que celle du TiXT à cette température.

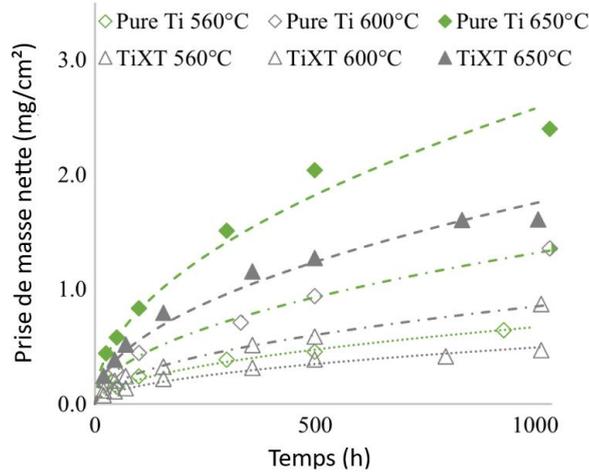


Figure 28 – Comparaison de la prise de masse de Ti pur et TiXT oxydé 1000 h sous air de laboratoire à 560°C, 600°C et 650°C, adapté de [11].

D’autres travaux mettent en avant l’effet de la teneur en silicium. Chaze et Coddet [121], [13] ont étudié l’influence du silicium sur l’oxydation d’alliages de titane entre 550°C et 700°C jusqu’à 1000 h. Ils comparent du T35 avec des alliages Ti-Si comprenant des teneurs en silicium de 0,25, 0,5 et 1 %m. On notera que l’alliage Ti-Si0,5 est très proche du matériau utilisé dans notre étude (TiXT).

L’addition de silicium dans le matériau diminue significativement la vitesse d’oxydation et cette diminution est d’autant plus marquée que la teneur en silicium est élevée. La Figure 29 présente la prise de masse des différents alliages (T35, Ti-0,25Si, Ti-0,5Si et Ti-1Si) sous air à 550°C et 700°C.

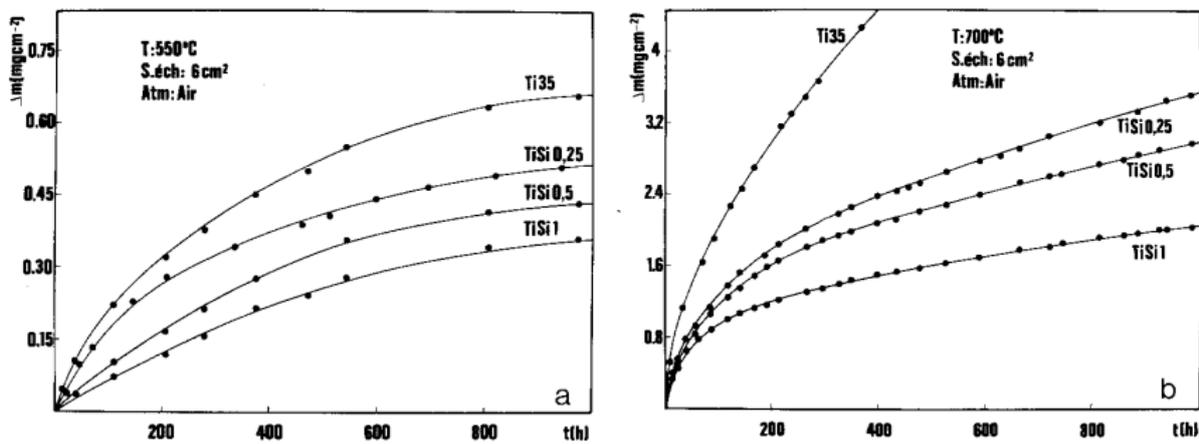


Figure 29 – Prise de masse en fonction du temps lors d’une oxydation sous air de T35 et de différents alliages Ti-Si, à 550°C et 700°C, [13].

L’énergie d’activation de la réaction sous air et sous oxygène augmente avec la teneur en silicium, comme montré dans le Tableau 6, et dépasse même l’énergie d’activation de la nitruration pour Ti-0,5Si après 230 h.

Atmosphere time	Air <40 hr	Air >500 hr	Oxygen 500 hr
Ti35	184	214	181
TiSi0.25	188	221	
TiSi0.5	192	230	191
TiSi1	201	242	200

Tableau 6 - Energie d’activation (kJ mol^{-1}) de la réaction d’oxydation sous air et sous oxygène pour le T35 et différents alliages Ti-Si [13].

Pour les alliages Ti-1Si, la diminution de la prise de masse et l’augmentation de l’énergie d’activation de la réaction sont bien plus importantes sous air que sous oxygène pur, ce qui semble montrer un effet synergique entre le silicium et l’azote.

C. Impact du silicium sur la couche d’oxyde

La présence de silicium dans l’alliage permet la formation d’un oxyde plus fin. En effet, Benjamin et al [11] constatent une diminution de l’épaisseur de l’oxyde pour le TiXT en comparaison du Ti pur après 1000 h à 650°C, avec une épaisseur de $4,9 \pm 0,3 \mu\text{m}$ et $9,7 \pm 0,3 \mu\text{m}$ respectivement.

Le silicium ne modifie pas la morphologie générale de l’oxyde. Que le matériau soit allié ou non, on observe une structure duplex séparée par une zone continue de porosité avec pour l’oxyde externe, proche de l’interface oxyde/gaz, des grains plus gros que l’oxyde interne. Pour une même prise de masse, les cristaux de rutile en surface sont semblables entre les matériaux alliés et non alliés, ce qui semble indiquer que le silicium ne modifie pas le mécanisme de croissance des cristaux. Cependant, la présence de silicium diminue significativement la taille et la quantité de pores dans l’oxyde, avec un effet plus marqué à mesure que la teneur en silicium augmente. En présence de silicium, l’oxyde est donc plus dense et le phénomène de stratification est atténué pour n’être observé que sous oxygène pur à 700°C. Cette diminution du phénomène de stratification est confirmée par d’autres études, comme celle de Sutcliffe et al [122] pour un taux de silicium de 4,6 %m.

Cette diminution de la porosité peut s’expliquer par le faible rayon ionique des ions Si^{4+} (0,41 Å) leur permettant de s’insérer en position interstitielle du réseau du rutile [13], réduisant la concentration de lacunes d’oxygène et donc le flux d’oxygène, ainsi que par la relative immobilité du silicium dans l’oxyde qui s’explique par une énergie de liaison $\text{Si}^{4+}\text{-O}$ ($465 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) plus élevée que $\text{Ti}^{4+}\text{-O}$ ($323 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La diminution de la porosité peut aussi s’expliquer par l’accumulation du silicium au niveau des joints de grains, révélée par sonde atomique tomographique par Valenza et al [88] dans le cas de l’oxydation de Ti-0,8Si à 800°C sous air. La diffusion de l’oxygène via les courts-circuits de diffusion (pores, microcanaux, joints de grains) est ainsi ralentie par cette densification de l’oxyde.

Par diffraction d’électrons, Chaze et Coddet [123] révèlent la présence de dioxyde de silicium SiO_2 cristobalite sous la forme de cristaux submicroniques dans l’oxyde (TiO_2 rutile) formé après 300 h à 850°C pour des alliages Ti-1Si et Ti-0,25Si. Ces résultats révèlent la très faible solubilité de SiO_2 dans le rutile, inférieure à 0,25%. Les auteurs indiquent que ces particules entravent la recristallisation du TiO_2 rendant la couche d’oxyde plus compacte.

Pour une température et une durée donnée, la présence de silicium augmente l’adhérence de la couche d’oxyde, d’autant plus que la concentration de silicium est importante. L’effet finit néanmoins par disparaître au-delà d’une certaine épaisseur : à partir de 10 μm à 650°C par exemple. Cette amélioration de l’adhérence peut s’expliquer par la formation à l’interface métal/oxyde de nitrures de type TiN, stabilisés par le silicium et dont l’effet barrière à la diffusion de l’oxygène est évoqué dans de nombreuses études [20], [71], [19], [124].

D. Impact du silicium sur la matrice métallique

D’après Zhao et al [5], les précipités de siliciures présents avant oxydation (préférentiellement aux joints de grains) subissent à haute température un grossissement de grains d’autant plus important que la température ou la durée d’oxydation sont élevées. Ce phénomène va accentuer la fragilité du matériau.

L’impact du silicium sur la dissolution de l’oxygène en solution solide semble dépendre de la teneur en oxygène et de la température d’oxydation. Pour le TiXT (contenant 0,45% de silicium), la dissolution de l’oxygène dans le titane est comparable au Ti pur pour une oxydation de 1000 h à 650°C sous air de laboratoire, avec pour les deux matériaux une longueur de diffusion de l’oxygène dans le titane et un coefficient de diffusion de l’oxygène similaires :

- Ti pur, $L_{\text{dissolution}} = 90 \mu\text{m}$ et $D_{\text{O}} = 1,4 \pm 0,2 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, [11].
- TiXT, $L_{\text{dissolution}} = 93 \mu\text{m}$ et $D_{\text{O}} = 1,5 \pm 0,2 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, [11].

Valenza et al [125] ont étudié l’oxydation du Ti pur et de l’alliage Ti-0,8Si à 800°C sous un mélange Ar-O₂. La Figure 30 présente les profils WDS de l’oxygène dans le titane (sous l’oxyde) pour ces deux matériaux oxydés 8 h et 32 h. Pour chaque durée, les profils de concentration sont équivalents pour les deux matériaux. Dans ces conditions, la présence de silicium dans l’alliage n’affecte donc pas la dissolution d’oxygène. On notera cependant que ce cas s’éloigne des conditions de notre étude, avec pour l’alliage Ti-0,8Si une croissance de l’oxyde qui d’après les auteurs est régie exclusivement par la diffusion externe du titane.

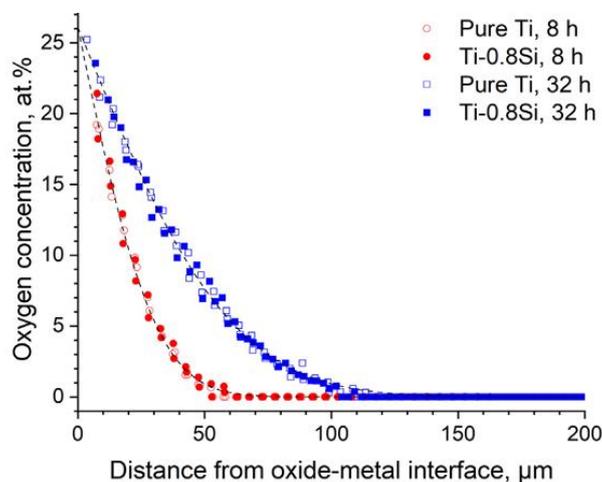


Figure 30 – Profils WDS de la concentration d’oxygène pour Ti pur et Ti-0,8Si oxydés 8 h et 32 h à 800°C sous Ar-O₂, [125].

A l’inverse de ces deux précédentes études, Chaze et Coddet observent une diminution de la dissolution d’oxygène (déduite de mesures de micro dureté) dans l’alliage Ti-1Si en comparaison de T35 après 950 h à 700°C sous air de laboratoire. Les profils correspondants sont présentés dans la **Figure 31**.

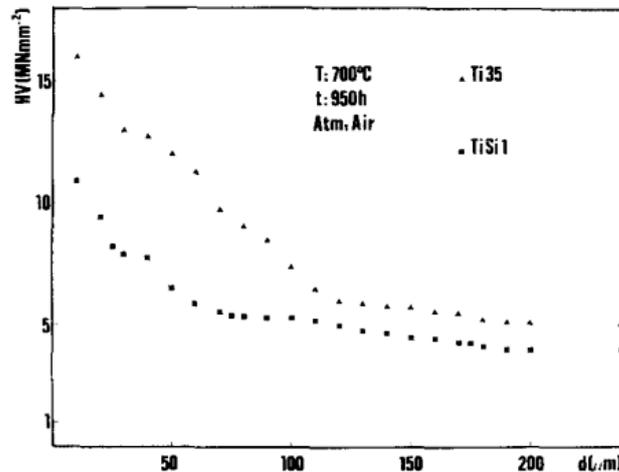


Figure 31 - Profils de micro dureté, représentatifs de la teneur en oxygène, réalisés sous l’oxyde d’échantillons de T35 et de TiSi1 oxydé 950h à 700°C [13].

Ce ralentissement de la dissolution de l’oxygène peut s’expliquer par :

- La formation de précipités Ti_5Si_3 , dues à la très faible solubilité du silicium dans le titane, observés par diffraction d’électrons dans les trois alliages Ti-Si [13]. Au cours de l’oxydation ces précipités seront oxydés pour former du dioxyde de silicium SiO_2 , qui pourra à son tour se dissocier de manière à générer du silicium en solution solide dans le titane.
- La présence de nitrures à l’interface métal/oxyde, stabilisés par la présence de silicium.

À nouveau, un effet synergique est observé entre la présence de silicium dans l’alliage et l’azote car la diminution de la pénétration de l’oxygène pour l’alliage TiSi1 sous air est plus importante que pour les effets du silicium et de l’azote pris séparément.

E. Synthèse – Effets du silicium sur l’oxydation haute température du titane

D’un point de vue macroscopique, la présence de silicium dans les alliages de titane induit les effets suivants :

- Ralentissement de la réaction d’oxydation (diminution du k_p , élargissement du domaine parabolique, augmentation de l’énergie d’activation de la réaction).
- Formation d’un oxyde plus fin, plus compact, plus adhérent et diminution de phénomène de stratification.
 - De fins cristaux de SiO_2 entravent le processus de recristallisation de l’oxyde ce qui diminue la porosité et la quantité des chemins diffusion préférentiels de l’oxygène.

- Présence de Si^{4+} en position interstitielle en solution solide dans le rutile, permise grâce à leur faible rayon ionique. Ces ions présents uniformément dans l’oxyde et relativement immobiles diminuent la quantité de lacunes d’oxygène et ralentissent la diffusion en volume.
- Présence de silicium préférentiellement au niveau des joints de grains dans l’oxyde, les chemins de diffusion préférentiels de l’oxygène.
- Possibilité de réduction de la quantité d’oxygène en solution solide et donc de la dureté et de la fragilité de la zone α -case, en fonction de la température et de la teneur en silicium. Avec notre température d’étude, 650°C-700°C, cet effet sera probablement négligeable.
 - Formation de nitrures à l’interface métal/oxyde qui jouent le rôle de barrière à la diffusion de l’oxygène et améliorent l’adhérence de l’oxyde au substrat. La formation de ces nitrures est stabilisée par la diminution de la pression partielle d’oxygène à l’interface métal/oxyde provoquée par l’augmentation de la compacité de l’oxyde.
 - Présence de précipités Ti_5Si_3 dans la matrice métallique, qui au cours de l’oxydation s’oxydent en SiO_2 dispersés uniformément dans l’oxyde.
 - Caractère β -gène du silicium, opposé à celui α -gène de l’oxygène.

II. Traitement de surface mécanique - Choc laser

Les traitements de surface mécaniques sont largement étudiés et utilisés depuis de nombreuses années, principalement pour améliorer la tenue en fatigue des matériaux métalliques. Parmi ces traitements on peut citer le grenailage, le sablage ou encore le choc laser. Le choc laser était par exemple déjà étudié dans les années soixante avec par exemple Askaryan et al [126] et en 1997 Mannava et al [127]-[128] qui ont déposé deux brevets concernant l’utilisation du choc laser (Laser Shock Peening en anglais) pour la réparation et le renforcement des aubes de turbines des turboréacteurs. Davantage d’informations sur le choc laser sont disponibles dans les travaux de Sunder et al [49] et Weiwei et al [53] qui constituent une synthèse des différents domaines d’application, du principe de fonctionnement ainsi que des différents effets observés suite à ces traitements.

A. Effets mécaniques et structuraux du choc laser

Le traitement par choc laser dont on parle ici consiste à générer une onde de choc dans le matériau à l’aide d’un laser pulsé de haute énergie (puissance surfacique de l’ordre du $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$). Le traitement est réalisé de manière à éviter tout échauffement ou réaction chimique au sein du matériau. L’onde de choc est si rapide qu’elle provoque un effet de déformation plastique qui génère des contraintes résiduelles de compression [129], une augmentation de la densité de dislocations [19] et de la dureté [130] ainsi qu’un possible raffinement de grains en surface [14], sans modification significative de la rugosité [131]. Après un traitement laser, divers effets bénéfiques ont été observés au niveau des propriétés mécaniques comme la résistance à la fatigue [127], à l’usure et à la propagation des fissures [132].

À un niveau macroscopique, l’onde de choc va générer un enfoncement de matière en surface provoquant un écoulement latéral de cette dernière. Celle-ci étant maintenue par la matière alentour, il apparaît des contraintes de compression sur la face traitée, supérieures à la limite d’élasticité du matériau ($R_e = 170 \text{ MPa}$ pour le titane grade 1). Cela peut générer une flexion de la plaque (augmentation de la flèche Almen) dont la face convexe est la face traitée, afin de relâcher une partie des contraintes, ce qui génère automatiquement des contraintes de compression sur la face opposée. Ces contraintes impactent le réseau cristallin avec une modification de la taille et de la nature des sites d’insertion.

À un niveau microscopique, le choc laser va générer une augmentation de la densité de dislocations dont les deux principales sont les dislocations coin (introduction d’un demi-plan atomique dans la structure cristalline) et vis (translation d’un demi-plan atomique). Le glissement de ces dislocations participe à la déformation plastique du matériau.

Le glissement d’une dislocation se produit seulement si la contrainte qui lui est appliquée est supérieure à la cission critique. Chaque structure cristalline possède des plans de glissement plus favorables que d’autres. Pour la maille hexagonale compacte du titane par exemple, Churchman [133] a observé une variation de l’intensité de la contrainte nécessaire pour activer le glissement en fonction du plan considéré et Balcaen [134] indique qu’il n’y a pas de glissement provoquant un cisaillement

selon l’axe c. D’après Deng et al [14], le glissement des dislocations est l’un des facteurs expliquant le raffinement de grains lors d’une succession d’impacts laser. Au-delà d’un seuil de contraintes, le choc laser peut aussi générer un maclage du matériau. Une macle est un cisaillement du réseau dans une direction précise. Le réseau dit maclé est symétrique au réseau parent par rapport à un plan (le plan de macle), comme montré dans la **Figure 32**.

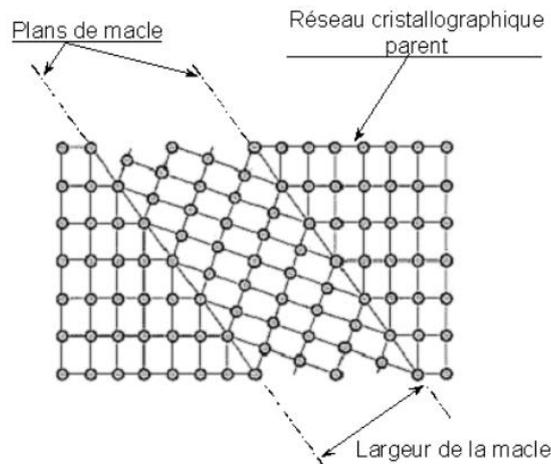


Figure 32 - Schéma d'une macle au sein d'un cristal [134].

La présence de dislocations et de macles peut expliquer l’amélioration de la résistance à la propagation des fissures après traitement (augmentation de la tortuosité du chemin à parcourir pour la fissure). Le raffinement de grains en surface, provoqué par le glissement des dislocations, permet la formation d’un oxyde homogène, plus fin, et bénéfique à la tenue à l’oxydation haute température d’après Hua et al [129].

B. Impact du choc laser sur la tenue à l’oxydation

Récemment, un nouvel effet du choc laser a été mis en lumière dans le cas des alliages de titane : une amélioration de la tenue à l’oxydation haute température. En 2013, Hua et al [129] montrent que ce type de traitement diminue significativement la vitesse d’oxydation de l’alliage TC11 entre 650°C et 900°C pour une durée de 50 h. En 2017, Kanjer [18] étudie l’efficacité d’un traitement de grenailage et de choc laser sur la tenue à l’oxydation du titane commercialement pur à 700°C jusqu’à 3000 h. Le traitement par choc laser a été effectué avec un laser vert Nd : YAD GAIA HP de 532 nm, avec une impulsion de 7,2 ns, un diamètre de faisceau de 3 mm pour une puissance surfacique de 9 GW.cm⁻² et un recouvrement de 30% entre deux impacts successifs. Pour le traitement de grenailage, des billes de carbure de tungstène ont été projetées sur le matériau à une distance de 15 mm, avec une fréquence de 20 kHz et une amplitude de 12 µm.

Ces travaux montrent que seul le choc laser permet de conserver l’intégrité du matériau jusqu’à 3000 h, en comparaison des échantillons non traité et grenailé qui s’écaillent au bout de 1700 h, comme le montre la **Figure 33**.

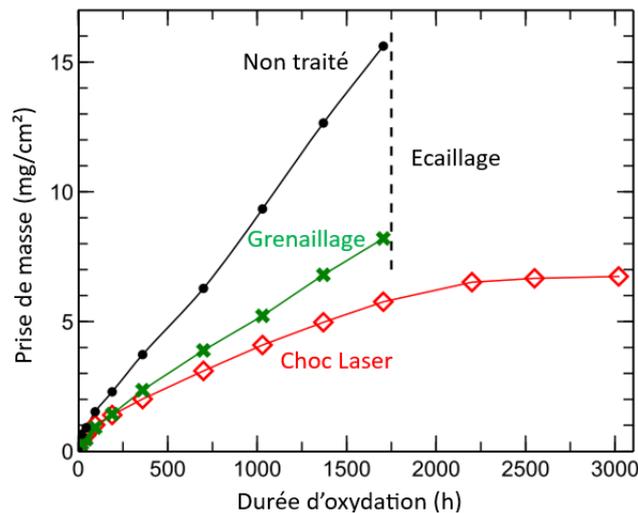


Figure 33 - Prise de masse en fonction du temps pour le titane commercialement pur non traité en noir, traité par grenaillage en vert et par choc laser en rouge, à 700°C sous air sec, adapté de [135].

Le traitement laser permet aussi une diminution notable de la prise de masse visible dès les 100 premières heures et qui s’accroît à mesure que l’oxydation se poursuit, ainsi qu’une diminution de la dissolution d’oxygène en solution solide, et donc de la fragilisation du matériau. Cet effet sur la dissolution est même plus important que dans le cas de l’échantillon grenaillé, comme le montre la **Figure 34**. L’échantillon traité laser de 1 mm d’épaisseur, est quasiment exempt d’oxygène à cœur après 3000 h d’oxydation [135].

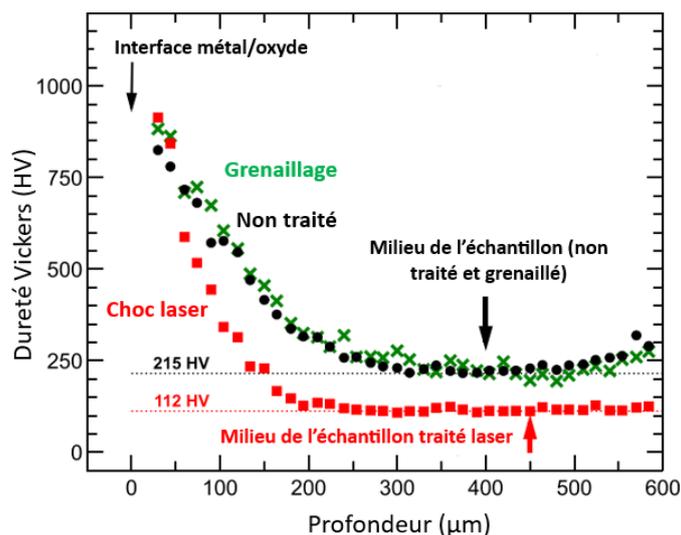


Figure 34 - Profils de micro dureté sous l’oxyde pour des échantillons de Ti-CP non traité en noir, grenaillé en vert et traité laser en rouge, après 3000h d’oxydation à 700°C sous air sec, adapté de [135].

Le point qui nous intéresse particulièrement dans le cadre de notre étude est l’observation pour les deux échantillons traités d’une couche enrichie en azote continue à l’interface métal/oxyde, contrairement à l’échantillon non traité présentant une couche discontinue. La **Figure 35** présente une cartographie NRA du signal de l’azote au niveau de la coupe transverse de chaque échantillon après une oxydation de 100 h à 700°C.

Comme expliqué précédemment, différents auteurs ont mis en avant le lien entre une présence d’azote à l’interface métal/oxyde et l’amélioration de la tenue à l’oxydation haute température des alliages de titane [100], [71], [104], [56]. Après 5 h d’oxydation à 700°C, une phase de Ti₂N est détectée uniquement dans le cas des échantillons traités [135], ce qui laisse à penser que le traitement permet la formation d’une couche riche en azote continue mais aussi avec une teneur en azote plus élevée. La présence de cette couche continue pourrait dans le cas du traitement laser expliquer la formation après 3000 h à 700°C d’un oxyde plus adhérent en comparaison de l’échantillon non traité. Dans le cadre de l’étude du mécanisme d’oxydation du titane à haute température, il est intéressant de déterminer quelles modifications induites par le choc laser ont permis la formation de cette couche continue riche en azote, bénéfique pour la tenue à l’oxydation.

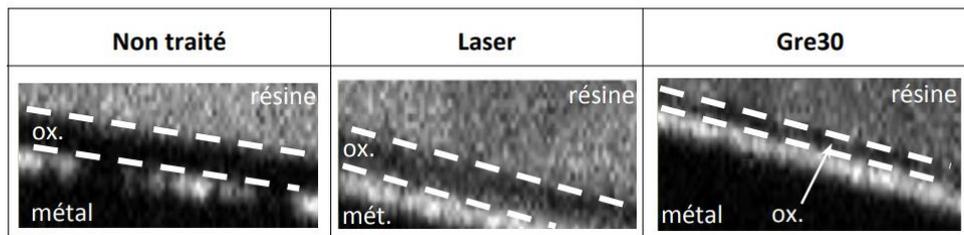


Figure 35 - Cartographies (40 x 150 μm²) NRA du signal de l’azote (1.9 MeV) sur la coupe transverse d’échantillons de Ti-CP non traité et traité par choc laser et grenailage (30 fait référence à la durée du traitement, en minutes) oxydés 100h à 700°C sous air sec [101].

L’une des modifications structurales provoquée par ces traitements est l’introduction dans le matériau d’un grand nombre de macles (cisaillement du réseau dans une direction donnée), réparties de manière homogène sur toute l’épaisseur dans le cas du traitement laser et concentrées dans les 160 μm sous la surface pour l’échantillon grenailé. La **Figure 36** présente la coupe transverse vue au MEB des trois échantillons avant oxydation.

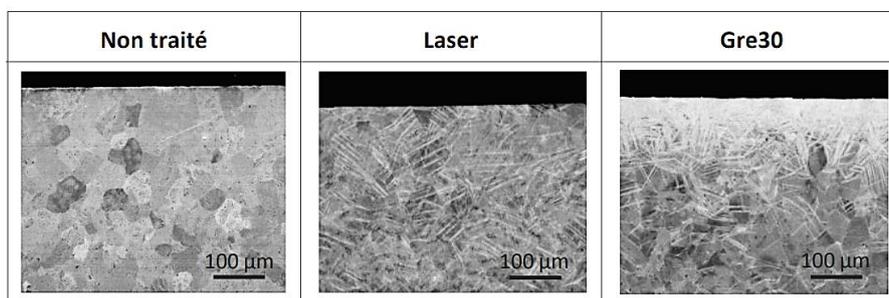


Figure 36 - Image MEB-BSE de la coupe transverse d’échantillon de Ti-CP non traité et traité par choc laser et grenailage, avant oxydation, [101].

Ces macles pourraient agir comme des courts-circuits de diffusion pour l’azote. La présence de ces macles semble aussi être à l’origine d’une recristallisation dynamique lors de l’oxydation. La **Figure 37** présente un schéma récapitulatif de la coupe transverse d’échantillons de Ti-CP après 10 h, 100 h et 3000 h à 700°C dans le cas de ces différents traitements. Comme on peut le voir pour les échantillons oxydés 10 h, les grains de la matrice métallique sont bien plus petits pour l’échantillon traité laser en comparaison du matériau non traité. Bien que le grenailage améliore lui aussi la tenue à l’oxydation,

seul l'échantillon traité laser présente un oxyde compact sans stratification jusqu'à 3000 h 700°C, et cette caractéristique a peut-être un lien avec la répartition homogène des macles sur toute l'épaisseur du matériau, alors qu'elles sont concentrées sous la surface pour l'échantillon grenailé.

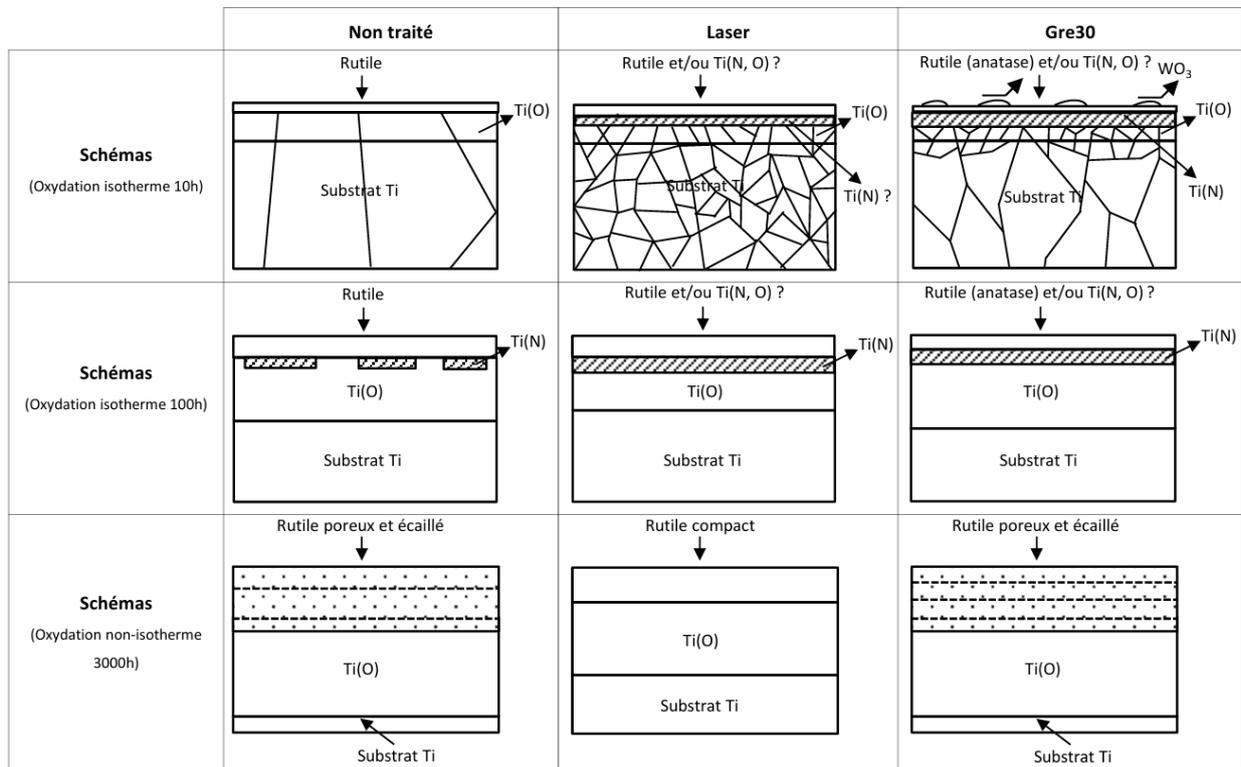


Figure 37 – Schéma récapitulatif de la coupe transverse d'échantillons de Ti-CP après 10 h, 100 h et 3000 h à 700°C sous air sec, avec différents traitements de surface (échantillon brut, traitement par choc laser, grenailage) [18].

Dans le cadre de notre étude, nous nous focaliserons sur le traitement laser, qui présente les meilleurs résultats sur les longues durées, davantage représentatives des durées d'utilisation des différentes pièces des turboréacteurs.

Conclusion bibliographique

Le titane et ses alliages présentent un fort intérêt dans l’aéronautique, l’aérospatial ou encore l’automobile, pour leur faible densité, leur grande résistance mécanique et leur bonne résistance à l’oxydation jusqu’à environ 600°C. Ces alliages peuvent par exemple permettre de réduire la masse des avions et ainsi la consommation de carburant, ou encore améliorer les performances des turboréacteurs. On les utilise surtout pour les applications à fortes valeurs ajoutées.

L’un des principaux inconvénients de ces alliages est une diminution de la tenue à l’oxydation au-delà de 600°C. Au-delà de cette température, l’oxygène s’insère en solution solide de manière importante ce qui fragilise la matrice métallique et favorise l’apparition de fissures et de ruptures. Dans le but d’étendre la température d’utilisation des alliages de titane, il convient de s’intéresser au mécanisme d’oxydation du titane à haute température et en particulier aux facteurs bénéfiques à la tenue à l’oxydation et à la limitation de l’insertion d’oxygène en solution solide. La présence d’azote dans l’atmosphère semble être l’un de ces facteurs. En effet, à l’inverse d’une oxydation sous oxygène pur, une oxydation sous air amène une vitesse d’oxydation plus faible et la formation d’un oxyde plus dense, plus compact, plus adhérent et donc plus protecteur. Ces observations s’expliquent par une insertion d’azote en solution solide dans le titane ainsi que l’accumulation d’azote à l’interface métal/oxyde, pour des raisons cinétiques et thermodynamiques, avec une possible formation de nitrure comme le Ti_2N .

Parmi les différentes solutions permettant d’améliorer la tenue à l’oxydation haute température, on peut citer l’élaboration d’alliages spécifiques ou les traitements de surface mécaniques, où là aussi le rôle de l’azote semble expliquer au moins en partie leur efficacité.

Dans le cas de l’élaboration d’alliages, l’utilisation du silicium comme élément d’addition, même avec des teneurs inférieures à 1% permet la formation d’un oxyde plus fin et plus compact ce qui semble stabiliser la formation des nitrures à l’interface métal/oxyde dont plusieurs études évoquent le caractère barrière à la diffusion de l’oxygène et le lien avec l’adhérence de l’oxyde. Cet effet synergique entre le silicium et l’azote, pourrait expliquer au moins en partie les différents effets bénéfiques observés concernant l’amélioration de la tenue à l’oxydation des alliages contenant du silicium, à savoir un ralentissement de la cinétique d’oxydation entre 550°C et 700°C et la formation d’un oxyde plus fin, plus compact et plus adhérent [13].

Dans le cas des traitement de surface mécaniques, une récente étude a montré qu’un traitement par choc laser sur du Ti-CP permet la formation au cours de l’oxydation d’une couche enrichie en azote continue à l’interface métal/oxyde, alors que celle-ci est discontinue pour les échantillons non traités [18]. Là aussi cet impact sur le comportement de l’azote peut potentiellement expliquer les bénéfices apportés par le traitement laser : un ralentissement de la cinétique d’oxydation à 700°C et la préservation de l’intégrité du matériau jusqu’à 3000 h alors que le même matériau non traité s’écaille au bout de 1700 h.

L’azote semble donc jouer un rôle important pour l’amélioration de la tenue à l’oxydation haute température des alliages de titane. Il convient donc d’en apprendre plus sur son comportement, en se focalisant sur les points qui restent encore sans réponse :

- Quelle est la cinétique d’accumulation de l’azote ?

- Quelles sont les phases cristallographiques formées à chaud et après refroidissement ?
- Par quels leviers le silicium en tant qu’élément d’addition agit sur l’insertion et l’accumulation d’azote ?
- Par quels leviers le choc laser permet-il d’améliorer la tenue à l’oxydation haute température et comment expliquer son effet sur l’accumulation de l’azote ?

La cinétique d’insertion de l’azote sera investiguée au moyen de deux techniques, l’analyse par faisceau d’ions (IBA-NRA) et la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL), qui permettront de quantifier l’azote présent dans des échantillons oxydés sur différentes durées à 650°C.

Le suivi de l’évolution des phases cristallographiques sera réalisé avec une analyse DRX « classique » (raie K_{α} -Cu) pour les analyses à froid et avec le rayonnement synchrotron pour les analyses in-situ. Les phases de nitrures étant en général difficile à observer, le rayonnement synchrotron devrait pouvoir les révéler plus facilement.

Le comportement de l’oxygène sera lui aussi étudié, notamment au travers d’une étude par marquage isotopique, peu nombreuses pour les alliages de titane.

En ce qui concerne l’étude des facteurs bénéfiques pour la tenue à l’oxydation haute température :

- L’impact de la présence de silicium dans l’alliage sera investigué en comparant le Ti-CP avec le TiXT (comprenant 0,45 %m de silicium), en ce qui concerne la prise de masse globale, la prise de masse en azote ou encore la microstructure de l’oxyde et de l’interface métal/oxyde.
- L’influence d’un traitement par choc laser sera étudié en comparant des échantillons de Ti-CP « bruts » (non traités) avec des échantillons traités par choc laser (selon un protocole déjà validé dans la littérature et dont les résultats montrent une forte amélioration de la tenue à l’oxydation à 700°C pour l’alliage Ti-CP), en ce qui concerne la prise de masse globale, la texture, les contraintes ou encore la microstructure de l’oxyde et de l’interface métal/oxyde.

Comme on peut le voir dans ces deux axes, l’étude microstructurale sera principalement focalisée sur l’interface métal/oxyde. Cela se justifie par la volonté d’étudier le comportement de l’azote, qui comme l’a montré la littérature s’accumule préférentiellement dans cette zone.

La partie suivante présente les matériaux choisis pour cette étude ainsi que les techniques expérimentales utilisées pour la préparation des échantillons, leur oxydation et leur caractérisation. La diversité des observations nécessaires dans le cadre de l’étude du mécanisme d’oxydation du titane, ainsi que la difficulté pour détecter et quantifier l’azote, va nécessiter l’utilisation de différentes techniques de caractérisation dont le choix sera explicité.

Chapitre 2 – Matériaux et Techniques expérimentales

L'objectif de cette étude est d'investiguer le mécanisme d'oxydation des alliages de titane à haute température et en particulier les paramètres bénéfiques pour une amélioration de la tenue à l'oxydation. Cela va nous amener à tenter d'expliquer comment la présence de silicium dans l'alliage (avec l'utilisation de TiXT, contenant 0,45% de silicium) ou l'application d'un traitement de surface mécanique (avec l'utilisation du choc laser) avant oxydation permettent d'améliorer la tenue à l'oxydation haute température. Dans les deux cas, l'azote de l'atmosphère qui s'accumule à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation semble impliqué dans le mécanisme à l'œuvre.

L'étude va consister à oxyder des échantillons de différents matériaux (Ti-CP et TiXT), pour certains après un traitement par choc laser, puis de caractériser les échantillons à plusieurs niveaux : microstructural, élémentaire et cristallographique.

L'intérêt particulier qui sera porté sur l'azote va nécessiter l'utilisation de techniques spécifiques pour identifier, localiser et quantifier cet élément léger, telles que :

- L'analyse par faisceau d'ions (IBA), permettant d'obtenir des profils de concentration de l'azote en profondeur de l'azote et de quantifier cet élément.
- La microscopie électronique en transmission (MET), permettant d'obtenir des images à haute résolution de l'oxyde et de l'interface métal/oxyde ainsi que d'effectuer des diffractions X très localisées pour identifier les éventuels nitrures formés.
- La diffraction des rayons X (DRX) in-situ avec le rayonnement synchrotron, afin de suivre l'évolution des phases de nitrures à chaud au cours de l'oxydation.

L'ensemble des moyens mis en œuvre dans cette étude sont explicités dans ce second chapitre, avec une description des matériaux choisis et des techniques de préparation, d'oxydation à haute température et de caractérisation.

Partie I - Matériaux et préparation des échantillons

I. Matériaux d'étude

Les matériaux sélectionnés dans cette étude sont le titane commercialement pur (appelé Ti-CP par la suite) et l'alliage Timetal Exhaust (appelé TiXT par la suite), utilisé dans les systèmes d'échappements dans l'automobile (XT vient de « exhaust » signifiant échappement en anglais).

Le Ti-CP est fourni par GoodFellow [136]. Il s'agit d'un matériau grade 1 ASTM B265 pur à 99,6 %m, recuit, sous forme d'une plaque de 100 x 100 mm d'une épaisseur de 1 mm (référence T100-FL-000230) ou 2 mm (référence T100-FL-000142). Le matériau a été laminé à froid puis recuit. Le **Tableau 7** présente la composition du Ti-CP d'après le fournisseur. Après le titane, les éléments majoritaires sont le fer, l'oxygène et le carbone, mais avec des taux très faibles qui confirment la grande pureté du matériau.

	Ti	C	Fe	H	N	O
Ti-CP (%m)	> 99,6	0,0062	0,064	0,0013	0,01	0,056

Tableau 7 – Composition fournisseur (%m) du Ti-CP.

L'alliage Timetal Exhaust (TiXT) est fourni par la société TIMET. Il s'agit d'un matériau recuit pur à 99,2 %m, ASTM E112, sous forme de feuilles de 100 x 100 mm d'une épaisseur de 1 mm ou 0,635 mm. Le matériau a été laminé à froid puis recuit. Le **Tableau 8** présente la composition massique de l'alliage d'après le fournisseur. Après le titane, le silicium est le principal élément d'addition avec 0,45 %m.

	Ti	Fe	Si	C	O	N	Ni	Cr
TiXT (%m)	99,2	0,23	0,45	0,015	0,09	0,010	0,01	0,005

Tableau 8 – Composition fournisseur (%m) du TiXT.

La **Figure 38** présente le diffractogramme X en mode θ - 2θ des deux matériaux obtenus par diffraction des rayons X. Seule la phase Ti- α est détectée, sans décalage de pics, donc sans insertion notable d'oxygène dans la matrice métallique avant oxydation.

La **Figure 39** présente des images de la coupe transverse des deux matériaux obtenues par microscopie optique en lumière polarisée. Dans les deux cas, on observe des grains équiaxes caractéristiques de la phase α . Pour Ti-CP, une analyse statistique permet de déterminer une dimension moyenne de grain de 39 μm . Pour le TiXT les grains sont plus fins, avec une dimension moyenne 9,5 μm d'après le fournisseur et 7,5 μm après analyse statistique.

Une analyse de la dureté en surface (macroduromètre, charge de 30 kg) pour les matériaux non polis permet de déterminer une valeur moyenne de 110 HV pour Ti-CP et 178 HV pour TiXT.

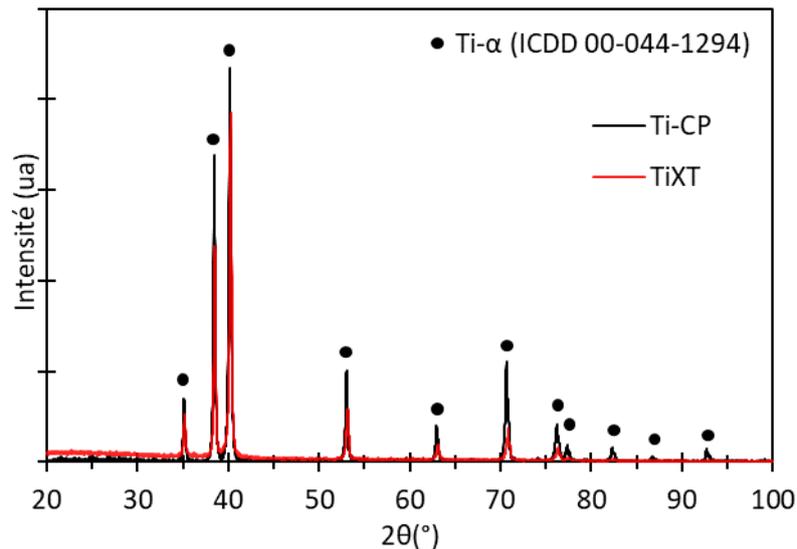


Figure 38 – Diffractogramme X (raie Cu) mode θ - 2θ de Ti-CP (en noir) et TiXT (en rouge), non oxydé.

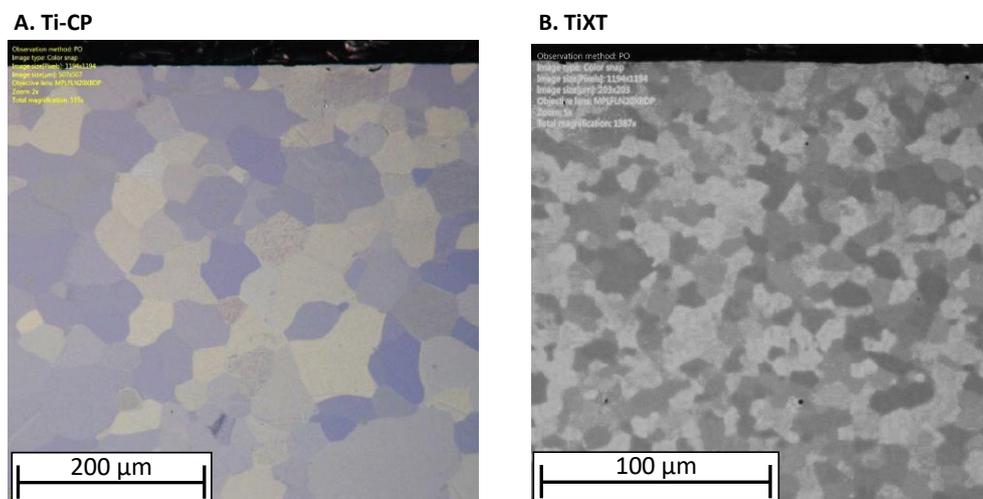


Figure 39 – Image en lumière polarisée au microscope optique, Ti-CP (A) et TiXT (B) non oxydé en coupe transverse.

Des mesures de texture ont été effectuées sur les deux matériaux et les résultats sont présentés dans le **Tableau 7**. Sur les figures de pôles, DL et DT correspondent respectivement à la direction de laminage et à la direction traverse de l'échantillon (la direction normale DN est pointée vers l'observateur). On observe pour les deux matériaux une texture classique de laminage avec un matériau très texturé suivant la direction (002), avec les axes « c » des différentes cristallites orientés selon des sens opposés de part et d'autre de la direction normale avec un angle d'environ 30° par rapport à celle-ci.

Ce type de texturation a déjà été observé pour l'alliage Ti-CP [18] et est conforme avec la théorie concernant la structure hexagonale compacte développée par Wang et al [137] dans le cas d'un rapport de paramètre de maille $c/a < 1,633$ (le cas de Ti- α).

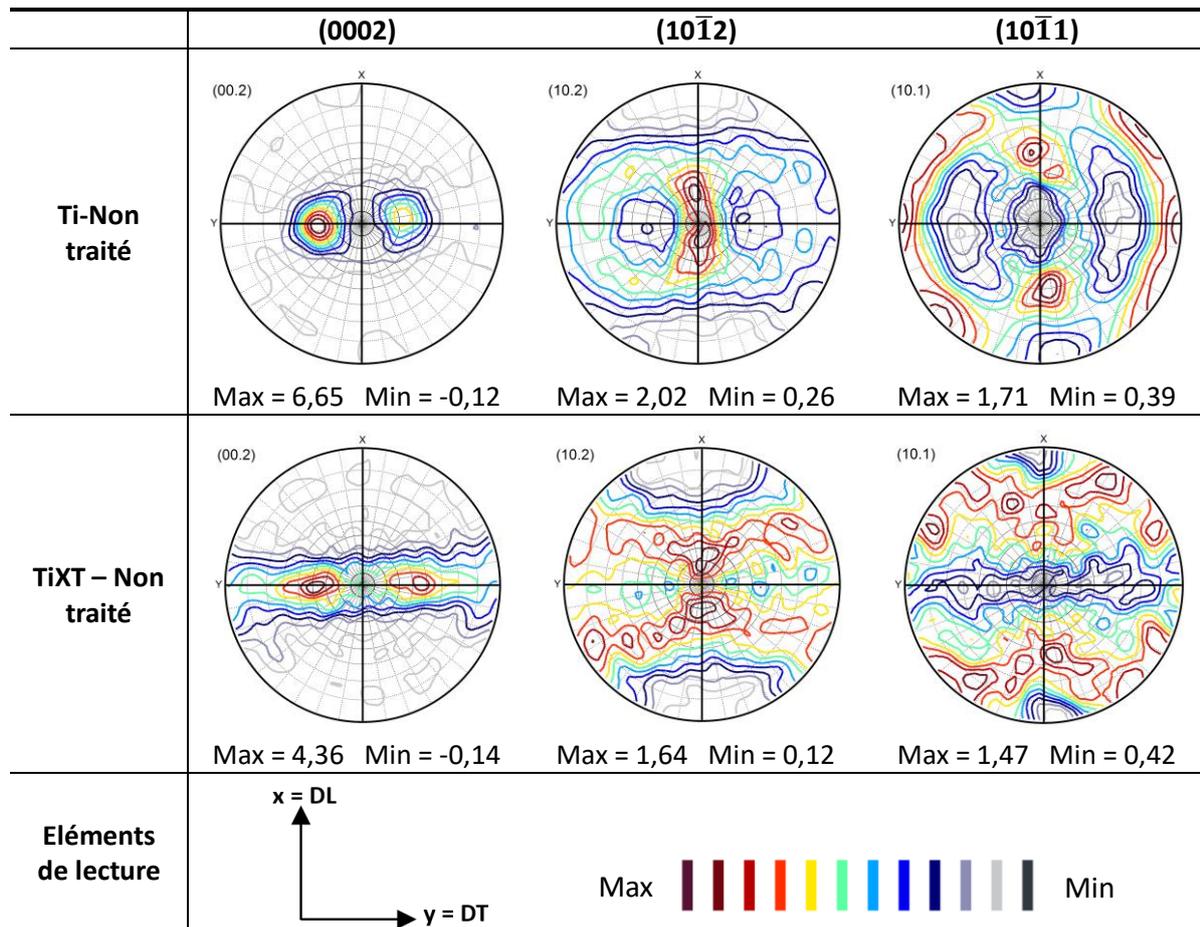


Tableau 9 - Figure de pole représentative de la texture suivant les familles de plan (002), (102) et (101) d'échantillons de Ti-CP et TiXT

II. Préparation des échantillons avant oxydation

À partir de plaques de 100 x 100 mm, des échantillons de 10 x 10 mm sont découpés, soit par tronçonnage (tronçonneuse Presi Mecatome T201A, disque SiC GC 150NB34, 3000 tr.min⁻¹, 6 mm.min⁻¹ de vitesse d'avance) soit par découpe jet d'eau (appareil ProtoMax). La découpe jet d'eau a l'avantage de ne pas générer de contraintes d'origine thermiques ou mécaniques.

Un polissage successif SiC P600, P800, P1200 est ensuite appliqué sur les deux faces des échantillons ainsi que sur les bords. Les arrêtes et les coins sont arrondis de manière à limiter l'impact de la géométrie sur la cinétique d'oxydation et les caractéristiques de l'oxyde, comme observé par Dechamps et al [48]. Les dimensions des échantillons sont mesurées avec un pied à coulisse IHM 1150 MI avec une précision de 10 µm. Ils sont ensuite nettoyés 10 minutes à l'éthanol dans un bain ultrasonique

III. Préparation des échantillons pour observations MEB

Les observations concernant la microstructure ont nécessité une préparation spécifique de l'échantillon, surtout pour une observation en coupe transverse. Le polissage de l'échantillon en coupe transverse pouvant arracher l'oxyde, celui-ci est protégé avec un dépôt de cuivre, nécessitant au préalable un dépôt d'or pour rendre l'échantillon conducteur. L'or est appliqué par dépôt en phase vapeur (PVD) avec un appareil EDWARD ScanCoat Six. Le dépôt de cuivre est réalisé par électrodéposition (30 minutes avec un courant de 35 mA.cm^{-2} dans un bain de sulfate de cuivre à 250 g.L^{-1} avec une concentration en acide sulfurique de 30 mL.L^{-1}). L'échantillon peut ensuite être enrobé.

Pour l'enrobage à chaud, on utilise une résine conductrice phénolique de chez Presi (ref 03012) et l'appareil Presi Mecapress 3 (rampe de température de 180°C en 360 s et maintien à cette température pendant 180 s). Avec une pression et une température importante, potentiellement néfaste pour l'intégrité de l'oxyde, ce type de traitement a au cours de la thèse été mis de côté au profit de l'enrobage à froid, avec l'utilisation d'une résine conductrice KM-CO de chez Presi. La **Figure 40** illustre les différentes étapes citées précédemment.

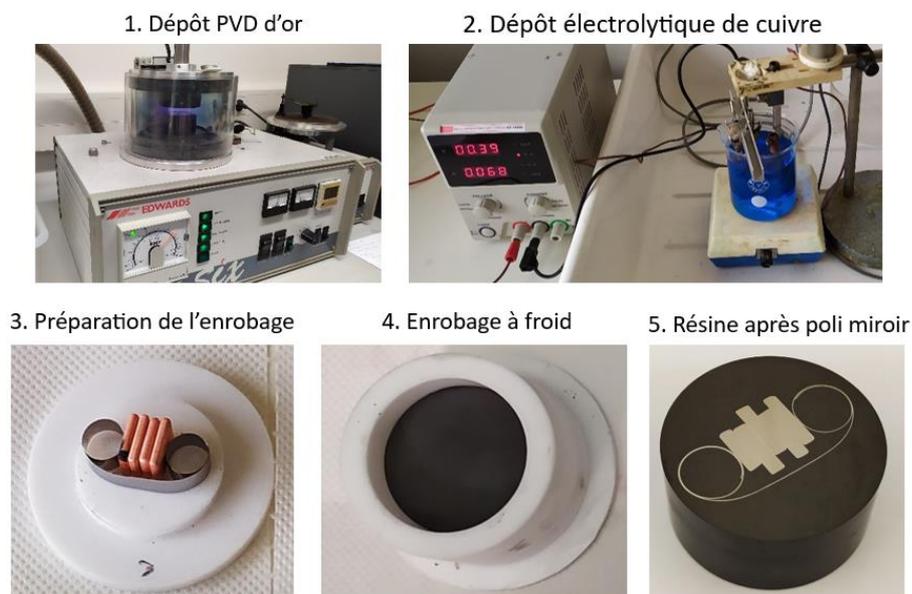


Figure 40 – Différentes étapes d'enrobage à froid pour une observation de la coupe transverse d'un échantillon.

Après enrobage, les échantillons sont polis avec une polisseuse automatique selon le protocole décrit dans le **Tableau 10**. Lors de l'étape de finition, de l'eau oxygénée (30 vol) est parfois ajoutée à hauteur de 25 % afin de révéler les joints de grains. Les résines sont ensuite nettoyées à l'éthanol. Afin de faciliter l'évacuation des électrons lors d'une analyse MEB, un adhésif de cuivre relie l'échantillon et le support et un dépôt de carbone peut être effectué (appareil Quorum, Q150T ES plus).

Etape	Papier	Temps	Rot. Plateau (tours/min)	Rot. Ech (tours/min)	Sens de rotation	Force d'appui	Eau
Pré-polissage	SiC 1200	4'	300	150	Même sens	10 N	Oui
Polissage	Solution diamantée 9 µm Drap TOP - Presi	7'					Non
	Solution diamantée 3 µm Drap RAM - Presi	10'	50	Sens inverse	10 N	Non	
Finition	Solution SPM (silice colloïdale) 0,03 µm + (25% H ₂ O ₂) Drap Supra - Presi	25'					
Rinçage	Eau Drap Supra - Presi	25'					Oui

Tableau 10 – Protocole de polissage poli miroir.

IV. Technique de traitement par choc laser

A. Principe de fonctionnement

Il existe différents types de traitements laser. Celui qui nous intéresse permet d'introduire dans le matériau des contraintes résiduelles de compression.

Le traitement par choc laser consiste à générer une onde de choc dans le matériau à l'aide d'un laser pulsé, de 10 à 100 nanosecondes, avec une puissance surfacique de plusieurs GW.cm⁻². Au cours du traitement, le matériau est recouvert d'une couche de protection sacrificielle, par exemple un adhésif d'aluminium, et d'un milieu de confinement comme l'eau. La protection sacrificielle permet d'éviter l'échauffement de la matière ainsi qu'une oxydation du matériau au cours du traitement, qui n'est plus en contact avec l'air. L'impact laser va provoquer la vaporisation et l'ionisation de l'aluminium et donc la création d'une plume de plasma. C'est alors que l'eau intervient en jouant le rôle de milieu de confinement. Le plasma étant confiné sa pression et sa température augmentent. Il absorbe aussi le reste de l'énergie de l'impulsion laser. Au-delà d'un seuil critique, le plasma génère une onde de choc dans le matériau. Celle-ci peut être réfléchi par la face opposée et ainsi générer des interférences constructives et destructives de l'onde de choc au sein du matériau. La **Figure 41** présente un schéma du principe de traitement par choc laser ainsi qu'une comparaison avec le grenailage classique.

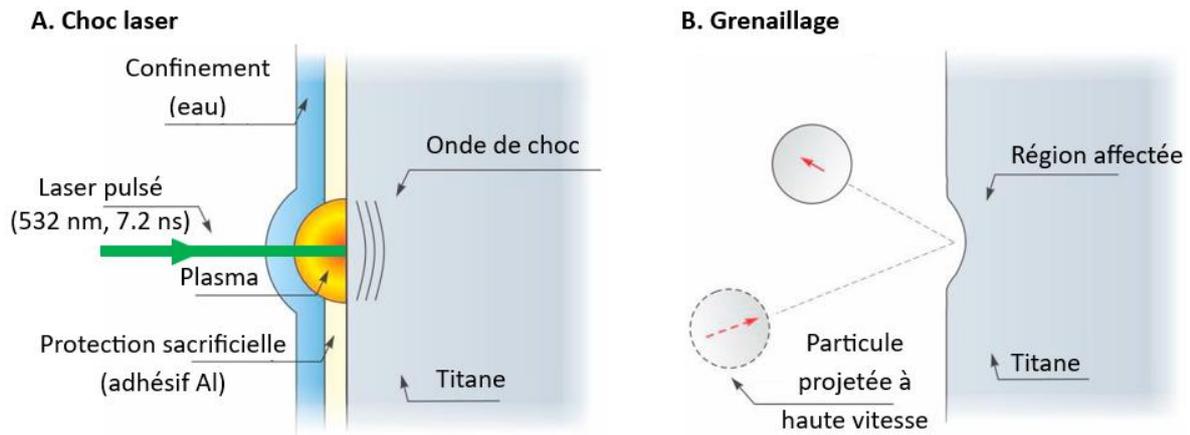


Figure 41 – Schéma de principe du traitement par choc laser (A) et du grenailage (B), adapté de [138].

B. Paramètres du traitement par choc laser

Paramètres de la source laser utilisée :

- La **surface du spot** au niveau du matériau, S en cm^2 (et le diamètre d en cm).
- La **longueur d'onde**, λ en nm . Il est judicieux d'utiliser une radiation qui n'est pas absorbée par le milieu de confinement, comme avec un laser vert ($\lambda = 532 \text{ nm}$) dans le cas de l'eau.
- La **fréquence**, f en Hz . Une fréquence trop élevée peut favoriser un échauffement du matériau qui n'a pas le temps de se refroidir.
- La **durée d'impulsion**, τ en ns , qui représente la durée d'ouverture de la cavité laser.
- La **répartition énergétique** (top-hat, gaussien, répartition homogène, hétérogène, ...).
- L'**énergie délivrée au cours de l'impulsion laser**, E en J .
- L'**irradiance** I , en $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (aussi appelée puissance surfacique). Elle est définie comme le rapport entre l'énergie (E), la surface du spot (S) et de la durée d'impulsion (τ) :

$$I (\text{GW}/\text{cm}^2) = \frac{E (\text{J})}{\tau (\text{ns}) * S (\text{cm}^2)} \quad \text{Équation 15}$$

Paramètres du traitement :

- Le **taux de recouvrement** R , soit le pourcentage du diamètre d'un impact recouvert par l'impact suivant.
- La **vitesse d'avance** v du laser, en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Elle est calculée à partir de la fréquence du laser et du taux de recouvrement. Pour des raisons pratiques, c'est en général le matériau qui est déplacé plutôt que le faisceau laser.
- Le **type de balayage** (créneau, spiral, étage). Il s'agit du chemin formé par la succession des impacts laser. La **Figure 42** présente la structure obtenue lors d'un balayage en créneau et en spiral.

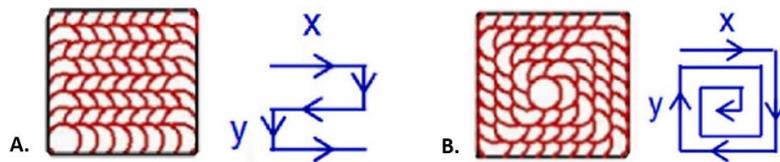


Figure 42 – Type de balayage lors d'un traitement laser : en créneau (A) et en spirale (B), adapté de [14].

- Le **milieu de confinement**. Il permet de confiner le plasma et de limiter son expansion. Le plus utilisé est l'eau. Dans certains cas, on peut utiliser un confinement solide comme un adhésif de polymère [139].
- La **protection sacrificielle**. On peut par exemple utiliser un adhésif d'aluminium ou même simplement une peinture noire.

Enfin le **matériau** aussi va jouer un rôle. Cellar et al [140] ont par exemple montré pour l'alliage Ti-17 que l'épaisseur du matériau traité avait une influence sur l'intensité des contraintes résiduelles introduites par le traitement.

C. Traitements effectués au laboratoire PIMM à Paris

Tous les traitements par choc laser ont été effectués au laboratoire PIMM (Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux) à l'École nationale supérieure des Arts et Métiers de Paris. Le laser utilisé est un modèle Nd : YAG GAIA HP de Thalès avec une longueur d'onde de 532 nm et une durée d'impulsion de 7,2 ns. Celui-ci est composé de deux voies pouvant délivrer chacune une énergie maximale de 7 J. Les deux voies du laser peuvent être utilisées séparément ou simultanément. En raison d'une hétérogénéité de la distribution énergétique de la voie A, on utilisera préférentiellement la voie B (photographies disponibles dans l'annexe 1.I). Différents matériaux ont été traités : du TiXT de 0,67 et 1 mm d'épaisseur et du Ti-CP de 1 et 2 mm d'épaisseur.

La **Figure 43** présente une photographie du dispositif expérimental. Lors du traitement, les matériaux, généralement sous forme de plaques de dimension 50 x 25 mm sont recouverts d'un adhésif d'aluminium qu'il convient d'appliquer de manière à éviter la présence de bulles d'air entre l'adhésif et le matériau. Les plaques sont ensuite déposées sur un support métallique et maintenues par un masque. Comme le montre la **Figure 43**, le tout est ensuite immergé dans l'eau qui doit arriver jusqu'au niveau de la lentille présente dans le cône afin d'éviter la présence d'une interface lentille/air qui pourrait provoquer une perte d'énergie du laser. L'eau sort par l'extrémité basse ce qui permet d'évacuer tout au long du traitement les particules d'aluminium pulvérisées. Dans la figure ci-dessous, un agrandissement au niveau de la plaque traitée permet d'observer le motif résultant du balayage en créneau. Le laser étant fixe, c'est la cuve qui se déplace à l'aide d'un plateau motorisé à deux étages (Aerotech Pro 115). Après traitement d'une face, la plaque est retournée et l'autre face est traitée.

Avant chaque traitement une caustique est effectuée pour déterminer la distance adéquate de la lentille ou de la buse par rapport au matériau, de manière à obtenir le diamètre de spot désiré. Pour ce faire, on mesure le diamètre du spot (après un impact laser) pour différentes hauteurs de la buse, puis on effectue une régression linéaire sur l'ensemble de ces diamètres en fonction de la hauteur de

la buse. Ensuite, un étalonnage du laser est effectué pour déterminer la relation entre l'intensité du laser par rapport à l'intensité maximale (I en %, choisie par l'opérateur) et l'énergie déposée sur l'échantillon (déterminée avec un calorimètre : détecteur pyroélectrique QE50LP-H-MB-QED).

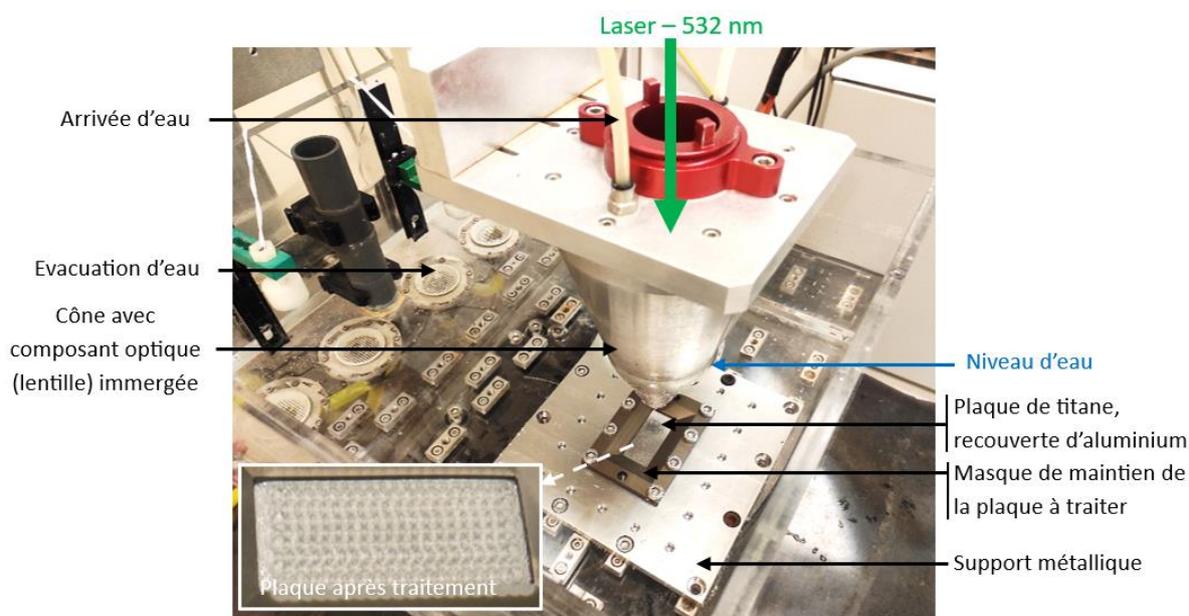


Figure 43 – Dispositif expérimental utilisé pour le traitement par choc laser au laboratoire PIMM.

Trois séries de traitements par choc laser ont été réalisées. Les paramètres du troisième traitement ont été choisis de manière à être au plus proche de ceux utilisés par A. Kanjer [19], [18], dont l'efficacité du traitement sur la tenue à l'oxydation haute température des alliages de titane a été démontrée : $I = 9 \text{ GW.cm}^{-2}$, $t = 7 \text{ ns}$, $d = 3 \text{ mm}$, $R = 30 \%$, $f = 0,5 \text{ Hz}$, plaque de Ti-CP de 1 mm d'épaisseur, adhésif aluminium 3M 425. Le **Tableau 11** recense les conditions expérimentales des différentes séries de traitement. Dans ce tableau, i_B correspond à l'intensité utilisée pour la voie B par rapport à l'intensité maximale que peut délivrer cette voie. Les traitements sont réalisés exclusivement avec la voie B car parmi les deux voies disponibles elle présente la distribution énergétique la plus homogène. Des informations complémentaires sur le traitement sont données dans l'annexe 1 (distribution énergétique des voies A et B, impact de la présence d'aluminium et d'eau sur l'état du matériau, étalonnage du laser, impact de l'énergie du traitement sur la flèche Almen, ...).

	Matériau	i_B (%)	E_B (J)	I (GW/cm^2)	d (mm)	f (Hz)	R (%)	v (mm.s^{-1})	Adhésif	Fixation plaque
Série 1	Ti-CP (2 mm) TiXT (1 mm)	53	3,1	6	3	2	30	4,2	Al (3M 431)	Attaches multiples
Série 2	Ti-CP (1 et 2 mm) TiXT (0,67 mm)	88	4,6	9						
Série 3	Ti-CP (1 mm)	91	4,6							

Tableau 11 – Conditions expérimentales des trois traitements par choc laser réalisés.

Concernant la préparation de la surface, les échantillons traités par choc laser ne sont pas polis avant traitement ni avant oxydation.

Partie II - Techniques d'oxydation haute température

I. Oxydations sous air de laboratoire

La plupart des échantillons sont oxydés sous air de laboratoire dans un four à moufle MagmaTherm (650°C, visible dans la **Figure 44**) ou Snol (700°C), pour des durées allant de 15 minutes à 6000 h. Ils sont pesés avant et après oxydation (à trois reprises) avec une balance Mettler Toledo AB135-S/FACT d'une précision de 0,01 mg. Les échantillons sont exposés soit à une oxydation isotherme (un seul cycle d'oxydation) soit pseudo-isotherme (plusieurs cycles d'oxydations alternés par une pesée). L'oxydation pseudo-isotherme concerne principalement les longues durées de plusieurs milliers d'heures et permet d'obtenir la prise de masse en fonction du temps. Pour une même durée d'oxydation, l'oxydation pseudo-isotherme est plus propice à l'apparition de l'écaillage et à la fissuration de l'oxyde en comparaison de l'oxydation isotherme, en raison des multiples variations brutales de températures subies par l'échantillon. Pour cette raison, les échantillons oxydés sur de longues durées sont doublés, avec un échantillon permettant de suivre la prise de masse (mode pseudo-isotherme) et un échantillon pour les caractérisations en coupe transverse (mode isotherme).

D'un point de vue pratique, les échantillons sont suspendus sur une baguette d'alumine qui est ensuite posée entre deux blocs d'alumine dans le four. Pour être suspendus, ils sont soit enveloppés dans un fil de platine (GoodFellow, 99,99%, 0,20 mm de diamètre, visible dans la **Figure 44**) soit percés (trou de 2,5 mm de diamètre).



Figure 44 – Four à moufle MagmaTherm utilisé et échantillons de Ti-CP, suspendus sur une baguette d'alumine avec un fil de platine avant oxydation.

II. Oxydations sous air sec en ATG

Pour étudier la cinétique sans sorties successives du four, des analyses thermogravimétriques sont réalisées avec une thermobalance Setsys Evolution de chez Setaram, pour des durées généralement comprises entre 100 h et 400 h. La **Figure 45** présente une image de la thermobalance utilisée ainsi qu'un schéma de principe de son fonctionnement. L'échantillon est suspendu dans le four et relié à un fléau dont le centre de gravité est confondu avec son axe de rotation. L'oxydation de l'échantillon va augmenter sa masse ce qui va déséquilibrer le fléau. La mesure de la force électromagnétique nécessaire par maintenir le fléau dans la position d'équilibre initiale permet de déterminer la variation

de masse de l'échantillon [141]. Cette technique a l'avantage d'offrir un meilleur contrôle de la température d'oxydation (mesure en continue au 1/10^{ème} de degré près) ainsi que des prises de masse plus précises (de l'ordre du microgramme) et plus nombreuses (toutes les 10 s) en comparaison d'une oxydation en four à moufle.

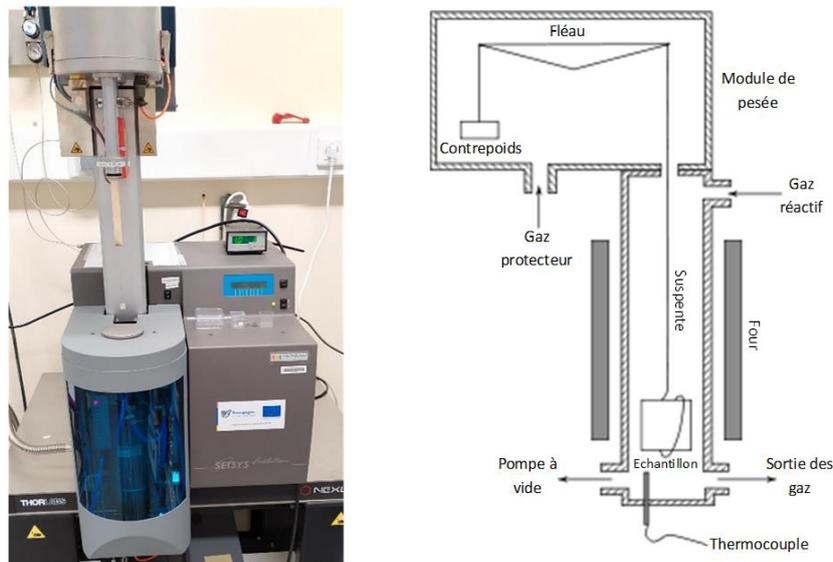


Figure 45 – ATG Setsys utilisée (module de pesée en position haute, échantillon visible au bout de la suspente) et schéma de principe de fonctionnement [142].

Différentes séries d'oxydation ont été effectuées à 550°C, 600°C, 650°C, 700°C et 750°C sous un flux d'air sec avec un débit de 20 mL.min⁻¹. On utilise une rampe de température de 10°C.min⁻¹ pendant la chauffe (1°C.min⁻¹ pour les dix derniers degrés) et 30°C.min⁻¹ pendant le refroidissement. Avant chaque oxydation, un vide et une purge (avec le gaz oxydant) de la chambre d'oxydation sont effectués afin d'éliminer le maximum de gaz résiduel.

III. Marquage isotopique

Afin d'étudier le mécanisme d'oxydation du titane à haute température, des expériences de marquage isotopique à l'oxygène 18 ont été effectuées. Cette technique consiste à réaliser une oxydation en deux étapes avec un isotope différent d'un même élément du gaz réactif dans chaque étape. Ensuite, avec une technique de caractérisation permettant de distinguer les isotopes, on détermine le profil de concentration des différents isotopes, qui peuvent fournir de nombreuses informations sur le mécanisme d'oxydation (zone de croissance de l'oxyde, mode de transport préférentiel, évolution de la stœchiométrie des oxydes, ...) [143], [88], [144].

Dans notre cas, on utilise une atmosphère ^{16,16}O₂ - ^{14,14}N₂ pour la première étape et ^{18,18}O₂ - ^{14,14}N₂ dans la seconde, à 650°C sous pression réduite (P ≈ 50 mbar). La seule différence entre les deux étapes réside dans l'isotope de l'oxygène utilisé. Les pressions partielles d'oxygène et d'azote sont choisies de manière à simuler la composition de l'air (N₂ à 78%, O₂ à 21% et 1% de gaz rares). On utilise une pression réduite d'une part pour diminuer la quantité de ^{18,18}O₂ utilisée, dont le prix est conséquent (environ

1400 euros le litre avec une pression de 1 bar) mais aussi de manière à pouvoir suivre l'évolution de la pression au cours de l'oxydation. La diminution de la pression, résultant de l'insertion d'oxygène et d'azote dans le matériau va permettre de déterminer la prise de masse de l'échantillon. Un spectromètre de masse relié à la chambre d'oxydation permet de suivre l'évolution de la composition du mélange gazeux (permettant de distinguer les deux isotopes) et de révéler un possible relargage de gaz de l'échantillon vers l'atmosphère.

L'appareil utilisé est le « Device for Reaction Analysis Of Gas on Solids » (DRAGONS) du Laboratoire d'Etude de la Corrosion Non Aqueuse (DPC/SCCME/LECNA) du CEA à Saclay. La **Figure 46** présente une photographie de ce montage et la **Figure 47** un schéma explicatif de l'appareil.

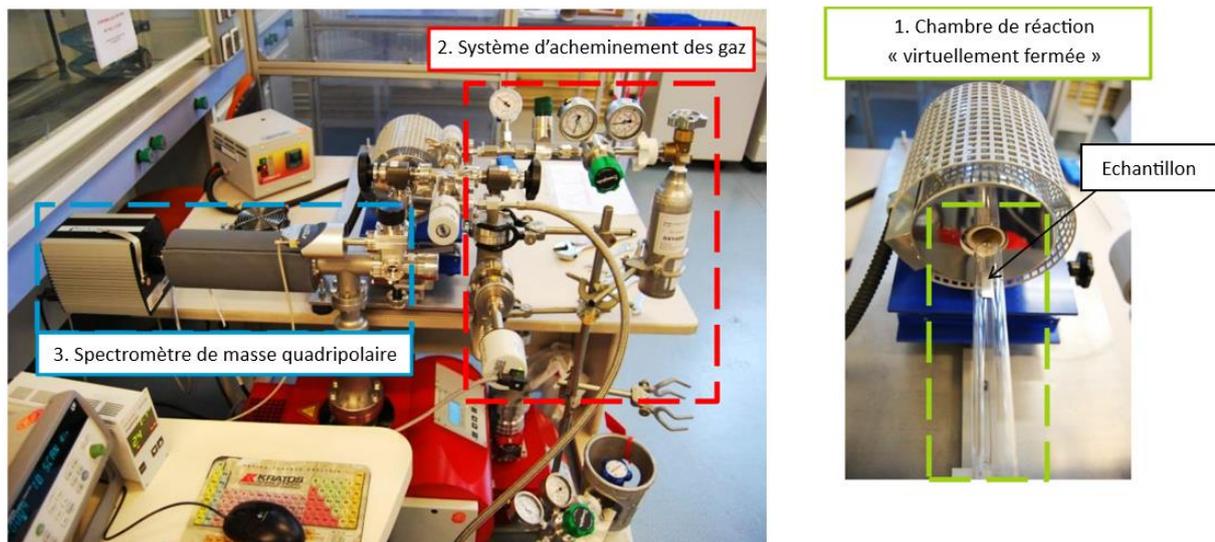


Figure 46 - Appareil "Dragons" utilisé pour le marquage isotopique, F. Rouillard [145].

Exemple de protocole d'oxydation :

Etape 1 – Oxydation sous $^{16,16}\text{O}_2$ - $^{14,14}\text{N}_2$

- Mise sous vide du réacteur (idéalement en chauffant pour éliminer le maximum d'eau et de gaz adsorbés sur les parois de réacteur et de l'échantillon), zone 1.
- Fermeture de la vanne réacteur.
- Préparation du mélange $^{16,16}\text{O}_2$ (≈ 20 mbar) et $^{14,14}\text{N}_2$ (≈ 80 mbar) dans le pré-réacteur (marqué d'une croix jaune dans la **Figure 47**).
- Ouverture de la vanne réacteur qui provoque l'introduction des gaz dans le réacteur et l'oxydation de l'échantillon, à 650°C et $P_{\text{total}} = 50$ mbar (rapport de 0,56 entre $P_{\text{pré-réacteur}}$ et $P_{\text{réacteur} + \text{pré-réacteur}}$).
- Pour arrêter l'oxydation, mise sous vide du réacteur en laissant le four en place pour garder l'échantillon à 650°C (et ainsi éviter une variation de température entre les étapes 1 et 2 qui pourrait favoriser l'écaillage de l'échantillon) = fin de l'étape 1 d'oxydation.

Etape 2 – Oxydation sous $^{18,18}\text{O} - ^{14,14}\text{N}_2$

- Fermeture de la vanne réacteur.
- Préparation du second mélange de gaz $^{18,18}\text{O}_2$ (≈ 20 mbar) et $^{14,14}\text{N}_2$ (≈ 80 mbar) dans le pré-réacteur et ensuite protocole identique à l'étape 1.

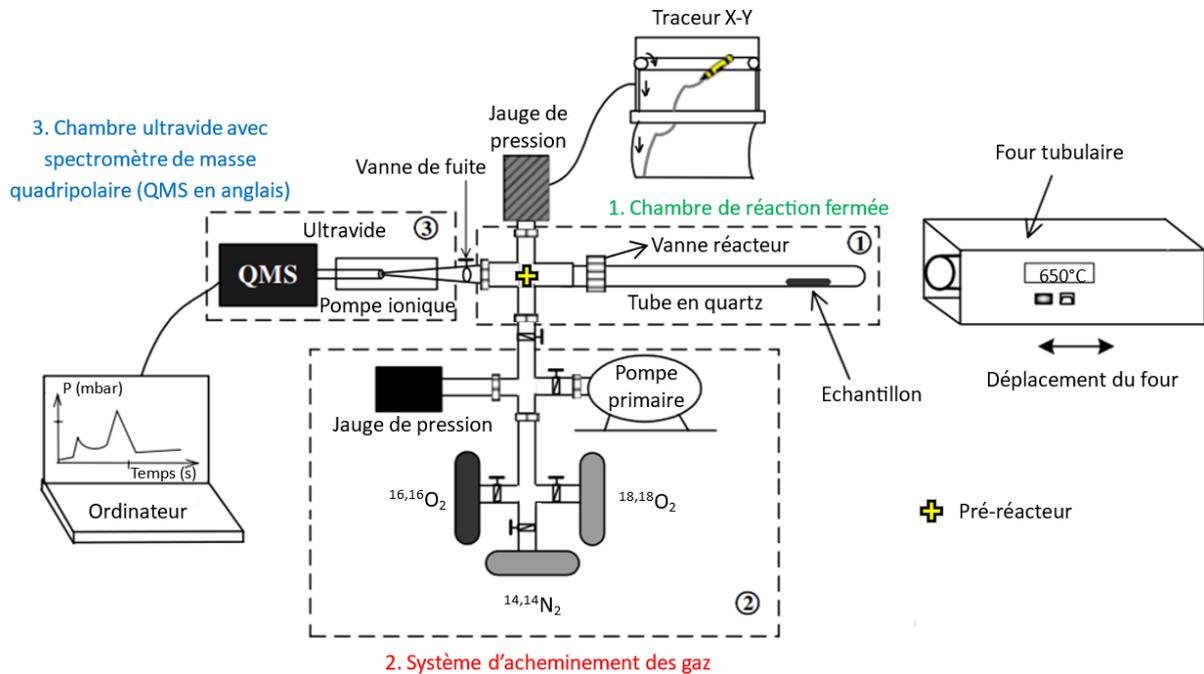


Figure 47 - Schéma de fonctionnement de l'appareil « DRAGONS » utilisé pour le marquage isotopique, adapté à partir de Anghel et al [143].

Partie III - Techniques de caractérisation

I. Analyse de la microstructure

A. Microscopie Optique (MO)

Les observations en microscopie optique ont été réalisées au sein de la plateforme Sayens, à Dijon, avec un appareil Olympus DSX510, équipé d'une caméra CCD et permettant des images en lumière polarisée et des reconstructions 3D de l'échantillon. Les images ont été exploitées avec le logiciel DSX.

B. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

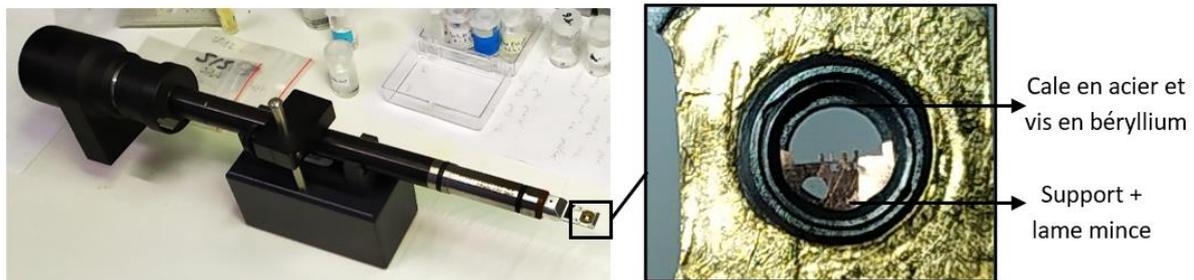
La microscopie électronique à balayage permet de nombreuses observations. Une description de la technique est présentée en annexe 2.I. Avec cette technique, l'échantillon à analyser est placé sous vide secondaire et sa surface est balayée par un faisceau d'électrons. On analyse ensuite les rayonnements émis par l'échantillon (électrons ou photons) pour obtenir :

- Des images avec un fort grossissement (jusqu'à 100 000 environ) sensibles à la topographie pour le mode SE avec les électrons secondaires ou au contraste chimique pour le mode BSE avec les électrons rétrodiffusés.
- Des cartographies élémentaires en mode EDX (spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) ou WDS (spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde).
- Des cartographies qui révèlent l'orientation des grains, la structure cristallographique ou la distribution des joints de grains (mode EBSD, Electron BackScattered Diffraction, soit la diffraction d'électrons rétrodiffusés).

L'appareil utilisé est un microscope de la plateforme ARCEN (Applications, Recherches et Caractérisations à l'Echelle Nanométrique) du laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) à Dijon, de modèle JEOL JSM-7600F avec un détecteur EDX Oxford instruments SDD X-MAX 80 mm², WDS Oxford instruments INCA WAVE 700 et un système EBSD TSL EDAX AMETEK camera Digiview 5. Les cartographies EBSD ont été exploitées avec les logiciels OIM data collection et OIM Analysis. Cette technique de caractérisation nous a principalement permis d'obtenir des cartographies en coupe transverse avec les modes BSE (pour contraste chimique), EDS et WDS (pour l'analyse élémentaire) et EBSD (pour l'orientation des grains).

C. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission consiste à envoyer un faisceau d'électrons de haute énergie (100 à 300 keV) capable de traverser l'échantillon et permettant ainsi d'en obtenir une image globale agrandie, avec une résolution proche de l'angström Å. Cette technique nécessite une préparation spécifique de l'échantillon, sous la forme d'une lame mince de moins d'une centaine de nm d'épaisseur pour permettre aux électrons de traverser la lame. Les lames minces réalisées ont été préparées par découpe avec un faisceau d'ions focalisé (FIB en anglais pour Focus Ion Beam). Le FIB est un microscope électronique à balayage équipé d'une seconde colonne ionique, générant un faisceau d'ions (gallium généralement) d'une énergie entre 1 et 50 keV qui pulvérisent les atomes de la surface de l'échantillon de manière à découper une lame mince. L'inconvénient de la méthode, en plus de son coût important, est la superficie restreinte des lames préparées, de l'ordre de 10 x 10 µm. La lame mince est tenue par un support à double tilt (inclinaison selon deux directions angulaires différentes), visible dans la **Figure 48**, de manière à pouvoir l'incliner dans le microscope selon deux axes.



Pour cette technique, les électrons sont accélérés par un ensemble de lentilles électromagnétiques comme présenté dans la **Figure 49**. Avec un libre parcours moyen dans l'air faible (< 100 nm), un vide poussé dans la colonne est nécessaire (10^{-3} à 10^{-5} Pa). Comme dans le cas du MEB, différentes interactions électrons-matière sont possibles, comme présentées dans la **Figure 50**. Dans le cadre de notre étude, trois principaux modes ont été utilisés : le mode image, le mode diffraction et l'analyse EDX.

Dans le **mode image en champ clair**, on récupère sur un écran fluorescent les électrons du faisceau incident ayant traversés l'échantillon (faisceau transmis). Au cours de cette traversée, les électrons vont subir une perte d'énergie qui dépendra de l'épaisseur, de la densité et de l'élément chimique rencontré. Un ensemble de lentilles situées après l'échantillon permet d'obtenir une **image agrandie** de la zone traversée par le faisceau d'électrons. Dans ce mode, les zones claires sont les zones où les électrons traversent le plus facilement et donc les zones les moins denses. On peut aussi obtenir des images en **champ sombre**, où l'on observe uniquement les électrons déviés par une ou plusieurs familles de plan sélectionnées. Dans ce mode, les zones claires correspondent aux familles de plans en question et le reste de l'image apparaît sombre.

Dans le **mode diffraction**, on s'intéresse comme dans le cas précédemment décrit de l'EBSA aux électrons diffractés par l'échantillon. L'objectif est d'analyser les maxima et minima d'intensité de la figure de diffraction dont la position permet de remonter aux **paramètres de maille du réseau cristallin**

et à la **microstructure** de l'échantillon. L'avantage de l'analyse MET est de pouvoir réaliser de telles diffractions de manière très localisée, sur des zones de quelque μm de large. On peut ainsi analyser des objets de taille micrométriques voire nanométriques.

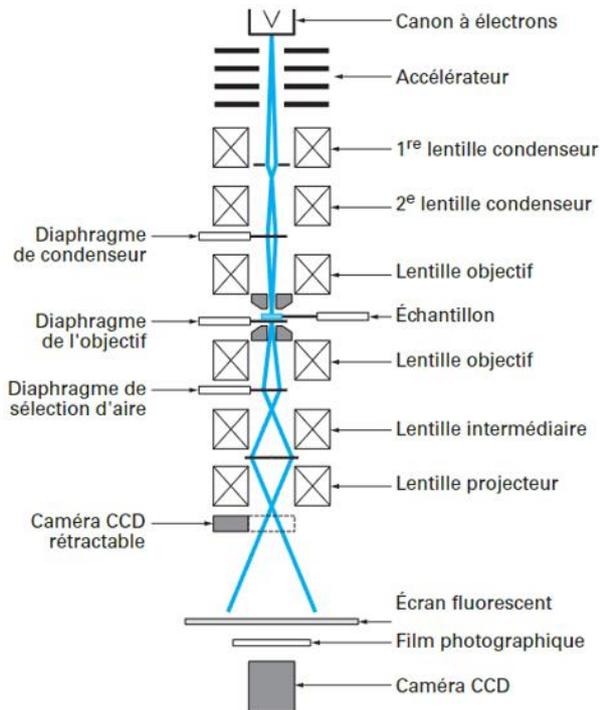


Figure 49 – Schéma de principe de fonctionnement du MET [146] et image du MET utilisé.

La **Figure 50** présente le schéma du trajet d'un faisceau d'électron diffracté et la relation entre D_{hkl} , l'angle de Bragg θ correspondant aux plans (hkl) et la longueur de caméra L . D'après l'équation de Bragg :

$$\frac{\lambda}{d_{hkl}} = 2 \sin \theta_B \approx 2\theta_B \quad \text{Équation 16}$$

On peut alors écrire :

$$D_{hkl}d_{hkl} = \lambda L \quad \text{Équation 17}$$

Avec λ la longueur d'onde des électrons (2,54 pm pour une énergie de 200 keV), D_{hkl} la distance entre le faisceau transmis et la tâche considérée (maxima d'intensité), L la longueur de caméra (100 cm dans notre étude) et d_{hkl} la distance interarticulaire caractéristique d'une phase cristallographique.

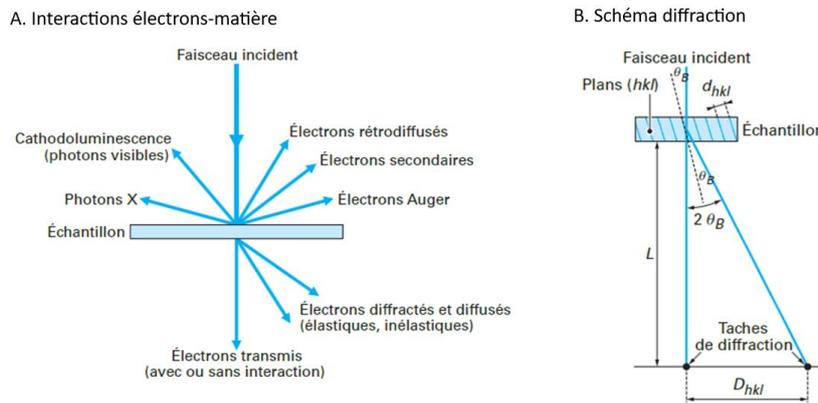


Figure 50 – Schéma des signaux engendrés par l'interaction du faisceau d'électrons incident avec la lame mince (A), et schéma du phénomène de diffraction (B) [146].

La Figure 51 présente un exemple des images obtenues sur une lame mince d'un échantillon de Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C. L'image champ clair à gauche (A) montre l'oxyde en blanc et le titane en gris sombre. Une diffraction est effectuée sur une zone localisée par un cercle blanc, dont le résultat est visible sur l'image de droite (B), avec les spots lumineux qui correspondent aux faisceaux d'électrons diffractés par différentes familles de plan. La figure de diffraction obtenue est ici caractéristique d'un monocristal de Ti- α .

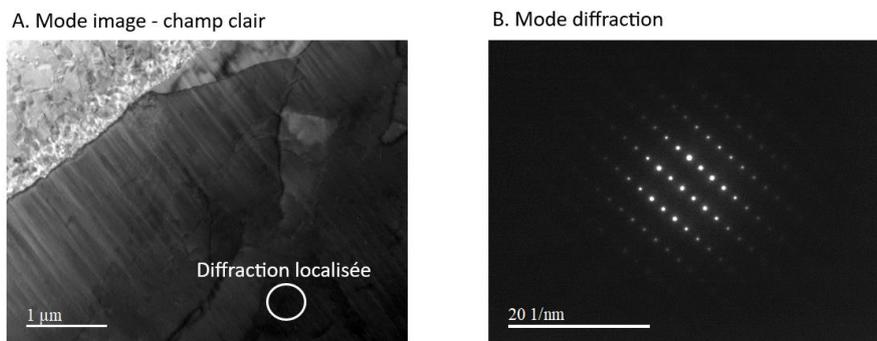


Figure 51 – Exemple d'images obtenues sur une lame mince d'un échantillon de Ti-CP oxydé 16h sous air à 650°C : mode image (A) et mode diffraction (B).

Le dernier mode utilisé, le mode EDX, consiste comme dans le cas du MEB à détecter les photons X émis suite à l'interaction inélastique des électrons avec la matière, dont l'énergie est **caractéristique d'un élément**.

Les analyses MET ont été réalisées au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSiE) à La Rochelle. L'appareil utilisé pour les préparations FIB est un ZEISS Crossbeam 340 FIB/MEB VP, avec un faisceau d'ions Ga^+ de 30 keV. Un dépôt de platine avant l'abrasion a été effectué afin de protéger les zones à découper. Pour la microscopie en transmission, l'appareil est un JEM JEOL 2011 avec un faisceau d'électrons accélérés à 200 keV ($\lambda = 2,51 \text{ pm}$), équipé caméra CCD Erlangshem 500, d'un système d'analyse EDS OXFORD INCA avec un détecteur Si:Li horizontal refroidi à l'azote liquide et une source LaB_6 . Toutes les diffractions ont été réalisées avec la même distance de caméra, $L = 100 \text{ cm}$.

II. Analyse élémentaire

A. Spectrométrie à Décharge Luminescente (SDL)

La spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) est une technique permettant d'obtenir des profils de concentration élémentaire en profondeur. Cette technique a l'avantage de ne pas nécessiter de préparation spécifique de l'échantillon à analyser, d'être rapide et de réaliser des profils sur une large plage de profondeur, de 0,2 nm jusqu'à 150-200 μm [147]. Elle est l'une des rares techniques à pouvoir facilement détecter les éléments légers tels que l'hydrogène, l'oxygène ou l'azote. La **Figure 52** présente le schéma de fonctionnement de cette technique et une photographie de la zone de positionnement de l'échantillon.

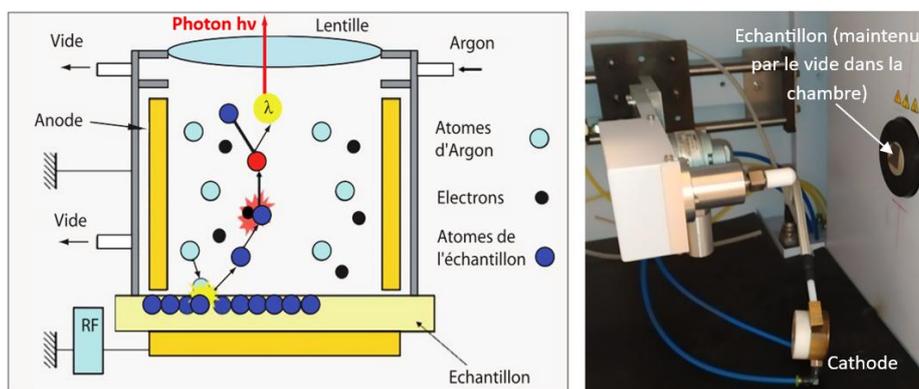


Figure 52 – Schéma du principe de fonctionnement de la SDL adapté de [148] et photographie de l'appareil utilisé (au niveau de la zone de positionnement de l'échantillon).

L'échantillon tient le rôle de cathode et un ensemble mécanique celui d'anode. L'ensemble contient un gaz à faible pression (généralement de l'argon) qui va partiellement s'ioniser sous l'effet d'un champ électrique, formant un plasma. Les ions argons Ar^+ , attirés par la cathode (l'échantillon), entrent en collision avec la surface de l'échantillon et provoquent son érosion. Des atomes provenant de l'échantillon se retrouvent ainsi dans le plasma et sont à leur tour ionisés [148]. Leur désexcitation génère l'émission d'un rayonnement de photons de longueur d'onde caractéristique : par exemple, 130,21 nm pour l'oxygène, 149,21 nm pour l'azote et 365,35 nm pour le titane. Un monochromateur sépare ensuite les différentes longueurs d'onde dont on mesure l'évolution de l'intensité au cours du temps. L'analyse est destructive et concerne une zone assez large (diamètre de 4 mm dans notre cas), permettant d'être représentatif de la surface totale.

Les analyses SDL ont été réalisées à l'institut UTINAM (Univers, Théorie, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et Environnement, Molécules) à l'Université de Franche-Comté de Besançon, sur un appareil Jobin-Yvon Horiba GD Profiler. On utilise une tension de 600 V. Avant chaque série de mesure, l'appareil est calibré sur la raie caractéristique de l'aluminium (396,15 nm) avec une plaque d'aluminium pur. Ces analyses ont permis d'obtenir des profils de différents éléments en profondeur (oxygène, azote, titane, silicium, ...) sur des échantillons d'alliages de titane oxydés et de quantifier l'azote avec l'utilisation d'un standard (titane avec dépôt de nitrure de titane TiN).

B. Spectrométrie de Masse des Ions Secondaires (SIMS)

Comme pour la SDL, la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) permet d'obtenir des profils de concentrations en profondeur via un processus de pulvérisation. Dans ce cas cependant, la pulvérisation est générée par un faisceau d'ions dit primaires, d'une énergie de 0,1 à 50 keV. La pulvérisation génère des particules dont certaines sont chargées (ions secondaires). Celles-ci sont dirigées vers un spectromètre de masse permettant de déterminer leur masse et ainsi remonter à leur composition. La **Figure 53** présente un schéma du phénomène de pulvérisation ainsi qu'une photographie de l'appareil utilisé.

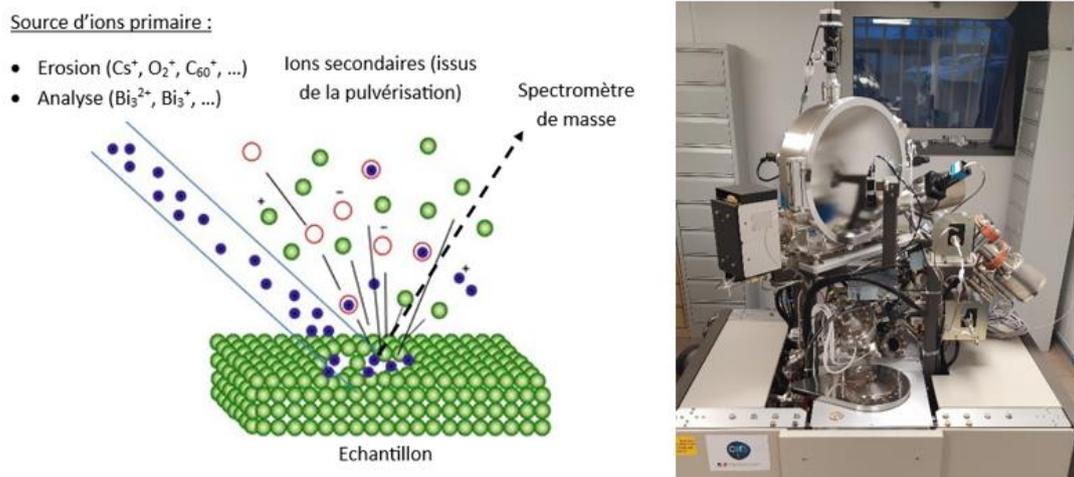


Figure 53 – Schéma simplifié du phénomène de pulvérisation lors d'une caractérisation SIMS, adapté de [149] et photographie du TOF-SIMS utilisé.

Il existe différents types d'appareil. Le TOF-SIMS par exemple (TOF pour Time Of Flight, en référence au type de spectromètre de masse, à temps de vol) possède deux sources d'ions primaires : une pour creuser en profondeur (Cs⁺, O₂⁺, ...) et une pour pulvériser uniquement l'extrême surface (Bi₃²⁺, Bi₃⁺, ...) et générer des ions secondaires dirigés vers le spectromètre de masse à temps vol. Dans ce type de spectromètre de masse, la trajectoire des particules au sein d'un champ électrique varie en fonction de leur masse ce qui permet de les séparer. Pour la détection de l'azote, on s'intéresse par exemple à l'espèce de masse 26 ua, correspondant à la particule ¹²C¹⁴N⁻. Avec cet appareil, on obtient des profils de concentration en alternant un cycle de pulvérisation et un cycle d'analyse. Dans le cas du TOF-SIMS, on parle parfois de SIMS-statique car les ions secondaires analysés (générés par le faisceau d'ions Bi₃²⁺) proviennent de l'extrême surface du matériau (quelques monocouches atomiques). Les ions secondaires produits par la pulvérisation en profondeur dû aux ions Cs⁺ ne sont pas analysés, ce qui peut donner lieu à un signal assez faible. A l'inverse, il existe des SIMS dits dynamiques, où la pulvérisation est continue. On analyse alors tous les ions secondaires produits ce qui donne lieu à des signaux plus intenses. Pour le TOF-SIMS, le choix des ions primaires et de la polarité des ions se fait selon le type de particule que l'on souhaite analyser. On utilisera plutôt des ions primaire Cs⁺ pour la recherche sous forme d'ions négatifs des espèces à forte affinité électronique (H, C, O : ¹⁶O⁻ et ¹⁸O⁻, ...) et des espèces difficiles à ioniser comme l'azote (particule ¹²C¹⁴N⁻) [150]. On utilisera les ions primaires O₂⁺ pour la détection sous forme d'ions positifs (Ti⁺).

La surface pulvérisée est relativement faible, de l'ordre de la dizaine à la centaine de μm (on parle de microanalyse). Cette technique a l'avantage de présenter une très grande sensibilité, une large plage d'éléments identifiables (quasi-totalité de la classification périodique) et surtout de pouvoir différencier les isotopes d'un même élément.

Les analyses SIMS ont principalement été réalisées dans le Département Technique Analyses Instrumentations (DTAI) du laboratoire ICB, sur un appareil PHI nanoTOF II de ULVAC-PHI (TOF-SIMS). Le faisceau de pulvérisation est une source d'ions césium (Cs^+ , 2 keV, angle d'incidence à 45° , 10 s par cycle) sur une zone moyenne de pulvérisation de 300 μm . Le faisceau pour l'analyse est une source d'ions bismuth (Bi_3^{2+} , 30 keV, 45° , pulse nanoseconde) balayant une zone carrée d'environ 40 μm de côté avec une résolution latérale inférieure à 70 nm. Les spectres SIMS sont exploités avec le logiciel TOF-DR.

Certaines analyses ont été réalisées avec le Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC) de l'Université de Paris-Saclay, sur un appareil CAMECA IMS 7F (SIMS dynamique). Le faisceau d'ions primaire est une source de césium Cs^+ (intensité primaire de 40 nA, densité de 180 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, énergie d'impact de 15 keV). La détection concerne les ions secondaires négatifs, sur une zone d'analyse de 33 μm de diamètre, avec une résolution en masse $M/\Delta M = 2000$.

Les analyses SIMS nous a permis d'obtenir les profils de concentration en profondeur sur des échantillons d'alliages de titane oxydés dont notamment les profils de ^{18}O et ^{16}O après les expériences de marquage isotopique.

C. Analyse par faisceau d'ions (IBA)

L'analyse par faisceau d'ions (IBA pour Ion Beam Analysis) repose sur l'analyse des rayonnements et particules générés par les interactions entre un faisceau d'ions incidents (principalement des protons, deutons et hélions 3 et 4) et l'atome dans un échantillon. La **Figure 54 (A)** présente les principales interactions exploitables à des fins analytiques dans le cas de l'analyse par faisceau d'ions. Cette technique non destructive pour les matériaux métalliques permet d'accéder à la répartition quantitative des isotopes dans les trois dimensions à l'échelle micrométrique. Lors de l'analyse, les ions incidents sont peu déviés et leur trajectoire demeure rectiligne sur une profondeur bien plus importante en comparaison des électrons (cas du MEB), comme on peut le voir dans la **Figure 54 (B)**, offrant à cette technique une bonne résolution latérale (aussi en lien avec la taille du faisceau) et en profondeur.

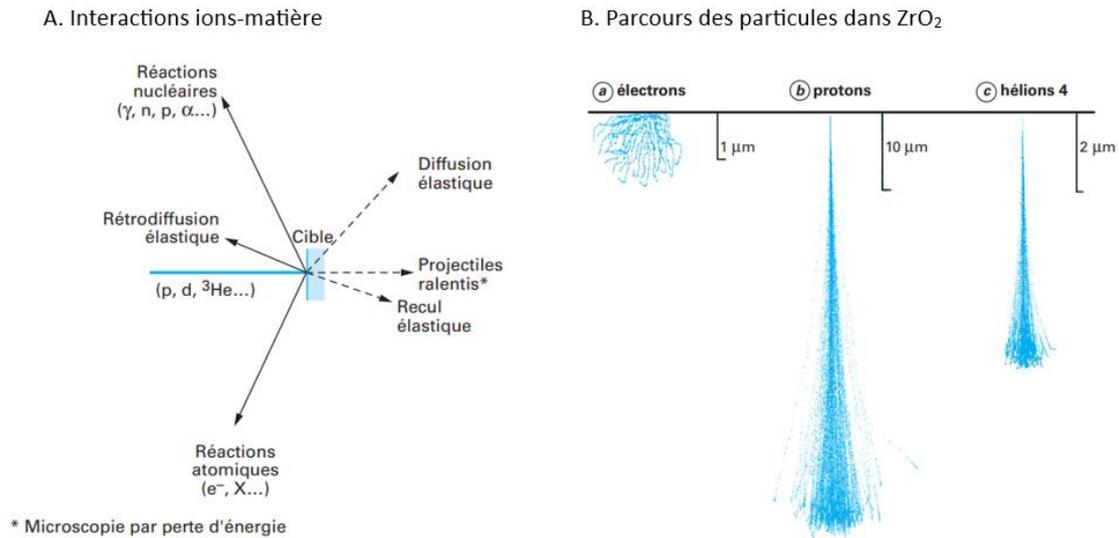


Figure 54 – Principales interactions dans l'analyse par faisceau d'ions (A) et comparaison du parcours de différentes particules dans ZrO_2 (B) [151].

Les deux principales interactions d'intérêt dans le cadre de notre étude sont la rétrodiffusion élastique (RBS pour Rutherford Back Scattering) et les réactions nucléaires (NRA pour Nuclear Reaction Analysis).

1. Spectrométrie de Rétrodiffusion Rutherford (RBS)

Dans ce type d'analyse, on s'intéresse aux ions rétrodiffusés par les noyaux de l'échantillon (répulsion coulombienne). La mesure de l'énergie du rayonnement émis et de la quantité d'ions rétrodiffusés permet d'identifier l'isotope diffuseur ainsi que sa localisation en profondeur [152]. L'interaction est considérée comme élastique et l'énergie maximale théorique de l'ion rétrodiffusé correspond à l'énergie de l'ion dans le faisceau incident. Dans notre cas, on s'intéresse par exemple aux ions rétrodiffusés (deutrons, d^+) par les noyaux de titane, qui auront une énergie maximale de 1,608 MeV pour un faisceau incident à 1,9 MeV.

Dans ce mode, la précision de la mesure atteint le pourcent, avec une profondeur analysable de l'ordre de 0,0001 à 10 μm en fonction de la cible ainsi que de la nature et de la vitesse de l'ion incident. La résolution en profondeur varie de 10 à 50 nm en fonction de la rugosité de surface. Ce mode présente une bonne sélectivité pour $Z < 30$ [151] et est donc adapté pour nos étude avec $Z_N = 14$, $Z_O = 16$ et $Z_{Ti} = 22$.

On notera tout de même qu'au cours du passage dans l'échantillon, les ions ralentissent et cèdent de l'énergie aux électrons. On définit le **pouvoir d'arrêt S** comme l'énergie perdue par unité d'épaisseur. Cette grandeur dépend de l'énergie et de la nature de l'ion incident ainsi que de la nature de l'échantillon (composition sur le parcours de l'ion considéré). Une bonne estimation du pouvoir d'arrêt permet de calculer l'épaisseur analysée et la localisation en profondeur d'un élément diffuseur.

Dans le cas de la diffusion RBS, la probabilité de diffusion appelée **section-efficace** σ_r est proportionnelle à Z^2 (carré du numéro atomique de l'atome cible). L'analyse RBS est donc très sensible mais peu sélective pour les noyaux lourds alors qu'elle est très sélective et peu sensible pour les noyaux légers.

2. Analyse par Réaction Nucléaire (NRA)

Dans le cas de l'analyse par réaction nucléaire, les ions incidents ont une énergie suffisamment élevée pour vaincre la répulsion coulombienne et pénétrer à l'intérieur du noyau [153]. On obtient une réaction du type :



Avec **a** les ions incidents, **A** le noyau cible, **B** et **b** respectivement le noyau et la particule créés et **Q** l'énergie de la réaction. Cette réaction s'écrit généralement sous la forme simplifiée $A(a,b)B$. Dans le cas de notre étude, l'une des réactions possibles pour la détection de l'azote est la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$. Dans cette réaction, un deutéron **d** interagit avec le noyau de l'isotope 14 de l'azote, ^{14}N , ce qui produit une particule α (^4_2He) et un noyau de l'isotope 12 du carbone, ^{12}C , dans un état d'excitation « +1 » (visible en indice après le symbole α). La désexcitation de ce noyau conduit à l'émission d'un photon gamma que l'on peut détecter, on parle alors du mode d'analyse PIGE (Particle Induced Gamma-ray Emission), qui ne sera pas développé ici car il n'a pas été utilisé. Contrairement au cas de la diffusion élastique (mode RBS), les particules détectées peuvent avoir une énergie plus élevée que celle de l'ion incident. Pour la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ par exemple, les deutérons du faisceau incident ont une énergie de 1,9 MeV mais la réaction libère une énergie de 9,136 MeV et les particules α émises ont une énergie maximale est égale à 6,788 MeV (pour des particules émises depuis l'extrême surface). Le **Tableau 12** présente les principales réactions nucléaires d'intérêt pour l'analyse de l'oxygène et de l'azote.

Élément	Isotope	Réaction nucléaire	Energie libérée (MeV)
Azote	^{14}N	$^{14}\text{N}(d,p)^{15}\text{N}$	8,610
		$^{14}\text{N}(d,\alpha_0)^{12}\text{C}$	13,574 et 9,146
	^{15}N	$^{15}\text{N}(p,\alpha\gamma)^{12}\text{C}$	4,966
Oxygène	^{16}O	$^{16}\text{O}(d,p_0)^{17}\text{O}$	1,917 et 1,048
		$^{16}\text{O}(d,\alpha)^{14}\text{N}$	3,111
	^{18}O	$^{18}\text{O}(p,\alpha)^{15}\text{N}$	3,980
		$^{18}\text{O}(d,\alpha)^{16}\text{N}$	4,247

Tableau 12 - Principales réactions nucléaires utilisables pour doser l'oxygène et l'azote avec une microsonde nucléaire [151].

Avec un détecteur on détermine la nature, l'énergie et la quantité de particules produites par la réaction nucléaire, ce qui permet d'identifier, de quantifier et de localiser le noyau irradié [151], [152]. En reprenant notre exemple, on peut déduire la profondeur d'un noyau ^{14}N irradié en fonction de la perte d'énergie des particules α par rapport à la valeur maximale de 6,788 MeV. Cette technique est particulièrement bien adaptée pour doser les éléments légers ($Z < 15$) comme l'azote et l'oxygène. La sélectivité est excellente (isotopique, donc différenciation de ^{18}O et ^{16}O) et la sensibilité peut atteindre

$1 \mu\text{g.g}^{-1}$. La profondeur analysée est d'une dizaine de microns et la résolution en profondeur va de 5 à 100 nm en fonction de l'état de surface et de la profondeur sondée.

Comme dans le cas des interactions de rétrodiffusion, l'intensité du signal obtenu dépend de la concentration du noyau cible mais aussi de la probabilité de la réaction, aussi appelée section efficace. Cependant, dans le cas de la réaction nucléaire, la probabilité est d'une part bien plus faible mais aussi plus complexe à calculer. Celle-ci dépend de l'énergie du faisceau incident, de l'angle de détection et varie de manière irrégulière en fonction de l'isotope considéré. Les valeurs de ces probabilités (sections efficaces) sont obtenues expérimentalement et disponibles dans des bases de données (IBANDL [154]). En pratique, on choisit une énergie de faisceau incident pour laquelle la section efficace de la réaction d'intérêt est élevée. Cela permet d'obtenir un grand nombre d'événements (réactions nucléaires) et de réduire les incertitudes relatives à la quantification.

La **Figure 55** présente l'évolution de la section efficace différentielle de la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ en fonction de l'énergie du faisceau incident avec un détecteur annulaire placé à 170°C par rapport au faisceau incident. On constate que la section efficace est maximale pour une énergie de 1925 keV, ce qui explique pourquoi on utilise un faisceau incident proche de cette valeur (1900 keV) dans le cas de nos analyses.

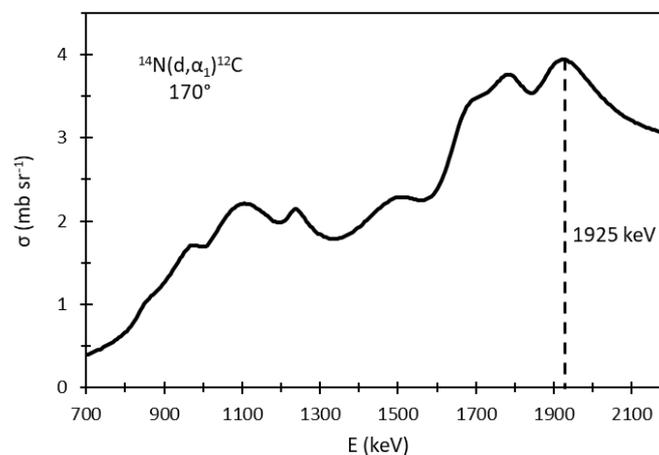


Figure 55 – Evolution de la section efficace différentielle (σ en mb.sr^{-1} , millibar par stéradian) de la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ en fonction de l'énergie du faisceau incident (E en keV) avec un angle de 170° pour le détecteur annulaire, déterminé par calcul avec SigmaCalc par A.Gurbich (01/01/2012, [154]).

3. Exemple de spectre

La **Figure 56** présente le type de spectre obtenu par analyse par faisceau d'ions sur un échantillon de titane oxydé 16 h sous air, donc contenant du titane, de l'oxygène et de l'azote.

On trouve les signaux RBS des différents isotopes au niveau des basses énergies, inférieures à l'énergie du faisceau incident de 1,9 MeV. Les signaux relatifs aux réactions nucléaires sont quant à elles présentes à plus haute énergie avec une intensité beaucoup plus faible. En vert dans la **Figure 56** est mise en évidence la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ qui sera utilisée pour la quantification de l'azote.

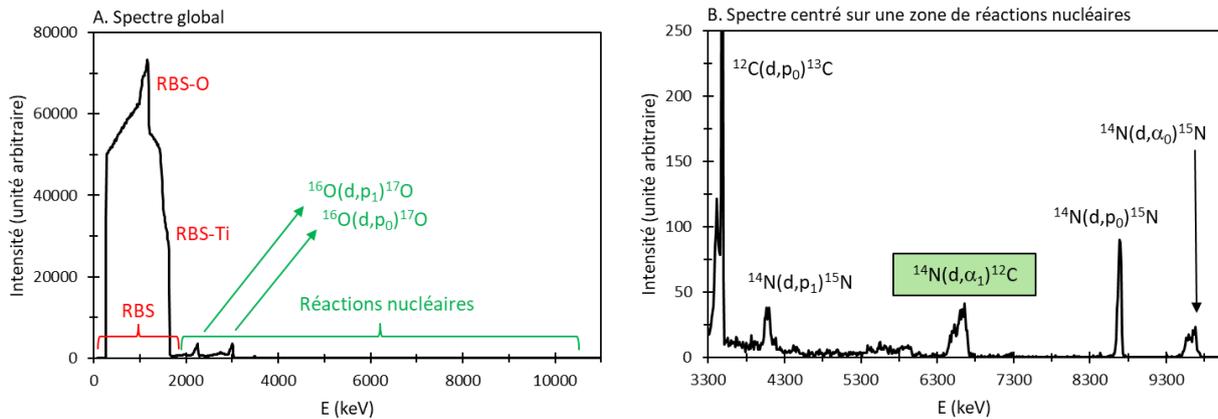


Figure 56 – Spectre obtenu par analyse par faisceau d’ions en surface d’un échantillon de Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C : (A) spectre global avec la zone de réactions RBS en rouge et la zone de réactions nucléaires en vert, (B) spectre centré sur une zone contenant essentiellement les réactions nucléaires de l’isotope 14 de l’azote.

4. Appareil utilisé

Les analyses ont été réalisées avec la microsonde nucléaire du laboratoire Pierre-Süe (laboratoire d’Etude des Eléments Légers, LEEL) au CEA de Saclay. La Figure 57 présente un schéma de fonctionnement ainsi qu’une photographie de l’appareil.

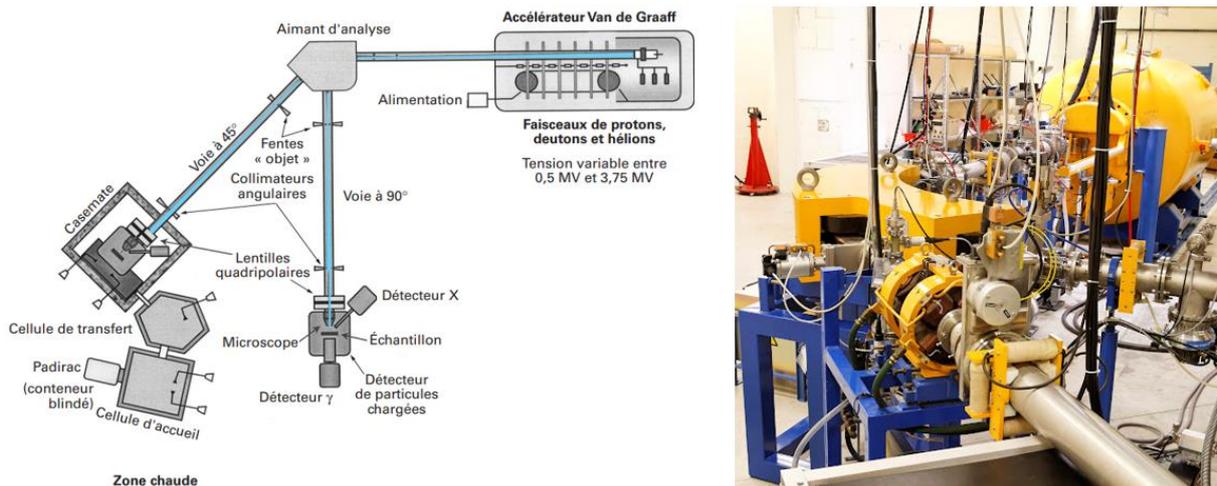


Figure 57 – Schéma de fonctionnement de la microsonde du laboratoire Pierre-Süe [151] et photographie de l’appareil.

Le dispositif est constitué d’un accélérateur de particules de type Van de Graaf HV-KN 3 750 (tension entre 0,5 et 3,75 MeV), de deux lignes de microfaisceau (particules p, d, ^3He et ^4He) avec une taille de faisceau minimale de $1,5 \times 0,7 \mu\text{m}^2$ [153], d’un système de focalisation et de balayage, d’une chambre d’analyse et d’un système informatique de traitement des signaux. Le traitement des données est complexe et nécessite l’utilisation de logiciels spécialement développés par le laboratoire Pierre-Süe. Parmi ces logiciels, le logiciel **PYROLE** permet de déterminer l’énergie des particules émises pour une

réaction nucléaire donnée, le pouvoir d'arrêt des particules en fonction de la nature de la cible et de la profondeur ou encore l'énergie de diffusion [155]. Le logiciel **SIMNRA** permet de simuler un spectre RBS-NRA global.

Cette technique nous a entre autre permis de réaliser une quantification de l'azote (réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$) ainsi qu'une estimation de l'épaisseur de la couche d'oxyde (signal RBS Ti-O) dans les échantillons de titane oxydés sous air à haute température. Les profils NRA et RBS qui seront présentés ont été obtenus avec un balayage point par point d'un faisceau de dimensions micrométriques sur une surface de 200 x 200 μm . Le faisceau est composé de deutérons d'une énergie de 1,9 MeV et la détection est réalisée avec détecteur annulaire placé à 170° par rapport au faisceau incident, sans écran de mylar. On obtient ainsi une cartographie 2D de la répartition de l'azote dont on peut extraire les profils de concentration en profondeur pour chaque point de la cartographie.

D. Spectrométrie par fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse quantitative élémentaire. Cette technique consiste à bombarder un échantillon avec des photons X qui vont alors éjecter les électrons de cœur de certains atomes. Ceux-ci se retrouvent dans un état excité, instable. Un réarrangement électronique a lieu de manière à retrouver un état plus stable, ce qui s'accompagne d'une libération d'énergie. Lorsqu'il s'agit d'une émission de photons X on parle de fluorescence X. La mesure du flux de photons X et de leur énergie permet d'obtenir le spectre de rayons X de l'échantillon, caractéristique de sa composition massique.

Les analyses de fluorescence X ont été réalisées à l'école d'ingénieur POLYTECH Dijon, sur un appareil S8 Tiger de Brucker. Ces analyses nous ont permis d'obtenir une composition massique globale pour différents échantillons avant et après traitement par choc laser.

III. Analyse de phases

A. Diffraction des Rayons X (DRX) – raie Cu-K α

La diffraction des rayons X est une technique permettant de déterminer de nombreuses caractéristiques cristallographiques d'un échantillon : la nature des phases cristallines présentes, la taille des cristallites, la texture (orientation préférentielle des cristallites) ou encore l'intensité des contraintes. Cette analyse repose sur l'interaction d'un faisceau de rayons X avec la matière. Comme expliqué précédemment dans le cas d'un faisceau d'électrons, l'interaction entre les rayons X et un réseau ordonné d'atomes va provoquer une diffraction du rayonnement dont les directions de propagation dépendent des dimensions du réseau cristallin. Dans le cas de cristaux fins et orientés aléatoirement, la direction du faisceau diffracté est donnée par la **loi de Bragg** :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad \text{Équation 19}$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire d'une famille de plan donnée (identifiée par les indices de Miller : h, k et l), θ l'angle entre le faisceau diffracté et le plan du réseau diffractant, n l'ordre de diffraction (nombre entier) et λ la longueur d'onde du rayon X. La **Figure 58** présente un schéma simplifié d'une telle diffraction. Expérimentalement, la mesure de l'angle θ permet de remonter à la distance interréticulaire d'une famille de plan donnée, ce qui permet de déterminer les paramètres de maille et la nature de la phase cristallographique.

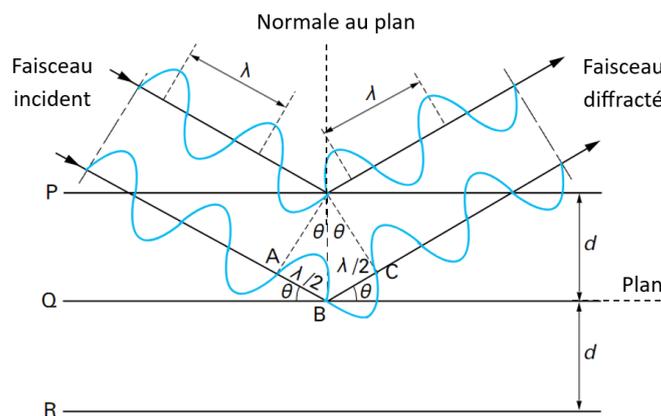


Figure 58 – Schéma de la diffraction d'un rayonnement de longueur d'onde λ par un réseau cristallin de distance interartculaire d [156].

Les fiches ICDD (International Centre for Diffraction Data) constituent une base de données dans laquelle on peut trouver pour de nombreuses phases cristallographiques la position et l'intensité du pic de diffraction associé à chaque plan réticulaire. On utilisera par exemple les fiches de Ti- α (00-044-1294), TiO₂ rutile (00-021-1276) et Ti₂N_{0,84} quadratique (04-002-0574). Dans le cas d'un métal, les rayons X pénètrent dans le matériau sur une profondeur de quelques microns à quelques dizaines de microns, qui dépend de la nature du matériau, de la longueur d'onde du rayonnement et de l'angle de pénétration.

Les analyses DRX ex-situ ont été réalisées dans le Département Technique Analyses Instrumentations (DTAI) du laboratoire ICB sur un appareil Bruker D8-A25 Discover, équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,5419 \text{ \AA}$) et d'un détecteur LYNXEYES-XE. Des analyses ont été réalisées en mode θ - 2θ et en incidence fixe (1, 2, 4 et 8°) avec un angle de détection de 20 à 100°. Les analyses à incidence fixe ont été réalisées avec un pas de 0,03° et une durée par pas de 6 s. L'indexation des diffractogrammes (identification des phases cristallographiques) est effectuée avec le logiciel DiffractEVA avec la base de données PDF4+. La profondeur de pénétration des rayons X est déterminée avec le logiciel AbsorbDX. La détermination de la taille des cristallites est effectuée par la méthode Rietveld avec le logiciel TOPAS. L'utilisation de cette technique avec la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre a permis de réaliser des analyses ex-situ (à froid, après oxydation) en surface de nombreux échantillons de titane oxydés.

B. Diffraction des Rayons X (DRX) in-situ – Rayonnement synchrotron

L'analyse DRX avec un rayonnement synchrotron repose sur le même principe que dans le cas classique d'une analyse avec la raie $Cu-K_{\alpha 1}$ (cas présenté dans le point précédent) : diffraction du rayonnement X par un réseau ordonné d'atomes. La différence vient de la production des rayons X et de leurs caractéristiques. Le synchrotron permet d'obtenir un faisceau de rayon X plus fin, plus brillant avec une longueur d'onde plus faible, permettant d'une manière générale des analyses plus précises.

1. Principe physique du rayonnement synchrotron

Un synchrotron est souvent défini comme un accélérateur de particules. Le rayonnement synchrotron correspond à la lumière émise par des particules chargées (électrons, positrons) accélérées à des vitesses proches de celle de la lumière. Lorsque des électrons atteignent une telle vitesse, une importante perte d'énergie, due à une déviation par exemple, produit un rayonnement de freinage (aussi appelé Bremsstrahlung en allemand [157]) émis exclusivement tangentiellement à la trajectoire des particules. Ce rayonnement d'ondes électromagnétiques s'étend sur une large plage spectrale : de l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X durs. En sélectionnant une longueur d'onde spécifique on peut alors réaliser des analyses DRX avec des performances bien plus élevées en comparaison de rayons X générés avec un tube à rayons X (produits par fluorescence).

2. Instrumentation

La diversité des disciplines scientifiques intéressées par une source de rayonnement synchrotron a amené ces dernières années à un fort développement de ces installations partout dans le monde. On compte aujourd'hui plus d'une soixantaine de sources de ce type. Nos analyses ont été réalisées sur la plus intense d'entre elles, l'Installation Européenne de Rayonnement Synchrotron (ESRF : European Synchrotron Radiation Facility) située à Grenoble en France. Ces installations fonctionnent d'une manière générale avec les mêmes éléments principaux : un canon à électron, un accélérateur linéaire, un booster, un anneau de stockage et des lignes de lumières. La **Figure 59** présente un schéma simplifié de ce grand instrument. Dans la suite, on s'intéressera principalement aux spécificités de l'installation de l'ESRF.

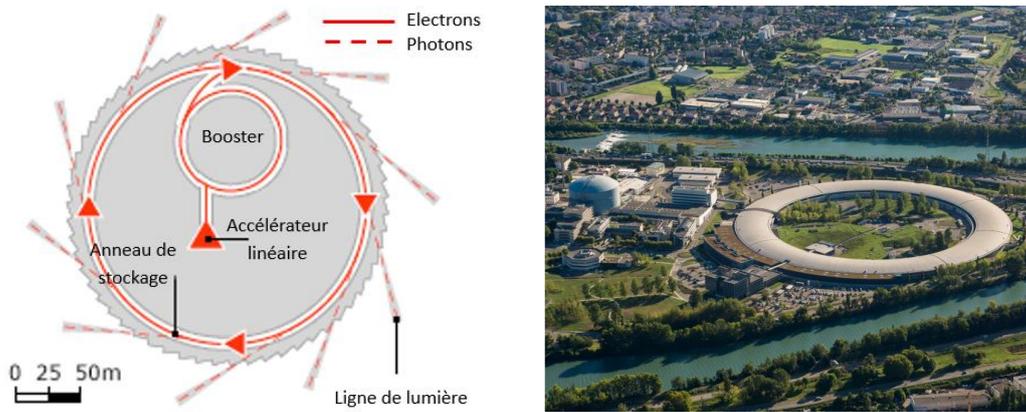


Figure 59 – Schéma simplifié du fonctionnement d'un synchrotron, adapté de [158], et photographie de l'ESRF à Grenoble (anneau de stockage visible).

Le **canon à électron** permet la production d'électrons. On peut par exemple utiliser une cathode de tungstène chauffée jusqu'à incandescence qui émet des électrons par émission thermoïonique. Dans cet élément, les électrons acquièrent une énergie d'environ 100 keV et passent ensuite dans l'accélérateur linéaire.

L'**accélérateur linéaire** (LINEAC pour Linear Accelerator), d'une centaine de mètres, va accélérer les électrons avec des champs électriques jusqu'à une énergie de 15 à 20 MeV. Des aimants de focalisation permettent de réduire la taille du faisceau d'électrons. Les électrons sont ensuite envoyés dans le booster.

Le **booster** est un accélérateur circulaire de 300 m de circonférence [159]. Des champs magnétiques permettent de garder le faisceau collimaté et de le dévier et des champs électriques permettent d'accélérer les électrons. En moins de 50 millisecondes, les électrons font plusieurs milliers de tours pour atteindre une énergie de 6 GeV puis sont envoyés sous forme de paquets dans l'anneau de stockage.

Dans l'**anneau de stockage**, de 844 mètres de circonférences, les électrons circulent à une vitesse proche de celle de la lumière. Rigoureusement, la trajectoire des électrons n'est pas circulaire mais correspond à une succession de courbes et de sections linéaires. Différents aimants permettent de dévier le faisceau (aimants de courbure, onduleurs) et d'assurer sa focalisation. A chaque déviation, les électrons perdent de l'énergie et émettent un rayonnement synchrotron dans la direction tangentielle. Après chaque déviation ils sont à nouveau accélérés à l'intérieur de l'anneau avec des cavités radiofréquences. Afin d'éviter au maximum le ralentissement des électrons pour une autre raison que leur déviation, un vide poussé est nécessaire dans l'anneau (10^{-9} mbar). Malgré ces précautions, les électrons ralentissent ce qui nécessite en moyenne deux injections par jour de nouveaux électrons.

Des stations expérimentales appelées **lignes de lumières** sont installées tangemment à l'anneau de stockage au niveau de chacune des déviations du faisceau d'électrons (visibles sur la **Figure 60**). A titre d'exemple, l'ESRF en compte 44, chacune dédiée à un usage spécifique. Ces lignes de lumières possèdent par exemple des fentes (ajustement de la forme du faisceau), des filtres (absorption du faisceau pour diminuer l'intensité), des miroirs (focalisation du faisceau) ou encore des monochromateurs (sélection d'une longueur d'onde spécifique).

La complexité et le coût de l'installation font partie des principaux inconvénients de cette technique : 2,6 milliards de francs pour la fabrication et un budget de fonctionnement annuel de l'ordre de 100 millions d'euros. Cependant, cette installation permet d'obtenir un rayonnement aux caractéristiques uniques à l'origine d'environ 2000 publications scientifiques par an et 5 prix Nobel [159].



Figure 60 – Succession des lignes de lumières tangentielles à l'anneau de stockage, ESRF.

3. Caractéristiques du rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron se distingue des sources de rayonnements classiques sur de nombreuses caractéristiques telles que la continuité spectrale, la taille du faisceau et sa focalisation, la brillance ou encore l'aspect temporel du signal.

La **continuité spectrale**, de l'infrarouge lointain jusqu'aux rayons X durs, est excellente. Elle n'est actuellement obtenue à ce niveau par aucune autre source de rayonnement. L'utilisateur dispose ainsi d'un très large choix de longueurs d'onde. Le **flux de photons** est très élevé en raison de l'importante perte d'énergie des électrons lors de la déviation (de l'ordre du GeV). Ce flux peut encore être augmenté avec des aimants spécifiques de polarités alternés (wiggler) qui permettent de cumuler l'effet de déviation. La faible **taille du faisceau**, micrométrique à nanométrique, permet par exemple des analyses très localisées, impossibles pour un appareil de DRX classique avec une taille de faisceau de 0,1 à 1 cm. La **divergence** d'émission dans le plan vertical est très faible, de 0,1 à 1 mrad, permettant une excellente focalisation du faisceau [160].

À partir des trois précédents paramètres (flux, taille et divergence du faisceau) on peut définir la **brillance**. Elle est 100 milliards de fois plus élevée que pour un tube à rayons X classique. On parle parfois aussi de **luminance**, en photons/s/mm²/mrad²/0,1%BW (avec 0,1%BW correspondant à 0,1% de la bande passante), qui vaut environ 10²⁰ pour le rayonnement synchrotron de l'ESRF (ID16, ID18 et ID28) [160] et 10⁸ pour un tube à rayons X classique. Cela signifie qu'en comparaison d'une analyse DRX classique, on pourra avec le rayonnement synchrotron faire la même analyse sur un échantillon 10¹² fois plus petit ou faire l'analyse sur un temps 10¹² fois plus court.

Le rayonnement synchrotron possède une **structure temporelle** pulsée en raison de la répartition des électrons en paquets : durée d’impulsion de 0,1 à 1 ns et fréquence du MHz au GHz. On peut ainsi séparer dans le temps les réponses obtenues.

4. Ligne de lumière et instruments utilisés

Les expériences sont réalisées sur la ligne de lumière ID22 (High Resolution Powder Diffraction Beamline), dédiée à la diffraction X haute résolution des poudres (projet MA-5641, du 03/05/2023 au 09/05/2023 [161]). La ligne est équipée entre autre d’un **monochromateur** pour sélectionner une longueur d’onde, d’un **transfocateur** pour gérer la focalisation du faisceau [162] et d’un **détecteur** de rayons X Dectris Eiger 2X 2M-W CdTe (détecteur basé sur la technologie HPC, Hybrid Photon Counting). La **Figure 61** présente des photographies de la salle de manipulation (A) ainsi que des différents instruments et matériaux utilisés pour les caractérisations (B – E).

Les analyses sont effectuées avec une radiation de longueur d’onde 0,35430427 Å et d’énergie 35 keV. Une calibration au départ est effectuée avec un standard de silicium (ICDD 00-005-0565). Les scans sont effectués en continue, de 0° à 60°. Chacun dure une vingtaine de minutes. Avant chaque scan, un réglage en z (hauteur) est effectué en ciblant la raie (002) de Ti- α à 8,68°.

Pour les analyses in-situ, l’échantillon est placé sous un socle comportant des fenêtres en kapton (film de polyimide transparent aux rayons X) pour l’entrée et la sortie des rayons X (**Figure 61** D et E), un thermocouple pour la mesure de la température au dixième de degré près et une arrivée de gaz. Les analyses ont permis le suivi in-situ de la formation des phases cristallographiques pour des échantillons de Ti-CP (10 x 10 x 2 mm), TiXT (10 x 10 x 1 mm) et Ti6242S (10 x 10 x 3 mm), à 650°C et 700°C, sous air sec et sous O₂ pur à 1 bar. Les oxydations ne sont pas réalisées sous flux mais dans une atmosphère statique, précédée par un vide primaire. Une possible trace d’eau ainsi que de diazote lors de l’oxydation sous O₂ n’est donc pas à exclure dans l’atmosphère oxydante. Une analyse ex-situ à froid est réalisée avant et après chaque analyse in-situ.

L’intérêt de réaliser des analyses DRX avec ce rayonnement est double : révéler une possible présence de nitrures dans les échantillons, dont les pics caractéristiques sont difficilement observables avec une analyse DRX classique et réaliser des analyses in-situ, c’est-à-dire à chaud afin de suivre la formation de phases cristallographiques (avec un intérêt particulier pour les nitrures) tout au long de l’oxydation à haute température.

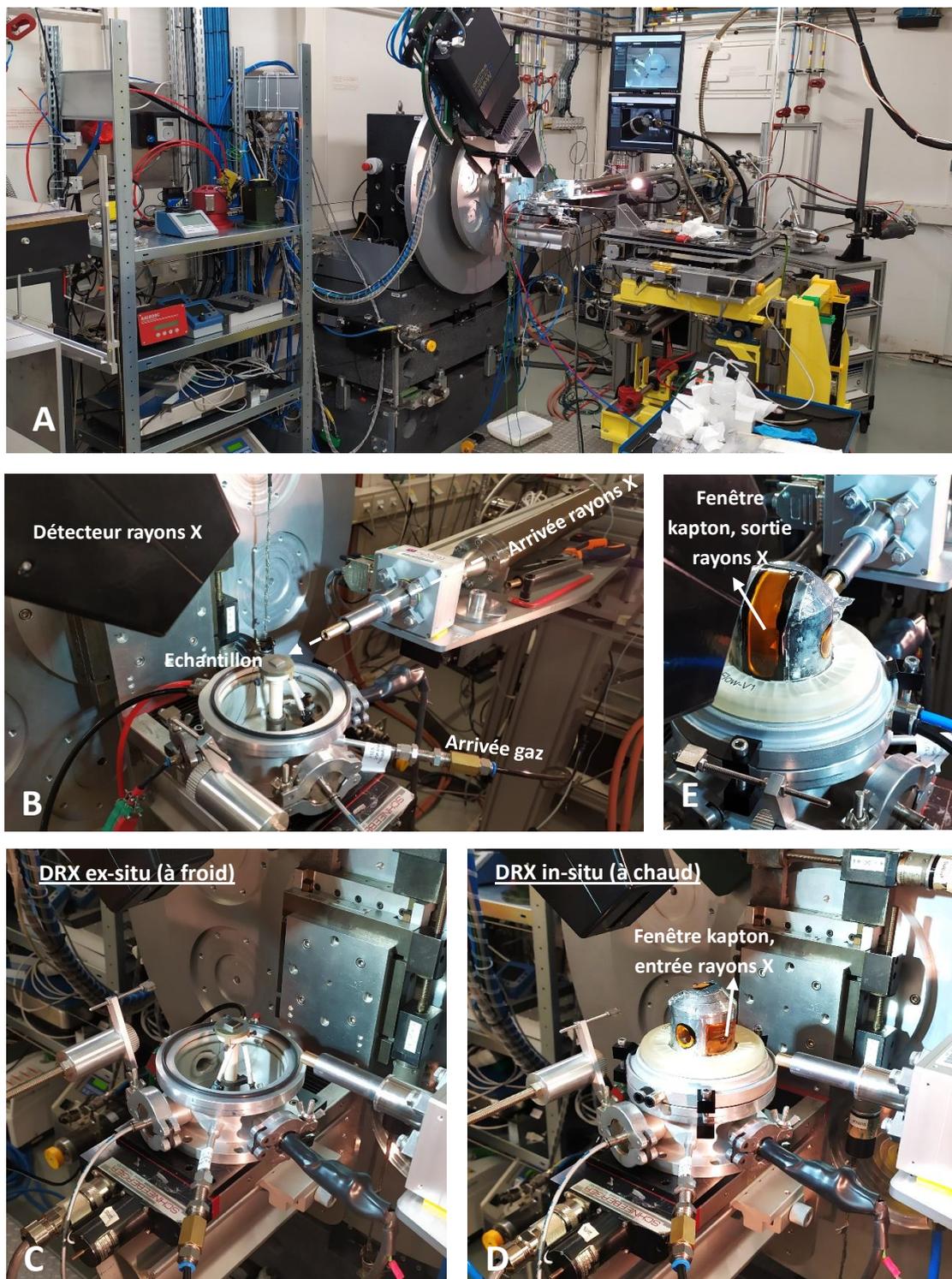


Figure 61 – Montage utilisé pour les analyses DRX avec rayonnement synchrotron.

C. Analyse des contraintes - DRX

Les contraintes résiduelles, comme celles induites par un traitement par choc laser, peuvent avoir une grande influence sur les propriétés mécaniques ou le comportement à l'oxydation, il est donc important de pouvoir les mesurer et les quantifier. Comme dans le cas de la texture, on peut utiliser la diffraction des rayons X, qui permet de déterminer à la fois les microcontraintes et les macrocontraintes. Les microcontraintes sont des variations à petite échelle de la distance interréticulaire d_{hkl} , provoquant un élargissement des raies de diffraction. Dans notre cas, on s'intéresse principalement aux macrocontraintes, correspondant à une déformation uniforme de l'ensemble des grains qui entraîne une déformation globale $\varepsilon = \Delta d/d_0$ des distances d_{hkl} et donc un déplacement des pics de diffraction.

Une description de la technique est présentée en annexe 2.II.

La détermination des contraintes par DRX a été effectuée au Département Technique Analyses Instrumentation (DTAI) du laboratoire ICB à Dijon, sur un appareil Brucker D8 Discover avec un détecteur Eiger S 500k et un goniomètre Atlas. Les mesures sont réalisées en mode 2D et consistent à mesurer le déplacement $\Delta 2\theta$ de l'anneau de diffraction pour un angle $2\theta = 139,28^\circ$ correspondant à la raie (213) de Ti- α . Les mesures sont faites avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre, pour 11 angles Ψ de 0 à -55° , sous un angle $\Omega = 69,71^\circ$ et pour deux angles ϕ de 0 et 90° . Les résultats sont ensuite exploités avec le logiciel LEPTOS dans le cas simplifié de contraintes biaxiales.

D. Analyse de la texture - DRX

Comme évoqué précédemment, la texture peut être déterminée localement par EBSD. Cependant, une méthode plus simple permet de déterminer la texture globale d'un échantillon : la diffraction des rayons X. Cette technique utilise le phénomène de diffraction des rayons X et consiste à mesurer pour une famille de plan donnée (hkl) l'intensité diffractée pour différentes orientations de l'échantillon. L'intensité diffractée étant proportionnelle au volume total des grains qui diffractent, on peut remonter à la répartition des orientations des différents grains dans le matériau. Une description de la technique est présentée en annexe 2.III.

Les analyses de texture ont été effectuées au Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) à Metz. L'appareil est équipé d'un goniomètre Siemens D5000, d'une source de rayons X avec une anticathode de cobalt et d'un détecteur linéaire 2D Brucker Lynxeye. Les résultats sont ensuite exploités avec le logiciel ATEX, développé par le laboratoire. Ces analyses ont permis d'observer l'impact du choc laser sur la texture de nos matériaux.

IV. Analyses de l'état de surface et de la dureté

A. Mesures de rugosité

Les mesures de rugosité ont été effectuées avec deux instruments différents : un profilomètre à contact et un profilomètre confocale. Dans le cas du profilomètre à contact, une pointe microscopique (constituée par une bille de quelques μm de rayon, dans un matériau dur comme le diamant ou le saphir) entre en contact avec l'échantillon qui est déplacé selon deux axes par une table motorisée. Le mouvement vertical de la pointe est capté et amplifié ce qui permet de remonter au relief de l'échantillon. Pour le profilomètre confocal, la mesure est réalisée sans contact avec l'échantillon. Un faisceau de lumière blanche passe à travers un séparateur de faisceau et une lentille chromatique, avant d'atteindre la surface de l'échantillon. On détermine ensuite la longueur d'onde du rayonnement réfléchi par la surface avec un focus parfait, ce qui permet d'en déduire la hauteur de la surface réfléchissante. Comme précédemment, une table motorisée déplace l'échantillon permettant d'obtenir la rugosité globale de l'échantillon. Différentes grandeurs sont données après ces analyses telles que :

- R_a (3D) ou P_a (2D) : hauteur moyenne arithmétique (moyenne des valeurs absolues).
- R_z : hauteur maximale du profil (écart absolu entre la hauteur maximale des pics et la profondeur maximale des vallées).
- R_p / R_v : hauteur maximale des pics / vallées.
- R_q : hauteur moyenne quadratique de la surface.

Ces différentes grandeurs sont données en μm .

Les analyses ont été effectuées au Département Technique Analyses Instrumentations (DTAI) du laboratoire ICB, sur un profilomètre à contact DektakXT de chez Brucker, ainsi qu'à la plateforme Sayens de l'Université de Bourgogne à Dijon, sur un profilomètre confocal Altisurf500 de chez Altimet. Pour chaque analyse, les paramètres (zone d'analyse, pas, vitesse d'avance) sont adaptés à la zone à analyser et au type mesure à effectuer. Ces deux techniques ont permis de comparer la rugosité obtenue pour différents grains de polissage (cartographies ou lignes), de visualiser l'impact du choc laser sur la rugosité et la déformation des échantillons, ainsi que pour mesurer la profondeur des cratères après caractérisation SIMS et SDL.

B. Mesure de dureté

La dureté correspond à la résistance mécanique qu'oppose un matériau à la pénétration. La technique la plus répandue pour mesurer cette grandeur est l'essai d'indentation. Cette technique consiste à mesurer les dimensions de l'empreinte laissée par une pointe enfoncée dans le matériau. Pour chaque mesure, il est nécessaire de connaître la force (ou charge) utilisée et la forme de l'indenteur. Le matériau sera d'autant plus dur que l'indenteur aura du mal à s'enfoncer. Dans cette étude, on détermine la dureté Vickers (unité HV), obtenue avec un indenteur de forme pyramidale à base carré.

On obtient la dureté de l'échantillon à partir de la mesure des diagonales de l'empreinte :

$$HV = 0,1891 * \frac{F}{d^2} \quad \text{Équation 20}$$

Avec **HV** la dureté Vickers, **F** la force appliquée (en N) et **d** la diagonale moyenne de l’empreinte (en m).

Les analyses de dureté ont été effectuées au département Génie Mécanique et Productique (GMP) de l’Institut Universitaire Technologique (IUT) de Dijon sur un macroduromètre Wolpert (charge de 30 kg) et un microduromètre Matsuyama (charge de 500 g). Ces analyses ont permis de déterminer l’impact du choc laser sur la dureté du matériau en surface.

Conclusions – Chapitre 2

Ce chapitre a permis de présenter les différents matériaux étudiés :

- Le titane commercialement pur (Ti-CP), ne comportant pas d'éléments d'addition et servant de référence.
- L'alliage TiXT comprenant 0,45 %m de silicium et permettant d'évaluer l'influence du silicium dans l'alliage sur le comportement à l'oxydation haute température.
- Des échantillons de ces deux précédents matériaux ayant subis un traitement par choc laser, dont le protocole a été explicité, afin d'étudier de quelle manière les modifications microstructurales induites par ce traitement affectent la tenue à l'oxydation.

Le comportement à l'oxydation haute température de ces différents matériaux a été investigué sur de courtes durées, de 15 minutes à 100 h à 650°C, pour étudier les premiers instants de l'oxydation, et jusqu'à au moins 3000 h à 650°C et 700°C, pour confronter les matériaux à des durées plus proches des temps réels d'utilisation dans l'aéronautique. L'oxydation a été réalisée soit en four à moufle (sous air de laboratoire), pour oxyder simultanément de nombreux échantillons, ou de manière isotherme en thermobalance (flux d'air sec), afin d'analyser de manière plus précise la cinétique d'oxydation.

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont été présentées. Celles-ci sont nombreuses de par la diversité des analyses à effectuer. L'étude du comportement de l'azote sera un point central de notre étude et permettra non seulement d'en apprendre plus sur le mécanisme d'oxydation en général mais aussi sur l'influence de la présence de silicium dans l'alliage ou l'effet d'un traitement de surface mécanique. L'étude de cet élément portera sur sa localisation (MEB-WDS, MET-EDS et diffraction, SIMS, SDL, NRA), la détermination de sa prise de masse en fonction du temps (SDL, NRA), le suivi de l'évolution des phases cristallographiques contenant de l'azote (DRX raie $K_{\alpha 1}$ -Cu et rayonnement synchrotron pour l'analyse in-situ à chaud) ou encore la caractérisation de la microstructure de l'interface métal/oxyde (MEB et MET) qui est la zone où l'azote s'accumule. L'utilisation de techniques spécifiques telles que l'analyse par faisceau d'ions (IBA), la microscopie électronique en transmission (MET) ou la diffraction de rayons X par rayonnement synchrotron (DRX) se justifie par la difficulté à détecter et quantifier cet élément ainsi que les phases cristallographiques qu'il peut former.

Pour l'étude des échantillons traités par choc laser, des analyses plus orientées sur les caractéristiques mécaniques ont été nécessaires telles que la détermination de la texture et des contraintes par DRX ainsi que des analyses surfaciques comme l'analyse de la dureté et de la rugosité.

À l'image du comportement de l'azote, le comportement de l'oxygène a lui aussi été investigué par une expérience de marquage isotopique avec les isotopes 16 et 18 de l'oxygène.

Les deux chapitres suivants présentent les différents résultats obtenus lors de cette thèse. Le chapitre 3 se focalisera sur l'aspect microstructural, avec l'influence de la présence de silicium dans l'alliage sur les caractéristiques de l'oxyde et de l'interface métal/oxyde ainsi que l'impact d'un traitement laser et des modifications microstructurales engendrées sur la tenue à l'oxydation. Le chapitre 4 sera centré sur l'aspect cinétique avec la cinétique d'oxydation et d'accumulation de l'azote, le suivi des phases cristallographiques et l'étude du comportement de l'oxygène par marquage isotopique.

Chapitre 3 – Etude microstructurale d’alliages de titane oxydés sous air à haute température

Ce chapitre développe l’évolution de la microstructure des alliages de TiXT et Ti-CP oxydés sous air à 650°C et 700°C, pour des durées courtes (< 100 h) et sur de longues durées (jusqu’à 6 000 h), ainsi que l’influence de la microstructure initiale sur les caractéristiques de l’oxyde formé. Une attention particulière est portée sur l’interface métal/oxyde avec notamment la localisation de l’azote et son impact sur les caractéristiques de l’oxyde.

Contrairement à de nombreuses études, on présente ici l’aspect microstructural (chapitre 3) avant l’aspect cinétique (chapitre 4) afin de faciliter la lecture et la présentation des résultats. Différents points tels que les caractéristiques de l’oxyde, la localisation de l’azote ou encore l’influence du silicium sur l’oxyde, seront évoqués à plusieurs reprises dans le chapitre suivant.

La partie I de ce chapitre traite de l’étude microstructurale générale ainsi que de l’influence de la présence de silicium dans l’alliage. Cette partie développe dans un premier temps les analyses effectuées sur les durées d’oxydation courtes (inférieures à 100 h), puis sur les durées longues davantage représentatives des durées réelles d’utilisation des pièces métalliques (jusqu’à 3000 h). L’influence du silicium dans l’alliage est investigué en comparant la microstructure d’échantillons de Ti-CP et TiXT après oxydation pour des durées et des températures identiques. L’objectif est de répondre aux questions suivantes :

- Quel est l’impact de la microstructure initiale sur les caractéristiques de l’oxyde formé ?
- Quelles sont les phases cristallographiques formées après refroidissement dans l’oxyde, à l’interface métal/oxyde et dans le métal ?
- Où exactement s’accumule l’azote et sous quelle forme cristallographique est-il présent ?
- Par quels leviers le silicium en tant qu’élément d’addition agit sur l’insertion et l’accumulation d’azote ainsi que sur les caractéristiques de l’oxyde ?

La partie II développe l’influence d’un traitement de choc laser avant oxydation sur la tenue à l’oxydation haute température (650°C et 700°C). Une étude cinétique et microstructurale est effectuée sur des échantillons non traités et traités par choc laser suivant un protocole ayant déjà montré son efficacité pour améliorer la tenue à l’oxydation haute température dans différents travaux [18], [19], [101], [135]. L’objectif est de répondre à la question suivante :

- Par quels leviers le choc laser permet-il d’améliorer la tenue à l’oxydation haute température (cinétique d’oxydation et caractéristiques de l’oxyde) et comment expliquer son effet sur l’accumulation de l’azote ?

Des discussions sont effectuées à la fin de chacune des deux parties de ce chapitre et une conclusion synthétise les principaux résultats en fin de chapitre. À partir des différents résultats et de la littérature, un mécanisme d’oxydation est proposé sous la forme d’un schéma récapitulatif.

Partie I – Etude microstructurale générale et influence de la présence de silicium dans l’alliage

I. Courtes durées d’oxydation – 100 h

A. Analyse du titane commercialement pur – Ti-CP

1. Caractérisations de surface

La **Figure 62** présente une photographie des différents échantillons après oxydation à 650°C sous air de laboratoire de 15 min à 100 h. Pour une durée d’oxydation inférieure à 2 heures, les échantillons de Ti-CP présentent une couleur caractéristique de l’épaisseur de la couche d’oxyde, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Durant cette période, la couche d’oxyde agit à la manière d’un monochromateur. Au-delà de cette durée, la couche d’oxyde est grise. L’alliage TiXT présente la même évolution de couleurs (bleu, vert, jaune, orange-violet, ...) mais sur des durées plus importantes, signe de la formation d’un oxyde plus fin. Il est possible d’estimer l’épaisseur de la couche d’oxyde à partir de la longueur d’onde pour laquelle la réflectance est maximale comme développé par Manjaiah et al [163] dans le cas de l’anodisation. Le secteur industriel utilise parfois des oxydations de courtes durées de ce type afin de donner une couleur spécifique aux matériaux.

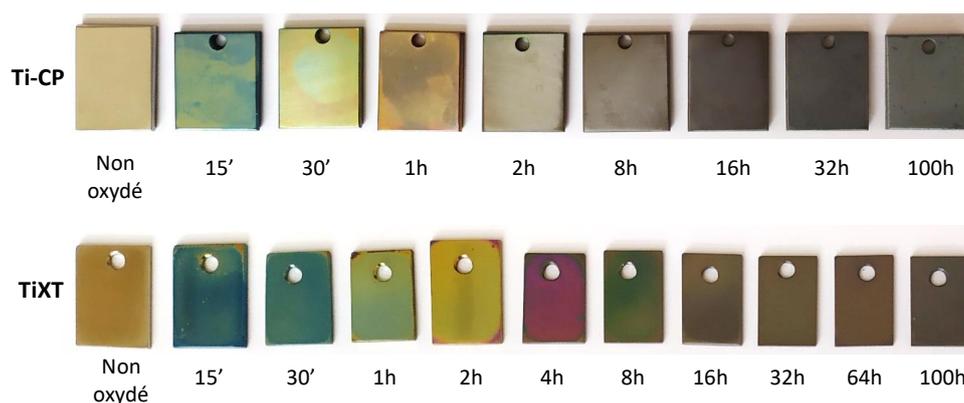


Figure 62 – Photographies des échantillons de Ti-CP et TiXT après oxydation à 650°C sous air de laboratoire.

La **Figure 63** présente des images MEB de la surface d’échantillons de Ti-CP. On observe des cristallites dès les premiers instants d’oxydation (15 minutes). Une analyse EDS révèle une composition de type TiO_2 , cohérente avec la littérature qui prévoit la formation d’un oxyde composé majoritairement de rutile [20], [102]. Ces cristallites grossissent progressivement à mesure que la durée d’oxydation augmente, allant d’environ 25 nm à 15 minutes jusqu’à 100 – 200 nm après 64 h.

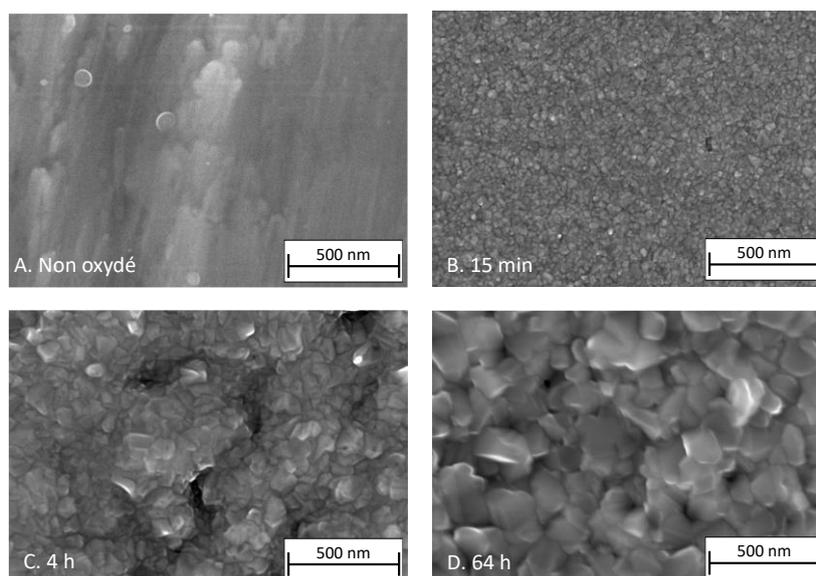


Figure 63 – Image MEB-SE en surface d’échantillons de Ti-CP non oxydé (A) et oxydés sous air de laboratoire à 650°C pendant 15 min (B), 4 h (C) et 64 h (D), grossissement x 70 000.

2. Caractérisations de l’interface métal/oxyde – MEB et SIMS

La **Figure 64** présente des images MEB en coupe transverse des échantillons oxydés 15 minutes (A) et 100 h (B et C). La plupart des images en coupe transverse sont réalisées en mode BSE ce qui permet d’observer le contraste chimique, où les zones les plus claires correspondent aux éléments les plus lourds (or et cuivre) et les zone les plus sombres aux éléments les plus légers (oxygène dans l’oxyde, azote, porosité). D’après ces images, la couche d’oxyde passe d’une épaisseur d’environ 80 nm après 15 minutes d’oxydation à 2,7 μm après 100 h.

Après 100 h, la couche d’oxyde est composée de grains de 60 à 250 nm. Elle présente une zone de grains colonnaires à l’approche de la surface et des grains orientés aléatoirement (orientation équiaxe) sous cette zone ainsi qu’une zone poreuse à l’approche de l’interface métal/oxyde.

Dès la première heure d’oxydation et jusqu’à 64 h, on observe une hétérogénéité dans l’épaisseur de la couche d’oxyde. Le **Tableau 13** permet d’observer cette hétérogénéité pour des échantillons oxydés 1 h, 2 h et 32 h, avec une image MEB en coupe transverse sur deux zones pour chaque échantillon (les images d’un même échantillon sont effectuées au même grossissement). Pour l’échantillon de Ti-CP oxydé 1 h, on a par exemple une couche d’oxyde dont l’épaisseur varie de 70 nm (on parlera d’oxyde fin) à 260 nm (oxyde épais). Pour une durée plus longue comme l’échantillon oxydé 32 h, on passe de 550 nm pour l’oxyde fin à 2 μm pour l’oxyde épais. Pour cet échantillon en particulier, Ti-CP 32 h, on remarque une fissure dans la matrice métallique sous l’oxyde fin (image F), qui peut s’expliquer par la fragilisation de la matrice provoquée par l’insertion d’oxygène.

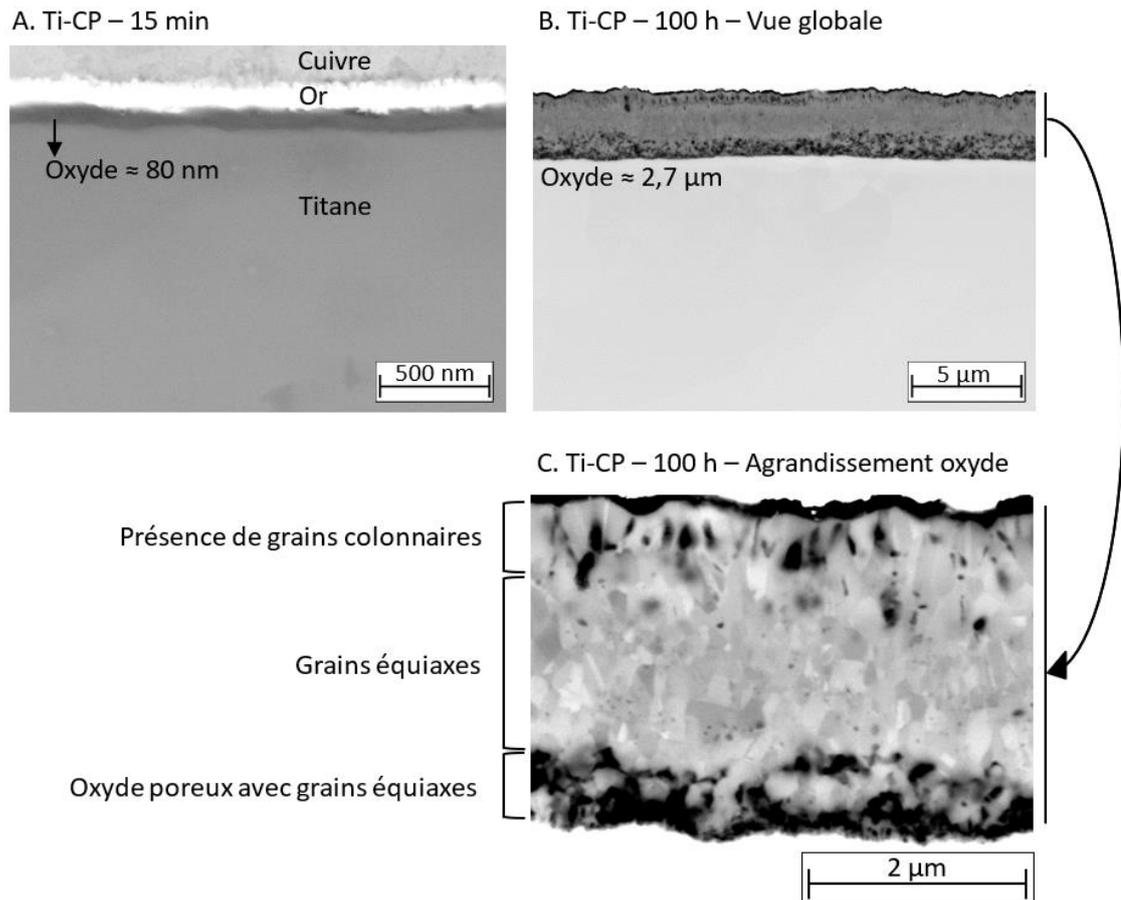


Figure 64 – Image MEB-BSE en coupe transverse d’échantillons de Ti-CP oxydés sous air à 650°C pendant 15 min (A, x 50 000) et 100 h (B, x 5 500 et C, x 27 000 au niveau de l’oxyde).

À partir de ces images (Tableau 13), on observe plusieurs caractéristiques spécifiques aux zones d’oxyde fin :

- La **porosité** de l’oxyde à l’approche de l’interface métal/oxyde est **moins importante** pour les zones d’oxyde fin, cela se voit clairement en comparant les deux zones de l’échantillon oxydé 32 h (images E et F).
- Les **grains d’oxyde** semblent **plus fins** au niveau de ces zones. Pour le Ti-CP 32 h, on constate une taille de grain d’oxyde de 50 à 200 nm pour l’oxyde épais et 40 à 70 nm pour l’oxyde fin.
- Sous l’oxyde fin, on observe quasi-systématiquement une **zone de nanograins de titane** (20 à 150 nm), bien plus petits que les grains de titane sous-jacents de plusieurs microns à plusieurs dizaines de microns. Cette zone de nanograins, clairement visible sur les images B et D du Tableau 13, peut s’étendre sur quelques centaines de nanomètres.

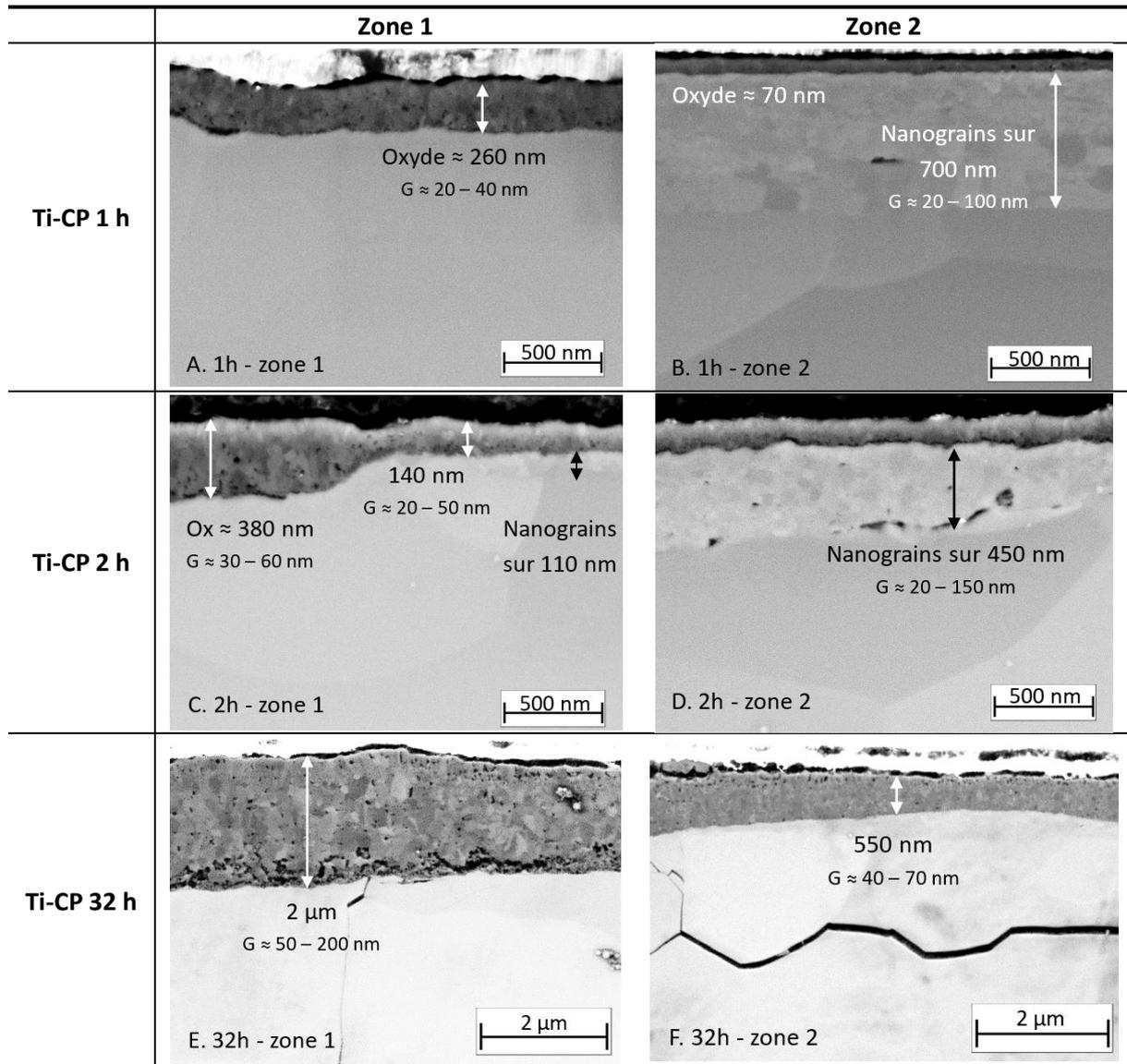


Tableau 13– Image MEB-BSE en coupe transverse d’échantillons de Ti-CP oxydés sous air à 650°C pendant 1 h (A et B, x 50 000), 2 h (C et D, x 50 000) et 32 h (E et F, x 17 000). Sur certaines images, la taille des grains (notée G) est précisée.

La **Figure 65** présente une image BSE ainsi que des cartographies WDS de l’azote et EDS de l’oxygène et du titane, pour un échantillon de Ti-CP oxydé 16 h à 650°C. On observe là aussi un oxyde d’épaisseur hétérogène (300 nm pour l’oxyde fin et 1,3 – 1,5 μ m pour l’oxyde épais) ainsi qu’une zone de nanograins sous l’oxyde fin (avec des nanograins de 30 à 80 nm). La cartographie WDS (image E) révèle que l’azote est principalement présent sous l’oxyde fin, dans le titane au niveau de la zone de nanograins. On remarque ainsi que l’azote se situe au niveau de zones où l’oxyde est plus fin et moins poreux, des caractéristiques bénéfiques pour une bonne tenue à l’oxydation. La cartographie EDS de l’oxygène (image D) révèle aussi qu’il y a moins d’oxygène dans la zone de nanograins de titane riche en azote que dans les grains de titane sous-jacents.

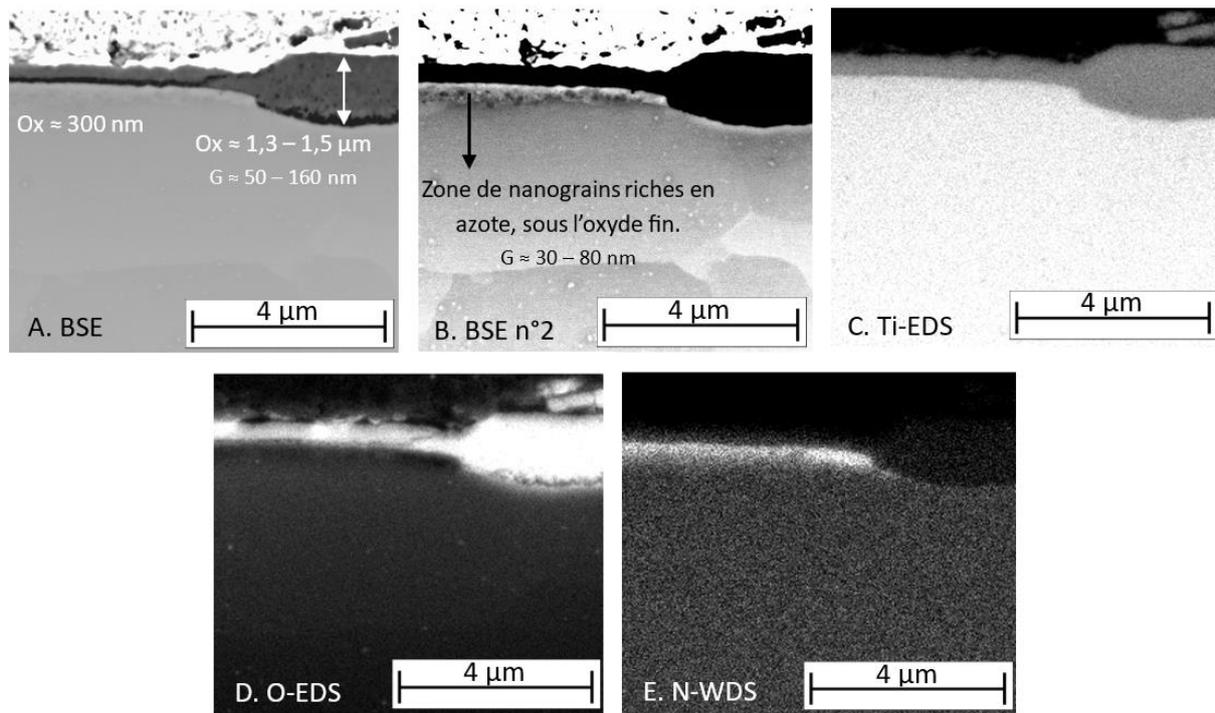


Figure 65 – Image MEB-BSE (A et B) et cartographies EDS du titane (C), de l’oxygène (D) et WDS de l’azote (E) en coupe transverse d’un échantillon de Ti-CP oxydé 16 h à 650°C sous air de laboratoire.

La discontinuité de la couche enrichie en azote est observée par d’autres auteurs tels que Kanjer et al [101] après 100 h à 700°C pour le Ti-CP ou Abdallah et al [71] après 1000 h à 650°C pour le Ti6242S. Aussi, un enrichissement en azote au niveau d’une zone de nanograins de titane a déjà été observé par Kitashima et al [104] sur alliage quasi- α TKT 41 oxydé 20 h et 500 h à 750°C sous air. Dans ce cas, l’auteur évoque une recristallisation des grains de titane provoquée par l’insertion de l’azote et son accumulation dans l’oxyde.

À partir d’observations MEB-BSE avec un grossissement plus faible (image disponible en annexe 3), on constate que l’épaisseur de la zone enrichie en oxygène sous l’oxyde (parfois appelée α -case, zone durcie par la présence d’oxygène) est similaire quel que soit l’épaisseur de l’oxyde (fin ou épais). Cela tend à indiquer que la dissolution en oxygène n’est pas affectée tant que la couche riche en azote à l’interface métal/oxyde n’est pas continue.

Bien que l’analyse EDS ne révèle la présence d’azote que sous l’oxyde fin, d’autres analyses telles que les analyses SIMS mettent en lumière la présence d’azote sous l’oxyde épais en plus faible proportion. La **Figure 66** présente une cartographie du signal de l’azote (A) et de l’oxygène (B) réalisée sur l’échantillon Ti-CP oxydé 64 h sous air à 650°C. Ces cartographies sont réalisées en surface et rendent compte de la totalité de l’oxygène et de l’azote détecté sur l’épaisseur de matériau pulvérisée. On observe une hétérogénéité de la répartition de l’azote et de l’oxygène ainsi qu’une complémentarité entre la distribution de ces deux éléments : les zones riches en azote sont les zones les plus pauvres en oxygène.

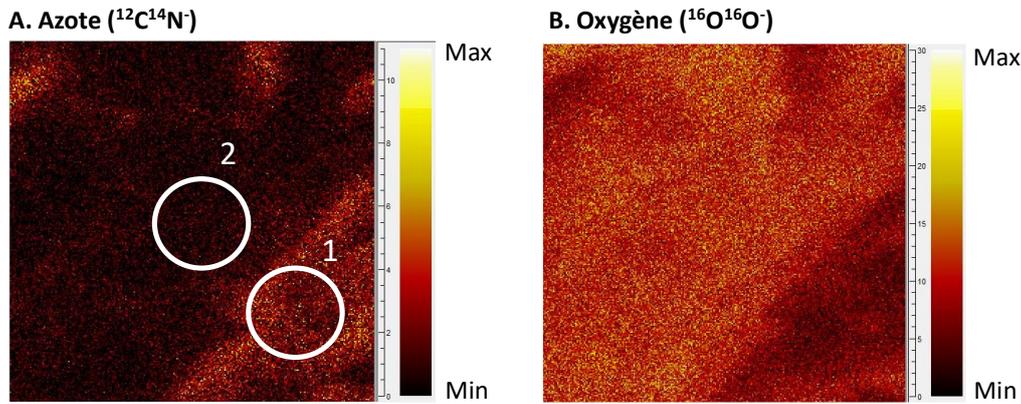


Figure 66 – Cartographie SIMS ($40 \times 40 \mu\text{m}$) de la distribution d’azote (A) et d’oxygène (B) sur l’échantillon de Ti-CP oxydé 64 h sous air à 650°C .

La Figure 67 présente les profils SIMS de l’oxygène et de l’azote réalisés sur deux zones différentes de l’échantillon précédant : une zone riche en azote notée (1) sur la Figure 66 et une zone pauvre en azote notée (2).

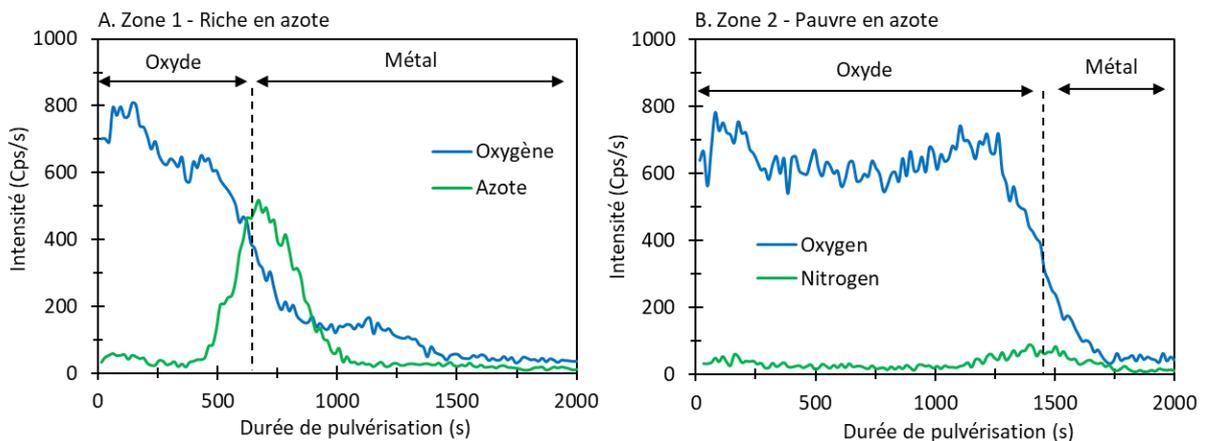


Figure 67 – Profils SIMS du signal de l’oxygène et de l’azote sur deux zones d’un même échantillon : une zone riche en azote (zone 1) et une zone pauvre en azote (zone 2).

Ces profils sont cohérents avec les analyses MEB présentées précédemment : hétérogénéité de l’épaisseur de la couche d’oxyde et accumulation de l’azote à l’interface métal/oxyde, en quantité plus importante pour l’oxyde le plus fin. De plus, le profil réalisé dans la zone 2, où l’oxyde est le plus épais, laisse apparaître un faible pic d’azote à l’interface métal/oxyde. Cela semble donc indiquer la présence d’azote à l’interface métal/oxyde même dans le cas de l’oxyde épais.

3. Caractérisations de l’interface métal/oxyde – MET – Ti-CP oxydé 16 h

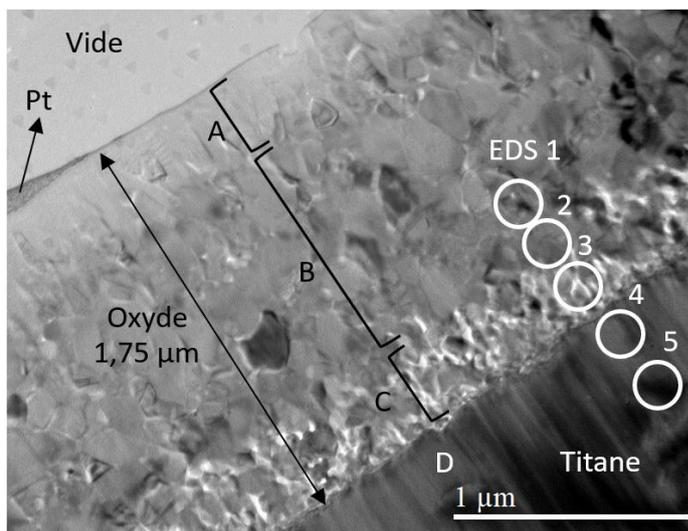
Dans la suite, on compare les observations MET réalisées sur les deux types de zones d’un échantillon de Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C : zone avec un oxyde fin ou un oxyde épais. Les clichés présentés comprennent des images en champ clair (observation du faisceau transmis), des figures de diffraction

(observation du faisceau diffracté) et des images en champ sombre (observation du faisceau transmis par une ou plusieurs familles de plan).

a. Zone de couche d’oxyde épaisse

La **Figure 68** présente l’image MET champ clair en coupe transverse obtenue sur l’échantillon de Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C. La lame mince obtenue correspond à une zone avec un oxyde épais et donc avec une très faible concentration en azote à l’interface métal/oxyde. Le contraste n’est pas le même que pour les images MEB précédentes. Ici, bien qu’un contraste d’orientation puisse apparaître, les zones les plus claires correspondent aux zones les moins denses. Cette image permet une meilleure visibilité des zones de l’oxyde décrites précédemment : une zone de grains colonnaires (d’environ 300 nm) proche de la surface et équiaxes par la suite avec une zone poreuse proche de l’interface métal/oxyde.

Une succession d’analyses EDS localisées du milieu de l’oxyde (EDS n°1) jusqu’au métal (EDS n°5) ne révèlent que la présence d’oxygène et de titane avec des proportions pouvant correspondre à TiO_2 au centre de l’oxyde. On constate ensuite un appauvrissement progressif en oxygène à mesure que l’on s’enfonce dans la matrice métallique. Les résultats EDS sont donnés ici à titre indicatif et doivent être traités avec précaution de par la difficulté à régler le détecteur.



Trois zones dans l’oxyde :

- A – Oxyde Colonnaire
- B – Oxyde équiaxe
- C – Oxyde équiaxe poreux
- D - Métal

EDS	Oxygène (%at)	Azote (%at)	Titane (%at)
1	65	0	35
2	55	0	45
3	24	0	76
4	21	0	79
5	6	0	94

Figure 68 - Image MET champ clair en coupe transverse de l’échantillon de Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C, zone d’oxyde large, identification des zones analysées par EDS.

La microscopie électronique en transmission a l’avantage de permettre des analyses par diffraction d’électrons très localisées. La **Figure 69** présente un récapitulatif des différentes zones observées avec leur localisation ainsi que les phases détectées et le **Tableau 14** présente un exemple d’indexation. Celles-ci révèlent que l’oxyde est majoritairement composé de TiO_2 rutile (ICDD 00-021-1276) avec une possible présence d’anatase (ICDD 00-021-1272) proche de l’interface m/o. Sous l’oxyde, seul le Ti- α (ICDD 00-044-1294) est détecté. Ces résultats indiquent que les analyses EDS doivent être considérées de manière qualitative. En effet, la zone n°4 (**Figure 69**) dans l’oxyde proche de l’interface révèle uniquement la présence de dioxyde de titane TiO_2 , alors qu’une analyse EDS dans cette zone révèle un

pourcentage atomique 4 fois plus important en titane qu’en oxygène. Il peut y avoir du dioxyde de titane sous-stœchiométrique mais cela n’expliquerait pas la composition observée par EDS.

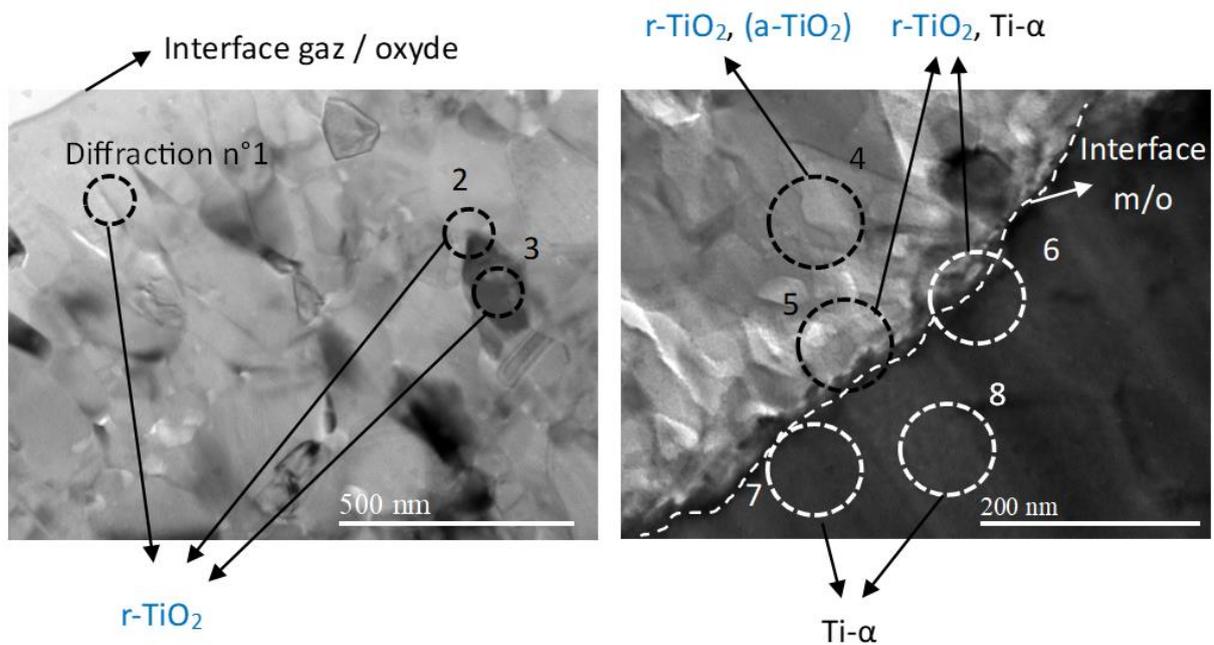


Figure 69 – Localisation des diffractions effectuées par MET sur le Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C : haut de l’oxyde à gauche et interface métal/oxyde à droite. Indices utilisés : r (rutile), a (anatase). Les oxydes sont mentionnés en bleu et le titane en noir.

Proche de l’interface métal/oxyde, le TiO_2 rutile présente une déformation de sa maille : **Tableau 14**, figure de diffraction n°4, les spots « a » et « c » correspondent au plan (101) de r-TiO_2 avec une distance interréticulaire expérimentale de 2,54 et 2,56 Å respectivement et théorique de 2,49 Å. Cela peut être interprété comme un gonflement de la maille, induit par la présence d’azote (présent d’après les analyses SIMS et NRA) et l’appauvrissement en oxygène. Une telle transformation du rutile a déjà été analysée dans d’autres travaux [164], [165]. La distorsion du réseau, qui préserve certaines distances inter-planaires mais en modifie d’autres, peut expliquer l’origine des distances « non conformes » dans les indexations.

Dans la suite, on utilisera les notations suivantes devant les phases pour identifier la structure : r (rutile), a (anatase), c (cubique), q (quadratique) et h (hexagonal).

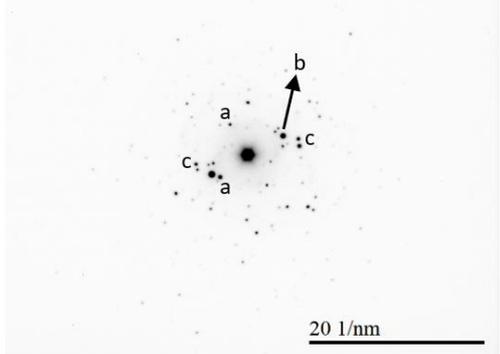
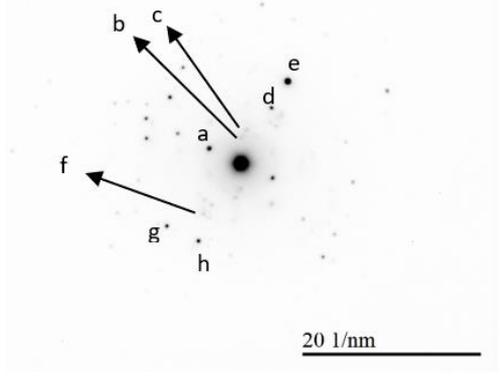
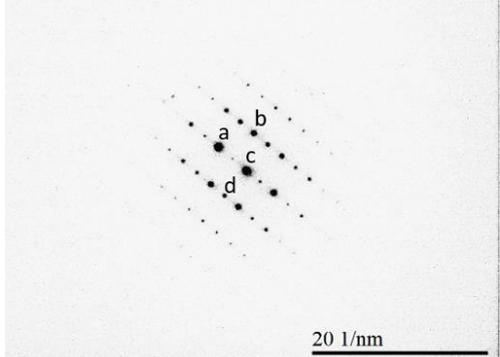
Figures de diffraction	Indexation
	<p>Figure de diffraction n°1 – Partie supérieure de l'oxyde.</p> <p>a) $d = 2,47 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (101)$ b) $d = 2,18 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (111)$ c) $d = 1,66 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (211)$</p>
	<p>Figure de diffraction n°4 – Partie inférieure de l'oxyde, proche de l'interface métal/oxyde</p> <p>a) $d = 2,54 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (101)$ déformé b) $d = 3,51 \text{ \AA} - a\text{-TiO}_2 (101)$ c) $d = 2,56 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (101)$ déformé d) $d = 1,40 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (221)$ e) $d = 0,94 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (113)$ f) $d = 1,41 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (221)$ g) $d = 0,92 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (113)$ ou $a\text{-TiO}_2 (325)$ h) $d = 1,00 \text{ \AA} - r\text{-TiO}_2 (421)$ ou $a\text{-TiO}_2 (108)$</p>
	<p>Figure de diffraction n°8 – Matrice métallique, immédiatement sous l'interface métal/oxyde</p> <p>a) Ti-α (0002) b) Ti-α (01$\bar{1}$1) c) Ti-α (0001) d) Ti-α (0$\bar{1}$10)</p>

Tableau 14 – Indexations des diffractions n°1, 4 et 8 effectuées par MET sur le Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C. En gris, les spots pouvant correspondre à différentes phases cristallographiques. Notations des phases : rutile (r), anatase (a).

b. Zone de couche d’oxyde fine

La **Figure 70** présente l’image MET champ clair en coupe transverse obtenue sur le même échantillon que précédemment (Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C) mais sur une zone où l’oxyde est fin. Les zones analysées par diffraction sont identifiées par un cercle et un exemple d’indexation ainsi que des images en champ sombre sont présentées dans le **Tableau 15**.

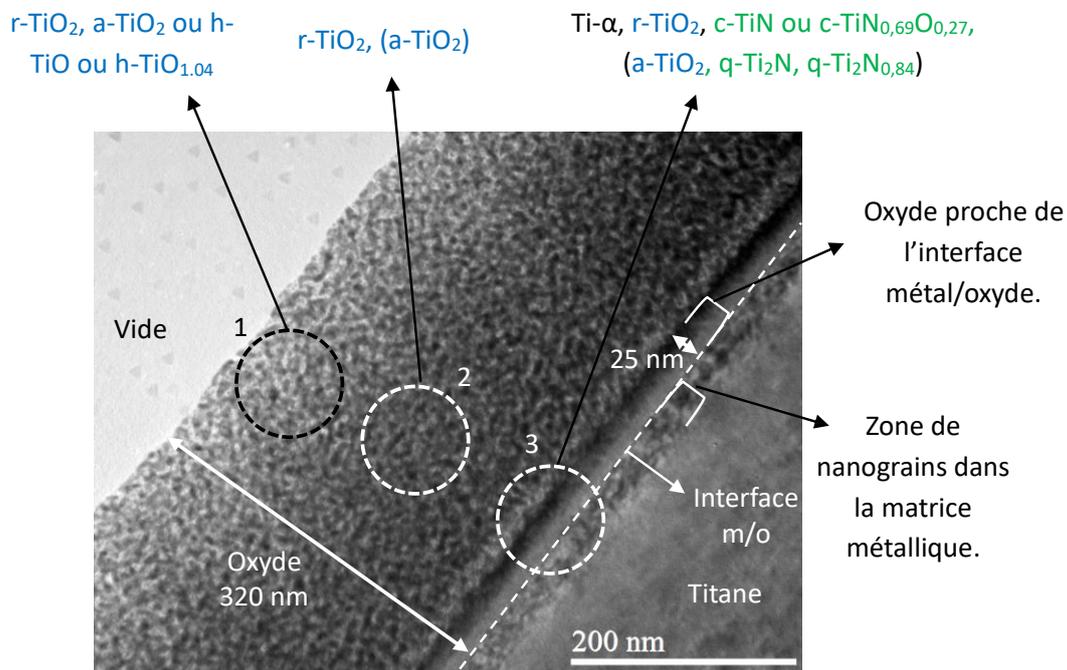


Figure 70 – Image MET champ clair en coupe transverse de l’échantillon de Ti-CP oxydé 16 h à 650°C sous air, zone d’oxyde fin, identification des zones analysées par diffraction des rayons X. Les oxydes sont mentionnés en bleu, le titane en noir et les nitrures/oxyures en vert.

On observe un oxyde de 320 nm d’épaisseur (contre 1,75 µm précédemment) avec des grains d’oxyde plus fins que précédemment, 5 nm en moyenne contre 100 à 160 nm dans le cas de l’oxyde épais. Cette microstructure de l’oxyde diffère nettement des autres oxydes de type fin observés pour d’autres échantillons. L’analyse MEB de l’échantillon oxydé 2 h par exemple, révèle dans les zones d’oxyde fin une taille de grain de 20 à 50 nm. Pour cet échantillon oxydé 16 h, la taille de grain est donc 4 à 10 fois plus faible. On peut en conclure soit que la zone analysée au MET est très spécifique, soit qu’il s’agit d’un effet de la préparation de la lame (découpe FIB) qui induit un effet visuel trompeur quant à la taille des grains.

Les deux diffractions effectuées dans l’oxyde indiquent une présence majoritaire de r-TiO₂ avec une possible présence de a-TiO₂ et h-TiO (ICDD 00-012-0754) ou h-TiO_{1,04} (ICDD 00-043-1295) proche de la surface. La présence de h-TiO ou h-TiO_{1,04} peut indiquer un appauvrissement en oxygène de l’oxyde au cours du temps, puisque l’oxyde proche de la surface est formé dans les premiers instants de l’oxydation. Bien que le r-TiO₂ soit plus stable dans nos conditions environnementales [55], la présence de TiO₂ sous forme d’anatase peut s’expliquer par la taille des cristallites. En effet, la structure anatase est la plus stable lorsque la taille des cristallites est inférieure à 11 nm [63].

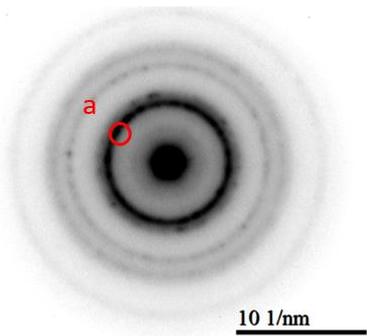
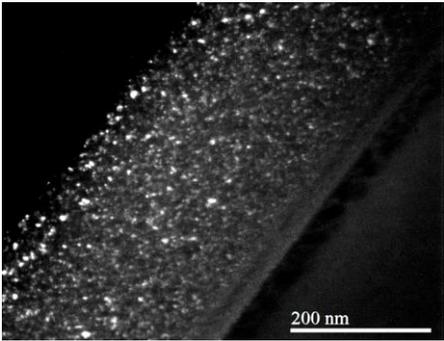
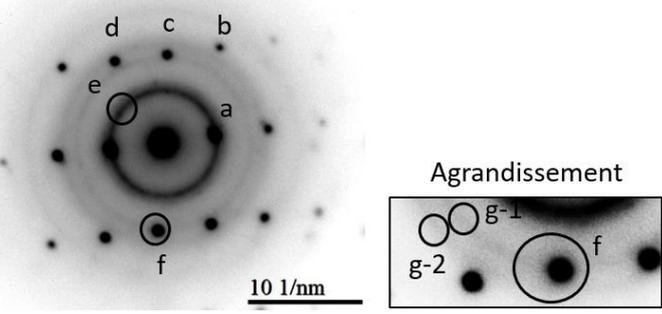
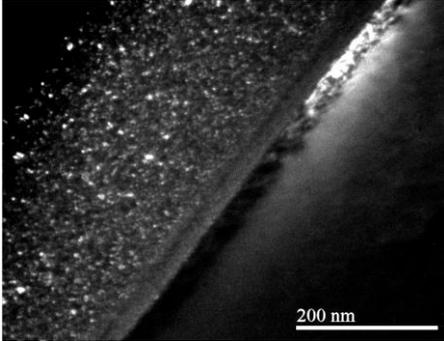
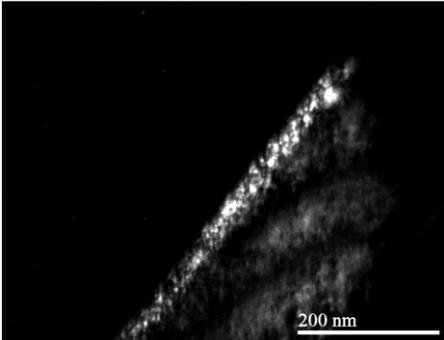
Figures de diffraction	Images champ sombre
<p align="center">Figure de diffraction n°2 – Milieu de l’oxyde</p>  <p>a) $d = 2,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$, r-TiO₂ rutile (111) <u>Autres familles de plan :</u> $d = 1,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$: a-TiO₂ (220) ou r-TiO₂ (311) $d = 1,14 \pm 0,01 \text{ \AA}$: r-TiO₂ (400)</p>	<p>a) r-TiO₂</p> 
<p align="center">Figure de diffraction n°3 – Interface métal/oxyde</p>  <p>a) $d = 2,20 \pm 0,01 \text{ \AA}$: Ti-α (01$\bar{1}\bar{1}$) b) $d = 1,05 \text{ \AA}$: Ti-α ($\bar{1}$014) c) $d = 1,33 \pm 0,01 \text{ \AA}$: Ti-α (10$\bar{1}\bar{3}$) d) $d = 1,23 \pm 0,01 \text{ \AA}$: Ti-α (20$\bar{2}$1)</p> <p>e) $d = 2,12 \text{ \AA}$: c-TiN (200) (le plus probable) ou c-TiN_{0,69}O_{0,27} (200) et $d = 2,17 \pm 0,01 \text{ \AA}$: r-TiO₂ (111)</p> <p>f) Ti-α (10$\bar{1}\bar{3}$) + 2 cercles très proches :</p> <ul style="list-style-type: none"> • g-1) $d = 1,32 \pm 0,01 \text{ \AA}$: q-Ti₂N (116) ou a-TiO₂ (220) ou r-TiO₂ rutile (112) • g-2) $d = 1,29 \pm 0,01 \text{ \AA}$: q-Ti₂N (202) ou q-Ti₂N_{0,84} (202) ou c-TiN (311) 	<p>e) c-TiN ou c-TiN_{0,69}O_{0,27} et r-TiO₂</p>  <p>f) Ti-α, q-Ti₂N ou a-TiO₂ ou r-TiO₂, q-Ti₂N ou c-TiN ou q-Ti₂N_{0,84} (image décalée par rapport aux autres)</p> 

Tableau 15 – Indexation des diffractions 2 et 3 effectuées par MET sur Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C, zone oxyde fin. Notation des phases : rutile (r), anatase (a), cubique (c), quadratique (q).

La diffraction obtenue dans la zone 2 (visible dans le **Tableau 15**) présente une série de cercles (ou anneaux) qui indiquent que les cristaux présents dans cette région assument des orientations aléatoires et multiples dans tout l’espace, ce qui montre que la structure de la couche est

polycristalline. Le cercle rouge indique la famille de plan utilisée ($r\text{-TiO}_2$ (111), notée a dans le **Tableau 15**) pour obtenir l'image de champ sombre. L'image de champ sombre révèle que des nanocristaux présentant cette structure et cette orientation sont présents uniquement dans la couche d'oxyde (absence de ces cristaux sous l'oxyde).

Comme le montre la **Figure 70**, on observe une couche d'environ 25 nm de large avant l'interface métal/oxyde qui diffère du reste de l'oxyde. Cette zone présente des grains de taille similaire au reste de l'oxyde et une diffraction effectuée uniquement sur cette couche et la matrice métallique indique la présence de $r\text{-TiO}_2$. Il semble donc que cette couche soit de l'oxyde. Ce n'est pas de l'oxyde poreux qui apparaîtrait alors plus clair sur l'image champ clair. L'origine de cette variation par rapport au reste de l'oxyde est encore à l'étude.

La diffraction n°3 est effectuée à l'interface métal/oxyde comme indiqué sur la **Figure 70**. En plus des phases $r\text{-TiO}_2$ et $\text{Ti-}\alpha$, et d'une possible présence de $a\text{-TiO}_2$, que l'on pouvait s'attendre à rencontrer, la figure de diffraction révèle une présence de nitrures et/ou d'oxynitride de titane :

- $q\text{-Ti}_2\text{N}$ (ICDD 04-004-3072) ou $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ (ICDD 04-002-0574) ou $c\text{-TiN}$ (ICDD 00-038-1420)
- $c\text{-TiN}$ (ICDD 00-038-1420) ou $q\text{-TiN}_{0,69}\text{O}_{0,27}$ (ICDD 04-006-1727)

À partir de la figure de diffraction n°3, deux images champ sombre sont proposées dans le **Tableau 15**. La première utilise les anneaux notés « e » correspondant aux phases $c\text{-TiN}$ (200) ou $c\text{-TiN}_{0,69}\text{O}_{0,27}$ (200) ainsi que $r\text{-TiO}_2$ (111). Sur l'image champ sombre correspondante, les zones qui diffractent sont des nanograins présents dans l'oxyde (cohérent avec l'image champ sombre « a ») correspondant au rutile ainsi qu'une partie de la zone de nanograins présents sous l'oxyde qui par élimination correspondent à la phase de nitrure $c\text{-TiN}$ ou d'oxynitride $c\text{-TiN}_{0,69}\text{O}_{0,27}$.

La seconde image champ sombre utilise le spot et les anneaux notés « f » correspondant aux phases $\text{Ti-}\alpha$, $q\text{-Ti}_2\text{N}$ ou $a\text{-TiO}_2$ ou $r\text{-TiO}_2$ et $q\text{-Ti}_2\text{N}$ ou $c\text{-TiN}$ ou $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$. Sur cette image, on observe une partie de la matrice métallique, correspondant à $\text{Ti-}\alpha$ ainsi que toute la couche de nanograins présents sous l'oxyde pouvant cette fois correspondre à $q\text{-Ti}_2\text{N}$ ou $a\text{-TiO}_2$ ou $r\text{-TiO}_2$ et $q\text{-Ti}_2\text{N}$ ou $c\text{-TiN}$ ou $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$.

Afin d'identifier plus précisément quelle phase correspond à la zone de nanograins sous l'oxyde, une seconde analyse est réalisée sur une autre zone de la même lame mince et les résultats sont présentés dans le **Tableau 16**. Une diffraction effectuée à l'interface métal/oxyde indique la présence des phases suivantes : $r\text{-TiO}_2$, $\text{Ti-}\alpha$ et $q\text{-Ti}_2\text{N}$ ou $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$. L'image champ sombre correspondant à $r\text{-TiO}_2$ (noté « a » dans le **Tableau 16**) fait apparaître des nanograins dans l'oxyde ainsi que la fine couche d'oxyde d'environ 25 nm proche de l'interface métal/oxyde. L'image champ sombre « b », obtenue avec $\text{Ti-}\alpha$ ($10\bar{1}3$), fait apparaître la zone de nanograins sous l'oxyde ainsi que la matrice métallique. Enfin, sur l'image champ sombre « c » obtenue avec $q\text{-Ti}_2\text{N}$ ou $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ et $\text{Ti-}\alpha$ ($01\bar{1}\bar{1}$), les éléments visibles sont une couche continue d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur composée de nanograins ainsi que quelques zones dans le substrat de titane.

Ces différentes analyses semblent donc indiquer que la couche de quelques nm d'épaisseur présente sous l'oxyde « fin » est composée de nanograins de nitrures de type $q\text{-Ti}_2\text{N}$ ou $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ ainsi que $c\text{-TiN}$ ou $c\text{-TiN}_{0,69}\text{O}_{0,27}$.

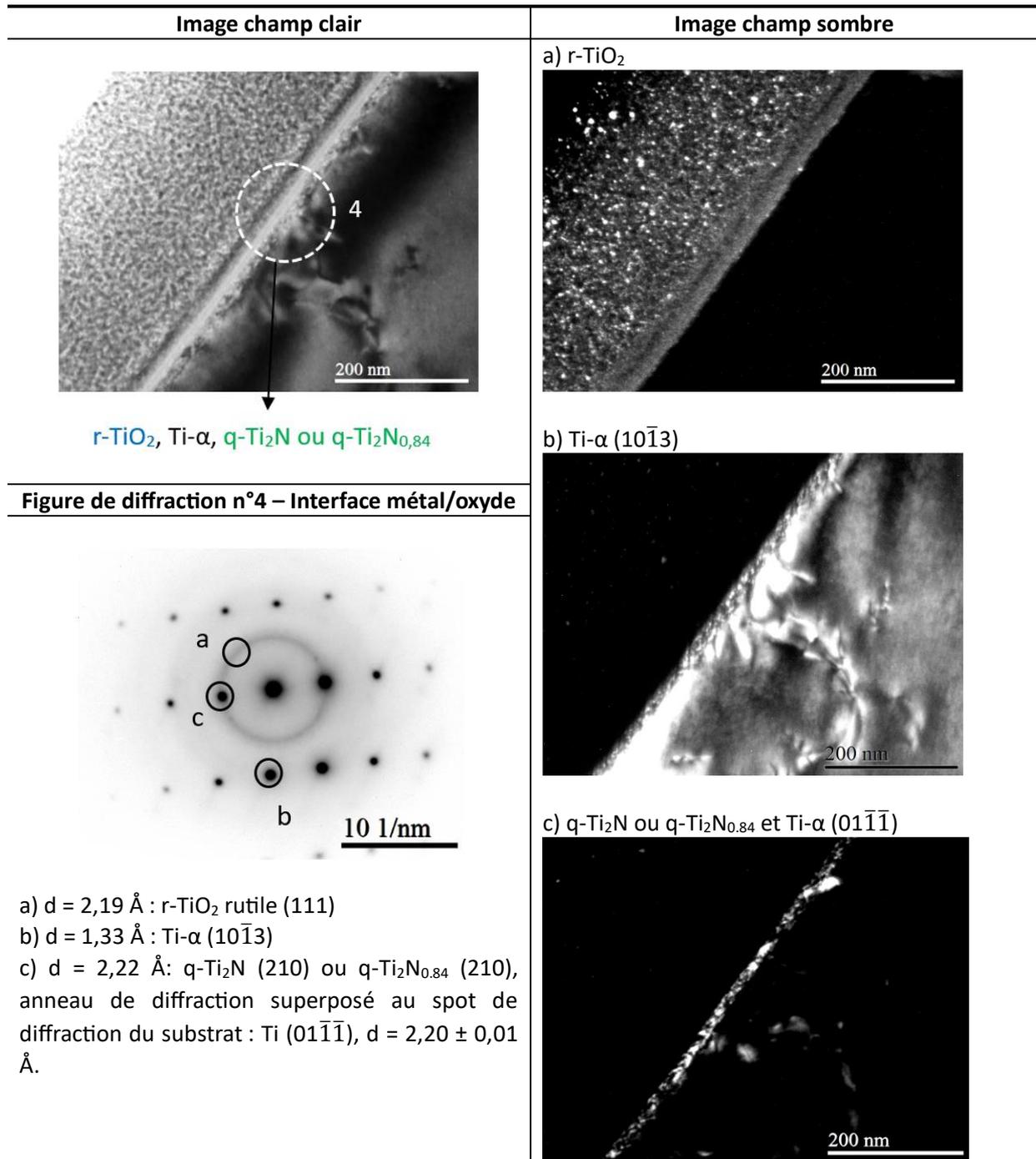


Tableau 16 – Image champ clair, champ sombre et diffraction effectuées par MET sur Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C, zone oxyde fin.

4. Etude des facteurs responsables de l’hétérogénéité de l’épaisseur de l’oxyde

Les observations MEB en coupe transverse des échantillons de Ti-CP après oxydation sous air à 650°C ont révélé la formation d’un oxyde d’épaisseur hétérogène. Les zones avec une couche d’oxyde fine semblent présenter de meilleures caractéristiques pour une bonne tenue à l’oxydation haute température : meilleure adhérence de l’oxyde et présence d’azote plus importante à l’interface m/o. Il est donc utile de déterminer le ou les facteur(s) responsable(s) de cette hétérogénéité. Cela pourrait

idéalement permettre d’élaborer le matériau de manière à favoriser la formation d’un oxyde de type fin.

La **Figure 71** présente une cartographie EBSD en coupe transverse d’un échantillon de Ti-CP non oxydé et non poli sur deux zones différentes. La zone 1 présente une structure de grains de plusieurs dizaines de microns. La zone 2 présente sur une profondeur de 3 à 4 μm une zone de nanograins de quelques centaines de nanomètres (500 – 1000 nm) puis des grains sous-jacents bien plus gros comme précédemment, de plusieurs dizaines de microns. Il est donc possible que les nanograins de titane riches en azote observés sur des échantillons oxydés soient présents avant oxydation et qu’ils permettent la formation d’un oxyde plus fin et moins poreux ainsi qu’une meilleure accumulation de l’azote.

On notera tout de même que pour les échantillons oxydés, on observe sous l’oxyde (fin) des grains de taille plus faible (20 à 100 nm pour l’échantillon oxydé 1 h par exemple) que les nanograins observés avant oxydation. Ces observations peuvent s’expliquer par une possible recristallisation au cours de l’oxydation dans cette zone de nanograins, comme suggéré par Kitashima et al [104].

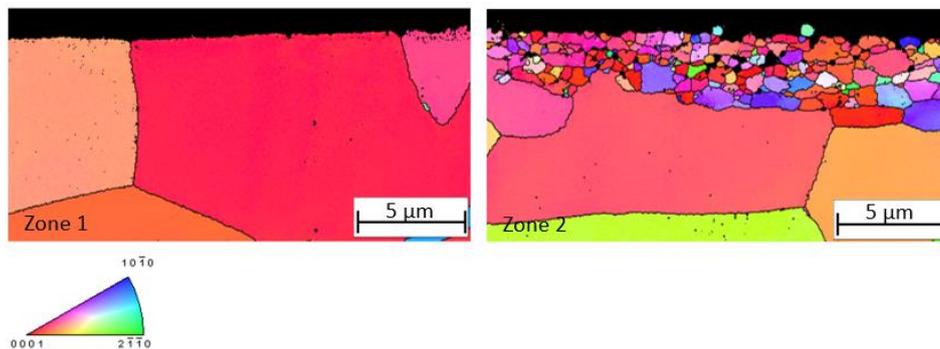


Figure 71 – Cartographie EBSD en coupe transverse d’un échantillon de Ti-CP non oxydé et non poli sur deux zones.

Afin d’évaluer l’influence de cette nanocrystallisation de surface sur les caractéristiques de l’oxyde formé, des observations ont été effectuées sur des échantillons de Ti-CP oxydés 16 h à 650°C sous air de laboratoire avec différentes préparations de la surface. L’un des échantillons a été oxydé sans être poli et les autres ont subi un polissage manuel (SiC 320 puis 1200) ayant pour but de retirer une certaine épaisseur de matériau : 20 μm , 60 μm et 200 μm (mesure effectuée au pied à coulisse, 2/100^{ème} mm).

La **Figure 72** présente les observations MEB en coupe transverse de ces échantillons (pour le même grossissement). L’échantillon non poli (A) présente un oxyde d’épaisseur hétérogène : 1,3 μm pour l’oxyde épais et 650 nm pour l’oxyde fin.

Les différentes images de la **Figure 72** révèlent que les zones d’oxyde fin sont de moins en moins présentes à mesure que l’épaisseur de matériau retirée au polissage augmente. Les zones d’oxyde fin ne sont plus visibles au-delà de 20 μm de matière retirée, on a alors un oxyde d’épaisseur homogène d’environ 1,3 μm , correspondant à l’oxyde épais observé précédemment. Il semble donc que la formation d’oxyde de type fin, avec une porosité moins importante à l’interface métal/oxyde et permettant une meilleure accumulation d’azote sous l’oxyde, soit provoquée par la structure nanocristalline des grains de titane présents avant oxydation sur quelques microns de profondeur.

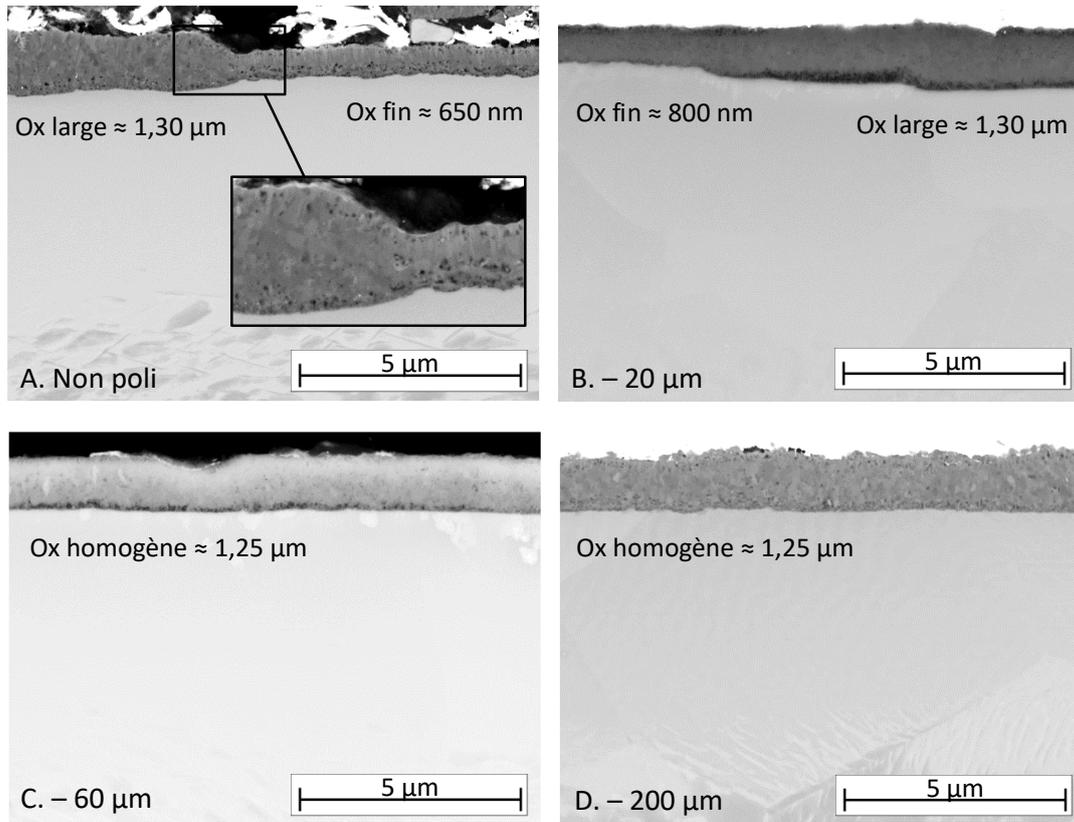


Figure 72 – Image MEB-BSE en coupe transverse d’échantillons de Ti-CP oxydés 16 h sous air de laboratoire à 650°C avec différentes épaisseurs de matériau retirées lors de l’étape de polissage : non poli et retrait d’une épaisseur de plus en plus importante (de 20 à 200 μm).

Ces observations tendent à indiquer que la microstructure des grains de titane a un impact sur les caractéristiques de l’oxyde formé.

Dans la quasi-totalité des échantillons polis utilisés au début de cette thèse, le protocole a consisté à utiliser un grain SiC 600 puis 800 et 1200 de manière à obtenir une surface visuellement homogène, sans chercher à retirer une épaisseur donnée de matière. Avec un tel polissage dit « classique », les échantillons ne présenteront pas forcément la même proportion de zones avec des grains de titane nanocristallins. Par exemple, dans le cas où une facette est créée lors du polissage, l’échantillon est poli jusqu’à ne plus avoir de facette, ce qui implique de polir davantage et de retirer une épaisseur plus importante de matière. Il semble donc important, dans le cas de l’étude du comportement à l’oxydation haute température de Ti-CP et TiXT sur de courtes durées, de s’assurer de retirer la même épaisseur de matériau lors d’un polissage afin d’obtenir des surface comparables (avec la même proportion de zones nanocristallisées).

5. Discussion Ti-CP

a. Mécanisme d’oxydation – Influence des caractéristiques de l’oxyde sur l’accumulation de l’azote

La **Figure 73** présente un schéma récapitulatif de la microstructure et des phases présentes dans un échantillon de Ti-CP avant et après une oxydation de 16 h à 650°C sous air.

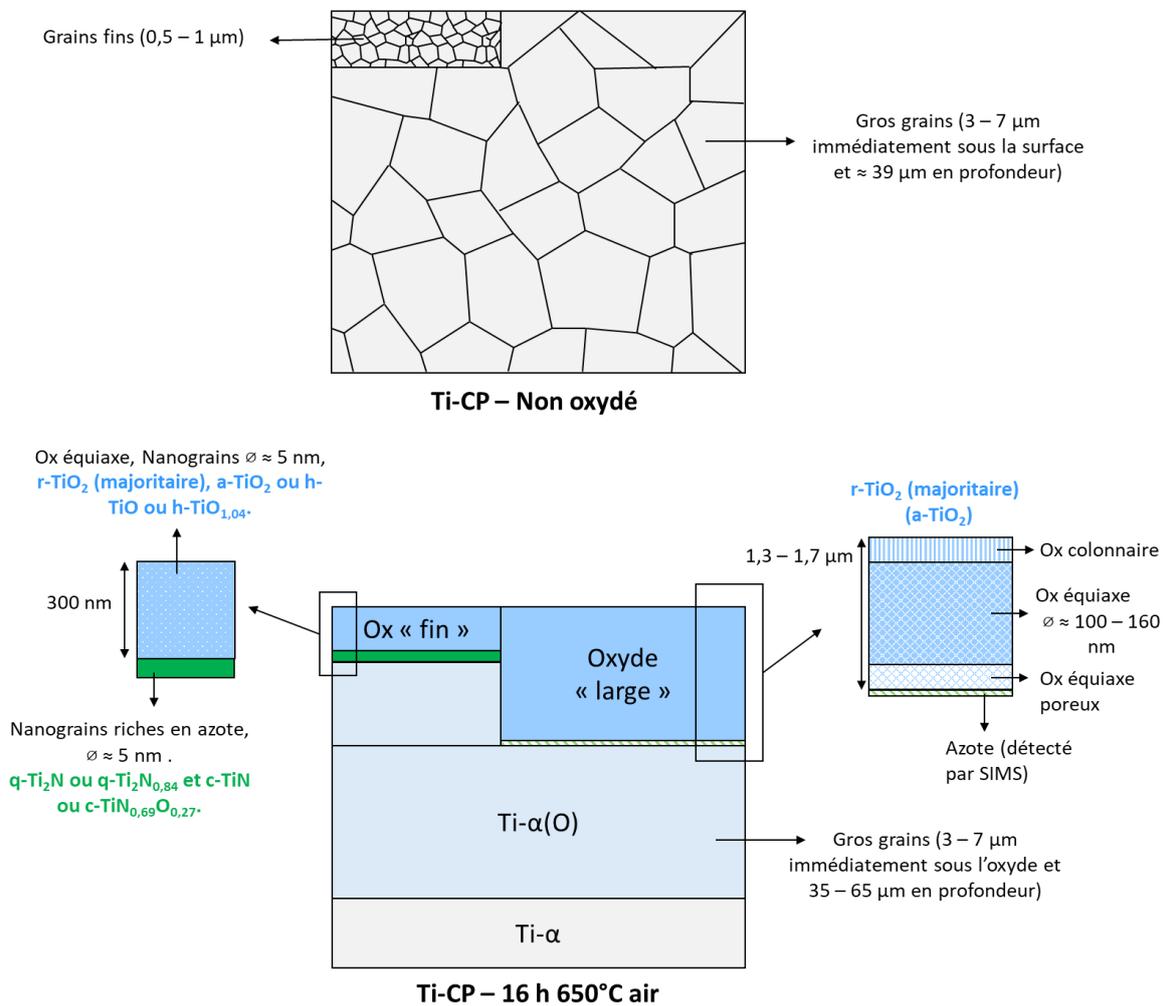


Figure 73 – Schéma récapitulatif de la microstructure et des phases présentes dans un échantillon de Ti-CP avant et après oxydation à 650°C sous air pendant 16 h.

Jusqu’à 64 h d’oxydation, les échantillons de Ti-CP présentent un oxyde d’épaisseur hétérogène. Les zones où l’oxyde est le plus fin présentent une porosité plus faible dans l’oxyde et à l’interface métal/oxyde ainsi qu’une accumulation de l’azote plus importante sous l’oxyde, dans le titane, où la structure est nanocristalline.

En premier lieu, on pourrait se demander si c’est l’accumulation de l’azote plus importante qui a permis la formation d’un oxyde plus fin et plus compact ou l’inverse. Cependant, la formation d’un oxyde plus

dense va limiter les courts-circuits de diffusion qui sont les chemins de diffusion préférentiels de l’oxygène et ainsi diminuer le flux d’oxygène à travers l’oxyde. Cela peut diminuer la pression partielle d’oxygène à l’interface métal/oxyde et favoriser thermodynamiquement la formation de nitrures à cet endroit. En effet pour rappel, les nitrures et oxynitrures ne peuvent se former que si $P(N_2) > P(O_2)$ avec une très faible pression d’oxygène $P(O_2) < 10^{-30}$ bar [56]. Cette proposition va dans le sens des analyses MET qui ne révèlent la présence de nitrures (de structure q-Ti₂N ou q-Ti₂N_{0,84} et c-TiN ou c-TiN_{0,69}O_{0,27}) que sous l’oxyde le plus fin, comme indiqué dans la **Figure 73**.

Une fois présent à l’interface métal/oxyde, l’azote peut alors à son tour avoir un rôle protecteur à la tenue à l’oxydation haute température :

- L’azote et l’oxygène occupant les mêmes sites interstitiels dans le réseau de Ti- α , l’accumulation d’azote va ralentir la diffusion d’oxygène.
- L’oxydation des nitrures présents à l’interface métal/oxyde [110] va nécessiter une certaine énergie d’activation afin de briser la liaison Ti-N et former la liaison Ti-O [113] ce qui va aussi participer à diminuer le flux d’oxygène à travers l’oxyde.
- La présence de nitrures et d’oxynitrures à l’interface métal/oxyde va améliorer l’adhérence de l’oxyde (qui est une céramique) avec le titane (métallique). Cela peut s’expliquer par plusieurs points tels que :
 - L’évolution progressive du coefficient de Pilling-Bedworth (1,06 pour le couple Ti/ ϵ -Ti₂N, 1,07 pour Ti/TiN [37] et 1,73 pour Ti/TiO₂ [50]).
 - La présence d’oxynitrures de titane qui jouent le rôle d’intermédiaire entre les nitrures et les oxydes.
 - La structure similaire que partagent les nitrures et oxydes de titane détectés dans notre étude (en majorité Ti₂N et TiO₂ présentant tous deux une structure quadratique).

L’hypothèse est donc que la formation d’une couche d’oxyde fine et compacte soit provoquée par un autre facteur, par exemple une zone de nanograins de titane, permettant par la suite une plus grande accumulation de l’azote à l’interface métal/oxyde.

b. Hétérogénéité de l’épaisseur d’oxyde : origine et conséquences

D’après notre étude, l’oxyde formé est plus fin et plus compact lorsque celui-ci se forme à partir de grains de titane de structure nanocristalline (quelques dizaines à quelques centaines de nm), présents avant oxydation sur 1 à 2 microns de profondeur et sur des zones qui s’étendent sur plusieurs dizaines de microns en surface. Ces zones nanocristallines diffèrent du reste de la matrice métallique présentant avant oxydation des grains de titane bien plus gros (39 μ m pour Ti-CP). Plusieurs auteurs mentionnent l’effet d’un raffinement de grains en surface sur la formation d’un oxyde plus compact [101], [166]. Fu et al [167] proposent par exemple qu’un raffinement de grain génère une importante densité de sites de nucléation pour la formation d’un film passivant permettant par la suite la formation d’un oxyde

dense. Jiang et al [168] et Kanjer et al [102] montrent pour du Ti-CP qu'une couche nanocristallisée en surface, avec une grande densité de joints de grains, est bénéfique pour la formation d'une couche d'oxyde protectrice.

Dans notre étude, les nanograins étant présents avant oxydation, ils ont probablement été formés par l'une des différentes étapes d'élaboration du matériau, parmi lesquelles : un laminage afin de réduire l'épaisseur de la plaque ou un recuit pour homogénéiser la microstructure et les propriétés mécaniques. Il est probable que le recuit indiqué par les fournisseurs soit en fait un revenu (parfois appelé recuit de relaxation). À la différence du recuit qui va provoquer une recristallisation et ainsi une homogénéisation de la taille des grains, le revenu est effectué à une température plus basse et permet seulement de relaxer les contraintes. La présence d'une texture basale au sein du matériau avant oxydation tend à valider cette hypothèse (voir **Tableau 9** dans le chapitre 2).

Pour rappel, le laminage consiste dans notre cas à faire passer une plaque de titane entre deux rouleaux (ou cylindres) dont la rotation va entraîner la plaque et réduire son épaisseur à chaque passage. La structure granulaire et la texture du matériau peuvent être modifiées par la déformation due au laminage [169] ou suite à une recristallisation pendant le laminage (recristallisation dynamique) ou lors des traitements thermiques (recristallisation statique) [170]. Des défauts microstructuraux peuvent aussi être générés lors du laminage et peuvent avoir un impact sur la taille des grains lors de la recristallisation.

Etant donné l'impact des zones nanocristallines sur le comportement à l'oxydation (oxyde plus fin et compact, meilleure accumulation d'azote à l'interface métal/oxyde), il serait intéressant de déterminer les conditions de laminage les plus favorables à leur formation. Lee et al [171] ont étudié l'influence de nombreux paramètres du laminage sur le raffinement de grains et d'après leurs résultats la différence de vitesse de rotation des deux rouleaux semble en être un facteur clé : le laminage asymétrique, c'est-à-dire lorsque les deux rouleaux ne tournent pas à la même vitesse, favorise le raffinement de grains. Bahmani et al [172] montrent quant à eux que le raffinement est obtenu encore plus facilement lorsque le rapport entre la vitesse de rotation des deux rouleaux est supérieure ou égal à 2, ils parlent alors de HRDSR pour « High-Ratio Differential Speed Rolling ». Cependant, dans ces deux études le raffinement de grains concerne toute l'épaisseur du matériau, contrairement à notre étude où cela ne concerne que quelques microns sous la surface.

Pour obtenir un raffinement de grain localisé préférentiellement en surface, sur une fraction plus importante de la surface, un autre type de traitement de surface semble plus approprié : le grenailage de précontrainte. Ce type de traitement inclut par exemple le sablage [168], le grenailage ultrasonique [102] ou encore le choc laser [19], [173], [174], dont plusieurs études font un lien entre le raffinement de grains en surface provoqué par ces traitements et l'amélioration de la tenue à la corrosion aqueuse [168] ou à haute température [19]. Kanjer et al [102] par exemple, observent un raffinement de grains en surface d'un échantillon de Ti-CP après un traitement de grenailage ultrasonique. Ils observent des grains de quelques dizaines de nanomètres dans la zone nanocristallisée, bien plus petits que les grains de titane sous-jacents de 30 à 40 μm . Une synthèse des effets de la nanocristallisation de surface induite par grenailage sur les propriétés des matériaux est faite par Bagheri Fard et al [175]. La nanocristallisation de surface consiste à introduire une grande quantité de défauts en surface qui vont ensuite faire évoluer la microstructure en cristallites nanométriques. Dans cette optique, la partie II de

ce chapitre s’intéressera à en apprendre plus sur le mécanisme permettant à ce type de traitement de surface d’améliorer la tenue à l’oxydation haute température.

B. Analyse de l’alliage TiXT (0,45 %at Si)

1. Observations de l’interface métal/oxyde - MEB

La **Figure 74** présente des images MEB d’échantillons de TiXT oxydés 16 h et 100 h à 650°C ainsi qu’une cartographie WDS de l’azote pour l’échantillon oxydé 16 h. En comparaison du Ti-CP, l’alliage TiXT présente un oxyde avec une structure similaire (grains colonnaires à l’interface oxyde/air et orientations aléatoires proche de l’interface métal/oxyde) mais avec une épaisseur plus faible : 2 µm après 100 h contre 2,7 µm pour le Ti-CP. Le TiXT présente lui aussi une hétérogénéité de l’épaisseur de l’oxyde comme le montre les images A et B (oxyde fin de 240 nm et oxyde épais de 700 à 750 nm pour une oxydation de 16 h) ainsi qu’une accumulation de l’azote dans le titane préférentiellement sous l’oxyde fin.

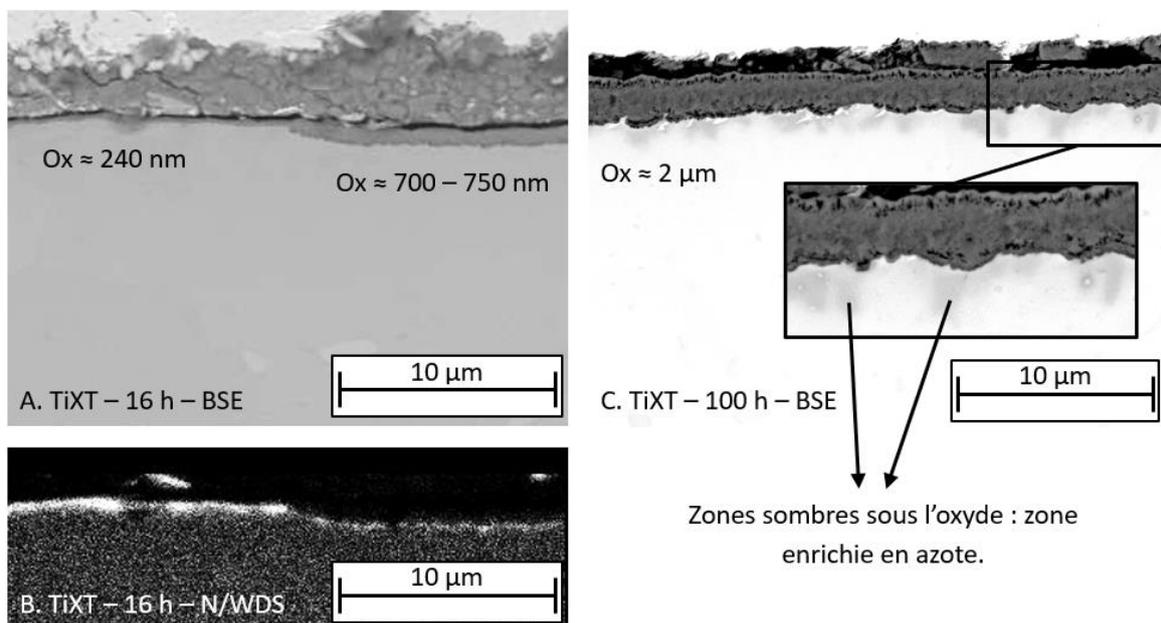


Figure 74 – Image MEB-BSE d’un échantillon de TiXT oxydé à 650°C pendant 16 h (A) et 100 h (B) et cartographie WDS de l’azote de l’échantillon oxydé 16 h (B).

L’image MEB-BSE de l’échantillon de TiXT oxydé 100 h (**Figure 74 C**) présente des zones sombres sous l’oxyde sur environ 1,5 µm de profondeur, qui correspondent à un enrichissement en azote. La répartition de l’azote est hétérogène avec des zones enrichies qui s’étendent latéralement sur 1 à 2 µm. Etant donné que pour cet échantillon les grains de titane de la matrice métallique ont une dimension proche de la dizaine de microns, l’hétérogénéité de la répartition de l’azote ne semble pas pouvoir s’expliquer par une variation de l’orientation des grains. On remarque aussi que ces zones enrichies en azote ne sont pas présentes dans le cas du Ti-CP pour la même durée d’oxydation (**Figure 64**), ce qui

semble indiquer que l’azote est présent en plus grande quantité sous l’oxyde dans le cas de l’alliage TiXT. Le substrat est constitué d’une zone de grains fins d’environ 1,5 µm immédiatement sous l’oxyde puis de grains équiaxes d’environ 8 µm par la suite.

2. Observations de l’interface métal/oxyde – MET - TiXT oxydé 16 h

La **Figure 75** présente une image MET en coupe transverse d’un échantillon de TiXT oxydé 16 h sous air à 650°C. Comme dans le cas du Ti-CP, la couche d’oxyde présente une zone de grains colonnaires proche de l’interface oxyde/gaz (platine) (B), une structure de grains équiaxes sur la partie inférieure (C) ainsi qu’une zone poreuse (D) à l’approche de l’interface métal/oxyde. Avec une épaisseur d’environ 615 nm, il semble là aussi que l’oxyde corresponde à un oxyde de type « épais » comme observé dans la **Figure 74** et donc avec une faible concentration en azote à l’interface m/o. Entre l’oxyde et le platine, une couche d’une trentaine de nanomètres (A) est visible avec une cristallisation différente du reste de l’oxyde. Des analyses EDS ont été effectuées localement sur différentes zones identifiées dans la **Figure 75** et dont les résultats sont présentés dans le **Tableau 17**.

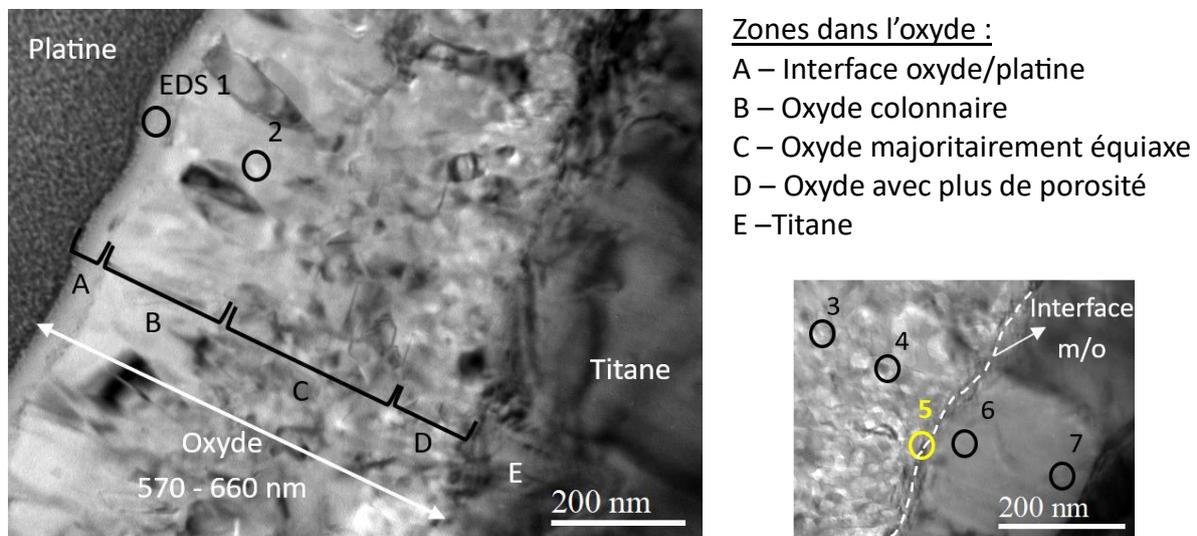


Figure 75 - Image MET en coupe transverse de l’échantillon de TiXT oxydé 16 h sous air à 650°C avec identification des zones analysées par EDS. L’interface métal/oxyde est noté m/o.

EDS	Oxygène (%at)	Azote (%at)	Titane (%at)	Silicium (%at)	Gallium (%at)	Pt (%at)
1	47	0	43,5	0	6,5	3
2	51,6	0	48,4	0	0	0
3	47,15	0	52	0,75	0	0
4	40	0	60	0	0	0
5	15	15	70	0	0	0
6	5,75	0	93,75	0,5	0	0
7	5,4	0	94	0,6	0	0

Tableau 17 – Composition (%at) déterminée par analyse MET-EDS sur différentes zones d’un échantillon de TiXT oxydé 16 h sous air à 650°C.

Les principales observations sont les suivantes :

- La fine couche de surface (A) contient en plus de l’oxygène et du titane, du gallium (ion utilisé pour la découpe FIB) et du platine en plus faible proportion. Ce type de couche n’est pas observé dans le cas des analyses MEB et il est possible que celle-ci résulte du processus d’élaboration spécifique des lames minces avec une diffusion de platine dans l’oxyde.
- Le silicium est détecté dans la partie inférieure de l’oxyde ainsi que dans la matrice métallique avec une concentration proche de la concentration théorique.
- L’azote est détecté à l’interface métal/oxyde (EDS n°5) mais pas 50 nm plus bas (EDS n°6), ce qui indique une concentration très localisée à l’interface m/o.

La **Figure 76** présente la localisation des différentes diffractions effectuées ainsi qu’un récapitulatif des phases détectées et le **Tableau 18** un exemple de l’indexation des figures de diffraction :

- Dans l’oxyde, la phase majoritaire est le TiO_2 rutile. Comme précédemment, on constate proche de l’interface m/o une déformation de réseau (**Tableau 18**, diffraction n°4, spot 2, distance interréticulaire expérimentale de 2,58 Å et théorique de 2,49 Å). D’autres oxydes sont détectés en plus faible proportion : $\text{Ti}_2\text{O}_{0,84}$ quadratique et TiO monoclinique (ICDD 00-023-1078).
- Une possible présence de nitrures de titane est à considérer proche de l’interface métal/oxyde sous forme de $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ et Ti_2N quadratique (déjà observé pour une oxydation du même matériau à 700°C [99], [135], [102]) ainsi que sous forme de $\text{TiN}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ (ICDD 04-023-7346) et TiN cubique.
- Dans les figures de diffraction obtenues dans l’oxyde, certains spots peuvent correspondre à des siliciures de titane : Ti_5Si_3 hexagonal (ICDD 00-029-1362) et TiSi_2 orthorhombique (ICDD 00-035-0785). Cependant, étant donné la faible teneur en Si détectée (sur un seul pointé EDS dans cette zone) et avec la possibilité de silicium en solution solide [123], la probabilité de présence de précipités reste faible.
- Dans la matrice métallique, seul le $\text{Ti-}\alpha$ est détecté, montrant que l’oxygène détecté par EDS dans cette zone se trouve exclusivement en solution solide.

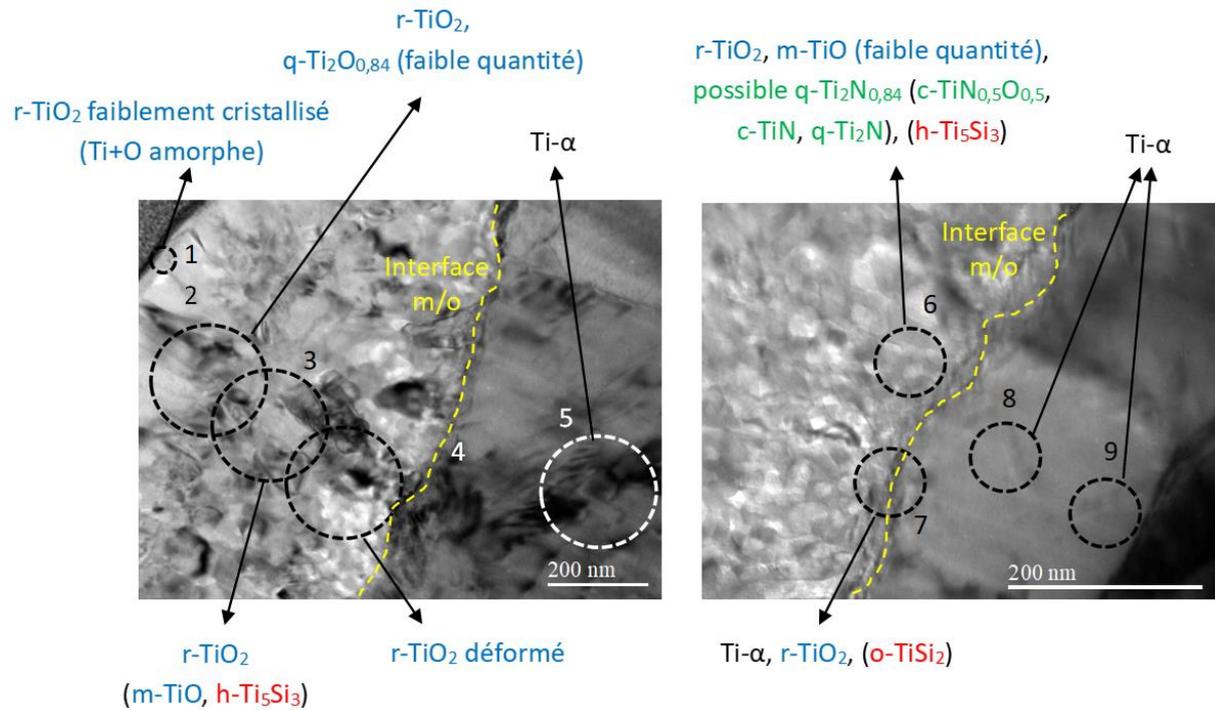


Figure 76 - Localisation des diffractions effectuées par MET sur le TiXT oxydé 16 h sous air à 650°C : vue globale à gauche et interface métal/oxyde à droite. Indice utilisés : r (rutile), a (anatase), q (quadratique), m (monoclinique), h (hexagonal), c (cubique), o (orthorhombique). Les oxydes sont mentionnés en bleu, les nitrures et oxynitrures en vert, les siliciures en rouge et le titane en noir. L'interface métal/oxyde est noté m/o.

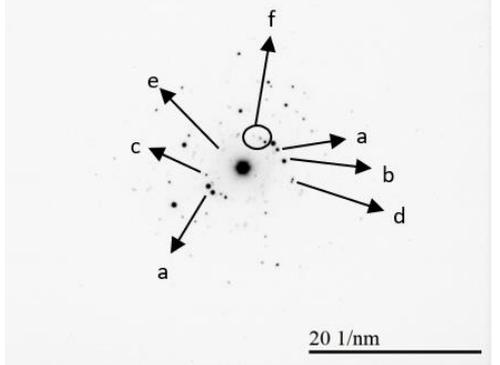
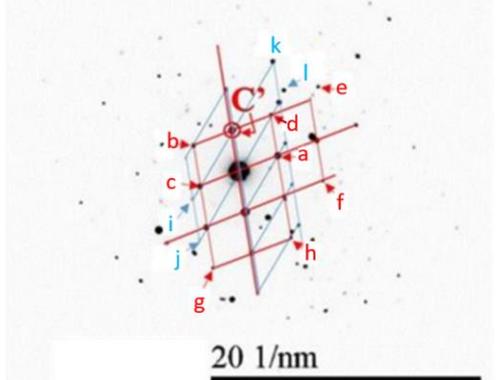
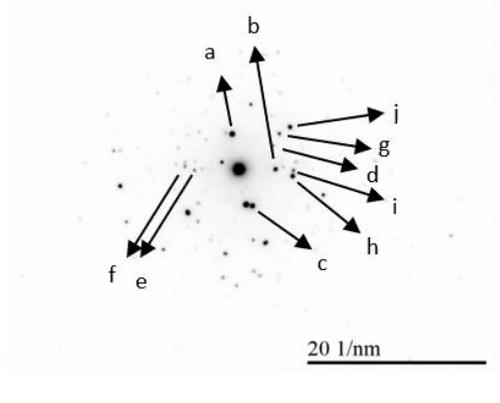
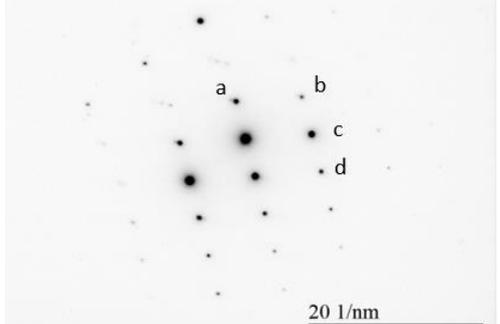
Figures de diffraction	Indexation
	<p>Diffraction n°2 – Partie supérieure de l'oxyde</p> <p>a) $d = 2,21 \text{ \AA}$ – $t\text{-Ti}_2\text{O}_{0,84}$ (210) ou $r\text{-TiO}_2$ (111) b) $d = 2,07 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (210) c) $d = 2,31 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (200) d) $d = 1,69 \text{ \AA}$ – $q\text{-Ti}_2\text{O}_{0,84}$ (220) et $r\text{-TiO}_2$ (211) e) $d = 3,23 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (110) f) $d = 2,51 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (101)</p>
	<p>Diffraction n°4 – Interface métal/oxyde</p> <p><u>Réseau Rouge:</u> C': $d = 3,25 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (110) a) $d = 3,25 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (110) b) $d = 2,58 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (101) déformé c) $d = 3,25 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (110) d, e, f, g, h) $r\text{-TiO}_2$ (210), (321), (220), (112), (211)</p> <p><u>Réseau Bleu :</u> i) : $d = 2,48 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (101) déformé j, k, l) : $r\text{-TiO}_2$ (210), (321), (310)</p>
	<p>Diffraction n°6 – Partie inférieure de l'oxyde, proche de l'interface m/o</p> <p>a) $d = 2,48 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (101), $h\text{-TiO}_{1,04}$ ($11\bar{1}0$), $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ (200) b) $d = 2,44 \text{ \AA}$ – $h\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ (210), $m\text{-TiO}$ ($\bar{1}31$), $c\text{-TiN}_{0,5}\text{O}_{0,5}$, $c\text{-TiN}$ (111), $q\text{-Ti}_2\text{N}$ (112) c) $d = 2,28 \text{ \AA}$ – $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ (111) d) $d = 2,15 \text{ \AA}$ – $h\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ (300) e) $d = 2,00 \text{ \AA}$ – $h\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ (202) f, g, h) $d = 1,66 \text{ \AA}$ – $m\text{-TiO}$ ($\bar{2}22$) i) $d = 1,64 \text{ \AA}$ – $m\text{-TiO}$ (231) j) $d = 1,35 \text{ \AA}$ – $r\text{-TiO}_2$ (112)</p>
	<p>Diffraction n°8 – Matrice métallique</p> <p>a) $d = 2,24 \text{ \AA}$ – $\text{Ti-}\alpha$ ($10\bar{1}1$) b) $d = 1,24 \text{ \AA}$ – $\text{Ti-}\alpha$ ($\bar{2}112$) c) $d = 1,32 \text{ \AA}$ – $\text{Ti-}\alpha$ ($\bar{1}103$) d) $d = 1,06 \text{ \AA}$ – $\text{Ti-}\alpha$ ($01\bar{1}4$)</p>

Tableau 18 - Indexation des diffractions n°2, 4 et 8 effectuées par MET sur le TiXT oxydé 16 h sous air à 650°C. En gris, les spots pouvant correspondre à plusieurs phases cristallographiques.

3. Discussion – Influence du silicium dans l’alliage

Afin de comparer les deux matériaux d’étude, Ti-CP et TiXT, on considérera les zones avec un oxyde dit « large », étant donné le caractère spécifique des zones avec un oxyde « fin » qui ne se forme que dans le cas particulier de la présence de nanograins dans la matrice métallique avant oxydation. La **Figure 77** présente un schéma récapitulatif de la microstructure d’échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés 16 h sous air à 650°C. Concernant l’oxyde, la présence de 0,45 %m silicium dans l’alliage amène à la formation d’un oxyde plus fin (570 – 750 nm pour le TiXT contre 1,3 – 1,7 µm pour le Ti-CP) et avec une porosité plus faible proche de l’interface métal/oxyde, des observations cohérentes avec de précédentes études, [11], [122]. La présence de silicium a donc un impact sur la couche d’oxyde dès les premières heures d’oxydation à 650°C. D’après Chaze et Coddet [123], la diminution de la porosité peut s’expliquer par la présence de silicium réparti uniformément dans la couche d’oxyde, sous forme de fins cristaux de SiO₂ ou d’ions Si⁴⁺ en position interstitielle en solution solide dans le r-TiO₂. Les analyses MET ne révèlent pas la présence de particules SiO₂ dans l’oxyde mais une possible présence de siliciure de titane de type o-TiSi₂ et h-Ti₅Si₃ dans l’oxyde et proche de l’interface métal/oxyde. Cette observation est cohérente avec les travaux de Chaze et Coddet [13] qui détectent la phase Ti₅Si₃ sous forme de précipités dans des alliages Ti-Si (teneur en Si de 1, 0,5 et 0,25 %m) et ceux de Fiore et al [118] qui mentionnent la présence d’une phase Ti₅Si₃ dans un diagramme de phase métastable Ti-Si (**Figure 26**).

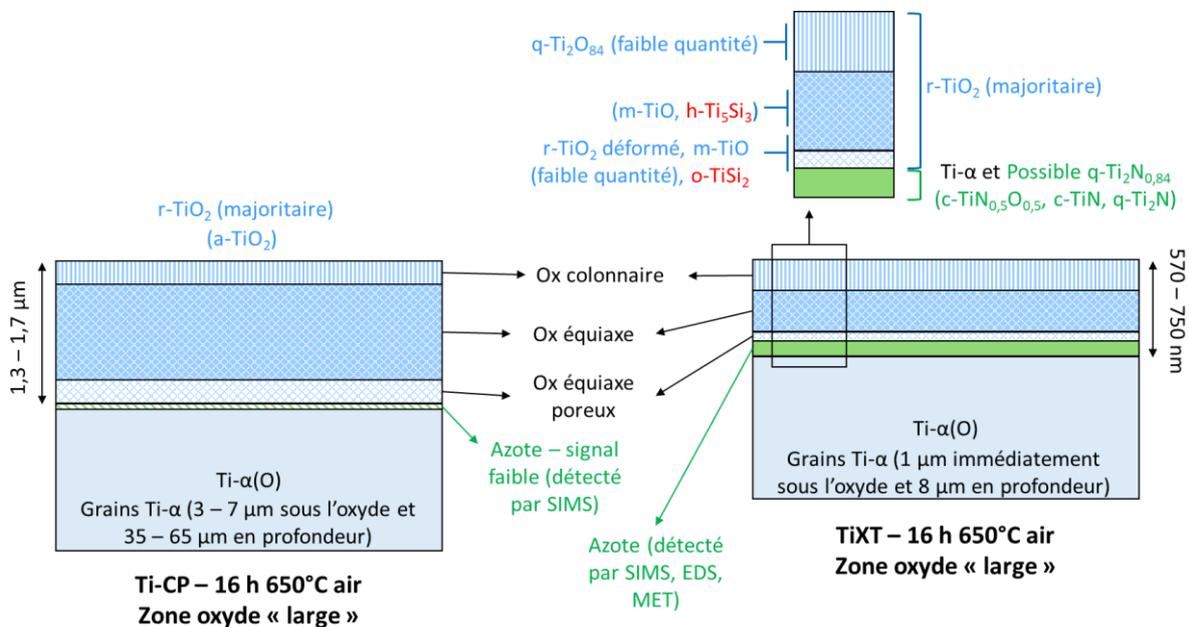


Figure 77 – Schéma récapitulatif de la microstructure d’échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés 16 h sous air à 650°C.

Pour les deux matériaux, on observe une couche d’oxyde présentant deux microstructures distinctes : une zone avec des grains colonnaires dans la partie supérieure (en contact avec l’interface oxyde/gaz) et une zone avec des grains équiaxes dans la partie inférieure. Ce type de microstructure est décrit dans la littérature comme une couche duplex [176]. Pour le TiXT, la zone de l’oxyde composée de grains colonnaires représente une part plus importante de l’oxyde en comparaison du Ti-CP, en moyenne 45 % contre 17 % respectivement. Cet écart entre les deux matériaux révèle peut-être une différence quant au mécanisme d’oxydation à l’œuvre. De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre le

mécanisme de croissance des couches duplex. Pour différents matériaux, Fe-9Cr-1Mo par Rouillard et al [177], Fe-9Cr par Ferreira et al [178] ou encore Ni-0,1Cr par Atkinson et al [179], le mécanisme proposé est similaire : une croissance de la couche externe par une diffusion externe des ions métalliques et une croissance de la couche interne par un transport interne de l'oxygène au travers de courts-circuits. Cependant, des études sur le zirconium (Favergeon et al [180], Fretté et al [181]) associent un mécanisme de diffusion anionique (diffusion interne de l'oxygène) à la structure majoritairement colonnaire de l'oxyde formé. Pour ce métal, partageant de nombreuses propriétés communes avec le titane en termes de chimie, de structure et de mécanisme, la structure externe colonnaire de la couche d'oxyde ne s'explique donc pas par une diffusion externe de cations. Il convient donc d'investiguer plus en détail le mécanisme d'oxydation du titane dans nos conditions (650°C sous air). Une expérience de marquage isotopique a été effectuée à cette fin et est présentée dans le chapitre 4.

Une comparaison des deux matériaux révèle aussi une accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde plus importante pour le TiXT, le seul matériau pour lequel l'azote est détecté par analyse WDS dans le cas d'un oxyde épais. Pour cet alliage, l'analyse MET révèle une possible présence de q -Ti₂N_{0,84} (ou c -TiN_{0,5}O_{0,5}, c -TiN, q -Ti₂N) proche de l'interface. La présence de silicium dans l'alliage semble donc favoriser la formation de nitrures. Si c -TiN est effectivement présent, cela rend compte de l'importante teneur en azote. En effet, dans le cas de la nitruration gazeuse, cette phase ne se forme que lorsque la teneur en azote est suffisamment élevée pour provoquer la transformation de Ti₂N en TiN, ce qui nécessite une nouvelle étape de nucléation [53]. Les analyses MET révèlent aussi la présence proche de l'interface métal/oxyde de r -TiO₂ « déformé ». Bien que ce type de phase soit aussi présent pour le Ti-CP, on peut se demander s'il n'y a pas un lien avec la présence de nitrure Ti₂N qui partagent la même structure quadratique avec l'oxyde rutile.

La présence de ces nitrures est bénéfique pour une bonne tenue à l'oxydation haute température. Ceux-ci vont limiter l'insertion d'oxygène en solution solide, améliorer l'adhérence de l'oxyde et l'oxydation des nitrures par l'oxygène va aboutir à la réduction du flux d'oxygène dans l'oxyde. Pour ce qui est d'expliquer la présence de nitrures, non détectés dans le cas de Ti-CP : comme dans le cas de l'oxyde fin évoqué précédemment pour le Ti-CP, on peut supposer que l'effet du silicium sur l'apparition des nitrures s'explique par les caractéristiques de l'oxyde formé, avec moins de porosités dans l'oxyde et à l'interface métal/oxyde. Un oxyde moins poreux va limiter les chemins de diffusion préférentiels de l'oxygène provoquant : diminution du flux d'oxygène à travers l'oxyde, diminution de la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde et stabilisation des nitrures à l'interface.

On constate donc un effet de la présence de silicium dans l'alliage (0,45 %m) dès les premières heures de l'oxydation, avec la formation d'un oxyde plus fin, moins poreux, une accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde plus importante ainsi qu'une stabilisation des nitrures. Il convient à présent d'investiguer l'effet du silicium sur des durées plus longues, jusqu'à 3000 h, davantage représentatives des durées réelles d'utilisations des pièces métalliques.

Par ailleurs, une éventuelle influence de la taille des grains de la matrice métallique sur la compacité de l'oxyde est à considérer, de manière analogue aux observations sur le Ti-CP où la couche d'oxyde formée au niveau des zones de nanograins est plus fine et avec une porosité à l'interface m/o moins importante. En effet, bien que la matrice métallique du TiXT ne soit pas nanocristalline, celle-ci

présente avant oxydation (**Figure 39**) des grains en moyenne 5 fois plus petits que pour le Ti-CP et possède donc davantage de sites de nucléation, bénéfiques à la formation d’un oxyde dense [167].

II. Longues durées d’oxydation – 3000 h

A. Observations générales de l’interface métal/oxyde

Les observations microstructurales développées ici concernent des échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés 3000 h sous air de laboratoire de manière isotherme à 650°C et 700°C. Le **Tableau 19** présente des observations MEB-BSE en coupe transverse des échantillons cités précédemment (les deux images pour chacun des matériaux sont présentées au même grossissement) et la **Figure 78** est un agrandissement de l’image MEB de TiXT oxydé à 700°C au niveau de l’interface métal/oxyde. Dans le **Tableau 20** sont présentés des cartographies WDS de l’azote et EDS de l’oxygène, du titane et du silicium des différents échantillons.

	Ti-CP	TiXT
650°C - 3000 h	<p>Ox \approx 24 μm \approx 3,5 μm Zones riches en azote 20 μm</p>	<p>Ox \approx 8,5 μm Zone riche en azote \approx 5,5 μm 20 μm</p>
700°C - 3000 h	<p>Ox \approx 151 μm Absence de zone riche en azote 80 μm</p>	<p>Ox \approx 20 μm Zone riche en azote \approx 10 μm 80 μm</p>

Tableau 19 - Image MEB-BSE en coupe transverse d’échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés 3000 h à 650°C et 700°C sous air de laboratoire. Un agrandissement de la figure de TiXT oxydé à 700°C est présenté dans la figure suivante.

Pour le **Ti-CP**, l’épaisseur de l’oxyde est globalement homogène : on passe d’un oxyde de 24 μ m d’épaisseur à 650°C à 151 μ m à 700°C. Une quantification par EDS donne pour la couche d’oxyde une composition cohérente avec la phase TiO_2 (66 %at O et 33 %at Ti). La cartographie WDS de l’azote du **Tableau 20** révèle à 650°C la présence d’une zone enrichie en azote sous l’oxyde sur environ 3,5 μ m de profondeur. Une quantification par EDS/WDS donne pour cette zone la composition suivante (%at) : 66

% Ti et 33 % N, soit une composition proche de la phase de nitrure Ti_2N , déjà observée sur des échantillons d’alliages de titane oxydés sous air [18], [71], [135], [102]. La répartition de l’azote est hétérogène et toutes les zones riches en azote sont situées au niveau d’un même grain de titane sous-jacent, ce qui semble montrer que la répartition de l’azote ne peut s’expliquer par l’orientation des grains de titane. Les zones enrichies en azote sont aussi plus pauvres en oxygène en comparaison du titane alentour, comme le montre la cartographie EDS de l’oxygène (**Tableau 20**). Aucune zone de nanograins n’est observée sous l’oxyde. Les zones riches en azote se situent au niveau de gros grains de titane de plus d’une centaine de microns. Étant donné que les nanograins observés avant oxydation ne s’étendent que sur quelques microns de profondeur, il n’est pas étonnant de ne pas les observer avec un oxyde de 24 μm d’épaisseur.

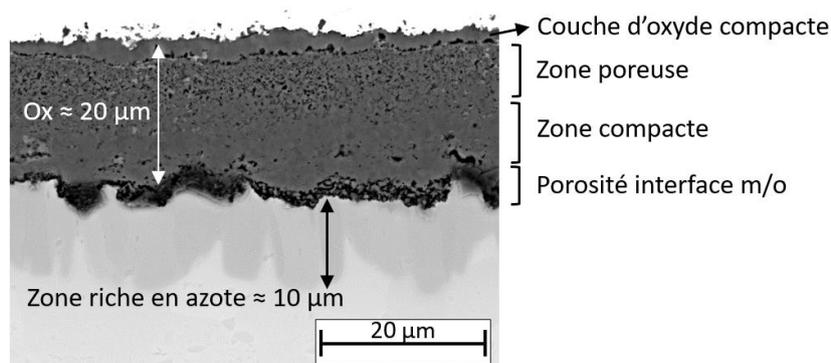


Figure 78 – Image MEB-BSE en coupe transverse de TiXT oxydé 3000h à 700°C sous air de laboratoire, agrandissement au niveau de l’interface métal/oxyde (noté m/o sur la figure).

Cette zone riche en azote n’est plus présente à 700°C. Cela peut s’expliquer par les caractéristiques de l’oxyde qui est alors stratifié avec des strates d’une dizaine de microns d’épaisseur et une porosité plus importante entre celles-ci (**Tableau 19**). La couche d’oxyde, qui n’est alors plus protectrice, provoque périodiquement la disparition de l’interface oxyde/métal au profit d’une interface métal/gaz. Comme évoqué dans la bibliographie, les nitrures de titane ne sont stables que lorsque $P(N_2) > P(O_2)$ avec une très faible pression d’oxygène $P(O_2) < 10^{-30}$ bar. On peut donc supposer que l’apparition de l’interface métal/gaz rend instable les nitrures présents en extrême surface de la matrice métallique qui sont alors oxydés tel que proposé par Desmaison et al [110]: $TiN_x + O_2 \rightarrow TiO_2 + (x/2)N_2$.

Pour le TiXT (**Tableau 19** et **Figure 78**), l’oxyde est plus fin en comparaison du Ti-CP : 8,5 μm à 650°C et environ 20 μm à 700°C. À 700°C, l’oxyde présente une zone compacte en extrême surface, d’environ 2 μm d’épaisseur, qui correspond probablement à la première couche d’oxyde formée. Sous cette couche, l’oxyde présente une zone poreuse sur la partie supérieure ainsi qu’à l’interface métal/oxyde. La présence de pores est ici développée car celle-ci peut donner des indications sur le type de mécanisme à l’œuvre. Des pores peuvent par exemple se former par coalescence de lacunes générées par la migration d’ions Ti^{4+} ou la libération d’azote sous forme de $N_{2(gaz)}$, dont une partie s’accumule à l’interface métal/oxyde.

Les images MEB-BSE du **Tableau 19** ainsi que les cartographies WDS de l’azote du **Tableau 20** révèlent nettement pour le TiXT une accumulation d’azote sous l’oxyde, dans le titane, aux deux températures. Cette accumulation est plus intense que pour le Ti-CP et s’étend sur environ 5,5 μm de profondeur à

650°C et 10 µm à 700°C. Une quantification EDS/WDS sur ces zones donne la composition suivante (% at) :

- TiXT 650°C – 66 % Ti et 33 % N (proche de Ti_2N)
- TiXT 700°C – 71,5 % Ti et 28,5 % N (proche de $Ti_2N_{0,84}$, déjà observée [99]).

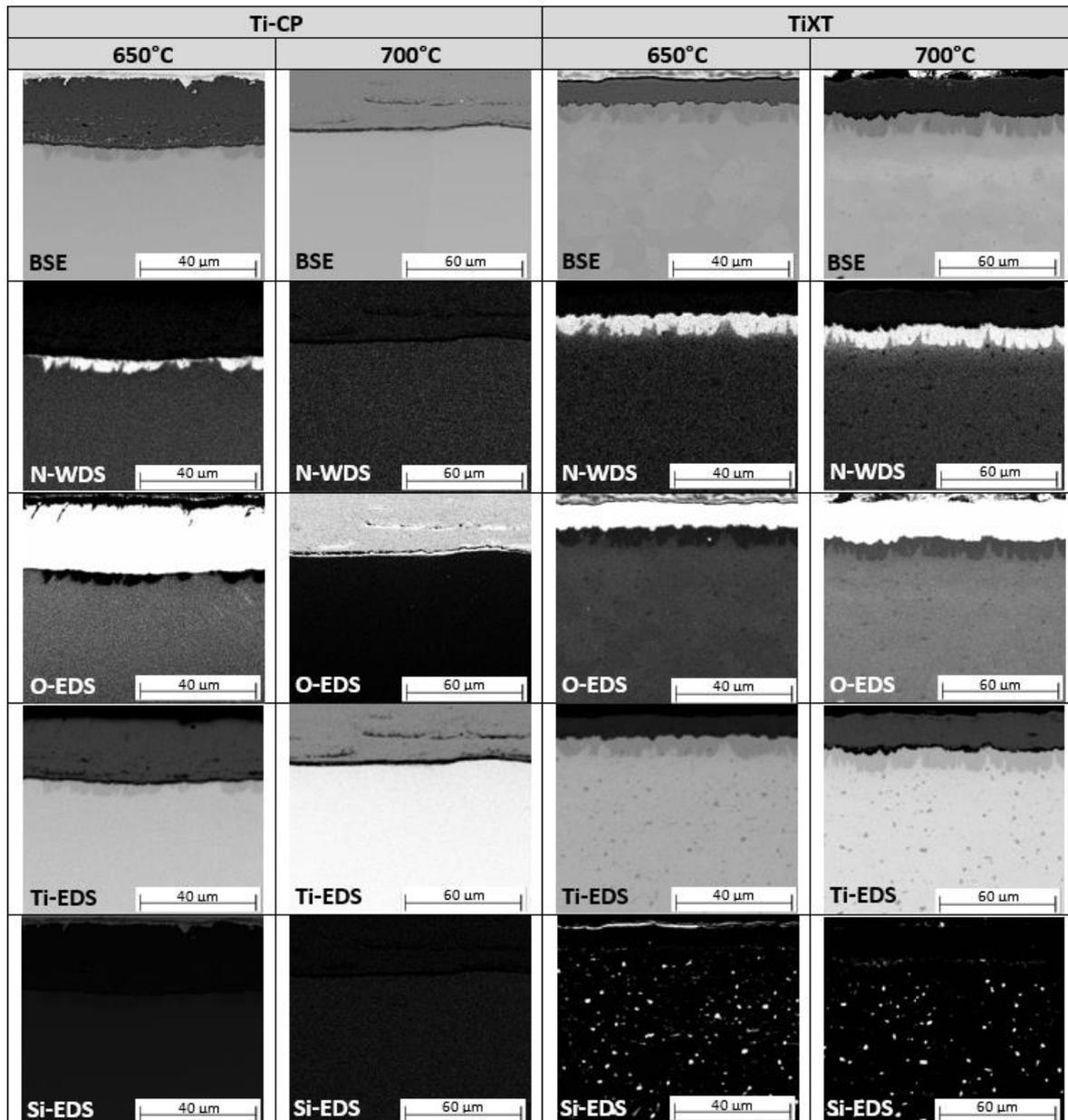


Tableau 20 – Image MEB en coupe transverse d’échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés 3000h sous air de laboratoire à 650°C et 700°C : image BSE, cartographie WDS de l’azote et EDS de l’oxygène, du titane et du silicium.

Les cartographies EDS du silicium dans le **Tableau 20** révèlent la présence de précipités riches en silicium dans la matrice métallique. Ceux-ci sont localisés au niveau des joints de grains, uniformément sur toute l’épaisseur observable avec une taille de 500 nm à 1,5 µm. Une analyse quantitative par EDS donne la composition suivante (%at) : 73 % Ti, 23 % Si et 4 % O. Cette composition est approximative

étant donné la taille des précipités et en considérant la poire d’interaction. Ces précipités riches en silicium semblent avoir un effet significatif sur l’évolution de la microstructure en bloquant le phénomène de grossissement de grains, qui est bien moins important en comparaison du Ti-CP.

La matrice métallique des échantillons de TiXT présente aussi des précipités riches en fer, visibles sur la **Figure 79** qui présente une image MEB-BSE des échantillons de TiXT oxydés 3000 h à 650°C (A) et 700°C (B) avec un grossissement plus faible.

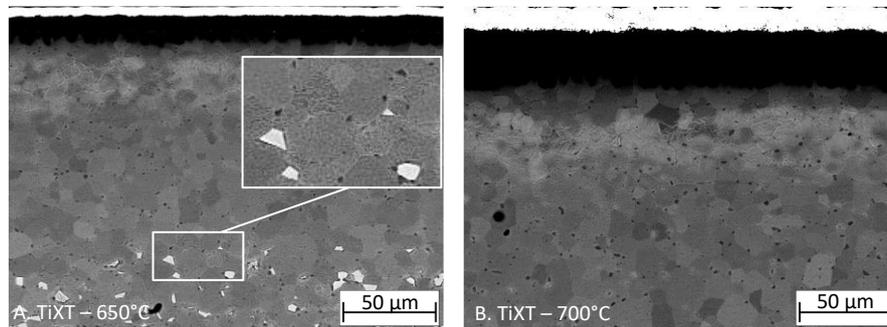


Figure 79 – Image MEB-BSE en coupe transverse d’échantillons de TiXT oxydés 3000 h sous air de laboratoire à 650°C (A) et 700°C (B), grandissement x 500.

Ces précipités sont eux aussi localisés au niveau des joints de grains. En revanche, ils sont bien plus gros que les précipités riches en silicium, avec une taille de 3 à 5 µm et sont localisés plus en profondeur. En effet, d’après les images A et B de la **Figure 79**, les précipités riches en fer sont visibles à 650°C à partir d’une profondeur d’environ 115 µm et ne sont plus visibles à 700°C. Les différentes observations MEB montrent que les précipités riches en fer sont localisés de plus en plus profondément au fur et à mesure de l’oxydation. A titre informatif, en considérant que le mécanisme d’oxydation est le même à 650°C et 700°C (ce qui rigoureusement n’est pas tout à fait exact d’après la littérature) et par extrapolation des prises de masses qui sont présentées dans le chapitre suivant, une oxydation de 3000 h à 700°C est équivalente pour 650°C à une oxydation de 43 000 h pour Ti-CP et 19 000 h pour le TiXT. Ceci tend à indiquer que l’insertion d’oxygène (élément alphasène) dans la matrice métallique provoque le déplacement du fer (élément bêtagène) vers le cœur du matériau. L’analyse quantitative par EDS donne pour ces précipités la composition suivante (%at) : 85 % Ti, 8 % Fe et 7 % O. Ce type de précipité est aussi observé dans le cas du Ti-CP, mais bien plus profondément en raison de l’insertion d’oxygène plus importante.

B. Analyse texturale des nitrures par EBSD

La **Figure 80** présente une cartographie EBSD en coupe transverse de l’échantillon de TiXT oxydé 3000 h à 700°C ainsi qu’une observation de la texture des phases présentes. Ces analyses révèlent que la zone enrichie en azote est constituée de grains de structure quadratique pouvant correspondre à la phase $Ti_2N_{0,84}$ (phase proposée dans l’analyse MET de TiXT oxydé 16 h à 650°C). Cela confirme un processus de recristallisation proche de l’interface métal/oxyde des grains de Ti- α de structure hexagonale en une phase quadratique de type $Ti_2N_{0,84}$. Ces grains de nitrure semblent se former selon une direction

préférentielle : perpendiculairement à l’interface métal/oxyde, sur une dizaine de microns. Dans le cas de la recristallisation des grains de titane développée par Kitashima et al [104] après 20 h et 500 h à 750°C sous air pour un alliage quasi- α TKT 41, les grains riches en azote ont une dimension submicronique, il ne s’agit donc peut-être pas du même mécanisme.

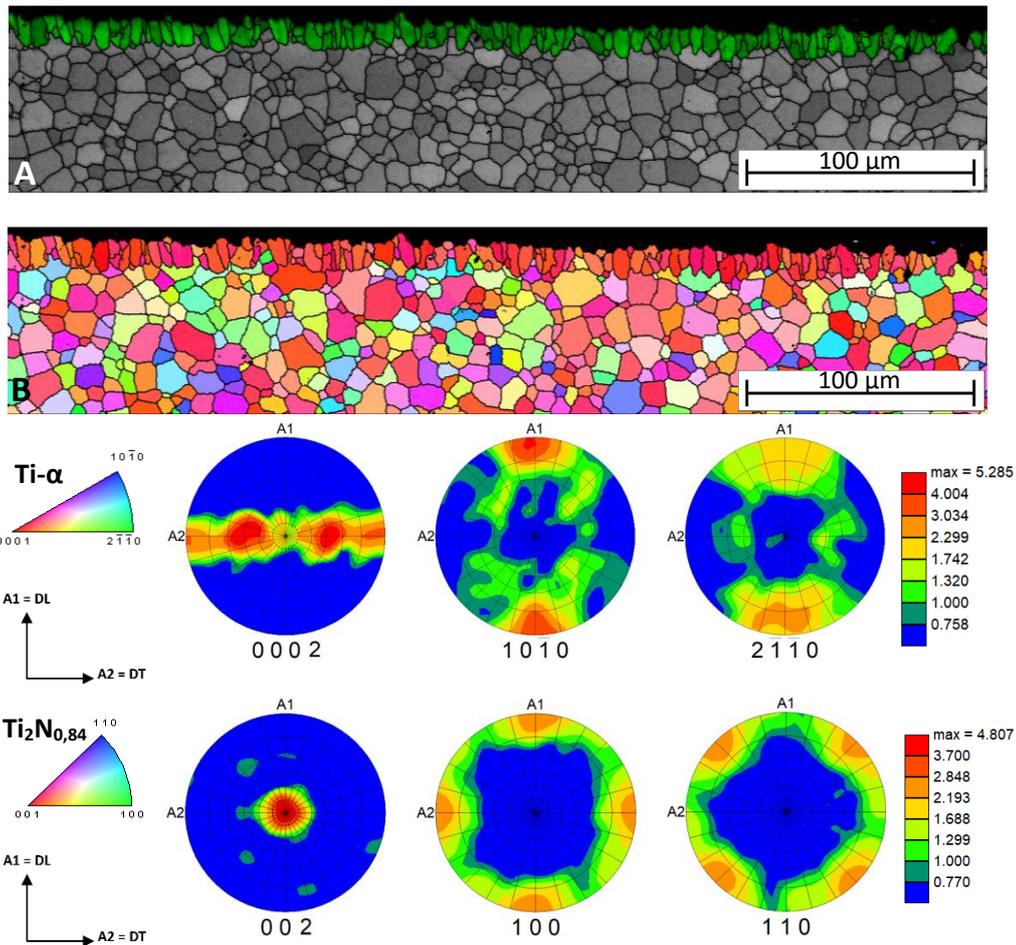


Figure 80 – Cartographie EBSD de l’échantillon de TiXT oxydé 3000 h à 700°C sous air de laboratoire et représentation de la texture des phases Ti- α et Ti₂N_{0,84}. (A) Image Qualité (IQ) avec la phase Ti₂N_{0,84} en vert et la phase Ti- α en nuances de gris, (B) image IPF (Inverse Pole Figure).

Les grains de nitrure de titane sont aussi fortement texturés avec la normale aux plans (002) perpendiculaire à la surface de l’échantillon. Dit autrement, le plan basal de la structure quadratique est quasiment parallèle à la surface de l’échantillon. Une texturation similaire pour une phase de nitrure Ti₂N a déjà été évoqué par McDonald et al [96] et Cuthill [182]. Ces deux études concernent la nitruration du titane entre 800°C et 1197°C [96] et celle du TA6V à 982°C respectivement. À partir d’analyses par diffractions des rayons X et de l’intensité du pic de la famille de plan (002) de la phase de nitrure Ti₂N, McDonald et al [96] expliquent que les nitrures observés sont texturés avec le plan basal parallèle à l’interface de croissance. On peut se demander si la texturation similaire des nitrures, observée dans ces différentes études, s’explique par une texture de laminage des échantillons similaire avant nitruration ou oxydation. Dans les deux cas (notre étude et celle de McDonald et al [96]), les échantillons sont laminés et ne sont pas recuits avant oxydation.

La croissance des grains de nitrure perpendiculairement à la surface de l’échantillon peut aussi être liée aux contraintes mécaniques mises en jeu. En effet, le coefficient de Pilling-Bedworth de 1,73 pour le couple Ti/TiO₂ implique l’apparition tout au long de la formation de l’oxyde de contraintes au sein du métal et de l’oxyde. Le réseau de l’oxyde peut provoquer un élargissement de la maille de titane sur certaines zones permettant à l’azote de s’insérer dans les sites octaédriques de Ti-α malgré un rayon atomique plus élevé que la dimension de ces sites, respectivement 65 et 61 pm. L’hypothèse est donc que l’azote s’insère préférentiellement au niveau des zones où la maille de titane est la plus élargie.

La **Figure 80** révèle aussi une texturation des grains de titane. La famille de plan (0002) présente une texture classique de laminage caractérisée par des axes « c » des différentes cristallites orientés selon des sens opposés de part et d’autre de la direction normale avec un angle d’environ 30° par rapport à celle-ci. Ce type de texture pour le Ti-α laminé, appelée texture basale, a déjà été observée expérimentalement [18] ou calculée [137].

C. Discussion

La **Figure 81** présente un schéma récapitulatif des microstructures obtenues pour des échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés 3000 h à 700°C sous air de laboratoire.

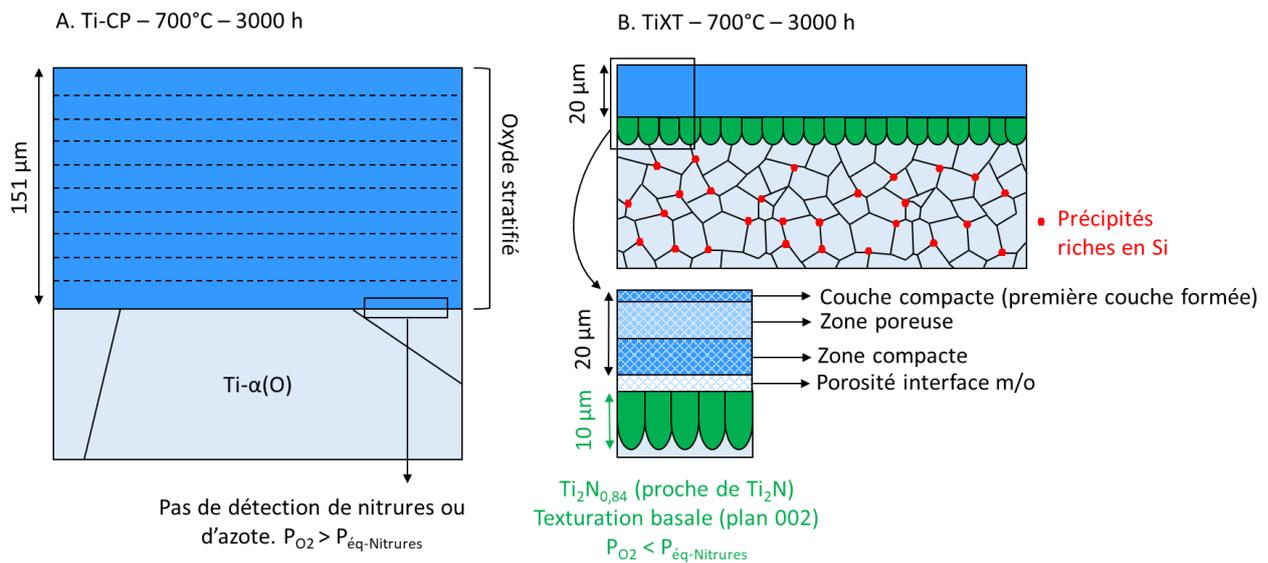


Figure 81 – Schéma de la microstructure au niveau de l’interface métal/oxyde après une oxydation de 3000 h à 700°C sous air de laboratoire pour des échantillons de Ti-CP (A) et TiXT (B).

D’après nos observations la présence de silicium dans l’alliage favorise l’accumulation d’azote sous l’oxyde, dans le titane, sous forme de grains de structure quadratique Ti₂N_{0,84} texturés avec le plan basal (002) parallèle à la surface oxydée. En s’appuyant sur la relation d’épitaxie évoquée par Lenarduzzi et al [183], soit le plan (002) de la structure hexagonale Ti-α et (100) de la structure quadratique de TiO₂ rutile, on peut se demander si cette structure quadratique pour la phase riche en azote (Ti₂N_{0,84}) peut être favorisée par une possible relation d’épitaxie avec la structure quadratique du rutile et hexagonale

du Ti-CP. De plus, les analyses MET sur le TiXT oxydé 16 h (**Figure 76** et **Tableau 18**) montrent une déformation de la maille de rutile proche de l'interface métal/oxyde pouvant être provoquée par une présence d'azote et un appauvrissement d'oxygène, ce qui va dans le sens d'une possible épitaxie.

Les nitrures sont présents à l'interface métal/oxyde tant que l'oxyde est protecteur et empêche l'apparition d'une interface nitrure/gaz (comme par exemple pour le Ti-CP oxydé 3 000 h à 700°C). Au cours de l'oxydation, l'azote est continuellement renouvelé dû à l'oxydation des nitrures par le flux d'oxygène [15] provoquant la formation de TiO₂ rutile ainsi que la libération d'azote. L'azote peut alors :

- S'échapper sous forme de gaz, promouvant ainsi la formation de pores à l'interface, riches en azote gazeux. Des pores sont clairement visibles pour TiXT oxydé 3000 h à 700°C.
- Diffuser dans le titane sur de courtes distances, étant donné le faible coefficient de diffusion de l'azote dans le titane en comparaison de celui de l'oxygène [184], de manière à former une nouvelle phase Ti₂N_{0,84}. Ainsi, la zone riche en azote reste continuellement à l'interface métal/oxyde.

Cette présence d'azote peut ensuite améliorer la tenue à l'oxydation haute température par différents leviers :

- Limitation de l'insertion d'oxygène en raison de la présence d'azote dans les mêmes sites interstitiels de la maille de Ti-α que ceux dans lesquels l'oxygène s'insère.
- Amélioration de l'adhérence de la couche d'oxyde au métal (évolution progressive du coefficient de Pilling-Bedworth avec PBR = 1,73 pour le couple Ti/TiO₂ et 1,05 pour le couple Ti/Ti₂N_{0,84}, présence d'oxynitrures jouant le rôle d'intermédiaires entre l'oxyde et le titane, similarité de la structure entre le TiO₂ rutile et le Ti₂N_{0,84} quadratique).
- Diminution de flux d'oxygène causée par la réaction d'oxydation des nitrures, qui nécessite de briser la liaison Ti-N [113].

Comme développé dans le point précédent concernant l'hétérogénéité de l'épaisseur d'oxyde lors d'une oxydation courte (< 100 h), l'accumulation de l'azote n'est peut-être qu'un effet indirect de l'impact du silicium sur la couche d'oxyde. En effet, différentes études montrent que le silicium provoque une augmentation de la compacité de l'oxyde [13], notamment par la présence de fins cristaux de SiO₂ qui entravent le processus de recristallisation et ralentissent la diffusion par courts-circuits (les chemins de diffusion préférentiels de l'oxygène), et d'ions Si⁴⁺ en position interstitielle en solution solide dans le rutile qui limitent la quantité de lacunes d'oxygène et ralentissent la diffusion en volume. Le ralentissement de la diffusion par courts-circuits et en volume à travers la couche d'oxyde va provoquer une diminution du flux d'oxygène et de la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde, ce qui favorise la formation de nitrures. En comparaison du Ti-CP, l'alliage TiXT va donc former davantage de nitrures qui resteront présents plus longtemps. La **Figure 82** présente un schéma des principales étapes de ce mécanisme.

Dans cette proposition de mécanisme, ce n'est donc pas directement la zone riche en azote qui explique les meilleures caractéristiques de l'oxyde et l'amélioration de la tenue à l'oxydation, mais l'impact du

silicium sur l’oxyde qui à son tour permet un enrichissement en azote plus important. Ce type de mécanisme est cohérent avec les travaux de Valenza et al [144] qui montrent une forte diminution de la prise de masse et la formation d’un oxyde plus fin et plus compact, pour un alliage Ti – 0,8Si (%at) en comparaison du titane pur, lors d’une oxydation à 800°C sous un mélange Ar-O₂, donc sans azote.

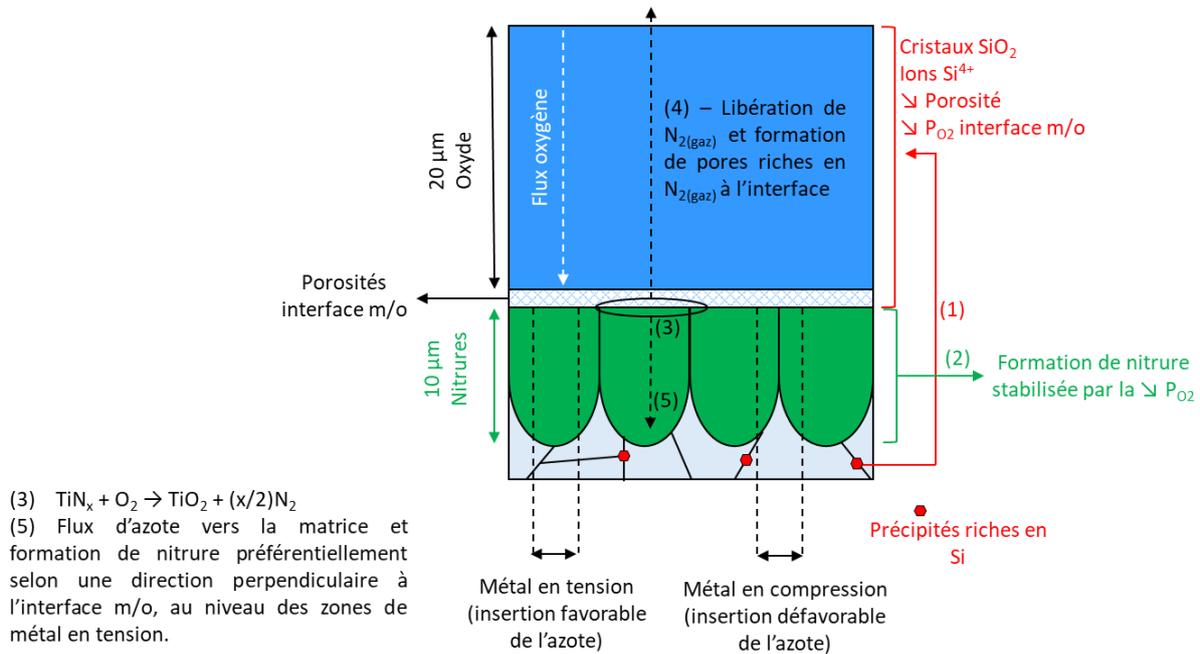


Figure 82 – Schéma de la proposition de mécanisme d’oxydation du TiXT à 700°C sous air.

Cependant, une question apparait lorsque l’on s’intéresse à l’effet du silicium sur l’oxyde. La diminution de la porosité va limiter les chemins de diffusion préférentiels de l’oxygène. L’état de l’art ne permet pas encore de savoir exactement si l’oxygène et l’azote utilisent les mêmes chemins de diffusion/transport. Pour la diffusion de l’oxygène, la littérature évoque principalement deux types de mécanismes : une diffusion via les courts-circuits de l’oxygène moléculaire [83] et une diffusion lacunaire d’ions O²⁻ [82] qui fait suite à la dissociation de la molécule O₂ en surface. Avec une triple liaison pour la molécule N₂, on peut supposer que celle-ci aura moins tendance à se dissocier à la manière de O_{2(gaz)} et donc davantage tendance à traverser l’oxyde sous forme de gaz. Si c’est le cas, la diminution de la porosité va nécessairement réduire les chemins de diffusion préférentiels de l’azote. On peut donc se demander pourquoi un oxyde plus compact favorise l’accumulation de l’azote. Une précédente étude sur le Ti-CP oxydé à 700°C [99] montre que l’azote est en permanence renouvelé à l’interface métal/oxyde. L’azote présent après refroidissement, ne représente donc peut-être qu’une faible part de l’azote qui a circulé dans le matériau. On peut donc supposer que l’augmentation de la compacité de l’oxyde diminue le flux d’azote entrant, mais que parallèlement la diminution du flux d’oxygène et par extension de la pression partielle d’oxygène à l’interface m/o, stabilise suffisamment les nitrures pour qu’une part bien plus importante de l’azote qui traverse l’oxyde puisse s’accumuler à l’interface.

On peut donc dire que l’azote joue un rôle bénéfique à la tenue à l’oxydation haute température, avec un effet d’autant plus marqué lorsqu’un autre facteur, par exemple la présence de silicium dans l’alliage, permet la formation d’un oxyde plus fin et compact.

Partie II – Influence d'un traitement de surface mécanique – Choc laser

La partie précédente de ce chapitre a mis en lumière l'effet bénéfique pour la tenue à l'oxydation haute température d'une meilleure accumulation d'azote à l'interface métal/oxyde ainsi que d'une nanocristallisation de surface des grains de titane avant oxydation. Dans le cadre de l'étude du comportement à l'oxydation haute température des alliages de titane, il peut donc être utile de s'intéresser aux traitements de surface mécaniques comme le grenailage ou le choc laser, qui peuvent tous deux engendrer ce genre d'effets : augmentation de la quantité d'azote à l'interface m/o, nanocristallisation de surface et ralentissement de la croissance des grains.

La question de l'influence de ces traitements sur la tenue à l'oxydation haute température des alliages de titane a fait l'objet d'une thèse par A. Kanjer [18] en 2016. Dans cette étude, un traitement par choc laser a par exemple permis d'obtenir une diminution de la prise de masse de 63 % pour un alliage de Ti-CP oxydé 1700 h à 700°C sous air sec avec la formation d'un oxyde plus fin, plus compact et plus adhérent que le même matériau non traité. Bien qu'une nanocristallisation de surface induite par choc laser ait déjà été observée dans certaines études [185], [174], elle n'a pas été révélée dans celle-ci. Pourtant, le traitement en question est celui présentant les meilleurs résultats sur les longues durées d'oxydation avec des échantillons de Ti-CP intacts après 3 000 h à 700°C alors que les mêmes échantillons non traités s'écaillent à partir de 1 700 h. Il est possible que la nanocristallisation soit présente sur une zone trop fine pour être visible ou que l'amélioration de la tenue à l'oxydation s'explique par d'autres effets du traitement parmi lesquels : introduction de contraintes résiduelles de compression, augmentation de la densité de macles uniformément réparties sur toute l'épaisseur du matériau.

L'étude en question a utilisé un traitement laser avec les paramètres suivants : laser vert de 532 nm, durée d'impulsion de 7,2 ns, diamètre de faisceau de 3 mm, puissance surfacique de 9 GW.cm⁻² et recouvrement de 30% entre deux impacts successifs. L'objectif est ici de réaliser un traitement similaire (deux traitements réalisés à 6 GW.cm⁻² et 9 GW.cm⁻²) avec le même matériau, afin de déterminer quelles modifications induites par le choc laser permettent d'améliorer la tenue à l'oxydation haute température.

I. Avant oxydation

A. Analyses surfaciques

Dans cette étude, aucun échantillon n’a été poli en surface avant traitement ou oxydation. Le seul polissage effectué concerne la préparation des coupes transverses avant observation MEB. Les traitements laser ayant été réalisés avec deux puissances surfaciques différentes, celle-ci sera précisée à chaque fois qu’un échantillon traité laser sera mentionné. Pour rappel, la puissance surfacique (GW.cm^{-2}) correspond au rapport entre l’énergie déposée (J) et le produit de la surface (cm^2) avec la durée d’impulsion (ns).

La **Figure 83** présente une cartographie de la surface d’échantillons de Ti-CP avant et après traitement par choc laser à 9 GW.cm^{-2} . On distingue bien les impacts laser dans l’image B. Ce traitement laser provoque un enfoncement de la matière d’environ $4 \mu\text{m}$ au centre des impacts et $6 \mu\text{m}$ sur les bords. La matière est logiquement moins enfoncée au centre en comparaison des bords, qui ont subi plusieurs impacts successifs dû au recouvrement des impacts.

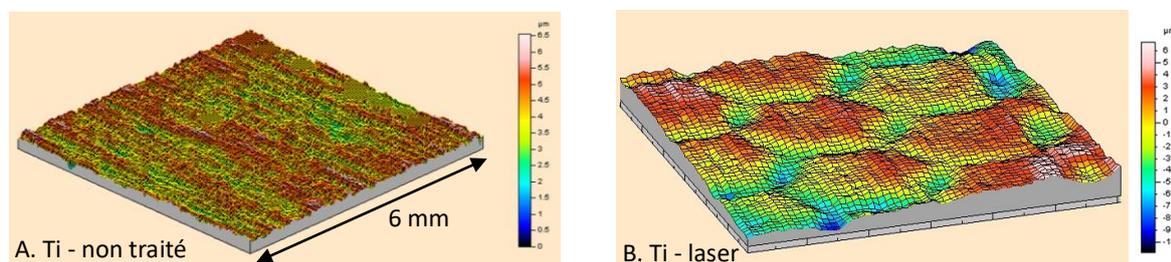


Figure 83 – Cartographie de surface par profilométrie confocale avant et après traitement par choc laser (9 GW.cm^{-2}) sur une plaque de Ti-CP de 2 mm d’épaisseur.

Une analyse de la rugosité sur une zone plus restreinte ($400 \times 400 \mu\text{m}$) révèle une légère augmentation de la rugosité de surface après traitement :

- Ti – non traité, $R_a \approx 0,52 \mu\text{m}$ et $R_z \approx 5,2 \mu\text{m}$.
- Ti – Laser, $R_a \approx 0,74 \mu\text{m}$ et $R_z \approx 6,5 \mu\text{m}$.

Une caractérisation par fluorescence X a été réalisée en surface des échantillons traités, non traités, ainsi que sur l’adhésif d’aluminium ayant servi de protection sacrificielle lors du traitement. Les analyses révèlent la présence d’aluminium en surface des échantillons, uniquement après traitement, à hauteur de 250 ppm pour le Ti-CP et 490 ppm pour le TiXT. Sur l’adhésif, du titane est détecté après traitement à hauteur de 80 ppm pour le traitement de Ti-CP et 110 ppm pour celui de TiXT. Les quantités détectées d’aluminium dans le titane et de titane dans l’adhésif d’aluminium sont très faibles. Cependant, celles-ci révèlent tout de même que le traitement provoque une légère pulvérisation de titane malgré la présence d’une protection sacrificielle.

B. Analyses microstructurales

Le **Tableau 21** présente une image MEB-BSE en coupe transverse des échantillons de Ti-CP avant et après traitement laser à 9 GW.cm^{-2} dans notre étude ainsi que les résultats obtenu par Kanjer [18] avec le même matériau et le même protocole de traitement laser. Le traitement provoque clairement une augmentation de la quantité de macles, uniformément réparties sur toute l’épaisseur du matériau, soit une observation cohérente avec l’étude précédente [18]. Il semble que la quantité de macles soit tout de même moins importante après traitement dans notre étude, mais une quantification de ces macles par EBSD serait nécessaire pour le confirmer.

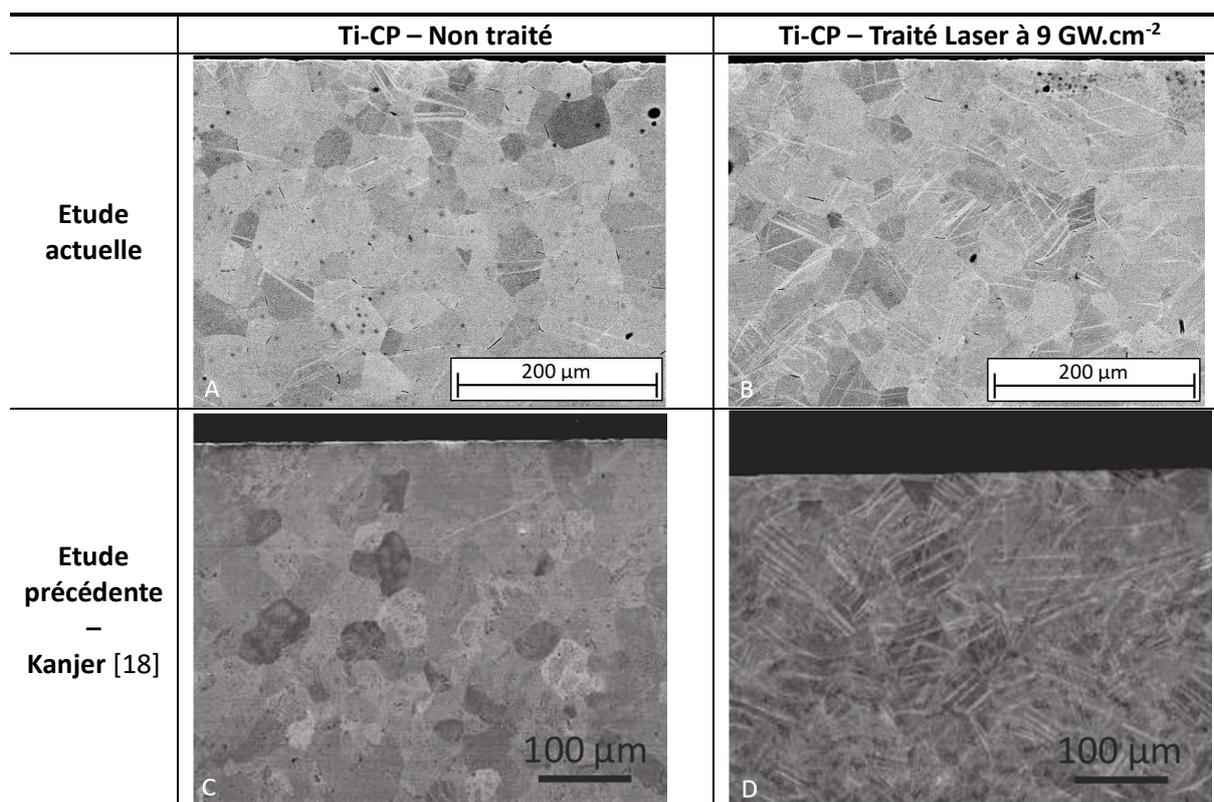


Tableau 21 - Images MEB-BSE en coupe transverse d'échantillons de Ti-CP non traité (A) et traité par choc laser (B) à 9 GW.cm^{-2} dans le cas de cette étude et comparaison avec l'étude précédente réalisée par Kanjer [18] (images C et D).

La **Figure 84** présente la texture cristallographique d'échantillons de Ti-CP et TiXT avant et après traitement laser à 9 GW.cm^{-2} . La texture est ici déterminée par DRX. On constate, comme dans le cas de l'analyse EBSD présentée précédemment, une texture classique de laminage avec pour les deux matériaux les pôles de la famille de plan (002) orientés selon des sens opposés suivant la direction transverse.

Pour le Ti-CP, le traitement laser provoque une légère atténuation de la texture, avec une diminution de l'intensité de la figure de pôle (002). Pour le TiXT, l'analyse ne révèle aucun changement notable de la texture après traitement laser. Dans l'étude précédente menée par Kanjer [18], effectuée avec le même protocole, le traitement laser conduisait à une texture plus nette avec des maxima d'intensité

plus élevés : donc globalement une accentuation de la texture. On observe donc ici une première différence avec le traitement précédant [18] au niveau des caractéristiques structurales du matériau.

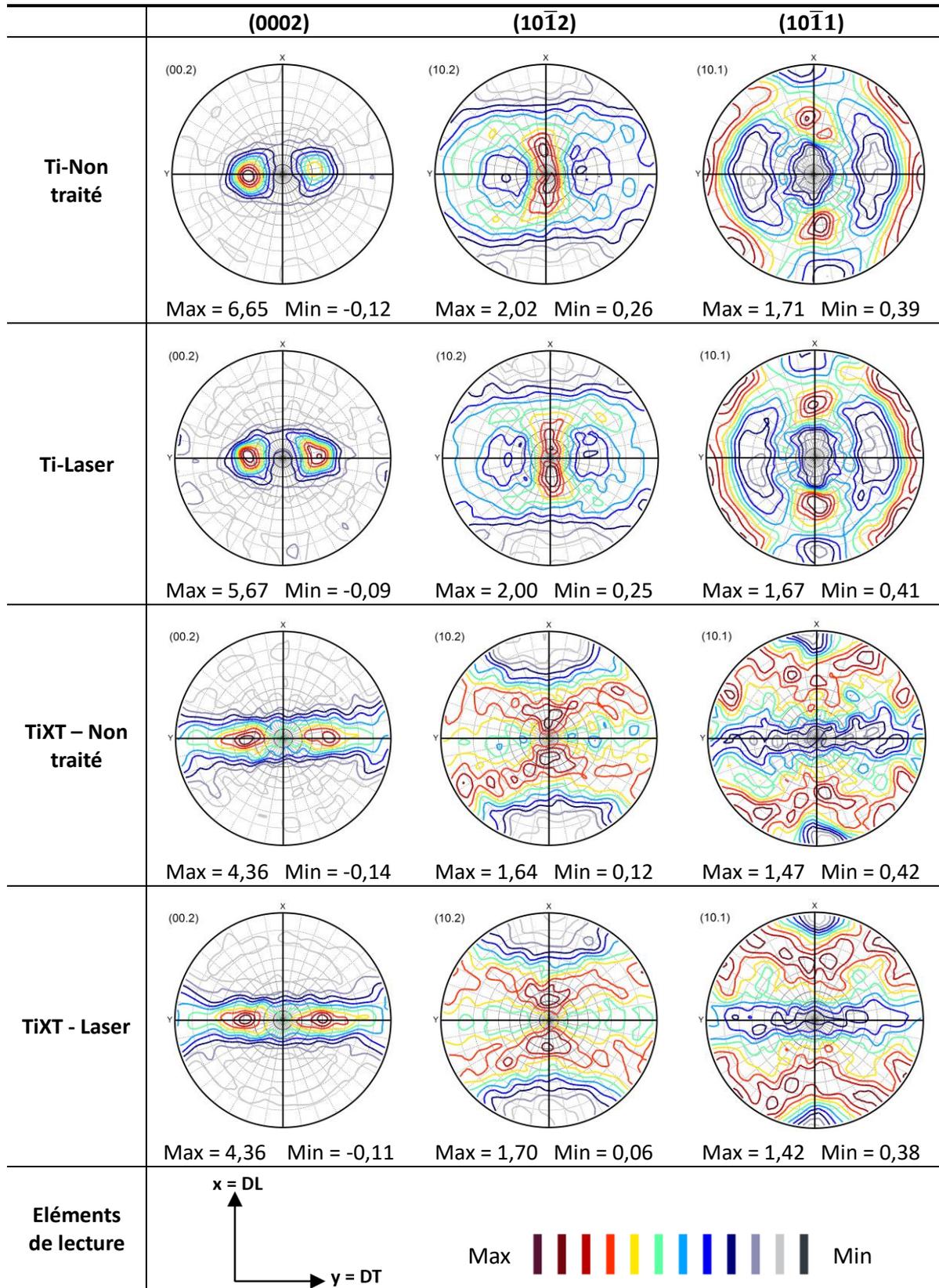


Figure 84 – Figure de pole représentative de la texture suivant les familles de plan (002), (102) et (101) d'échantillons de Ti-CP et TiXT avant et après traitement par choc laser (9 GW.cm⁻²).

Une analyse des contraintes en extrême surface sur le Ti-CP a été effectuée par DRX et donne les résultats suivants :

- Non traité, $\sigma \approx -32$ MPa dans le sens de laminage et $\sigma \approx -75$ MPa dans le sens perpendiculaire.
- Traité laser, $\sigma \approx -56$ MPa dans le sens de laminage et $\sigma \approx -59$ MPa dans le sens perpendiculaire.

Etant donné l’incertitude de la mesure, ± 50 MPa, les résultats ne permettent pas de statuer quant à l’impact du traitement par choc laser sur l’évolution des contraintes. Néanmoins, les analyses effectuées sur les éprouvettes Almen (présentées en annexe 1.IV) indiquent clairement l’introduction de contraintes d’autant plus importantes que la puissance surfacique est élevée (pour des tests effectués entre 3 et 15 GW.cm^{-2}) et d’autant plus faible que l’épaisseur du matériau traitée est importante.

II. Après oxydation

A. Cinétique d’oxydation

La **Figure 85** présente la prise de masse en fonction du temps pour les échantillons de Ti-CP et TiXT, non traités et traités laser à 9 GW.cm^{-2} , lors d’une oxydation pseudo-isotherme sous air de laboratoire à 650°C et 700°C . Tous les échantillons mentionnés (par exemple Ti-CP traité à 9 GW.cm^{-2} et oxydé à 700°C) ont été doublés.

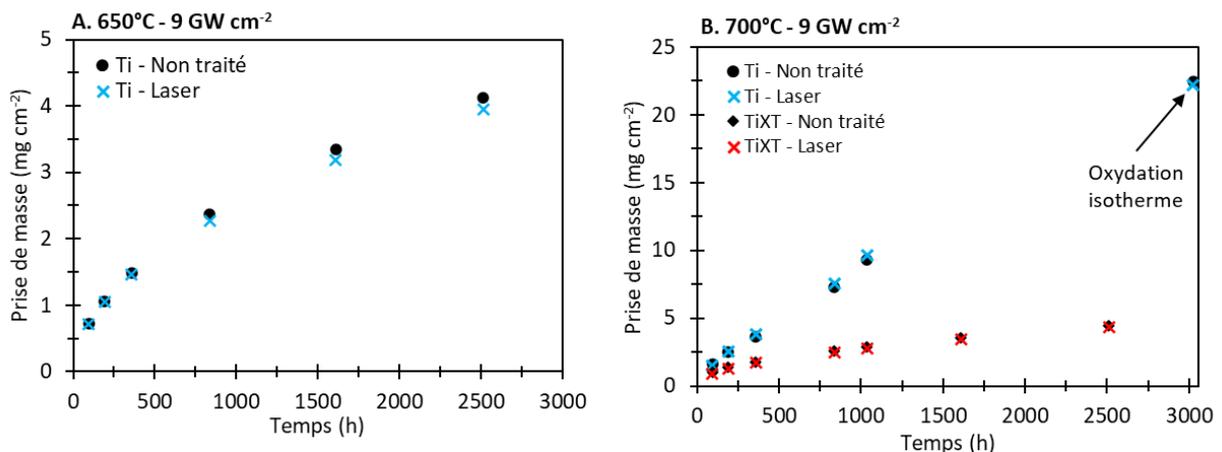


Figure 85 – *Prise de masse (mg.cm^{-2}) en fonction du temps (h) pour des échantillons de Ti-CP et TiXT, non traités et traités par choc laser, oxydés sous air de laboratoire : (A) $650^\circ\text{C} - 9 \text{ GW.cm}^{-2}$ et (B) $700^\circ\text{C} - 9 \text{ GW.cm}^{-2}$. Le code couleur est identique dans chaque figure : noir pour les échantillons non traités (rond pour Ti-CP et losange pour TiXT), croix bleue pour Ti-CP traité laser et rouge pour TiXT traité laser.*

Quel que soit le traitement laser effectué ou la température d’oxydation, aucune différence notable de prise de masse n’est observée entre les échantillons non traités et ceux traités par choc laser. Cela indique donc que les traitements effectués ne sont pas efficaces pour ralentir la réaction d’oxydation. Ces résultats vont à l’encontre des précédents travaux effectués avec le même matériau et le même

protocole [18], [19], [101], [135]. La **Figure 86** présente une comparaison de la prise de masse obtenue lors d’une oxydation du Ti-CP sous air à 700°C, avant et après traitement laser, dans notre étude et dans l’étude menée par Kanjer [18].

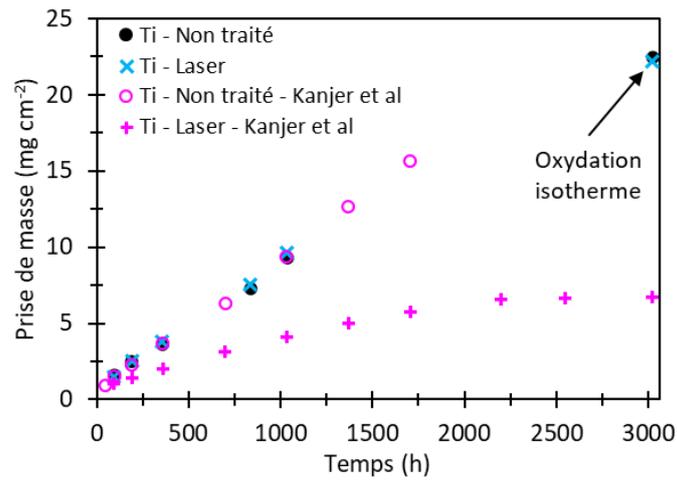


Figure 86 – Comparaison des prises de masses obtenues lors d’une oxydation pseudo-isotherme sous air à 700°C de Ti-CP avant et après traitement laser (9 GW.cm⁻²) dans le cas de notre étude et celle de Kanjer [18].

On observe une très bonne concordance des prises de masses pour les échantillons non traités, ce qui laisse à penser que les différences observées ne proviennent pas du matériau utilisé :

- Etude actuelle, 1 034 h à 700°C, $\frac{\Delta m}{S}$ (non traité) $\approx 9,30 \text{ mg.cm}^{-2}$ et $\frac{\Delta m}{S}$ (traité laser) $\approx 9,64 \text{ mg.cm}^{-2}$.
- Etude précédente [18], 1 000h à 700°C, $\frac{\Delta m}{S}$ (non traité) $\approx 9,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ et $\frac{\Delta m}{S}$ (traité laser) $\approx 4 \text{ mg.cm}^{-2}$.

Seul le matériau traité laser dans notre étude se comporte différemment de l’étude précédente [18]. Cette dernière révèle une réduction de prise de masse de 56 % pour un échantillon de Ti-CP traité par choc laser (à 9 GW.cm⁻²) après 1 000 h à 700°C. Dans notre cas, on obtient à l’inverse une augmentation de la prise de masse de 3,5 % pour l’échantillon traité à 9 GW.cm⁻² et oxydé dans les mêmes conditions (pour une oxydation de 1 034 h).

Afin de vérifier si le cyclage des échantillons, qui favorise l’écaillage, peut être responsable des différences entre les deux études, une oxydation isotherme de 3 000 h a été effectuée pour le Ti-CP à 700°C. La prise de masse associée est visible sur l’image B de la **Figure 85** et sur la **Figure 86** avec la mention « oxydation isotherme ». Les échantillons en question, non traités et traités laser, ne sont pas écaillés avant la pesée et présentent une prise de masse identique. Le cyclage et l’écaillage n’expliquent donc pas l’inefficacité de notre traitement laser.

Afin de vérifier si l’atmosphère d’oxydation, et en particulier la présence d’humidité dans ces oxydations réalisées sous air de laboratoire, peut avoir un impact sur les différences entre les deux études, deux échantillons de Ti-CP ont été oxydés par ATG sous flux d’air sec à 700°C pendant 400 h. La **Figure 87** présente la prise de masse obtenue. En plus de l’allure des courbes qui est très proche, la prise de masse finale est presque identique pour les deux types d’échantillons : 4,68 mg.cm⁻² pour

l’échantillon non traité et $4,64 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour l’échantillon traité laser. Dans l’étude de Kanjer [18], le traitement laser permet une diminution de la prise de masse de 47,5 % dans les mêmes conditions (400 h à 700°C) avec une prise de masse finale de 4 et $2,1 \text{ mg.cm}^{-2}$ pour des échantillons de Ti-CP non traités et traités laser, respectivement. La présence d’humidité dans l’atmosphère d’oxydation n’est donc pas suffisante pour expliquer les différences observées entre les deux études.

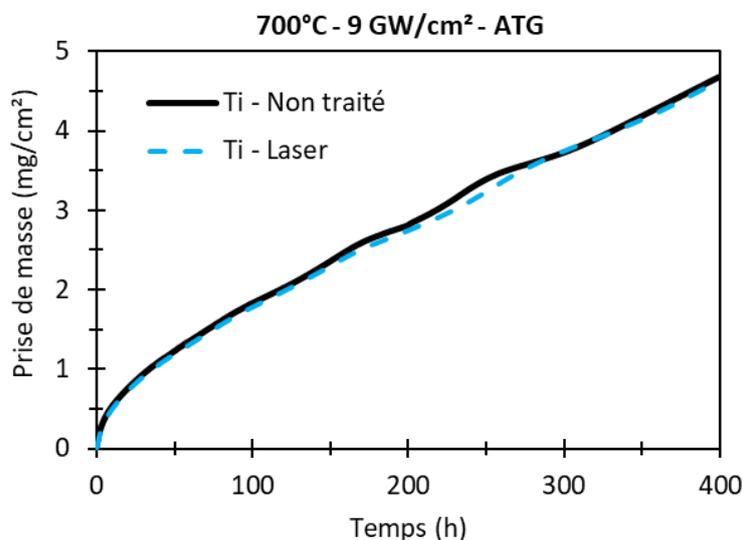


Figure 87 – Prise de masse (mg.cm^{-2}) en fonction du temps (h) pour des échantillons de Ti-CP, non traité en noir et traité laser en bleu, oxydé de manière isotherme (ATG) à 700°C sous flux d’air sec.

Il apparaît donc nécessaire d’étudier la microstructure des échantillons oxydés, afin de tenter de comprendre pourquoi ce protocole de traitement par choc laser, ayant prouvé son efficacité dans de précédents travaux [18], [19], [101], [135], est ici totalement inefficace pour ralentir la cinétique d’oxydation.

En parallèle de cette étude sur l’effet d’un traitement laser à 9 GW.cm^{-2} , une autre étude a été menée pour un traitement laser avec une puissance surfacique 33 % plus faible à 6 GW.cm^{-2} . Utiliser une puissance surfacique plus faible peut permettre de déterminer les conditions optimales du traitement, et dans le cas où l’effet sur la tenue à l’oxydation est démontré, cela se justifie pour des raisons techniques (dispositif expérimental moins coûteux et complexe). L’évolution de la prise de masse à 650°C et 700°C pour des échantillons de Ti-CP et TiXT est présentée en annexe 1.V. Comme pour le traitement effectuée à 9 GW.cm^{-2} , le traitement laser n’a aucun effet sur la prise de masse, jusqu’à 6000 h à 650°C pour les deux matériaux ou 6000 h à 700°C dans le cas du TiXT.

B. Caractérisations microstructurales

Une analyse microstructurale des échantillons oxydés est utile car bien que les échantillons traités et non traités présentent la même cinétique de réaction, l’oxyde formé et la structure de la matrice métallique peuvent varier. Le **Tableau 22** présente des images MEB-BSE en coupe transverse

d’échantillons de Ti-CP et TiXT, non traités et traités laser à 9 GW.cm^{-2} , oxydés 3 000 h à 650°C et 700°C sous air de laboratoire.

	Non traité	Traité laser – 9 GW/cm^2
Ti-CP 650°C	<p>OX $\approx 24 \mu\text{m}$ Zones riches en azote 40 μm</p>	<p>Ox $\approx 25 \mu\text{m}$ Zones riches en azote 40 μm</p>
Ti-CP 700°C	<p>$\approx 151 \mu\text{m}$ 200 μm</p>	<p>$\approx 168 \mu\text{m}$ 200 μm</p>
TiXT 650°C	<p>$\approx 8,5 \mu\text{m}$ Zones riches en azote 20 μm</p>	<p>$\approx 8,5 \mu\text{m}$ Zones riches en azote 20 μm</p>
TiXT 700°C	<p>$\approx 20 \mu\text{m}$ Zones riches en azote 40 μm</p>	<p>$\approx 21 \mu\text{m}$ Zones riches en azote 40 μm</p>

Tableau 22 – Image MEB-BSE en coupe transverse d’échantillons de Ti-CP et TiXT, non traités et traités par choc laser à 9 GW.cm^{-2} , oxydés 3000 h sous air de laboratoire à 650°C et 700°C .

Pour chacun des quatre échantillons, chaque couple d’image (non traité et traité laser) est présenté avec le même grossissement. D’une manière générale, la structure et l’épaisseur de l’oxyde ainsi que l’accumulation de l’azote dans le titane sont similaires que l’échantillon soit traité ou non. L’accumulation d’azote visible sous l’oxyde pour les échantillons de Ti-CP oxydé à 650°C et TiXT à 650°C et 700°C n’est pas plus importante lorsque l’échantillon est traité par choc laser. La seule différence notable est une augmentation de l’épaisseur de l’oxyde de 10 % après traitement pour l’échantillon Ti-

CP oxydé 3 000 h à 700°C. À nouveau, ces résultats ne concordent pas avec ceux obtenus par Kanjer et al [18], [19], où des échantillons de Ti-CP non traité et traité laser oxydés 3 000 h à 700°C présentent respectivement une épaisseur de 134 µm et 35 µm, soit une diminution de 74 % de l’épaisseur de l’oxyde pour l’échantillon traité laser. Le traitement laser réalisé dans notre étude ne permet donc pas d’améliorer les caractéristiques de l’oxyde formé et peut même amener à un oxyde plus épais.

Le **Tableau 23** présente une comparaison de la microstructure du substrat d’échantillons de Ti-CP non traité et traité laser à 9 GW.cm⁻² après 10 h à 700°C, dans le cas de notre étude (images en lumière polarisées) et celle de Kanjer [18] (cartographies EBSD).

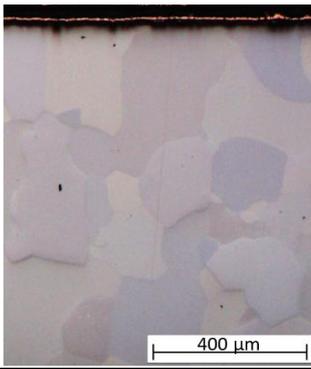
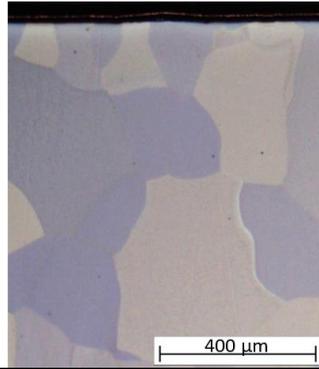
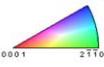
		Ti-CP oxydé 10 h à 700°C sous air	
		Non traité	Traité Laser
Etude actuelle			
Etude précédente - Kanjer		 	

Tableau 23 – Comparaison de la microstructure obtenue pour des échantillons de Ti-CP après 10 h à 700°C sous air, non traités et traités par choc laser (9 GW .cm⁻²) dans le cas de notre étude (en haut, images en lumière polarisée) avec les résultats de Kanjer [18] (cartographies EBSD).

Ces images montrent un grossissement des grains de la matrice métallique après oxydation (quelques centaines de microns, pour une taille de grains avant oxydation de 39 µm en moyenne), qui semble plus important pour l’échantillon traité laser. Dans l’étude précédente [18], la matrice métallique de l’échantillon traité laser présente des grains bien plus fins que dans le cas de l’échantillon non traité, avec une dimension très proche des grains avant oxydation (quelques dizaines de microns). D’après Kanjer et al [19] la microstructure de l’échantillon traité laser pourrait s’expliquer par une recristallisation de la matrice métallique, provoquant un raffinement de grain sur toute l’épaisseur, favorisé par l’introduction d’une grande densité de défauts par le traitement. On peut donc supposer que notre traitement par choc laser n’a pas introduit suffisamment de défauts pour permettre une recristallisation et ralentir le grossissement des grains. Comme évoqué précédemment, une quantification des défauts par EBSD pourrait permettre de répondre à cette interrogation.

Dans notre étude, l’échantillon traité par choc laser présente donc des grains bien plus gros que dans l’étude précédente, et donc une densité plus faible de joints de grains. Sachant que différentes recherches font un lien entre la densité de joints de grains et la formation d’un oxyde dense et protecteur [185], [174], [102], il est cohérent que l’échantillon traité par choc laser dans notre étude, qui présente un grossissement de grain au moins aussi important que l’échantillon non traité, ne forme pas un oxyde plus dense et plus fin.

La microstructure a aussi été investiguée dans le cas d’une oxydation de 16 h à 650°C sous air pour des échantillons de Ti-CP non traités et traités par choc laser (9 GW.cm^{-2}), avec deux épaisseurs différentes :

- 1 mm d’épaisseur (utilisé pour l’étude cinétique et les différents résultats présentés jusqu’ici, ainsi que par Kanjer et al [18], [19], [101], [135]) .
- 2 mm d’épaisseur.

Les images MEB obtenues en coupe transverse sont présentées dans le **Tableau 24**.

	Ti-CP oxydé 16 h à 650°C sous air	
	Non traité	Traité laser
Ti-CP – 1 mm d’épaisseur (utilisé pour l’étude cinétique ainsi que par Kanjer et al [18], [19], [101], [135])		
Ti-CP – 2 mm d’épaisseur		

Tableau 24 – Image MEB-BSE de la matrice métallique d’échantillon de Ti-CP de 1 et 2 mm d’épaisseur après une oxydation de 16 h à 650°C sous air de laboratoire, pour des échantillons non traités ou traités par choc laser (9 GW.cm^{-2}).

Pour le Ti-CP de 1 mm d’épaisseur, on observe un grossissement de grain bien plus important pour l’échantillon traité laser (B), avec des grains de plusieurs centaines de microns sur toute l’épaisseur du matériau. Pour l’échantillon non traité (A), la taille de grain est encore assez proche de ce que l’on observe avant oxydation.

Pour le Ti-CP de 2 mm d’épaisseur, la microstructure de l’échantillon non traité (C) est proche de ce que l’on observe pour le Ti-CP 1 mm (non traité). L’échantillon traité laser (D) présente à nouveau un grossissement de grains important mais seulement sur les 200 premiers microns sous la surface. Le reste de la matrice métallique a une microstructure similaire à l’échantillon non traité.

Ces observations nous indiquent deux points importants :

- Le choc laser dans notre étude favorise le grossissement de grain, soit un effet opposé aux observations de Kanjer [18] ainsi qu’aux résultats d’autres études [173], [185] qui parlent d’un raffinement de grains provoqué par le choc laser.
- Le grossissement de grains affecte une profondeur d’autant plus importante que l’épaisseur de l’échantillon traité est faible.

La seconde observation indique que l’épaisseur du matériau impacte l’effet du choc laser sur l’évolution de la microstructure. Pour rappel, dans l’étude des contraintes introduites dans des éprouvettes Almen (présentée en annexe 1.IV), la flèche Almen mesurée (représentative de la courbure de l’éprouvette) diminue de 40 % lorsque l’on passe d’une épaisseur d’éprouvette de 0,77 mm à 1,29 mm.

III. Discussion

Dans cette étude, un traitement par choc laser a été effectué sur des alliages de Ti-CP et TiXT avec des conditions expérimentales au plus proches de celles décrites dans une précédente étude [18], [19], qui montrent l’efficacité du traitement pour l’amélioration de la tenue à l’oxydation haute température. La **Figure 88** présente un schéma récapitulatif des différentes observations concernant l’influence de ce traitement laser.

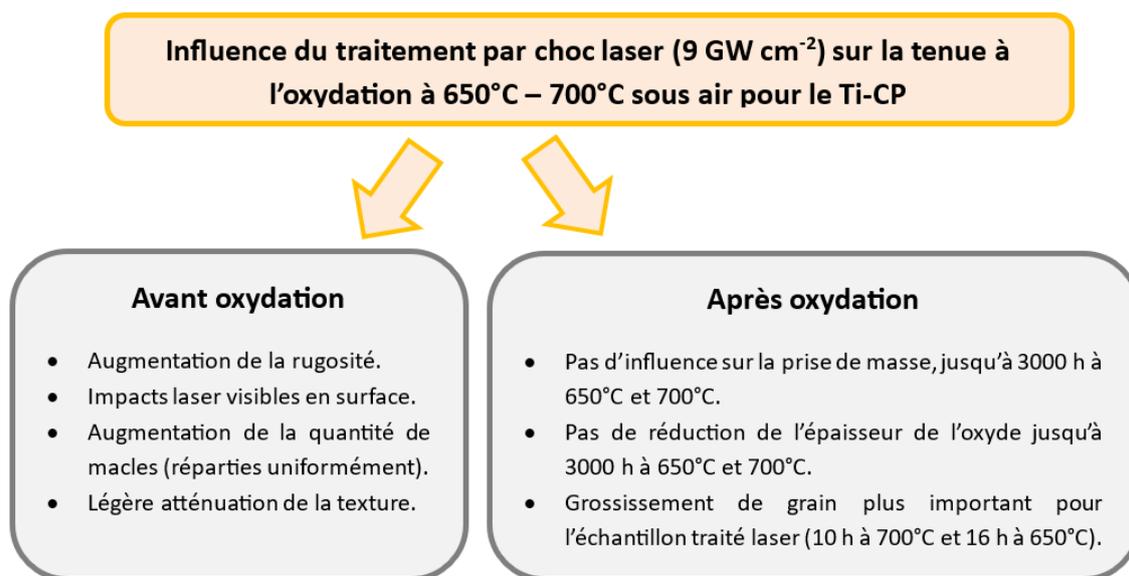


Figure 88 – Schéma récapitulatif des principales observations concernant l’influence d’un traitement de choc laser sur la tenue à l’oxydation à 650°C et 700°C sous air de l’alliage Ti-CP.

Les effets du traitement par choc laser sont visibles avant oxydation : impacts clairement visibles avec un enfoncement de la matière et une augmentation de la quantité de macles réparties uniformément sur toute l’épaisseur. Cependant, le traitement laser effectué ici n’apporte aucune amélioration de la tenue à l’oxydation haute température. Les échantillons non traités et traités par choc laser présentent : une prise de masse similaire à 650°C et 700°C sur plusieurs milliers d’heures, un oxyde de

structure et d'épaisseur similaire ou plus épais dans le cas du traitement laser, une accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde semblable et un grossissement de grains de la matrice métallique similaire.

Les expériences menées semblent montrer que l'inefficacité du traitement utilisé ici ne provient ni du matériau ni des conditions d'oxydation. Un ou plusieurs paramètres du traitement par choc laser semblent donc être la clé de l'efficacité du traitement. Au cours de notre étude, plusieurs traitements par choc laser ont été effectués avec les mêmes paramètres « principaux » : puissance surfacique de **9 GW.cm⁻²**, $\lambda_{\text{laser}} = 532 \text{ nm}$, \varnothing spot de **3 mm**, recouvrement de **30 %**, balayage en **créneau**, **eau** pour le milieu de confinement et adhésif d'**aluminium** pour la protection sacrificielle, traitement d'une plaque de Ti-CP de **1 mm d'épaisseur**. Le traitement du Ti-CP dont les résultats sont présentés ici, le dernier à avoir été effectué, est l'aboutissement d'une succession d'ajustements dans les paramètres de traitement laser (en gardant les paramètres principaux inchangés) afin de se rapprocher le plus possible des conditions de traitement dans l'étude précédente de Kanjer [18] :

- Référence de l'adhésif d'aluminium utilisé (3M 425). Une variation d'épaisseur pourrait entraîner une variation de la quantité d'énergie absorbée par l'adhésif.
- Support de la plaque traitée (métallique plutôt qu'en plexiglas). Des réflexions de l'onde de choc pouvant se produire [186], il est préférable d'utiliser le même type de support pour obtenir la même réflexion.
- Maintien de la plaque traitée (avec un masque sur mesure plutôt que des attaches multiples). Les expériences ont montré que les attaches multiples ne maintiennent pas suffisamment la plaque qui se déforme alors plus facilement et peut alors relâcher les contraintes mécaniques.
- Fréquence du laser (0,5 Hz), afin de s'assurer de ne pas échauffer la matière avec une fréquence trop élevée, ce qui reste peu probable avec la fréquence utilisée initialement de 2 Hz et une impulsion de 7,2 ns.
- Distribution énergétique du faisceau. Le montage expérimental ne permettant pas d'agir directement sur la répartition énergétique du faisceau, les traitements laser ont été réalisés en utilisant exclusivement la voie B, qui parmi les deux voies disponibles du laser est celle présentant la répartition énergétique la plus homogène, comme le montre la photographie présentée dans l'annexe 1.I.

Malgré ces différentes investigations, le facteur clé qui explique l'inefficacité du traitement laser dans notre étude n'a pas été identifié. Dans de prochaines études, il apparaît opportun de s'intéresser en particulier à l'influence de la puissance surfacique ainsi qu'à la distribution énergétique du faisceau.

Le traitement laser effectué ici a généré une grande quantité de macles uniformément réparties sur toute l'épaisseur du matériau (**Tableau 21**). Si ces macles favorisaient l'insertion de l'azote, une amélioration de la tenue à l'oxydation même minime aurait dû être observée ou une présence d'azote plus importante à l'interface métal/oxyde pour les échantillons traités laser. Le comportement similaire des échantillons traités et non traités indique que les macles n'agissent pas directement sur l'insertion de l'azote et la tenue à l'oxydation. De plus, aucune recristallisation de la matrice métallique n'est

observée au contraire de l'étude précédente [18]. On peut supposer qu'il existe une quantité de défauts (macles par exemple) minimale nécessaire pour enclencher la recristallisation et le raffinement de grains de titane de la matrice métallique, bénéfique pour la formation d'un oxyde plus dense et protecteur. Cet oxyde plus compact pourra à son tour favoriser l'accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde permettant de limiter l'insertion d'oxygène et améliorer l'adhérence de l'oxyde. Au-delà des macles, les contraintes résiduelles de compression seront aussi plus importantes avec une puissance surfacique plus élevée, ce qui pourra impacter le comportement à l'oxydation.

D'après Montross et al [130], au-delà de $8 - 10 \text{ GW.cm}^{-2}$, des effets parasites peuvent apparaître avec notamment une rupture de la couche de protection sacrificielle. Cependant, l'analyse de l'évolution de la flèche Almen en fonction de la puissance surfacique (annexe 1.IV) montre que jusqu'à 15 GW.cm^{-2} , l'adhésif protège correctement le métal sous-jacent et les contraintes introduites augmentent. Il serait donc possible et utile d'effectuer un nouveau traitement par choc laser, sur des plaques de Ti-CP de 1 mm d'épaisseur, avec les paramètres suivants :

- **Puissance surfacique entre 12 et 15 GW.cm^{-2} .**
- **Différentes distributions énergétiques** (gaussienne, top-hat).
- $\lambda_{\text{Laser}} = 532 \text{ nm}$.
- Recouvrement de 30 % entre les impacts.
- Impacts de 3 mm de diamètre.
- Adhésif d'aluminium Al (3M 425).
- Fréquence du laser de 0,5 Hz.
- Maintien de la plaque avec un masque sur mesure.
- Support métallique pour la plaque traitée.

L'objectif étant dans un premier temps d'obtenir la même amélioration de la tenue à l'oxydation à haute température que celle présentée dans les travaux précédents [18], [19], [101].

Une fois le paramètre critique identifié, il serait intéressant d'effectuer des traitements par choc laser avec un diamètre de faisceau plus faible, tout en maintenant la même puissance surfacique. Cela pourrait permettre de réduire l'énergie du laser sans modifier la puissance surfacique et permettre d'utiliser des lasers moins puissants et plus facilement accessibles. Il faudra cependant veiller à ne pas réduire la taille du spot au-delà d'une valeur critique, pour laquelle l'onde de choc ne pourra plus être considérée comme plane et dont l'atténuation sera fortement augmentée, passant d'une dépendance de $1/r^2$ à $1/r$ [130], [187].

Conclusions - Chapitre 3

Dans ce chapitre, l’étude microstructurale du comportement à l’oxydation haute température (650°C et 700°C) sous air, du titane commercialement pur (Ti-CP) et d’un alliage comprenant 0,45 %m de silicium (TiXT) a permis de révéler différents impacts de la microstructure, de la présence de silicium et de l’effet d’un traitement de surface mécanique sur le comportement à l’oxydation.

La **présence de silicium dans l’alliage**, à hauteur de 0,45 %m, permet la formation d’un oxyde plus fin et plus dense ainsi qu’une meilleure accumulation de l’azote sous l’oxyde, dans le titane. Après 3 000 h à 700°C, l’azote n’est pas détecté dans le Ti-CP alors que le TiXT présente des grains de nitrure de titane de plusieurs microns, de structure quadratique pouvant correspondre à la phase $Ti_2N_{0,84}$ et fortement texturés selon le plan basal. Ces grains sont probablement toujours présents en raison du caractère protecteur de l’oxyde qui empêche l’apparition d’une interface oxyde/gaz qui provoquerait une oxydation rapide des nitrures et une libération gazeuse de l’azote dans l’atmosphère.

Il semble donc que l’un des leviers du silicium pour l’amélioration de la tenue à l’oxydation haute température soit la formation d’un oxyde plus compact qui favorise l’accumulation de l’azote à l’interface métal/oxyde qui à son tour ralentit la diffusion de l’oxygène dans l’oxyde et la matrice métallique et améliore l’adhérence de l’oxyde.

La **présence d’une zone nanocristallisée** pour les deux matériaux, répartie aléatoirement en surface et sur quelques microns de profondeurs, permet la formation d’un oxyde plus dense et d’une meilleure accumulation d’azote sous cet oxyde, possiblement sous la forme d’un nitrure de type $q-Ti_2N$ ou $q-Ti_2N_{0,84}$ ou $c-TiN$ et $c-TiN_{0,69}O_{0,27}$ d’après les analyses MET. Dans le cadre de l’étude de l’oxydation du titane sur de courtes durées à 650°C, il semble utile de polir suffisamment les matériaux de manière à éliminer cette couche nanocristalline afin d’obtenir une homogénéité de l’épaisseur de l’oxyde et des caractéristiques de la zone riche en azote à l’interface m/o.

Cette nanocristallisation s’est probablement produite lors des dernières étapes d’élaboration des plaques métalliques comme le laminage. Il serait intéressant d’optimiser les conditions de laminage afin d’obtenir une nanocristallisation sur toute la surface du matériau et ainsi profiter des bénéfices apportés par cette microstructure sur le comportement à l’oxydation. Pour des pièces ne pouvant pas être laminées ou si les paramètres du laminage ne peuvent être modifiés au risque d’impacter l’intégralité de la microstructure du matériau, il peut être plus simple de s’orienter vers un autre traitement de surface tel que le traitement de précontrainte comme le grenailage ultrasonique ou le choc laser, pouvant générer une nanocristallisation de surface bénéfique à la formation d’un oxyde dense et protecteur.

Un **traitement par choc laser** a été effectué avec les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans les travaux de Kanjer et al [18], [19], [101], [135] ayant prouvé l’efficacité du traitement sur l’amélioration de la tenue à l’oxydation haute température d’alliages de titane à 700°C sous air. Le traitement effectué ici s’est avéré totalement inefficace pour l’amélioration de la tenue à l’oxydation, tant pour l’aspect cinétique que microstructural. Bien que le traitement ait augmenté la quantité de macles, réparties uniformément sur toute l’épaisseur du matériau, celles-ci ne sont peut-être pas suffisamment nombreuses pour permettre une recristallisation et un raffinement de grains au cours de l’oxydation. Il est possible que l’inefficacité du traitement s’explique par une puissance surfacique

insuffisante ou une distribution énergétique inadéquate. Il serait donc intéressant d'effectuer de nouveaux traitements avec une puissance surfacique plus élevée, en passant de 9 GW.cm⁻² à 12-15 GW.cm⁻², ainsi que différentes distributions énergétiques (gaussienne, top-hat) afin dans un premier temps de reproduire les résultats obtenus précédemment [18]. S'il s'avère qu'un traitement à 12-15 GW.cm⁻² (en gardant les autres paramètres inchangés : recouvrement, longueur d'onde du laser, matériau, ...) permet d'obtenir l'amélioration de la tenue à l'oxydation observée précédemment, cela signifie qu'il existe un seuil critique en dessous duquel le traitement est inefficace. Dans le cas contraire, cela signifie qu'il existe un paramètre du traitement laser encore indéterminé qui est critique pour l'efficacité du traitement sur la tenue à l'oxydation.

Le traitement par choc laser effectué ici nous a permis de constater que la présence de macles à elle seule ne permet pas de faciliter l'accumulation de l'azote ni d'améliorer les caractéristiques de l'oxyde et qu'il semble y avoir un seuil minimum de défauts dans la matrice métallique, qui doit être dépassé afin d'enclencher la recristallisation et le raffinement de grain bénéfique pour la formation d'un oxyde compact et une meilleure accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde.

Dans les différentes expériences développées ici, l'**azote** semble jouer un rôle important. Toujours localisé à l'interface métal/oxyde, il est présent en plus grande proportion lorsque l'oxyde formé possède les meilleures caractéristiques pour une bonne tenue à l'oxydation haute température. La structure des phases riches en azote (q-Ti₂N, q-Ti₂N_{0,84}) joue aussi un rôle important dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation d'un point de vue thermodynamique, à travers l'énergie nécessaire pour briser les liaisons Ti-N et former les liaisons Ti-O. Les différentes expériences réalisées nous ont notamment amené à évoquer la cinétique d'accumulation de l'azote. Il apparaît donc utile d'effectuer une étude approfondie sur l'azote avec notamment une étude cinétique de l'accumulation de l'azote (donc l'azote présent à froid, après oxydation) ainsi qu'un suivi de l'évolution des phases de nitrures au cours du temps. Dans la plupart des études concernant l'azote [19], [20], [71], [112], on considère des échantillons après refroidissement, à température ambiante. Afin de suivre l'évolution des nitrures à haute température, il est nécessaire d'effectuer des diffractions de manière in-situ, ce qui sera développé dans le chapitre suivant.

Les études microstructurales, en particulier concernant la formation d'un oxyde duplex, ont aussi soulevé la question du mécanisme d'insertion de l'oxygène. Dans le cadre de l'étude cinétique évoqué plus haut, ce mécanisme sera lui aussi investigué au travers d'expériences de marquage isotopique à l'oxygène 18.

Chapitre 4 – Etude de la cinétique de corrosion à haute température sous air des alliages de titane

Le précédent chapitre a développé l'étude microstructurale des alliages de Ti-CP avec notamment l'effet de la présence de silicium dans l'alliage ou l'influence d'un traitement de surface mécanique comme le choc laser. Ce quatrième et dernier chapitre développe trois aspects cinétiques de la corrosion à haute température des alliages de titane sous air : la cinétique d'oxydation et d'accumulation de l'azote, la cinétique de l'évolution des phases cristallographiques et les modes de transports de l'oxygène à travers l'oxyde.

Partie I – Etude de la cinétique d'oxydation et d'accumulation de l'azote

Cette première partie développe dans un premier temps pour les courtes durées (< 100 h), la cinétique globale d'oxydation (accumulation de l'oxygène et de l'azote) ainsi que la cinétique d'accumulation de l'azote. L'étude de la cinétique globale peut être réalisée avec des prises de masses successives mais l'étude de la cinétique d'accumulation de l'azote est bien plus complexe de par la difficulté à détecter et quantifier cet élément léger, notamment en présence de titane. Les deux techniques utilisées pour le quantifier sont l'analyse par faisceau d'ions (IBA), déjà utilisée pour quantifier l'azote [78] ainsi que la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL), une technique plus facile d'accès et également plus simple à mettre en œuvre. Ces deux techniques permettent d'obtenir des profils de concentration de l'azote en fonction de la profondeur, à partir desquels on peut déduire la prise de masse en azote.

Dans un second temps, l'étude de la cinétique d'oxydation se focalisera sur les longues durées, jusqu'à 6 000 h pour le TiXT, davantage représentatives des durées de vie réelles des pièces métalliques en service.

Partie II – Etude de l'évolution des phases cristallographiques

Cette seconde partie concerne le suivi des phases cristallographiques présentes au cours de l'oxydation après refroidissement. De nombreuses études identifient les phases présentes après refroidissement mais peu ont investigué celles présentes à chaud. La diffraction des rayons X, notamment avec le rayonnement synchrotron, permettra d'effectuer des analyses de manière in-situ sur chaque matériau à 650°C et 700°C, avec une attention particulière accordée aux phases de nitrures de titane ainsi qu'à l'effet de la température sur les différentes phases formées.

Partie III – Etude des modes de transport de l'oxygène – Marquage isotopique

Enfin la troisième partie se focalise sur la détermination des modes de transports de l'oxygène à travers l'oxyde avec des expériences de marquage isotopique sous l'oxygène 18. Les objectifs sont de révéler le mode de transport majoritaire de l'oxygène dans nos conditions environnementales (transport interne, externe), déterminer si la structure externe de l'oxyde, composée de grains colonnaires dans le cas de l'oxydation de Ti-CP oxydé sous air à 650°C, s'explique par une diffusion externe des cations, comme dans le cas du nickel [176] et déterminer pour l'oxygène les coefficients de diffusion effectif, en volume et aux joints de grains.

Une conclusion synthétise les principaux résultats en fin de chaque partie.

Partie I - Etude cinétique de l'oxydation et de l'accumulation de l'azote

I. Cinétique d'oxydation – Courtes Durées

A. Oxydation sous flux d'air sec – ATG

La **Figure 89** présente la prise de masse ($\Delta m/S$ en mg.cm^{-2}) en fonction du temps (t en h) des alliages Ti-CP et TiXT oxydés sous flux d'air sec à 650°C et 700°C pendant 100h (figures A et B).

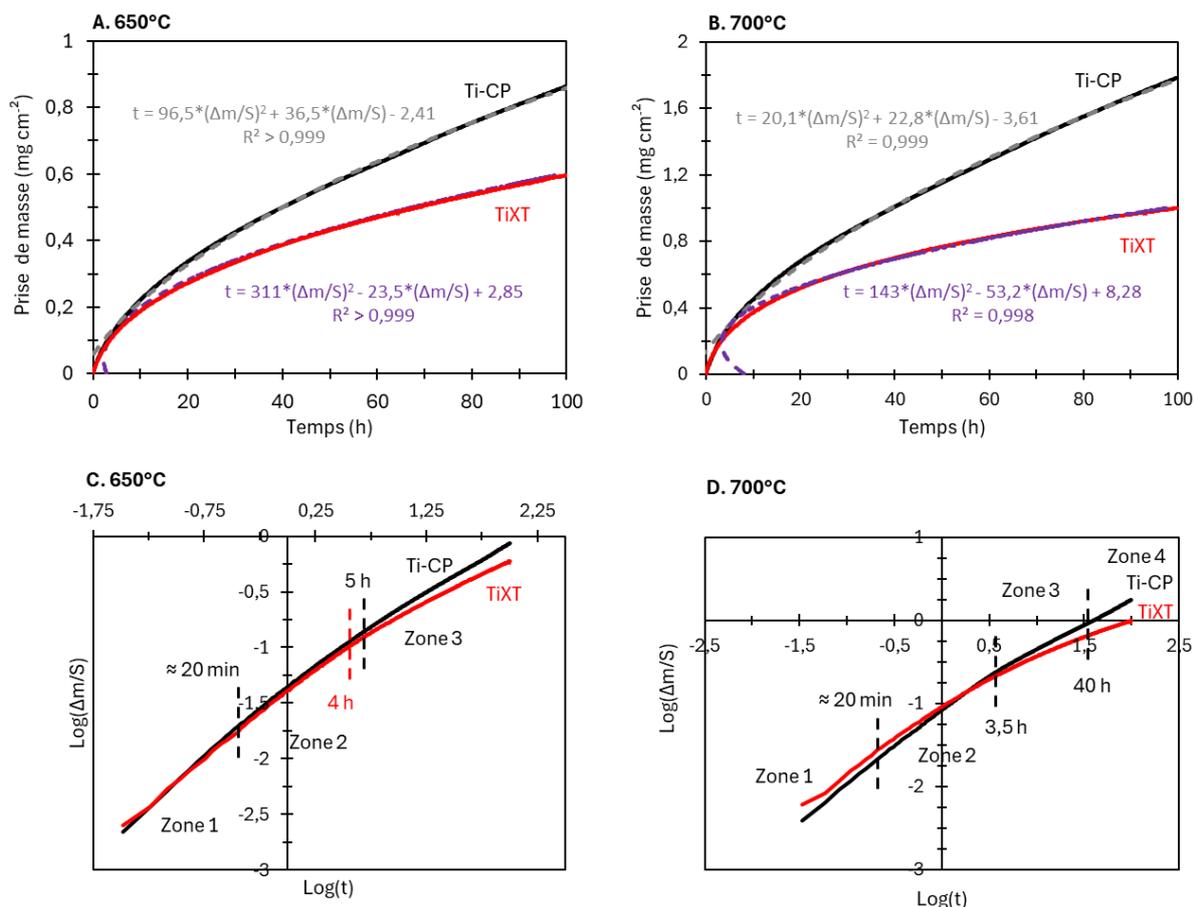


Figure 89 – Prise de masse en fonction du temps pour des échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés sous air sec de manière isotherme à 650°C (A) et 700°C . $\text{Log}(\Delta m/S)$ en fonction de $\text{Log}(t)$ pour les deux matériaux à 650°C (C) et 700°C (D).

On constate une prise de masse bien plus faible pour l'alliage TiXT en comparaison de l'alliage Ti-CP : après 100 h, la prise de masse de TiXT est 31% plus faible à 650°C et 44 % à 700°C . Comme indiqué dans la littérature [21], l'allure de la prise de masse semble correspondre à une cinétique parabolique,

signe de la formation d'une couche d'oxyde protectrice. Pour déterminer l'ordre de la réaction, on utilise la relation :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = k * t \quad \text{Équation 10}$$

Avec $\Delta m/S$ la prise de masse par unité de surface, n l'ordre de la réaction, k la constante de vitesse de la réaction et t le temps. Cette relation peut s'écrire sous la forme :

$$n * \text{Log}\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = \text{Log}(k) + \text{Log}(t) \quad \text{Équation 21}$$

Pour obtenir n , on trace $\text{Log}\left(\frac{\Delta m}{S}\right)$ en fonction de $\text{Log}(t)$. Le coefficient directeur sur un segment de la courbe obtenue est égal à $1/n$ ce qui permet de déterminer n . La **Figure 89** (C et D) présente les courbes correspondantes pour Ti-CP et TiXT à 650°C et 700°C.

Le **Tableau 25** présente les valeurs des indices n calculées à partir des courbes de la **Figure 89**. À 650°C, pour les deux matériaux, on observe un régime transitoire pendant les premières heures avec un indice n relativement faible : pour le Ti-CP, 1,07 pendant les 20 premières minutes puis 1,31 jusqu'à 5 h et pour 1,22 pour TiXT jusqu'à 4 h. Ce régime est proche du régime linéaire, signe d'une oxydation rapide et de la formation d'une couche non protectrice. La valeur de n augmente ensuite progressivement, jusqu'à 1,70 pour le Ti-CP et 2,05 pour le TiXT après 5 h et 4 h d'oxydation respectivement. On s'approche alors d'une cinétique de type parabolique, caractéristique de la formation d'un oxyde protecteur qui ralentit la diffusion des espèces oxydantes à mesure que son épaisseur augmente.

T°C	Ti-CP		TiXT	
	650°C	700°C	650°C	700°C
n – zone 1	1,07	1,01	1,22	1,28
n – zone 2	1,31	1,18	1,22	2,44
n – zone 3	1,70	1,68	2,05	2,44
n – zone 4	/	1,57	2,05	/

Tableau 25 - Indice n calculés pour Ti-CP et TiXT oxydés 100 h sous flux d'air sec à 650°C et 700°C.

À 700°C, les deux matériaux présentent là aussi un régime transitoire pendant les premières heures puis un ralentissement de la cinétique qui tend alors vers un régime parabolique. Dans le cas de Ti-CP, après environ 40 h d'oxydation, la cinétique semble de nouveau s'accélérer et s'écarte du régime parabolique : on passe d'un indice n de 1,68 à 1,57.

Etant donné les différents régimes observés et afin de comparer efficacement les différentes cinétiques, un calcul de k_p (coefficient de vitesse dans le cas d'un régime parabolique) est effectué en utilisant la loi parabolique complète. Cette loi prend en compte la présence d'un régime transitoire et peut s'écrire sous la forme :

$$t = A + B * \frac{\Delta m}{S} + C * \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \quad \text{Équation 7}$$

On peut ensuite calculer le coefficient $k_p = 1/C$. Le **Tableau 26** présente les constantes de vitesse paraboliques calculées avec cette loi pour les deux matériaux aux températures considérées.

	Température	k_p - Ti-CP	k_p - TiXT
Loi parabolique complète – 100 h	650°C	$2,9 \times 10^{-12}$	$8,9 \times 10^{-13}$
	700°C	$1,4 \times 10^{-11}$	$1,9 \times 10^{-12}$

Tableau 26 – Constante de vitesse parabolique ($g^2 cm^{-4} s^{-1}$) pour les alliages de Ti-CP et TiXT oxydés 100 h à 650°C et 700°C sous flux d'air sec, calculés à partir de la loi parabolique complète.

À 700°C, on trouve pour le Ti-CP un k_p de $1,4 \times 10^{-11} g^2 cm^{-4} s^{-1}$. Cette valeur semble cohérente avec la littérature :

- $k_p = 1 \times 10^{-11} g^2 cm^{-4} s^{-1}$, Ti-CP grade 1 oxydé entre 5h et 45h à 700°C, Kanjer [18].
- $k_p = 1,2 \times 10^{-11} g^2 cm^{-4} s^{-1}$, T35 oxydé 40 h à 700°C, Chaze et al [20].

Un certain écart subsiste entre celle-ci et celle déterminée par Kanjer et al [18], que l'on peut attribuer à la préparation des échantillons (échantillons polis dans notre étude), à la précision des mesures (influence de la mesure de la surface de l'échantillon oxydé par ATG, elle-même influencée par le polissage des bords de l'échantillon) ainsi que la méthode utilisée : loi parabolique complète dans le cas de notre étude et loi parabolique simplifiée (détermination de k_p à partir de la droite représentative de $\Delta m/S$ en fonction de \sqrt{t}) dans l'autre cas. Dans la suite, étant donné l'existence d'un régime transitoire aux deux températures, on déterminera les constantes de vitesse paraboliques avec la loi parabolique complète.

Avec une constante de vitesse pour deux températures différentes, on peut déterminer l'énergie d'activation de la réaction à partir de la loi d'Arrhenius. On obtient pour les deux matériaux une énergie d'activation $E_a = 191 kJ mol^{-1}$. Il est cohérent d'observer que cette valeur, obtenue lors d'une oxydation sous air, se situe entre l'énergie d'activation dans le cas d'une oxydation sous O_2 , $187 kJ.mol^{-1}$ [48] ou $184 kJ mol^{-1}$ [20] et sous N_2 , $220 \pm 17.8 kJ mol^{-1}$ [53]. Notre valeur reste cependant assez éloignée de celle déterminée par Chaze et Coddet [20] pour le T35 de $214 kJ mol^{-1}$, ce qui peut s'expliquer par l'incertitude associé à notre calcul, basé sur deux points seulement.

B. Oxydation sous air de laboratoire – Four à moufle

Afin d'étudier l'évolution des caractéristiques des échantillons oxydés, des oxydations en four à moufle à 650°C ont été réalisées pendant des durées de 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 16 h, 32 h, 64 h et 100 h. La **Figure 90** présente les prises de masses en fonction du temps (A) et de $t^{1/2}$ (C et D), ainsi qu'une détermination de l'ordre de la réaction (B), pour les deux matériaux dans ces conditions. Dans ces figures, chaque point correspond à un échantillon différent.

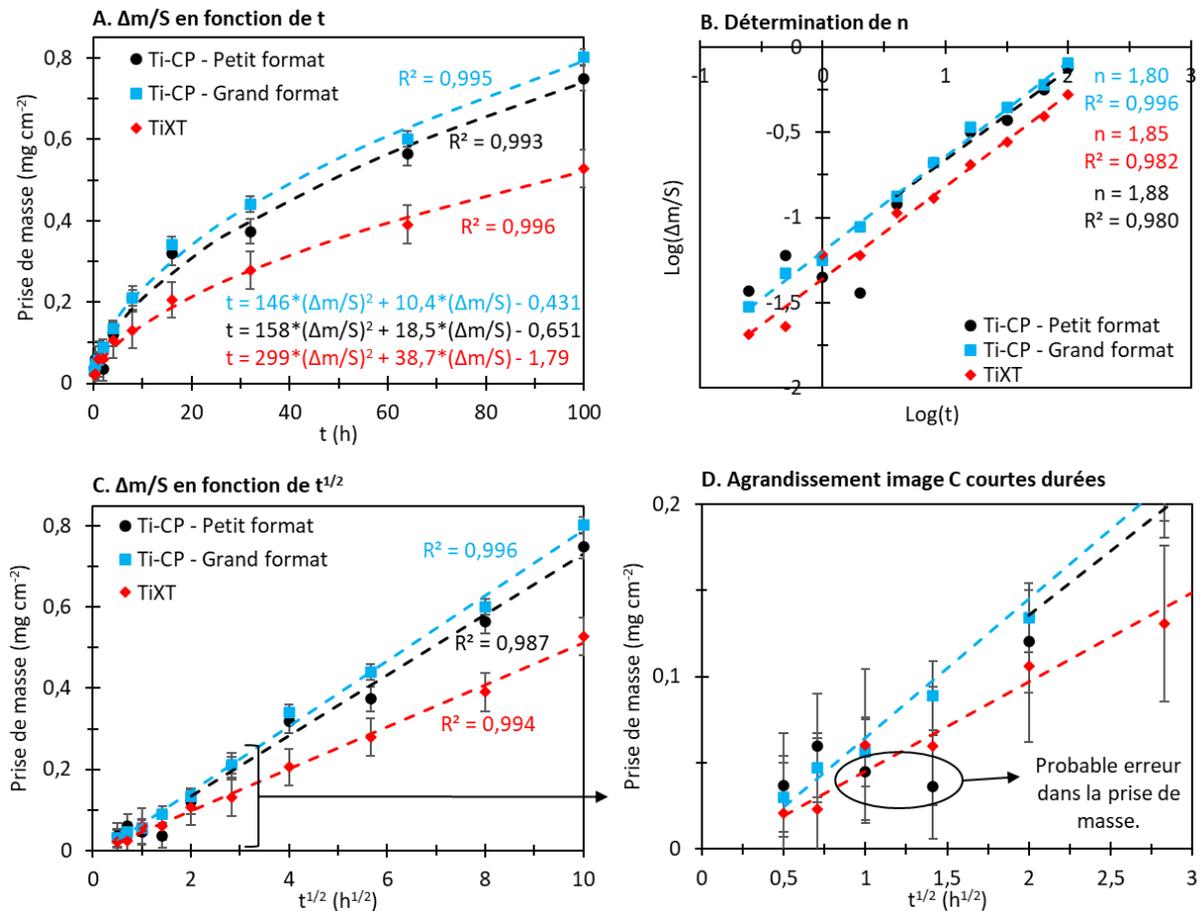


Figure 90 – Prise de masse en fonction du temps (A) et de $t^{1/2}$ (B), à 650°C sous air de laboratoire en four moufle, pour des échantillons de Ti-CP « petit format » utilisés pour les analyses NRA en noir, « grands formats » utilisés pour les analyses SDL en bleu et TiXT en rouge.

Pour rappel, les deux séries de Ti-CP (grand format et petit format) se distinguent par la surface des échantillons, deux fois plus grande dans le cas des échantillons « grand format ». Cette série présente donc une incertitude plus faible quant à la prise de masse.

D'après la **Figure 90 B**, on se situe dans le régime parabolique (n proche de 2) pour les trois séries de mesures. La prise de masse semble de plus varier linéairement en fonction de la racine carrée de la durée d'exposition avec un R^2 (coefficient de détermination) supérieur à 0,98 pour les trois séries de mesures (**Figure 90 C et D**). Dans le cas du Ti-CP « petit format », le régime parabolique est vérifié de 4 h à 100 h seulement. En effet, comme l'indique cette figure ainsi que la figure D, les prises de masses

obtenues à 1 h et 2 h sont hors de la tendance parabolique et peuvent correspondre à une erreur lors de la prise de masse.

En comparaison des oxydations par ATG (flux d'air sec), la prise de masse est plus faible. Etant donné l'effet négatif de la présence d'eau dans l'atmosphère lors de l'oxydation du titane à haute température [188], on aurait pu s'attendre à l'effet inverse, une prise de masse plus élevée lors de l'oxydation en four à moufle (sous air de laboratoire avec un taux d'humidité plus élevé que dans le cas de l'air sec). Un éventuel écart de température est à envisager entre les deux méthodes d'oxydation bien que l'oxydation en four à moufle ait été effectuée après un étalonnage du four en question. On peut aussi envisager un manque d'oxygène dans le cas de l'oxydation en four à moufle, où l'atmosphère est statique, contrairement à l'oxydation par ATG où le flux de gaz est régulier.

Le **Tableau 27** présente les constantes de vitesse paraboliques calculées avec la loi parabolique complète ($k_p = 1/C$).

	Ti-CP – Petit format	Ti-CP – Grand format	TiXT
Loi parabolique complète – 100 h	$1,8 \times 10^{-12}$	$1,9 \times 10^{-12}$	$9,3 \times 10^{-13}$

Tableau 27 – Constantes de vitesse paraboliques ($k_p, g^2 cm^{-4} s^{-1}$) calculées à partir de la prise de masse en fonction de $t^{1/2}$ pour des oxydations à 650°C sous air de laboratoire.

II. Cinétique d’accumulation de l’azote – Courtes durées

A. Etude de la cinétique d’accumulation de l’azote par NRA

Les échantillons de Ti-CP caractérisés par NRA sont qualifiés de Ti-CP « petits formats » à l’inverse des échantillons « grands formats » destinés à la SDL. Pour le TiXT, les mêmes échantillons ont été analysés avec les deux techniques.

1. Distribution élémentaire par NRA

La **Figure 91** présente les spectres NRA du standard de TiN utilisé et de différents échantillons de Ti-CP oxydés sous air à 650°C, sur une plage d’énergie faisant apparaître plusieurs réactions nucléaires de l’azote. Parmi les différentes réactions présentées, la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ est celle utilisée pour la quantification. Celle-ci présente l’avantage d’être suffisamment isolée d’autres réactions nucléaires, de présenter une section efficace importante (ce qui influe sur l’intensité du signal, plus important que la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_0)^{15}\text{N}$ par exemple) et d’offrir une bonne résolution en profondeur. En effet, la capacité d’une particule à perdre de l’énergie lors de sa remontée vers la surface va provoquer un étalement du signal détecté et donc une meilleure estimation de la profondeur. La perte d’énergie étant plus importante pour les particules α que pour les protons [189], [190], la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ (qui émet des particules α) est plus adaptée que la réaction $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$ (qui émet des protons).

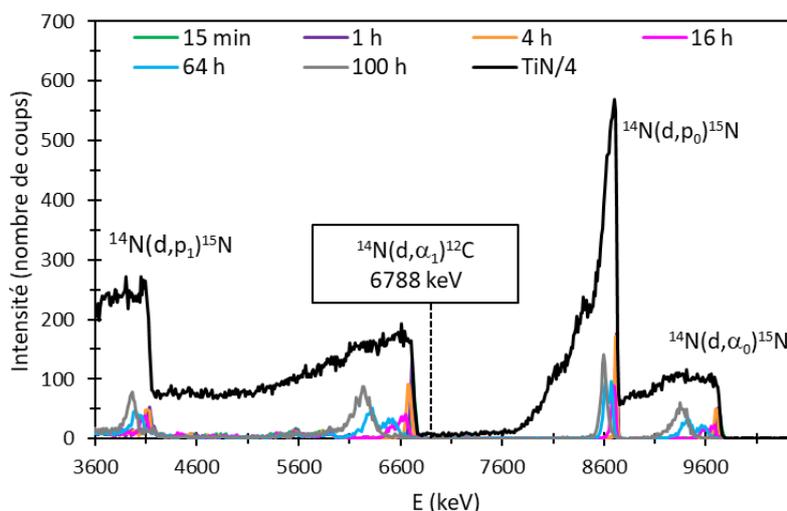


Figure 91 – Spectres NRA au niveau de différentes réactions nucléaires de l’azote pour le standard de TiN utilisé et différents échantillons de Ti-CP oxydés sous air à 650°C. Pour le standard de TiN un coefficient multiplicateur (*1/4) est appliqué pour une meilleure visibilité. Ces spectres ont été obtenus avec un faisceau incident de deutérons à 1,9 MeV et une détection à 170° par un détecteur annulaire sans feuille de Mylar.

Pour chaque réaction nucléaire, l'énergie la plus élevée sur le spectre du TiN correspond à des particules émises en surface et donc à une présence d'azote en surface. Dans le standard de TiN, la concentration en azote est considérée uniforme. La perte d'intensité du signal, vers les plus basses énergies s'explique d'une part par la perte d'énergie des particules α lors de leur remontée vers la surface ainsi que par la diminution de la section efficace de la réaction nucléaire. Pour la réaction qui nous intéresse, $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$, on remarque que le signal du standard est décalé par rapport à l'énergie théorique maximale de 6788 keV. Cela s'explique par la présence d'une couche d'or et de carbone en surface de l'échantillon. Les particules émises perdent donc une certaine énergie lors de la traversée de cette couche de protection.

La **Figure 92** est un agrandissement de la figure précédente au niveau de la réaction d'intérêt $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ pour des échantillons de Ti-CP (A) et TiXT (B). Ces spectres permettent plusieurs observations :

- L'azote s'insère dès les premiers instants de l'oxydation, dès 15 min pour le Ti-CP et 1 h pour le TiXT (durée la plus courte observée).
- Pour les deux matériaux, l'azote est localisé de plus en plus profondément à mesure que la durée d'oxydation augmente, ce qui se traduit ici par une intensité maximale d'azote à une énergie d'autant plus basse que la durée d'oxydation est importante. Cette observation est cohérente avec l'accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde (observé par MEB-WDS et SIMS dans le chapitre précédent) et l'épaississement de l'oxyde avec le temps.

Pour les deux matériaux, les spectres s'élargissent avec la durée d'oxydation. Cela peut s'expliquer par plusieurs points tels que :

- Une présence d'azote de plus en plus importante dans l'oxyde sous forme d'oxynitride TiO_xN_y , ou en solution solide dans le titane $\text{Ti}(\text{N})$, comme observé par Abdallah et al [71] pour l'alliage Ti6242S oxydé 1000 h à 650°C sous air.
- Une dispersion en énergie pour l'énergie des deutérons dans le faisceau incident, qui est d'autant plus importante à mesure que la profondeur sondée augmente.
- L'hétérogénéité de la couche d'oxyde dont une analyse détaillée est présentée dans le chapitre précédent (analyses MEB, MET et SIMS). Le polissage effectué sur ces échantillons, que l'on pourrait qualifier de classique (SiC 600, 800 puis 1200, jusqu'à obtenir une surface homogène), produit un oxyde d'épaisseur hétérogène. Avec un oxyde d'épaisseur variable, la zone riche en azote ne se situe pas toujours à la même profondeur ce qui provoque un étalement du signal de l'azote. Il est probable que l'hétérogénéité de l'oxyde explique les doubles pics observés pour les profils de Ti-CP oxydé 16 h, 32 h et 64 h dans la **Figure 92 A**.

On constate à partir de 6000 keV un signal qui ne correspond pas à notre réaction nucléaire d'intérêt ($^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$) mais à une autre réaction nucléaire encore indéterminée. Etant donné qu'il apparaît pour tous les échantillons, y compris le Ti-CP non oxydé, on peut en conclure qu'il ne s'agit pas d'une réaction nucléaire avec un noyau ^{14}N . La présence de ce signal ne pose problème que pour l'échantillon Ti-CP oxydé 100 h dont le signal de la réaction avec l'azote se superpose avec ce dernier en-deçà de 6000

keV. Pour la détermination de la quantité d'azote à partir de ce profil (Ti-CP 100 h), on tiendra compte de cette superposition (explications détaillées dans l'annexe 4.I).

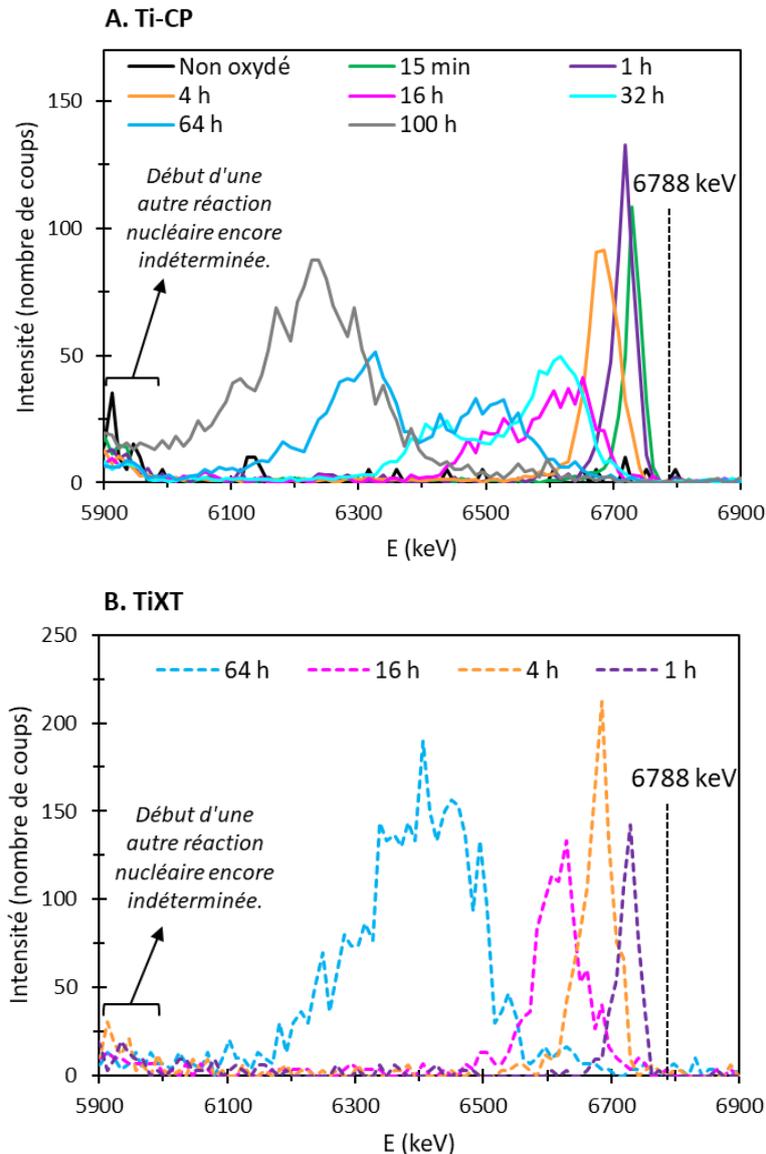


Figure 92 – Spectres NRA de la réaction $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ pour des échantillons de Ti-CP (A) et TiXT (B) oxydés sous air à 650°C de 15 minutes à 100h.

2. Mise en évidence de la distribution hétérogène d'azote et d'oxygène par NRA

Le **Tableau 28** présente les cartographies NRA du signal de l'azote pour la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ pour les échantillons de Ti-CP. Ces cartographies sont réalisées depuis la surface et rendent compte de l'azote détecté sur toute la profondeur sondée. Celles-ci révèlent une répartition hétérogène de l'azote pour les durées comprises entre 8 h à 100 h, qui peut expliquer les pics multiples du signal de l'azote observés pour les échantillons oxydés 16 h, 32 h et 64 h dans la **Figure 91 A**.

Le **Tableau 29** présente les cartographies RBS de Ti(O) pour les échantillons de Ti-CP. Le signal RBS-Ti(O) correspond aux deutérons du faisceau incident rétrodiffusés par le titane riche en oxygène situé sous

l'oxyde. Ce signal permet indirectement d'observer les hétérogénéités de l'épaisseur de l'oxyde car les deutérons rétrodiffusés doivent traverser cette couche pour atteindre la surface, provoquant une perte d'énergie. La perte d'énergie étant d'autant plus importante lorsque l'oxyde est épais, une variation de l'énergie du signal correspond à une variation de l'épaisseur de l'oxyde.

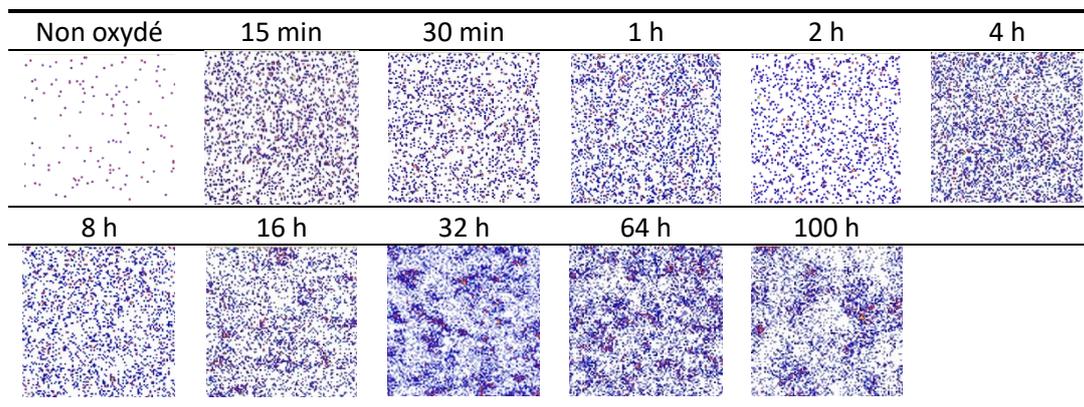


Tableau 28 – Cartographies (200 × 200 μm) du signal de l'azote (Réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$) obtenues par NRA sur des échantillons de Ti-CP pour différentes durées d'oxydation à 650°C sous air.

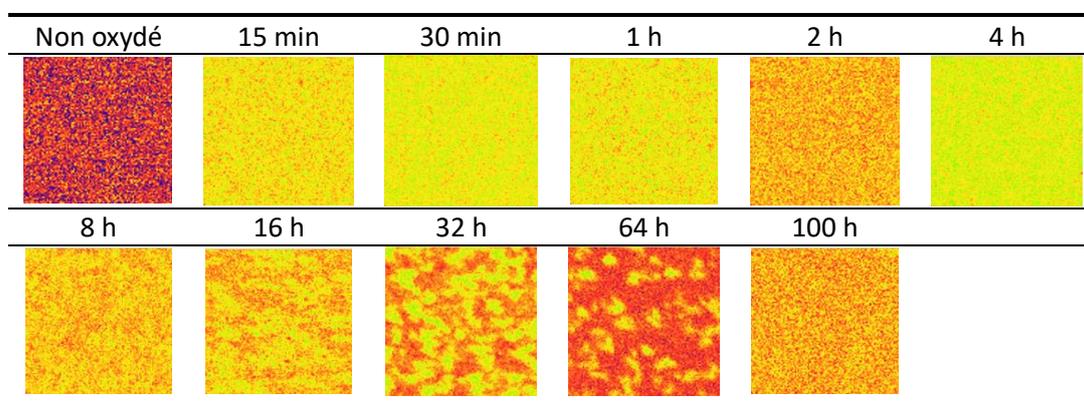


Tableau 29 - Cartographies (200 × 200 μm) du signal du titane (Réaction RBS TiO) obtenues par IBA sur des échantillons de Ti-CP pour différentes durées d'oxydation à 650°C sous air. L'intensité apparaît en jaune lorsque le signal est fort et en rouge lorsqu'il est plus faible. Un signal fort (jaune) correspond à un signal faiblement atténué et donc à une épaisseur d'oxyde faible.

A titre d'exemple, La **Figure 93** présente les spectres RBS du titane et de l'oxygène pour trois échantillons de Ti-CP : non oxydé et oxydés 16 h et 100 h à 650°C. Les deux échantillons oxydés présentent un pic RBS-Ti et RBS-O à la même énergie, correspondant au signal RBS du titane et de l'oxygène en extrême surface de l'oxyde. Logiquement, l'échantillon non oxydé présente un pic RBS-Ti mais pas de pic pour RBS-O (couche de passivation non détectée sur ce signal). Le pic caractéristique RBS-Ti(O) en revanche, n'apparaît pas à la même énergie pour les deux échantillons oxydés. Il sort pour une énergie plus élevée dans le cas de Ti-CP 16 h dû à l'oxyde plus fin. Pour Ti-CP 100 h, l'oxyde est plus épais, les particules rétrodiffusées par le titane de la matrice métallique ont donc plus de chemin à parcourir pour atteindre la surface, ils perdent plus d'énergie et sont détectés avec une énergie plus faible. Si on compare l'allure du signal entre RBS-Ti et RBS-Ti(O), on remarque un palier pour Ti-CP 100 h et une pente pour le Ti-CP 16 h. Cela indique un oxyde d'épaisseur hétérogène pour Ti-CP 16 h et plus uniforme dans le cas de Ti-CP 100 h.

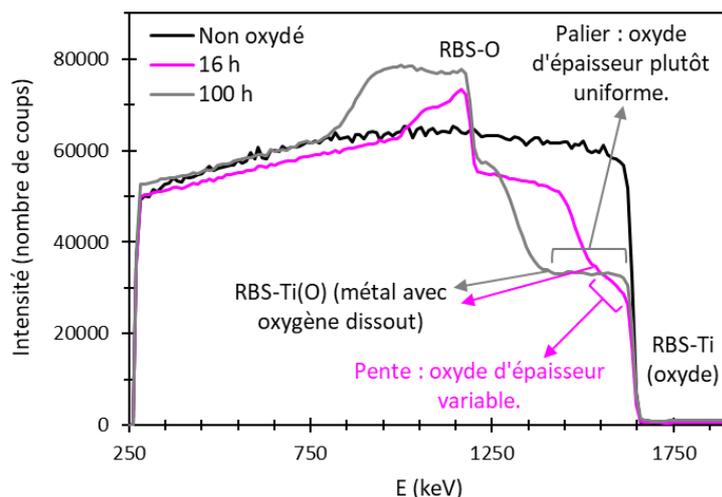


Figure 93 – Spectres RBS du titane et de l'oxygène pour des échantillons de Ti-CP non oxydé et oxydés à 650°C sous air de laboratoire pendant 16 h et 100 h.

Les cartographies révèlent une hétérogénéité de l'épaisseur de l'oxyde entre 8 h et 64 h, qui semble complémentaire avec la répartition de l'azote : les zones riches en azote correspondent aux zones où l'oxyde est le plus fin. Cette observation est cohérente avec les cartographies SIMS effectuées sur l'échantillon de Ti-CP oxydé 64 h présentées dans le chapitre précédent.

3. Quantification de l'azote par NRA

Une comparaison des profils NRA obtenus pour les échantillons oxydés avec celui du standard de TiN permet de déterminer l'évolution de la concentration volumique en azote en fonction de la profondeur, présentée dans la **Figure 94** pour le Ti-CP non oxydé et les deux matériaux oxydés 4 h, 16 h et 64 h. Une description plus complète de la méthode est disponible dans l'annexe 4. À partir de 4 h d'oxydation, la concentration en azote est toujours plus importante pour le TiXT.

L'intégration des spectres précédents au niveau de la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ a permis d'obtenir la prise de masse en azote. Le **Tableau 30** présente l'évolution de cette prise de masse en azote en fonction de la durée d'oxydation ainsi que le pourcentage représentatif par rapport à la prise de masse totale (obtenue par pesée).

Une comparaison des deux alliages permet d'observer qu'à partir de 4 h, la prise de masse en azote par unité de surface est plus élevée pour l'alliage TiXT. Parmi les deux matériaux étudiés, celui présentant la meilleure tenue à l'oxydation haute température (absence d'écaillage et prise de masse totale plus faible) est donc aussi celui présentant la prise de masse en azote la plus élevée. Cette observation va dans le sens des différentes études qui avancent que la présence d'azote est bénéfique pour une bonne tenue à l'oxydation haute température des alliages de titane [20], [19], [71], [13].

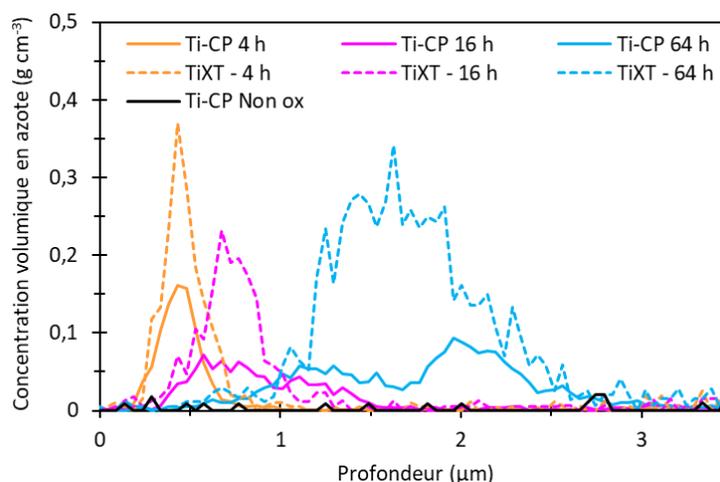


Figure 94 – Concentration volumique en azote (g cm^{-3}) en fonction de la profondeur, calculés à partir des spectres NRA de la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha)^{12}\text{C}$, pour des échantillons de Ti-CP (traits pleins) et TiXT (pointillés) oxydés sous air à 650°C .

Durée d'oxydation (h)	Prise de masse en azote ($10^{-3} \text{ mg cm}^{-2}$)		%N = $100 \times$ Prise de masse azote / Prise masse totale	
	Ti-CP	TiXT	Ti-CP	TiXT
0,25	2,4	/	6,4	/
0,5	2,8	/	4,6	/
1	3,5	3,6	7,8	5,9
2	2,6	/	7,2	/
4	3,8	7,4	3,2	7,0
8	2,7	/	1,3	/
16	4,1	7,4	1,3	3,6
32	6,0	/	1,6	/
64	8,5	24,6	1,5	6,3
100	14,0	/	1,8	/

Tableau 30 - Prise de masse en azote déterminée par NRA et pourcentage correspondant par rapport à la prise de masse totale pour les deux alliages oxydés sous air de laboratoire à 650°C .

Pour le Ti-CP, le pourcentage de la prise de masse en azote par rapport à la prise de masse totale (qu'on notera %N par la suite) est plus élevé dans les premiers instants d'oxydation (jusqu'à environ 4 h) avant de diminuer et de se stabiliser après quelques heures :

- Pour $0 \leq t \leq 2$ h, entre 4,6 et 7,8% pour Ti-CP.
- Pour $8 \text{ h} \leq t \leq 100$ h, 1,5 % pour Ti-CP et 5,0 % pour le TiXT.

La prise de masse en azote est donc plus rapide pendant une courte période transitoire dans les premiers instants de l'oxydation. On notera que la prise de masse totale présente le même type de comportement (Tableau 25, cinétique proche du régime linéaire dans les premières heures qui se rapproche ensuite du régime parabolique à mesure que l'oxydation se poursuit).

Pour le TiXT, le faible nombre de points ne permet pas d'observer de tendance concernant l'évolution du pourcentage en azote (%N). Cependant, on remarque qu'au-delà de 4 h, là où le %N est stable pour

le Ti-CP, le %N est systématiquement plus élevé pour le TiXT. Cette observation était attendue en considérant pour le TiXT une prise de masse en azote plus élevée et une prise de masse globale plus faible.

La **Figure 95** présente l'évolution de la prise de masse en azote en fonction du temps (A) et de $t^{1/2}$ (B). D'après l'évolution de la prise de masse en azote en fonction de $t^{1/2}$, la prise de masse en azote pour le TiXT et le Ti-CP semble se faire selon une cinétique parabolique. La corrélation entre les différents points pour le Ti-CP est relativement faible avec un R^2 de 0,89 mais dans ce cas la régression est faite sur tous les points. En ne prenant en compte que les durées comprises entre 8 h et 100 h, on obtient un coefficient de détermination plus élevé de 0,952.

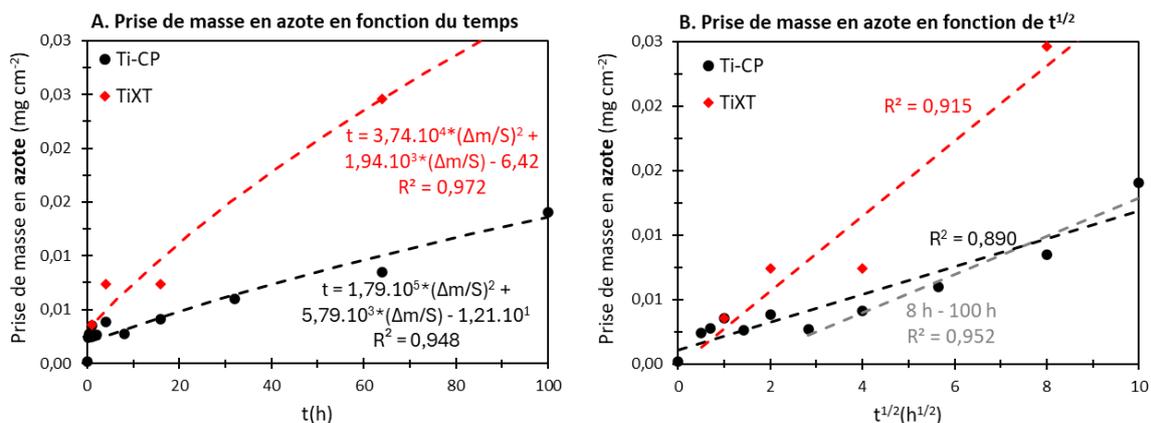


Figure 95 - *Prise de masse (mg cm⁻²) en azote calculée à partir des profils NRA en fonction du temps (A) et en fonction de la racine carré du temps (B), pour les échantillons de Ti-CP en noir et TiXT en rouge, oxydés à 650°C sous air de laboratoire.*

En utilisant la loi parabolique complète, on obtient les constantes de vitesse paraboliques suivantes :

- $k_p\text{-N (Ti-CP)} \approx 1,5 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- $k_p\text{-N (TiXT)} \approx 7,4 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

On peut déduire de ces données que la vitesse d'accumulation de l'azote est 5 fois plus élevée dans le TiXT que dans le Ti-CP (à 650°C pendant les 100 premières heures). Cette dernière observation est cohérente avec l'étude de Chaze et Coddet [13] suggérant l'effet bénéfique du silicium sur l'insertion et l'accumulation d'azote au cours de l'oxydation haute température du titane.

Afin de comparer la vitesse d'insertion de l'azote et de l'oxygène, on peut faire le rapport des k_p de l'insertion de ces deux éléments. Etant donné le %N pour les deux matériaux, il est préférable de ne pas assimiler la prise de masse totale à celle de l'oxygène. La prise de masse d'oxygène a donc été déduite à partir de la prise de masse totale et du %N (évolution présentée en annexe 4.IV). On obtient :

- $k_p\text{-O (Ti-CP)} \approx 1,7 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$
- $k_p\text{-O (TiXT)} \approx 4,8 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$

D'après ces constantes, l'oxygène s'insère 1100 fois plus vite que l'azote pour le Ti-CP et 65 fois pour le TiXT.

L'analyse par faisceau d'ion a donc permis de suivre la prise de masse en azote au cours de l'oxydation sous air à haute température (650°C) du Ti-CP et du TiXT. Il s'agit cependant d'une technique difficile d'accès (dépôt d'une demande auprès du réseau national IBA EMIR&A, visite médical), nécessitant une grande maîtrise de la mesure ainsi que de l'analyse des données (logiciels dédiés). La mesure en elle-même peut être longue : plusieurs heures pour obtenir une cartographie en général. Dans le point suivant, l'objectif est donc de suivre à nouveau la prise de masse en azote mais avec une technique plus simple à mettre en œuvre : la spectrométrie à décharge luminescence. Cette technique est souvent utilisée dans l'industrie pour obtenir des profils de concentration en profondeur. L'analyse SDL a aussi l'avantage de fournir un résultat plus représentatif avec une zone analyse de 4 mm de diamètre, contre 200 µm de côté pour l'analyse par faisceau d'ions, ce qui peut être utile dans notre cas avec la présence d'une hétérogénéité de l'épaisseur de l'oxyde et de la distribution de l'azote.

B. Etude de la cinétique d'accumulation de l'azote par SDL

1. Distribution élémentaire par SDL

La **Figure 96** présente les profils SDL (Spectrométrie à Décharge Luminescente) obtenus sur des échantillons de Ti-CP et TiXT non oxydés et oxydés 15 minutes et 100 heures à 650°C sous air de laboratoire. Sur ces profils sont représentés les signaux de l'oxygène en bleu, de l'azote en vert, du titane en gris et du silicium en rouge pour le TiXT. Les facteurs multiplicatifs $O(*3)$ et $Ti(/250)$ n'ont pour seul utilité que d'assurer une bonne visibilité des profils.

Ces profils révèlent pour les deux matériaux une insertion d'azote dès les premiers instants d'oxydation (dès 15 minutes) avec une accumulation entre une zone riche en oxygène et une zone riche en titane, correspondant très probablement à l'oxyde et au métal. Cette observation est cohérente avec l'état de l'art concernant la distribution de l'azote à l'interface métal/oxyde au cours de l'oxydation du titane [19], [20], [71], [99], [101] ainsi qu'avec les observations MEB, MET et SIMS développées dans le chapitre précédent. Au cours de l'oxydation, l'azote suit l'interface métal/oxyde avec une distribution similaire après 100 h. Les profils SDL obtenus après 100 h (**Figure 96**, E et F) semblent indiquer que l'oxyde est plus fin dans le cas du TiXT avec une concentration en azote plus importante à l'interface métal/oxyde.

La **Figure 97** présente une superposition des profils de l'azote pour des échantillons de Ti-CP (A) et TiXT (B) non oxydés et oxydés de 15 min à 100 h. La présence d'azote est présentée dans ces figures non pas en intensité relative comme précédemment mais en concentration volumique ($g.cm^{-3}$), calculée en comparant l'intensité du signal de l'azote dans les échantillons avec un standard de TiN. Une explication détaillée du calcul de la concentration volumique est donnée dans l'annexe 5.II. Ces profils permettent plusieurs observations analogues à celles avancées à partir des analyses NRA :

- Pour les deux matériaux, l'azote est détecté de plus en plus en profondeur à mesure que la durée d'oxydation augmente, ce qui est cohérent avec l'épaississement de la couche d'oxyde et l'accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde.

- Pour une durée d'oxydation donnée, la concentration en azote à l'interface métal/oxyde est plus importante pour l'alliage TiXT en comparaison du Ti-CP.

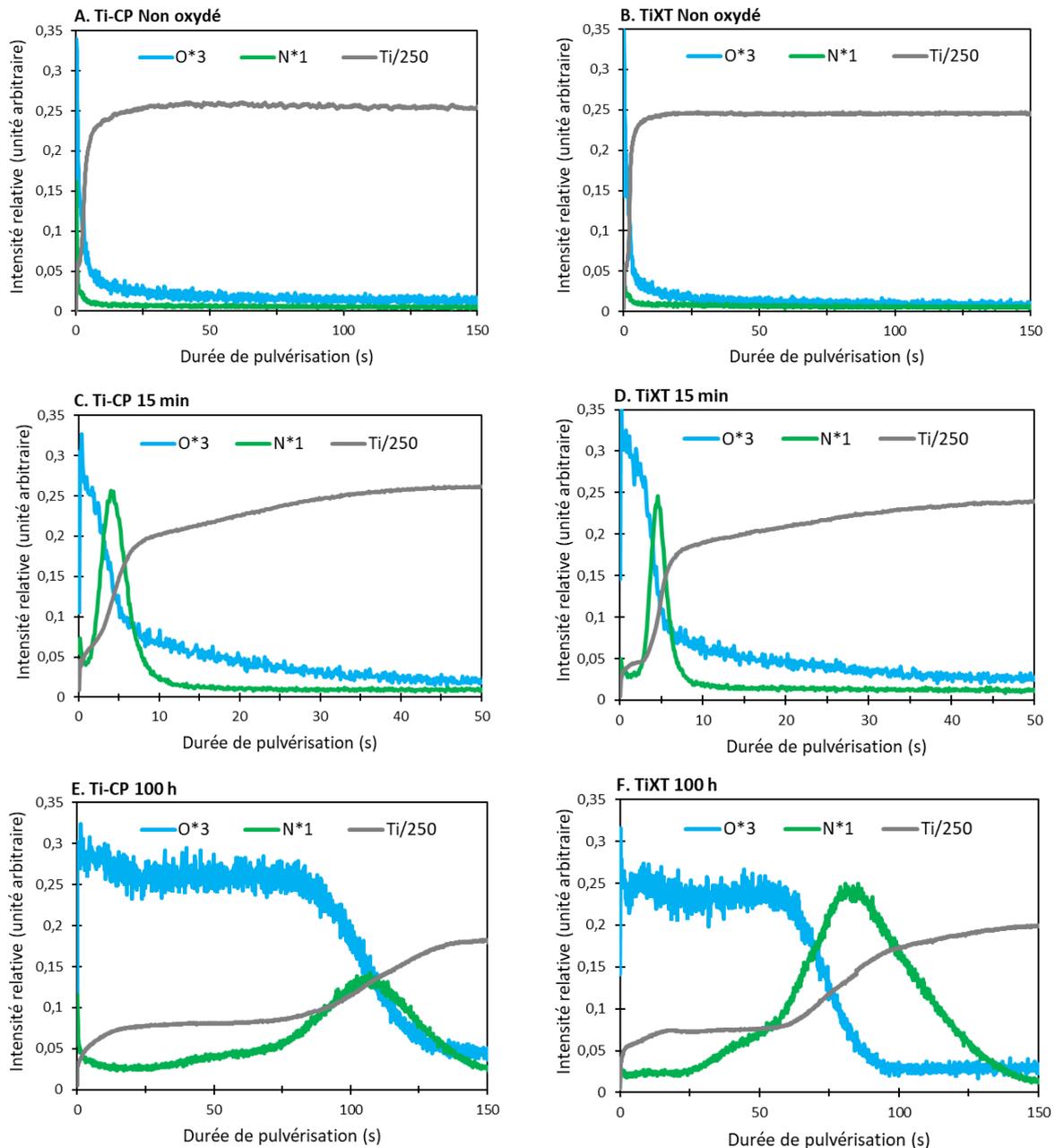


Figure 96 – Profils SDL pour des échantillons de Ti-CP à gauche et TiXT à droite, non oxydés et oxydés 15 minutes et 100 heures à 650°C sous air de laboratoire.

Avec l'augmentation de la durée d'oxydation, là-aussi la zone riche en azote s'élargit. Différents facteurs peuvent expliquer cette observation :

- L'effet de la pulvérisation. En effet, de précédentes études attestent d'une perte progressive de la résolution au cours des analyses SDL en profondeur, causée par les effets de la pulvérisation tels que l'augmentation de la rugosité dans le cratère, les effets de bords ou encore la pulvérisation préférentielle [191], [192], [193].

- Une présence d'azote de plus en plus importante dans l'oxyde ou en solution solide dans le titane Ti(N), comme évoqué précédemment dans le cas de la NRA.
- L'hétérogénéité de la couche d'oxyde, évoqué précédemment. Au cours de la pulvérisation, la zone riche en azote sera atteinte plus tôt pour l'oxyde fin et plus tard pour l'oxyde épais, provoquant un étalement du signal de l'azote. Il est probable que l'hétérogénéité de l'oxyde explique le double pic observé pour le signal de l'azote dans la **Figure 97 (A)** pour les échantillons de Ti-CP oxydés 16 h, 32 h et 64 h.

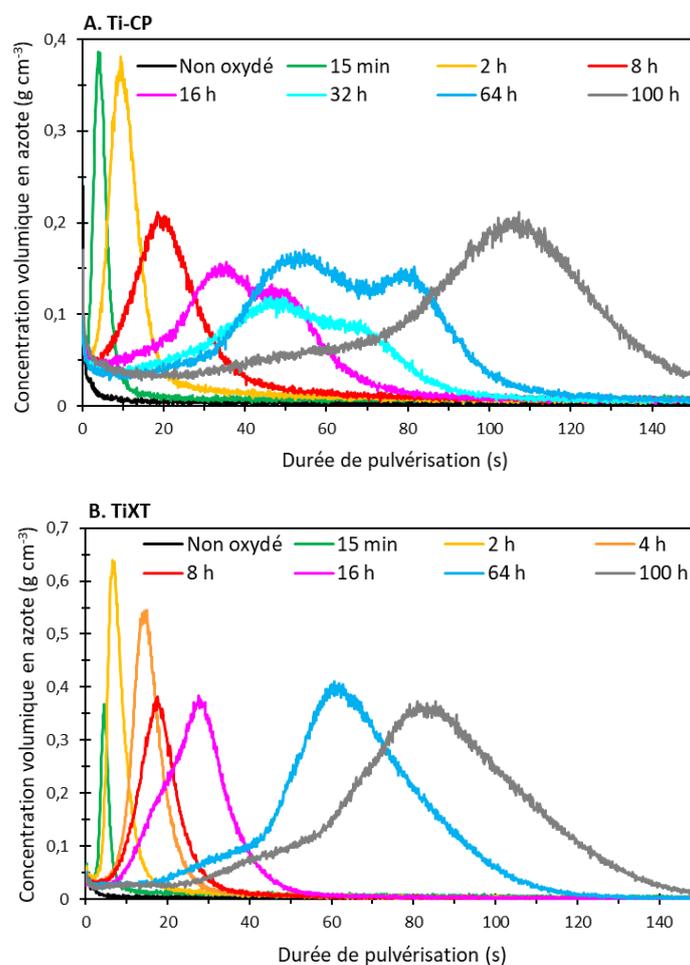


Figure 97 – Evolution de la concentration volumique en azote (g cm^{-3}) en fonction de la durée de pulvérisation lors de l'analyse SDL, pour des échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés sur différentes durées, de 15 min à 100 h.

2. Quantification de l'azote par SDL

Afin d'étudier la cinétique d'accumulation de l'azote en fonction de la durée d'oxydation, on calcule l'aire sous la courbe des profils d'azote de la **Figure 97** (détails de la méthode disponible dans l'annexe 5). Le **Tableau 31** présente l'évolution de la prise de masse en azote en fonction de la durée d'oxydation ainsi que le pourcentage représentatif par rapport à la prise de masse totale (obtenue par pesée).

Durée d'oxydation (h)	Prise de masse en azote (10^{-3} mg cm ⁻²)		%N = 100 × Prise de masse azote / Prise masse totale	
	Ti-CP	TiXT	Ti-CP	TiXT
0,25	5,6	3,8	18,5	18,2
0,5	8,7	5,4	18,5	23,8
1	8,2	/	14,6	/
2	11,7	12,5	13,2	20,9
4	/	17,9	/	16,9
8	14,3	16,8	6,8	12,9
16	18,9	26,2	5,6	12,8
32	19,3	/	4,4	/
64	31,1	58,0	5,2	14,9
100	42,3	71,3	5,3	13,5

Tableau 31 – Prise de masse en azote déterminée par SDL et pourcentage correspondant par rapport à la prise de masse totale pour les deux alliages oxydés sous air de laboratoire à 650°C.

Dans le tableau, certaines données manquantes sont marquées par le signe « / ». Cela s'explique par des problèmes techniques : lorsque les échantillons ne sont pas assez larges, il arrive que de l'air (contenant 78 % d'azote) pénètre dans la chambre d'analyse provoquant un signal anormalement élevé pour l'azote qui n'est alors pas pris en compte lors de l'analyse des données.

Etant donné les effets de pulvérisation et l'hétérogénéité de la couche d'oxyde, ces résultats doivent être traités avec précaution. Cependant, plusieurs tendances ressortent de ces résultats. On constate une augmentation de la prise de masse en azote au cours du temps, comme observé lors des analyses NRA. Les prises de masse en azote déterminées par SDL, bien que du même ordre de grandeur que celles déterminées par NRA, sont cependant en moyenne 2 à 3 fois plus élevées que ces dernières. Il serait utile d'effectuer une quantification avec une troisième technique afin de déterminer quelle technique surévalue ou sous-évalue la prise de masse réelle en azote. Il est probable que la quantification par NRA, qui n'est pas impactée par d'éventuels effets de pulvérisation et qui a déjà été utilisée pour quantifier l'azote il y a une dizaine d'années [78] soit la technique la plus fiable en ce sens.

Pour les deux matériaux, le pourcentage de la prise de masse en azote par rapport à la prise de masse totale (%N) est plus élevé dans les premiers instants d'oxydation (jusqu'à environ 2 h) avant de diminuer et de se stabiliser après quelques heures :

- Pour $t < 4$ h, entre 18,5 et 13,2 % pour Ti-CP et 18,2 et 20,9% pour TiXT.
- Pour $8 \text{ h} \geq t \geq 100$ h, 5,4 % pour Ti-CP et 13,5 % pour TiXT.

Cette observation est en accord avec les analyses NRA et va la aussi dans le sens de la présence d'un régime transitoire pendant lequel l'accumulation de l'azote est plus rapide. Une comparaison des deux alliages permet d'observer qu'au-delà de 2 h, la prise de masse en azote par unité de surface est plus élevée pour l'alliage TiXT (au-delà de la période transitoire $\%N_{\text{TiXT}} \approx 2,5 \times \%N_{\text{Ti-CP}}$), un résultat attendu avec pour le TiXT une prise de masse en azote plus élevée et une prise de masse totale plus faible, comparé au Ti-CP.

La **Figure 98** présente l'évolution de la prise de masse en azote en fonction du temps (A) et de $t^{1/2}$ (B).

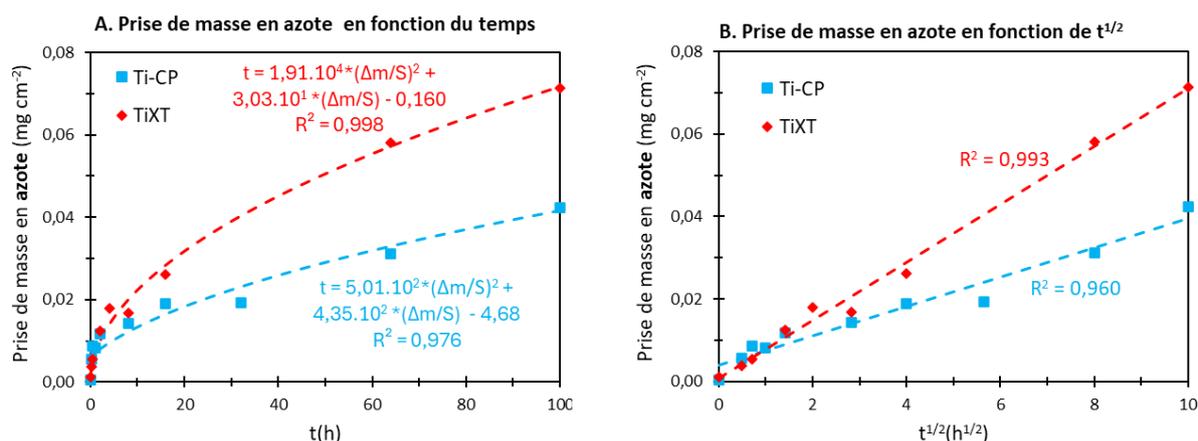


Figure 98 – *Prise de masse en azote (mg cm^{-2}) calculée à partir des profils SDL en fonction de t (A) et $t^{1/2}$ (B) pour les échantillons de Ti-CP en bleu et TiXT en rouge, oxydés à 650°C sous air de laboratoire.*

Lorsque l'on représente la prise de masse en fonction de $t^{1/2}$ (**Figure 98**), on obtient une variation linéaire (R^2 supérieur à 0,99 pour le TiXT et proche de 0,96 pour le Ti-CP) caractéristique d'un régime parabolique sur toute la durée de l'oxydation pour les deux matériaux. En utilisant la loi parabolique complète, on obtient les constantes de vitesse paraboliques suivantes :

- $k_p\text{-N}$ (Ti-CP) $\approx 5,5 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- $k_p\text{-N}$ (TiXT) $\approx 1,5 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Le TiXT se niture donc plus rapidement que le Ti-CP, en accord avec les analyses NRA.

Comme pour les analyses NRA, on détermine la constante de vitesse parabolique de l'insertion d'oxygène à partir de la prise de masse totale et du %N (évolution présentée en annexe 5.III). On obtient :

- $k_p\text{-O}$ (Ti-CP) $\approx 1,7 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- $k_p\text{-O}$ (TiXT) $\approx 7,1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Il en résulte que la prise de masse en oxygène est environ 300 fois plus rapide que celle de l'azote pour le Ti-CP et 50 fois pour le TiXT. On peut aussi déduire de ces données que la vitesse d'accumulation de l'azote est 2,6 fois plus rapide dans le TiXT.

3. Cas particulier – Ti-CP avec protocole de polissage spécifique

Suite à l'observation de l'hétérogénéité de l'épaisseur de l'oxyde et de l'étalement des pics sur les profils SDL, une nouvelle série d'analyses (série n°2) a été effectuée sur d'autres échantillons de Ti-CP avec au préalable un polissage spécifique (retrait d'environ $200 \mu\text{m}$ de matière depuis la surface puis polissage classique, SiC 600/800/1200) de manière à obtenir un oxyde d'épaisseur uniforme ainsi qu'une rugosité plus faible avant oxydation (finition SiC 2400). La **Figure 99** présente les profils SDL de l'azote obtenus sur ces échantillons.

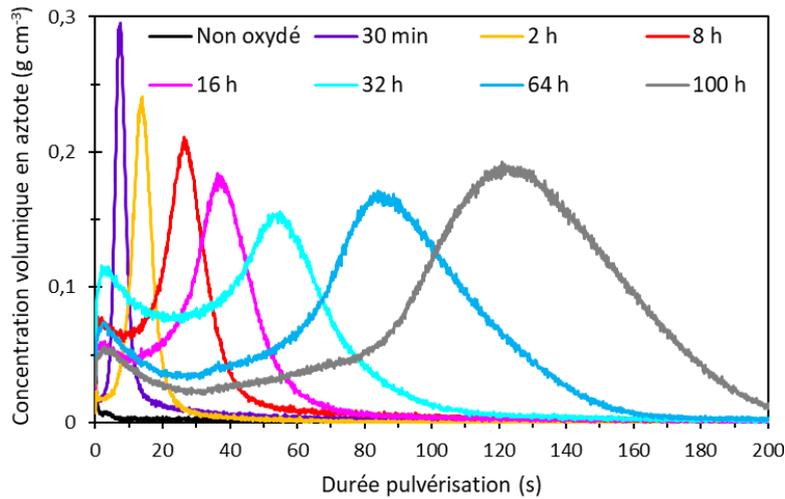


Figure 99 – Profils SDL de l'azote pour des échantillons de Ti-CP oxydés sous air à 650°C de 30 minutes à 100 heures. Les échantillons de Ti-CP en question ont subi un polissage spécifique destiné à obtenir un oxyde uniforme.

Nous n'observons plus comme précédemment de pics multiples d'azote à l'interface métal/oxyde. Pour tous les échantillons, un unique pic d'azote est détecté à l'interface. Il semble donc que les doubles pics observés dans la précédente série d'échantillons de Ti-CP s'expliquent effectivement par une hétérogénéité de l'épaisseur de l'oxyde. On détecte cependant une concentration en azote plus importante proche de la surface pour les échantillons oxydés de 8 h à 100 h. Un possible effet de pulvérisation est à envisager et l'origine de cette observation est toujours à l'étude.

La **Figure 100** présente l'évolution de la prise de masse en azote des échantillons de Ti-CP (série n°2) en fonction de t (A) et $t^{1/2}$ (B). L'évolution de la prise de masse est caractéristique d'une cinétique d'insertion parabolique, avec pour cette deuxième série une meilleure corrélation : R^2 de 0,978 pour $\Delta m/S$ (azote) en fonction de $t^{1/2}$. En utilisant la loi parabolique complète, on obtient k_p-N (Ti-CP série n°2) $\approx 6,9 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$. Précédemment, pour la série Ti-CP n°1, on obtenait k_p-N (Ti-CP) $\approx 5,5 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$, soit une valeur du même ordre de grandeur et 20 % plus faible.

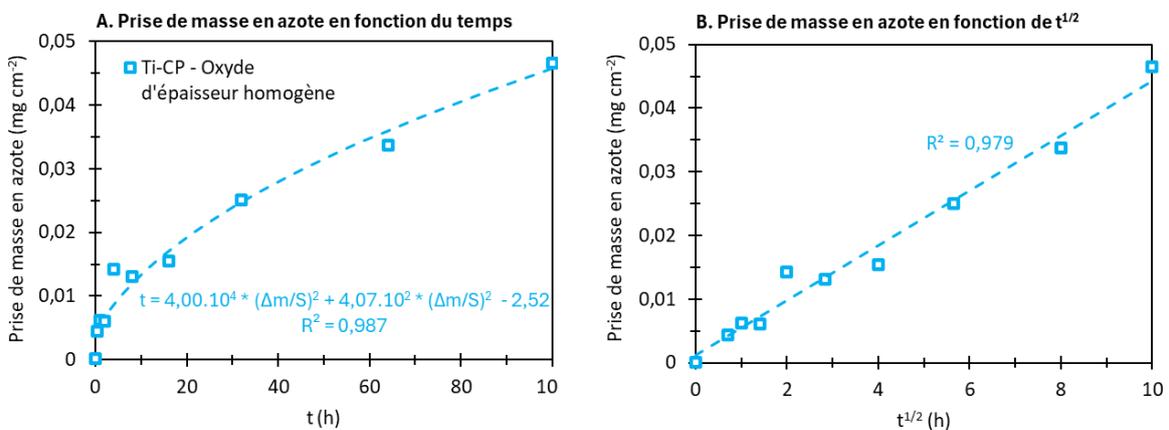


Figure 100 – Prise de masse en azote calculée à partir des profils SDL en fonction du temps (A) et de $t^{1/2}$ (B) pour des échantillons de Ti-CP (polissage spécifique pour obtention d'un oxyde uniforme) oxydés de 30 minutes à 100 heures sous air de laboratoire à 650°C.

Les analyses effectuées sur cette seconde série d'échantillons de Ti-CP semblent donc indiquer que la méthode de quantification est reproductible et semblent confirmer la cinétique parabolique de la prise de masse en azote lors d'une oxydation sous air de laboratoire à 650°C jusqu'à 100 h.

Suite à des problèmes techniques concernant l'une des deux faces de chaque échantillon, la prise de masse en azote ne sera pas ici comparée à la prise de masse totale.

C. Discussion – Courtes Durées

1. Cinétique d'accumulation de l'azote

Les deux techniques de caractérisation utilisées ici, la spectrométrie à décharge luminescence (SDL) et l'analyse par réaction nucléaire (NRA), ont bien permis d'étudier la cinétique d'accumulation de l'azote au cours de l'oxydation du Ti-CP et du TiXT sous air à 650°C de 15 minutes à 100 heures. Le **Tableau 32** synthétise les différents résultats en fonction du matériau et de la technique de caractérisation utilisée.

	SDL		NRA	
	Ti-CP	TiXT	Ti-CP	TiXT
%N - 0,15 ≥ t ≥ 2 h	13,2 - 18,5	18,2 - 20,9	4,6 - 7,8	/
%N - 8 h ≥ t ≥ 100 h	5,4	13,5	1,5	5,0
$k_p\text{-N}$ ($\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$)	$5,5 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-14}$	$1,5 \times 10^{-15}$	$7,4 \times 10^{-15}$
$k_p\text{-O}$ ($\text{g}^2 \text{cm}^{-4} \text{s}^{-1}$)	$1,7 \times 10^{-12}$	$7,1 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-12}$	$4,8 \times 10^{-13}$
Rapport $k_p\text{-O}/k_p\text{-N}$	300	50	1100	65
Rapport $k_p\text{-N}$ TiXT/Ti-CP	Accumulation de l'azote 2,6 fois plus rapide dans le TiXT.		Accumulation de l'azote 5 fois plus rapide dans le TiXT.	

Tableau 32 – Synthèse des principaux résultats du %N et de la constante de vitesse parabolique de l'azote en fonction de la technique de caractérisation utilisée.

Les deux techniques révèlent une accumulation de l'azote dès les premiers instants de l'oxydation (dès 15 minutes), une augmentation de la prise de masse en azote jusqu'à 100 h et une cinétique qui semble parabolique.

Le pourcentage en azote par rapport à la prise de masse totale est plus élevé dans les premiers instants d'oxydation (jusqu'à environ 2 h) puis diminue et se stabilise entre 8 h et 100 h : 5,4 % pour le Ti-CP et 13,5 % pour le TiXT par SDL et 1,5 % pour le Ti-CP et 5,0 % pour le TiXT par NRA. Cette tendance peut possiblement s'expliquer par l'évolution des caractéristiques de l'oxyde ainsi que le mécanisme de transport de l'oxygène et de l'azote. En effet, différentes études [48], [37] montrent que l'oxyde (rutile) formé dans les premiers instants de l'oxydation est plus compact que celui formé par la suite. Cela peut s'expliquer par l'apparition de contraintes au sein de l'oxyde au cours de sa formation pouvant générer des pores dans l'oxyde et à l'interface métal/oxyde [37]. Les pores et les joints de grains agissent comme des courts-circuits qui sont les chemins de diffusion préférentiels de l'oxygène [20]. Ainsi, un oxyde compact dans les premiers instants de l'oxydation peut engendrer une diminution du flux d'oxygène à travers l'oxyde ainsi qu'une diminution de la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde. Une P_{O_2} plus faible va stabiliser les nitrures à l'interface et donc favoriser l'accumulation d'azote. La

croissance de l'oxyde va ensuite provoquer l'augmentation de la quantité des pores et de joints de grains, accélérant ainsi l'insertion de l'oxygène au détriment de l'azote, jusqu'à aboutir à un équilibre avec un %N stable entre 8 h et 100 h.

On peut proposer une seconde hypothèse pour expliquer le %N plus élevé dans les premiers instants de l'oxydation. Comme développé dans le chapitre précédent, l'oxydation du métal et la formation de l'oxyde va générer des contraintes dans le métal et dans l'oxyde. Ces contraintes étant d'autant plus importantes dans les premiers instants de l'oxydation, elles vont favoriser l'insertion d'azote (dans les zones où la maille Ti- α est dilatée) de manière à former des nitrures, comme Ti_2N ou $Ti_2N_{0,84}$ (quadratique) détecté par analyse MET sur Ti-CP oxydé 16 h à 650°C (au niveau d'un oxyde fin), et ainsi accommoder les contraintes. Après la formation d'une quantité suffisante de nitrures à l'interface métal/oxyde, dont la présence permet une évolution moins brutale du coefficient du Pilling-Bedworth et dont la structure est similaire à celle de l'oxyde rutile, les contraintes vont se relaxer provoquant une diminution de la vitesse d'insertion de l'azote, jusqu'à arriver à un état stationnaire.

Le %N étant relativement faible en comparaison du %O au-delà du régime transitoire (1,5 % pour le Ti-CP et 5,6 % pour le TiXT par NRA), cela peut indiquer que le caractère parabolique de la prise de masse en azote est engendré par la cinétique parabolique de la prise de masse d'oxygène. Plusieurs points sont à prendre compte pour appréhender cette hypothèse :

- Le régime parabolique est contrôlé par la diffusion à travers l'oxyde [82].
- La vitesse d'insertion de l'azote est considérée plus rapide que celle l'oxygène dans le rutile [20].
- La vitesse d'insertion de l'oxygène est plus rapide que celle de l'azote dans le Ti- α , d'un facteur 10 d'après Chaze et al [20] et jusqu'à 35 d'après Anttila et al [94] (pour l'azote) et Dechamps et al [48] (pour l'oxygène).
- Des nitrures (majoritairement Ti_2N ou $Ti_2N_{0,84}$) se forment à l'interface métal/oxyde, lorsque P_{O_2} est suffisamment faible ($P_{N_2} > P_{O_2}$ avec une très faible pression d'oxygène $P_{O_2} < 10^{-30}$ bar [56]) et sont oxydés [110] ($TiN_x : TiN_x + O_2 \rightarrow TiO_2 + (x/2)N_2$) au fur et à mesure de l'oxydation.
- L'azote est continuellement renouvelé à l'interface [99] ce qui conforte l'idée que la quantité d'azote qui a circulé dans l'échantillon est bien plus importante que la quantité présente à froid.

D'après la littérature, on ne sait pas si la vitesse d'insertion de l'azote est plus élevée dans l'oxyde ou dans le métal. Si celle-ci est plus élevée dans le métal, comme pour l'oxygène, on pourrait expliquer la prise de masse parabolique de l'azote par l'épaississement progressif de l'oxyde. Dans le cas où la vitesse d'insertion est plus rapide dans l'oxyde, dû par exemple à un transport sous forme de molécules gazeuses, on pourrait raisonner sur la stabilité des nitrures. En effet, la prise de masse en azote dépend d'une part de la quantité d'azote qui est évacuée après l'oxydation des nitrures ainsi que de la quantité d'azote qui diffuse en profondeur pour former de nouveaux nitrures. Si on suppose que la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde (m/o) est d'autant plus faible que l'épaisseur d'oxyde est importante, P_{O_2} à l'interface m/o va progressivement diminuer au cours de l'oxydation, ce qui aura deux conséquences :

- Les nitrures à l'interface seront oxydés de plus en plus lentement au cours de l'oxydation.
- La stabilité des nitrures à l'interface va progressivement augmenter.

Dans cette proposition, les vitesses de consommation et de formation des nitrures dépendent tous deux de l'évolution parabolique de l'épaisseur de l'oxyde. Ce serait donc la cinétique parabolique de l'insertion d'oxygène qui induirait la cinétique parabolique de l'accumulation de l'azote.

Il serait intéressant de déterminer la constante de vitesse de l'accumulation de l'azote dans le cas de la nitruration (sous N₂ pur) à 650°C afin d'évaluer l'influence de l'oxygène sur cette vitesse. D'après Strafford et al [53], $4,39 \times 10^{-12} \leq k_p\text{-N} \leq 6,42 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour la nitruration du titane pendant 150 h à 900°C, soit une vitesse d'accumulation de l'azote environ 3500 fois plus élevée que lors d'une oxydation sous air à 650°C (d'après les données NRA). Cette donnée à 900°C ne permet donc pas de déterminer de quelle manière la présence d'oxygène affecte la vitesse d'accumulation de l'azote.

Dans une étude précédente [99], le %N a été déterminé par NRA avec la même méthode de quantification et le même matériau (Ti-CP) mais pour une température de 700°C. Ce taux s'élève alors à 16 % après 5 h et 12 % après 20 h. On a donc là aussi un %N plus élevé dans les premiers instants de l'oxydation. De plus, en comparaison des résultats obtenus par NRA dans notre étude, 3,2 % pour 4 h et 1,3 % pour 16 h, on constate que le %N est plus élevé lorsque la température augmente, pour une durée d'oxydation équivalente. L'élévation de la température semble donc davantage favoriser l'insertion d'azote que celle de l'oxygène. Ce phénomène peut provenir de la dilatation de la maille de Ti-α qui impacte davantage l'azote que l'oxygène. Avec un rayon atomique pour l'azote et l'oxygène de 65 et 60 pm respectivement [194] et un rayon de 61 pm pour le site octaédrique de la maille Ti-α, l'oxygène s'insère bien plus facilement dans ces sites interstitiels que l'azote. La dilatation de la maille et par extension l'agrandissement des sites octaédriques peut donc davantage favoriser l'insertion de l'azote.

La **Figure 101** présente un schéma récapitulatif des principales observations concernant la cinétique d'accumulation de l'azote.

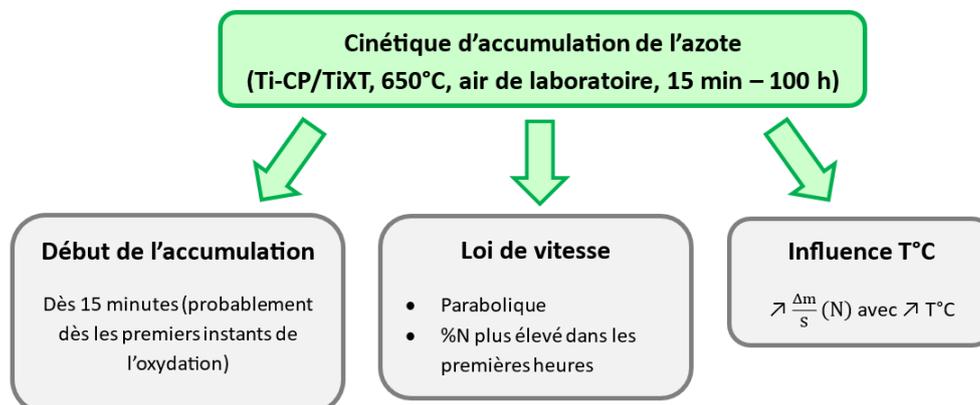


Figure 101 – Schéma récapitulatif des différentes observations concernant la cinétique d'accumulation de l'azote.

2. Influence de la présence de silicium dans l'alliage

La présence de silicium dans l'alliage induit une importante diminution de la prise de masse totale à 650°C et 700°C dans les 100 premières heures, déjà observée dans la littérature [11]. La présence de silicium favorise l'accumulation de l'azote avec pour l'alliage TiXT une prise de masse en azote et un %N plus élevé comparé au Ti-CP (%N-Ti-CP calculé par NRA de 5,0 % au-delà de 8 h contre 1,5 % pour le TiXT). Il est possible que cela s'explique par un effet indirect de l'impact du silicium sur l'oxyde, comme évoqué dans le chapitre précédent. En effet, cet élément d'addition permet de limiter la porosité dans l'oxyde [13], ce qui diminue le flux d'oxygène à travers l'oxyde et la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde. Cela stabilise les nitrures à l'interface et favorise l'accumulation de l'azote. Ces résultats sont cohérents avec les observations MEB et MET effectuées sur Ti-CP et TiXT oxydés 16 h sous air à 650°C, qui indiquent une présence d'azote et de nitrure à l'interface m/o plus importante pour le TiXT. Les profils SDL semblent aussi indiquer qu'au-delà de la quantité d'azote plus élevée, la distribution de l'azote est davantage resserrée au niveau de l'interface métal/oxyde pour le TiXT en comparaison du Ti-CP, provoquant une concentration localement plus élevée. Ces observations vont dans les sens des observations MET présentées dans le chapitre 3 (Ti₂N détecté seulement pour le TiXT, dans le cas d'un oxyde « large ») et de l'étude de Chaze et al [20] qui ont comparé différents alliages de titane oxydé sous air et ne détectent une phase de nitrure TiN que dans le cas de l'alliage contenant du silicium.

La **Figure 102** présente un schéma récapitulatif des différentes observations concernant l'influence de la présence de silicium dans l'alliage, à hauteur de 0,45 %m, sur la cinétique d'oxydation et d'accumulation de l'azote lors d'une oxydation sous air de laboratoire à 650°C.

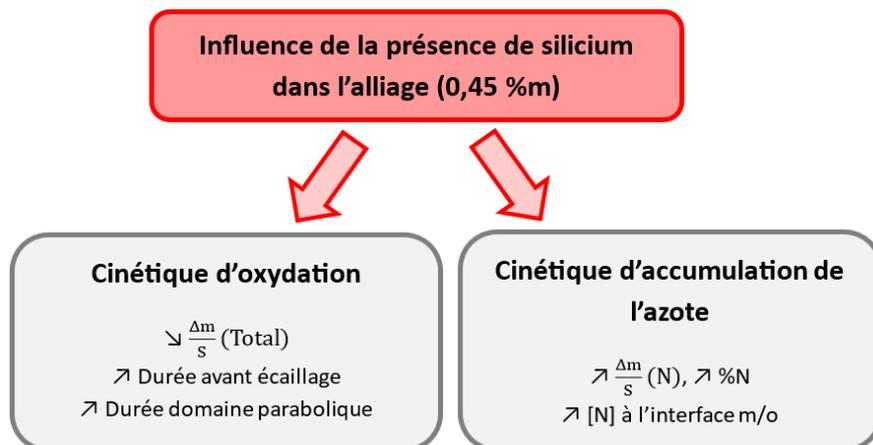


Figure 102 – Schéma récapitulatif des différentes observations concernant l'influence de la présence de silicium dans l'alliage (0,45 %m) sur la cinétique d'oxydation et d'accumulation de l'azote à 650°C sous air de laboratoire.

3. Comparaison des deux techniques utilisées pour la quantification de l'azote

Les deux techniques semblent indiquer un régime parabolique pour la prise de masse en azote avec une meilleure corrélation dans le cas de la quantification par SDL. Cela peut s'expliquer pour le faible nombre de coups pour le signal de la réaction $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ ainsi que la discrétisation en énergie. En effet, l'énergie des particules α est mesurée avec différents canaux dont chacun est spécifique à une énergie donnée. Avec un écart de 11,2 keV entre chaque canaux et un signal qui s'étend sur quelques dizaines à quelque centaines de keV pour la réaction nucléaire d'intérêt, le nombre de points n'est pas idéal pour obtenir une bonne représentation de la distribution de l'azote en profondeur, avec par exemple seulement 17 points pour l'échantillon oxydé 15 minutes ou 26 pour l'échantillon oxydé 4 h. Pour vérifier cette quantification de l'azote faite par NRA, il pourrait être utile d'effectuer une nouvelle quantification avec une autre réaction nucléaire de l'azote 14, par exemple $^{14}\text{N}(d,p_0)^{15}\text{N}$, où même cumuler plusieurs réactions nucléaires. La meilleure corrélation dans le cas de la SDL peut aussi s'expliquer par la dimension de la zone analysée (4 mm de diamètre soit 12,6 mm²) qui permet une mesure moyenne, représentative de l'ensemble de la surface. L'analyse NRA, qui consiste en un balayage point par point sur une zone plus petite de 200 x 200 μm (0,04 mm²), peut être davantage impactée par l'hétérogénéité de la distribution de l'azote.

On constate aussi que les prises de masses en azote déterminées par SDL sont en moyenne 2 à 3 fois plus élevées que celles obtenues par NRA. Il s'agit là d'un point qu'il reste à investiguer. Pour les deux méthodes et plus particulièrement la SDL, utiliser un standard avec une concentration en azote plus proche de la concentration à mesurer permettrait probablement de réduire les incertitudes associées. Dans le cas de la SDL, l'approximation de la vitesse de pulvérisation est aussi un facteur à prendre en compte. Afin d'obtenir une vitesse de pulvérisation plus homogène dans le standard, il serait préférable de remplacer celui utilisé (échantillon de titane avec une couche de TiN d'environ 2 μm d'épaisseur) par un standard massif (concentration homogène en azote dans tout le matériau).

La distribution hétérogène en azote peut elle aussi être un facteur supplémentaire d'incertitude quant à la prise de masse totale en azote pour un échantillon, surtout pour la quantification par NRA où la zone analysée est bien plus petite que pour la SDL. La seconde série d'échantillons analysés par SDL, avec un polissage spécifique de manière à obtenir un oxyde et une distribution en azote uniforme, a mis en avant une cinétique d'accumulation en azote parabolique avec un meilleur coefficient de détermination. Cette hétérogénéité de distribution ne semble donc pas remettre en question les différents résultats mais doit être prise en compte lors de l'étude d'échantillon de titane oxydé sur de courtes durées, au moins jusqu'à 64 h à 650°C.

La quantification de l'azote par NRA a déjà été évoqué dans différents travaux [195], [99] et les caractéristiques de la techniques (non destructive, sensibilité pouvant atteindre 1 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, bonne résolution en profondeur) laissent à penser que la prise de masse en azote obtenue avec cette méthode est plus fiable que celle déterminée par SDL. Si la prise de masse en azote déterminée par SDL est surestimée, cela pourrait provenir de l'approximation faite concernant la vitesse de pulvérisation qui peut varier en fonction du milieu considéré (oxyde de titane, oxynitride, nitride, titane, ...) [147].

La **Figure 103** présente un schéma récapitulatif de la comparaison entre les deux techniques utilisées pour quantifier l'azote.

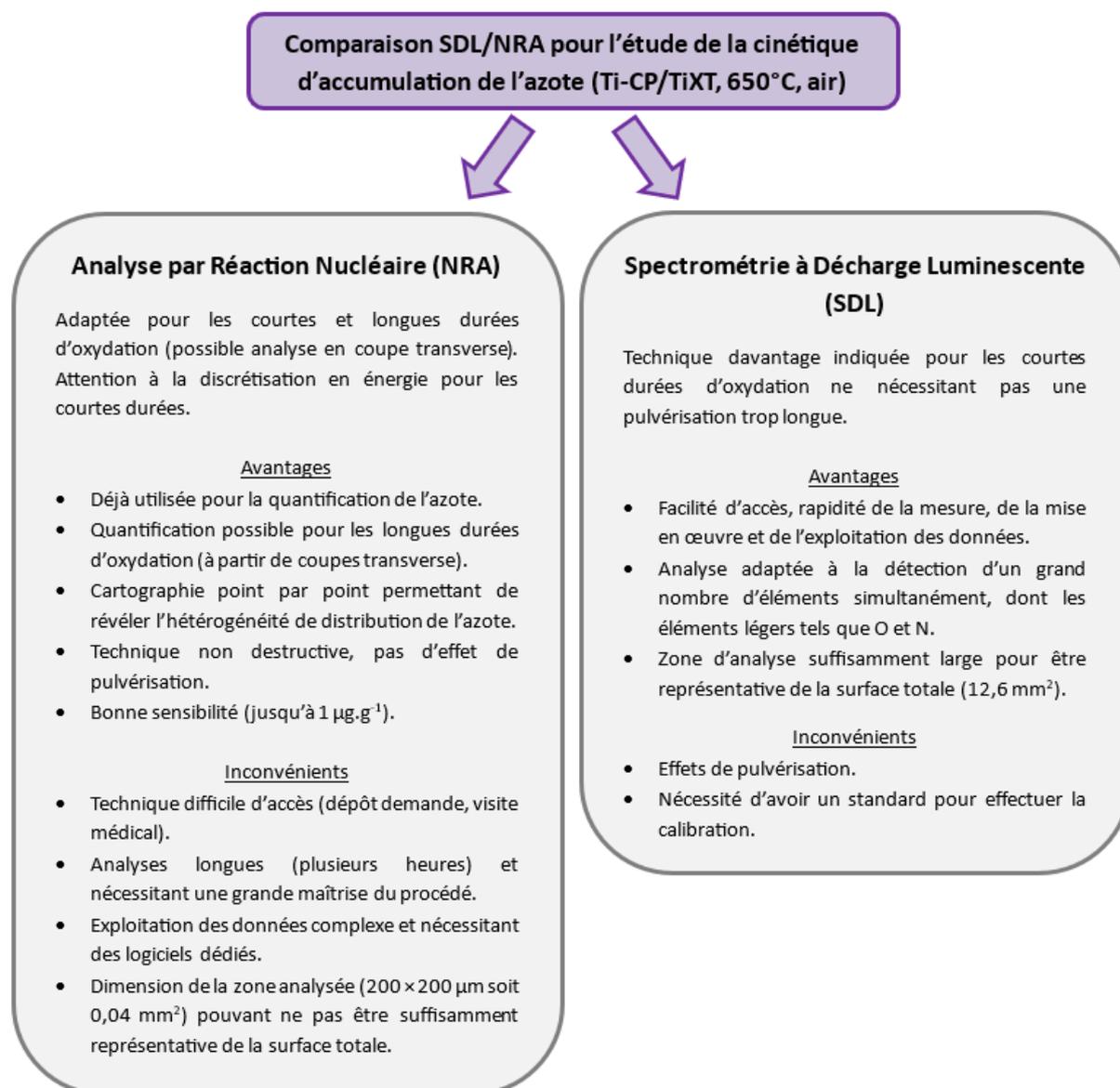


Figure 103 – Schéma récapitulatif de la comparaison entre la SDL (spectrométrie à Décharge Luminescente) et la NRA (Nuclear Reaction Analysis) pour la quantification de l'azote.

III. Cinétique d'oxydation – Longues Durées

Les oxydations longues durées présentées ici ont été effectuées à 650°C et 700°C sous air de laboratoire de façon pseudo-isotherme, c'est-à-dire sous la forme de pesées successives d'un même échantillon, dans un four à moufle. Ces longues durées, jusqu'à 6000 h, permettent de se rapprocher des durées réelles d'utilisation des pièces métalliques en service.

La **Figure 104** présente la prise de masse des échantillons de Ti-CP et TiXT à 650°C (A) et 700°C (B) ainsi que la détermination de l'ordre de la réaction à 650°C (C) et 700°C (D). Comme lors des courtes durées, l'alliage TiXT présente une prise de masse bien plus faible que le Ti-CP. Il ne présente toujours pas d'écaillage après 6000 h à 700°C alors que le Ti-CP s'écaille fortement au-delà de 2000 h à la même température.

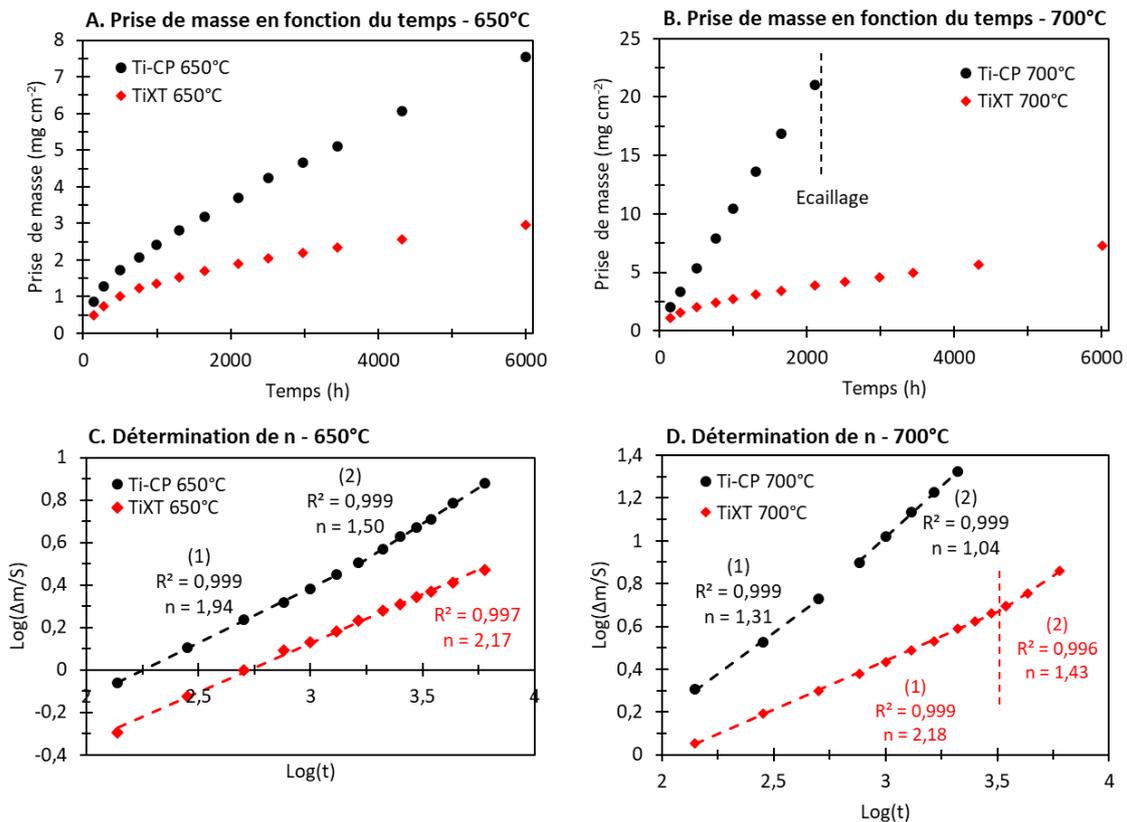


Figure 104 - Prise de masse (mg.cm⁻²) en fonction du temps (en h) pour les alliages de Ti-CP (en noir) et TiXT (en rouge) à 650°C (A) et 700°C (B). Ln(kp) en fonction de -1/RT à 650°C (C) et 700°C (D).

Le **Tableau 33** présente un récapitulatif des différents indices n calculés. L'alliage TiXT présente une cinétique parabolique à 650°C (n = 2,17) et jusqu'à 3 000 h à 700°C (n = 2,18). Ces valeurs indiquent la formation d'un oxyde protecteur agissant comme une barrière à la diffusion des espèces oxydantes. Au-delà de 3 000 h à 700°C, la cinétique se rapproche d'un régime linéaire avec n = 1,43. Pour le Ti-CP, le régime parabolique est observé à 650°C jusqu'à environ 1300 h (n = 1,94) avant de tendre vers un régime plus linéaire (n = 1,50). À 700°C, la cinétique est principalement linéaire pour le Ti-CP avec une légère accélération de la cinétique entre 700 et 800 h où l'indice n passe de 1,31 à 1,04.

	Ti-CP		TiXT	
	650°C	700°C	650°C	700°C
n – zone 1	1,94 (< 1300 h)	1,31 (< 700 h)	2,17	2,18 (< 3000 h)
n – zone 2	1,50	1,04		1,43

Tableau 33 – Indice n calculés pour Ti-CP et TiXT à 650°C et 700°C sous air de laboratoire lors d'oxydations pseudo-isothermes.

On notera que la méthode de prise de masse pseudo-isotherme induit un certain cyclage (8 cycles pour le Ti-CP à 700°C par exemple) qui accélère la formation de fissures et donc de l'écaillage. Par exemple, un échantillon de Ti-CP oxydé 3000 h à 700°C ne présente pas d'écaillage lorsqu'il est oxydé de manière isotherme.

Dans le précédent chapitre, une comparaison a été faite de la microstructure d'échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés 3000 h à 650°C et 700°C. A titre informatif, en considérant que le mécanisme d'oxydation est le même à 650°C et 700°C (ce qui rigoureusement ne semble pas tout à fait exact d'après le %N plus élevé à 700°C qu'à 650°C) et par extrapolation de la Figure 104 A, une oxydation de 3000 h à 700°C est équivalent pour 650°C à une oxydation de 43 000 h pour Ti-CP et 19 000 h pour le TiXT.

IV. Cinétique d'accumulation de l'azote – Longues Durées

Des analyses SDL ont été effectuées sur des échantillons oxydés sous air à 650°C sur de longues durées : jusqu'à 3 000 h pour le Ti-CP et 1 000 h pour le TiXT. Ces analyses ont fourni de nombreuses informations sur la distribution des éléments mais la technique n'est peut-être pas la plus adaptée pour la quantification de l'azote, notamment pour le Ti-CP. En effet, pour les échantillons oxydés au-delà de 200 h, la pulvérisation commence à présenter des interruptions temporaires générant des sauts d'intensité dans les profils. L'analyse peut même s'arrêter complètement. Cela peut s'expliquer par un écaillage de l'oxyde lors de la pulvérisation, qui peut se redéposer sur l'échantillon et créer un contact entre l'anode et la cathode, ce qui provoque l'extinction du plasma. Pour cette raison, seule l'évolution de la quantité de l'azote pour le TiXT sera développée ici.

La **Figure 105** présente les profils SDL de l'oxygène, de l'azote et du titane pour des échantillons oxydés 1 000 h.

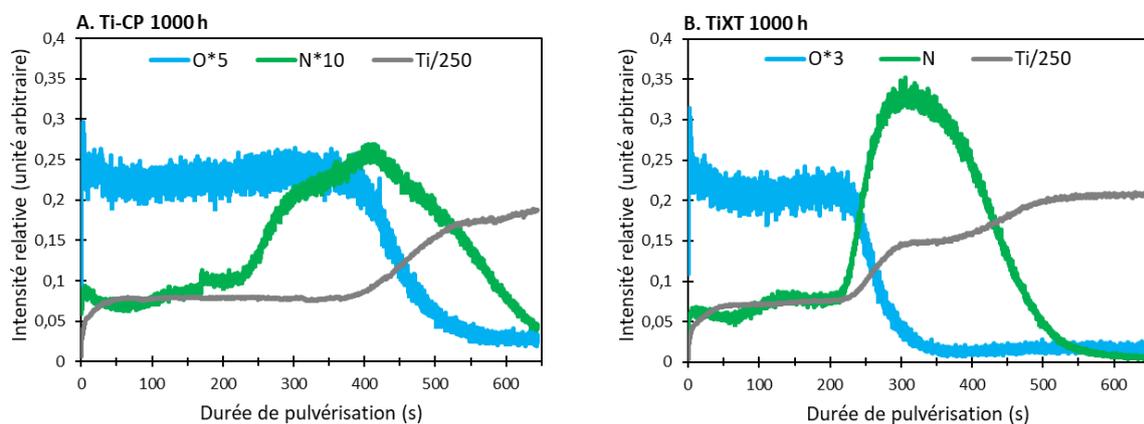


Figure 105 - Profils SDL pour des échantillons de Ti-CP (A) et TiXT (B), oxydés 1000 heures à 650°C sous air de laboratoire.

On constate que l'azote s'accumule toujours à l'interface métal/oxyde, avec une concentration plus élevée dans le cas de l'alliage TiXT. Les profils semblent indiquer une concentration d'azote stable dans l'oxyde et bien supérieure à celle dans la matrice métallique, mais ceci résulte peut-être d'un effet de pulvérisation.

La **Figure 106** présente l'évolution des profils de l'azote avec la durée d'oxydation pour le TiXT. On remarque comme pour les temps courts une accumulation de l'azote de plus en plus profondément à mesure que la durée d'oxydation augmente. Le « palier » observé au niveau de l'oxyde pour l'échantillon oxydé 1 000 h n'est pas visible pour les autres échantillons, ce qui peut laisser penser qu'il s'agit effectivement d'un effet de la pulvérisation. Les analyses MEB présentées dans le chapitre précédent tendent à confirmer cette hypothèse.

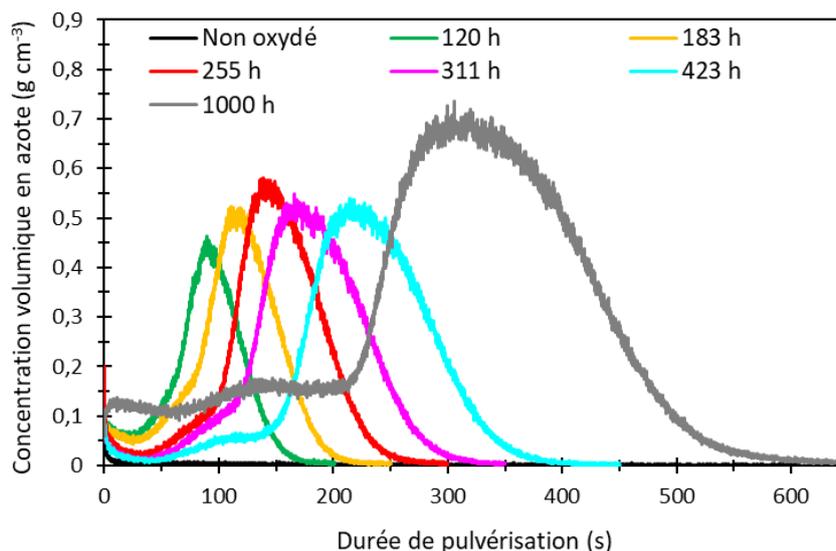


Figure 106 - Evolution de la concentration volumique en azote ($g\ cm^{-3}$) en fonction de la durée de pulvérisation lors de l'analyse SDL pour des échantillons de TiXT oxydés à $650^{\circ}C$ sous air sur de longues durées.

Comme précédemment, l'intégration de ces profils a permis d'obtenir la prise de masse en azote ainsi que le %N par rapport à la prise de masse totale, présentés dans le **Tableau 30**. Ce tableau présente aussi une estimation du %N que l'on obtiendrait par NRA en se basant sur l'écart entre le %N déterminé par SDL et NRA dans la partie stationnaire pour le TiXT dans le cas des courtes durées (facteur 2,4).

Durée d'oxydation (h)	Prise de masse en azote (SDL) ($10^{-3}\ mg\ cm^{-2}$)	% N (SDL) / Prise de masse totale	% N (Estimation NRA) / Prise de masse totale
120	95,6	16,9	7,04
183	132	18,6	7,75
255	164	19,0	7,92
311	187	19,2	8,00
423	214	18,6	7,75
1000	525	31,7	13,2

Tableau 34 - Prise de masse en azote et pourcentage correspondant par rapport à la prise de masse totale pour des échantillons de TiXT oxydés sous air de laboratoire à $650^{\circ}C$.

Entre 120 h et 423 h, le %N est stable avec une teneur de 18,5 % (7,69 % d'après l'estimation NRA). Ce pourcentage augmente ensuite pour atteindre 32 % (13,2 % par NRA) après 1 000 h à $650^{\circ}C$. Cette dernière valeur doit cependant être considérée avec précaution au vue de la durée de la pulvérisation nécessaire pour obtenir le profil et les possibles effets de pulvérisation associés (étalement du signal de l'azote, variation de la vitesse de pulvérisation entre l'oxyde et le métal).

La prise de masse en azote en fonction du temps est représentée dans la **Figure 107 A** et révèle une augmentation progressive jusqu'à 1000 h. La **Figure 107 B** révèle qu'entre 120 h et 423 h, la cinétique n'est plus parabolique (contrairement aux durées courtes, jusqu'à 100 h) et se rapproche d'un régime linéaire avec un ordre de réaction $n = 1,37$. Au-delà de 423 h, le seul point disponible ne permet pas de

tirer de conclusion définitive mais ce dernier semble indiquer une accélération de la cinétique d'accumulation de l'azote.

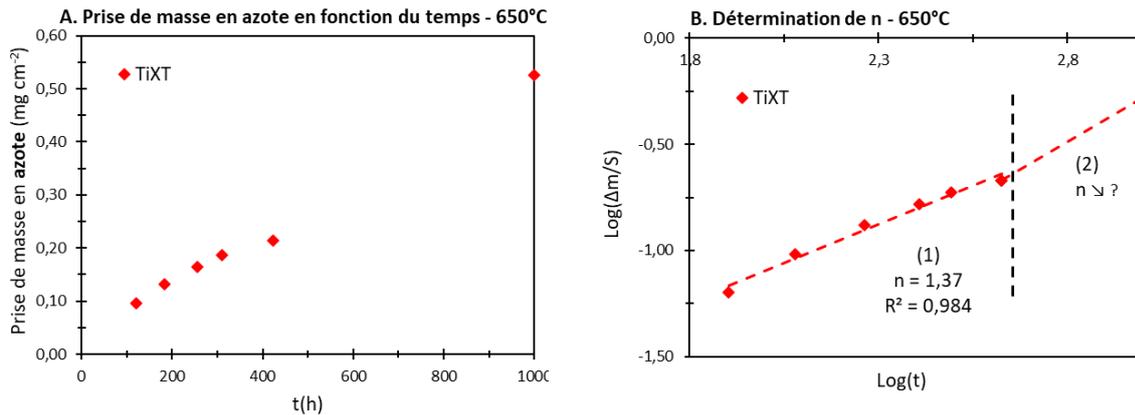


Figure 107 – Prise de masse en azote en fonction du temps (A) et $\text{Log}(\Delta m/S)$ en fonction de $\text{Log}(t)$ (B) pour des échantillons de TiXT oxydés sous air à 650°C de 5 h à 1 000 h.

Si la quantité d'azote continue d'augmenter, cela signifie que la couche d'oxyde est toujours protectrice, ce qui est cohérent avec l'absence d'écaillage et ce jusqu'à au moins 6 000 h à 650°C, ainsi qu'avec l'observation d'un oxyde protecteur et de nitrures à l'interface métal/oxyde dans les analyses MEB en coupe transverse de TiXT oxydé 3000 h à 650°C et 700°C. Il serait intéressant de quantifier l'azote sur des durées plus longues mais la SDL n'est alors pas la technique la plus adaptée en raison de l'extinction du plasma évoqué précédemment. La NRA pourrait permettre de palier à ce problème avec des analyses en coupe transverse qui ne sont pas impactées par l'épaisseur de l'oxyde.

V. Synthèse – Partie I

Cette première partie a permis d'en apprendre plus sur la cinétique d'accumulation de l'azote de l'atmosphère au cours de l'oxydation sous air et haute température d'alliages de titane, ainsi que sur l'effet de la présence de silicium en tant qu'élément d'addition sur l'accumulation de l'azote.

L'étude révèle que dans nos conditions expérimentales, Ti-CP et TiXT (alliage contenant 0,45 %m de Si) oxydé à 650°C :

- L'azote s'insère dès les premiers instants d'oxydation (dès 15 minutes).
- L'azote s'accumule à l'interface métal/oxyde et suit l'interface au cours de l'oxydation avec une localisation similaire après 1000 h à 650°C. Cette localisation est cohérente avec de précédentes études [20], [19] ainsi qu'avec les observations MEB, MET et SIMS présentées dans le chapitre précédent.
- La zone riche en azote s'étend avec la durée d'oxydation ce qui peut indiquer une présence d'azote de plus en plus importante dans l'oxyde sous forme d'oxynitride TiO_xN_y et en solution solide dans le titane $Ti(N)$, comme suggéré par Abdallah et al [71] pour l'alliage Ti6242S.
- La prise de masse en azote semble s'effectuer selon une cinétique parabolique tout comme l'oxygène, mais avec une prise de masse plus faible, de l'ordre de quelques pourcents de la prise de masse totale pour le Ti-CP. Le pourcentage en azote par rapport à la prise de masse totale (%N) est plus élevé dans les premières heures de l'oxydation avant de diminuer et de se stabiliser. Pour le Ti-CP, on obtient par NRA un %N entre 4,6 et 7,8 % dans les deux premières heures et 1,5 % entre 8 h et 100 h à 650°C. La cinétique parabolique de l'accumulation de l'azote peut dépendre de la cinétique parabolique de la croissance de l'oxyde.
- Des cartographies NRA révèlent pour le Ti-CP une distribution hétérogène de l'azote en surface, complémentaire avec une couche d'oxyde d'épaisseur variable : les zones riches en azote correspondent aux zones pauvres en oxygène (avec un oxyde fin). Avec une préparation spécifique des échantillons avant oxydation, une couche d'oxyde d'épaisseur uniforme peut être obtenue. Pour de tels échantillons, on obtient là aussi une accumulation d'azote selon une cinétique parabolique mais avec une meilleure corrélation entre les différentes prises de masses, laissant à penser que la distribution hétérogène de l'azote amène effectivement une incertitude supplémentaire dans la mesure de la quantité d'azote.

La présence de silicium dans l'alliage (0,45 %m) impacte significativement le comportement à l'oxydation avec une diminution de la prise de masse globale :

- Pour 100 h, 31% à 650°C et 44 % à 700°C.
- Pour 2000 h, 48 % à 650°C et 81 % à 700°C.

Sur des durées plus longues, le TiXT ne présente toujours pas d'écaillage après 6000 h à 700°C alors que le Ti-CP s'écaille fortement au-delà de 2000 h. En ce qui concerne l'azote, la présence de silicium favorise son accumulation. Par NRA, on obtient un k_p de $1,5 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le Ti-CP et

$7,4 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le TiXT, soit une insertion d'azote environ 5 fois plus rapide dans le cas du TiXT. Le %N est lui aussi plus élevé pour cet alliage avec 5,0 % entre 8 h et 100 h contre 1,5 % pour le Ti-CP. Ces observations sont à mettre en parallèle avec la prise de masse plus faible dans le cas du TiXT. Cette augmentation de la prise de masse en azote est peut-être un effet indirect de l'impact du silicium sur l'oxyde formé mais joue aussi probablement un rôle sur la meilleure tenue à l'oxydation du TiXT en comparaison du Ti-CP. La prise de masse en azote augmente jusqu'à au moins 1000 h pour le TiXT à 650°C.

L'élévation de la température, de 650°C à 700°C, favorise davantage l'accumulation de l'azote que celle de l'oxygène. Cela peut s'expliquer par la dilatation de la maille et donc des sites interstitiels octaédriques de Ti- α dans lesquels s'insère l'azote. Ce comportement est précisé ici car il peut s'agir d'une indication quant au mécanisme d'insertion de l'azote au cours de l'oxydation.

Bien que les deux techniques utilisées (SDL et NRA), permettent de suivre la prise de masse en azote, la SDL semble davantage indiquée pour les courtes durées d'oxydation ne nécessitant pas un temps de pulvérisation trop long, jusqu'à 100 h à 650°C pour le Ti-CP par exemple. Pour des durées d'oxydation plus importantes, la NRA sera plus fiable et peut-aussi être utilisée non pas depuis la surface mais sur des échantillons en coupe transverse pour ne pas être impactée par l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Suite à cette étude sur la cinétique d'insertion de l'azote, une analyse cristallographique est menée afin de suivre l'évolution des différentes phases avec une attention particulière sur les nitrures. L'objectif est d'identifier les différentes phases cristallographiques, observer et comparer les phases présentes à chaud et à froid, ainsi qu'investiguer certains points évoqués précédemment tels que la dilatation de la maille de Ti- α plus importante à 700°C qu'à 650°C.

Partie II - Etude cinétique de l'évolution des phases cristallographiques

I. Analyse cristallographique ex-situ

A. Identification des phases dans le Ti-CP

On s'intéresse ici à des analyses en mode θ -2 θ qui offrent une plus grande profondeur de pénétration en comparaison d'analyses en incidence fixe, comme le montre le **Tableau 35**. En effet, l'objectif est tout d'abord d'identifier le plus de phases possibles avec un intérêt particulier pour les nitrures. L'azote étant présent majoritairement à l'interface métal/oxyde, comme montré précédemment dans les analyses, SDL, NRA et SIMS, il est nécessaire que le faisceau pénètre au-delà de la couche d'oxyde, d'environ 2,7 μm et 2 μm pour des échantillons de Ti-CP et TiXT respectivement, oxydés 100 h à 650°C.

	2 θ°	θ -2 θ	1 $^\circ$	2 $^\circ$	4 $^\circ$	8 $^\circ$
TiO ₂ rutile	20	3,81	0,73	1,38	2,44	3,66
	40	7,50	0,75	1,45	2,74	4,84
	60	10,97	0,75	1,47	2,82	5,19
	80	14,1	0,75	1,48	2,86	5,33
Ti- α	20	2,21	0,42	0,80	1,42	2,13
	40	4,36	0,43	0,84	1,59	2,81
	60	6,37	0,44	0,85	1,64	3,01
	80	8,19	0,44	0,86	1,66	3,10

Tableau 35 – Profondeur de pénétration (μm) des rayons X (raie K_α du cuivre, 1,54056 Å) dans des phases de TiO₂ rutile et de Ti- α dans le cas d'une analyse en θ -2 θ ou en incidence fixe (1, 2, 4, 8 $^\circ$), pour un angle de détection 2 θ de 20 à 80 $^\circ$, avec une absorption de 90% (calculs effectués avec le logiciel AbsorbDX).

La **Figure 108** présente les diffractogrammes X en mode θ -2 θ obtenus sur des échantillons de Ti-CP oxydés sous air à 650°C de 1 h à 100 h. Avant oxydation la seule phase détectée correspond à Ti- α ($a = 2,952 \text{ \AA}$ et $c = 4,686 \text{ \AA}$). Après oxydation, les principales phases présentes sont le TiO₂ rutile (ICDD 00-021-1276) et des phases d'insertion Ti- α (O, N) correspondant à la phase Ti- α avec une insertion majoritaire d'oxygène avec une possible présence d'azote. Du TiO₂ sous forme d'anatase (ICDD 00-021-1272) est détecté en faible proportion. Les pics de rutile présentent une intensité et une aire d'autant plus intense que l'oxydation est longue, ce qui est cohérent avec la formation progressive du rutile au cours de l'oxydation. Les pics correspondants à Ti- α (O, N) se décalent progressivement vers des valeurs 2 θ plus faibles à mesure que l'oxydation se poursuit, comme le montre l'agrandissement de la **Figure 108**. Cela traduit un élargissement progressif de la maille de Ti- α . Cet élargissement n'est pas équivalent pour les différents paramètres de mailles de Ti- α : le pic de la famille de plan (002) vers 38,5 $^\circ$ qui ne dépend que du paramètre c , est fortement décalé en comparaison du pic (100) vers 35 $^\circ$ qui ne dépend que du paramètre a . L'insertion d'oxygène en solution solide dans le titane affecte donc principalement le paramètre c .

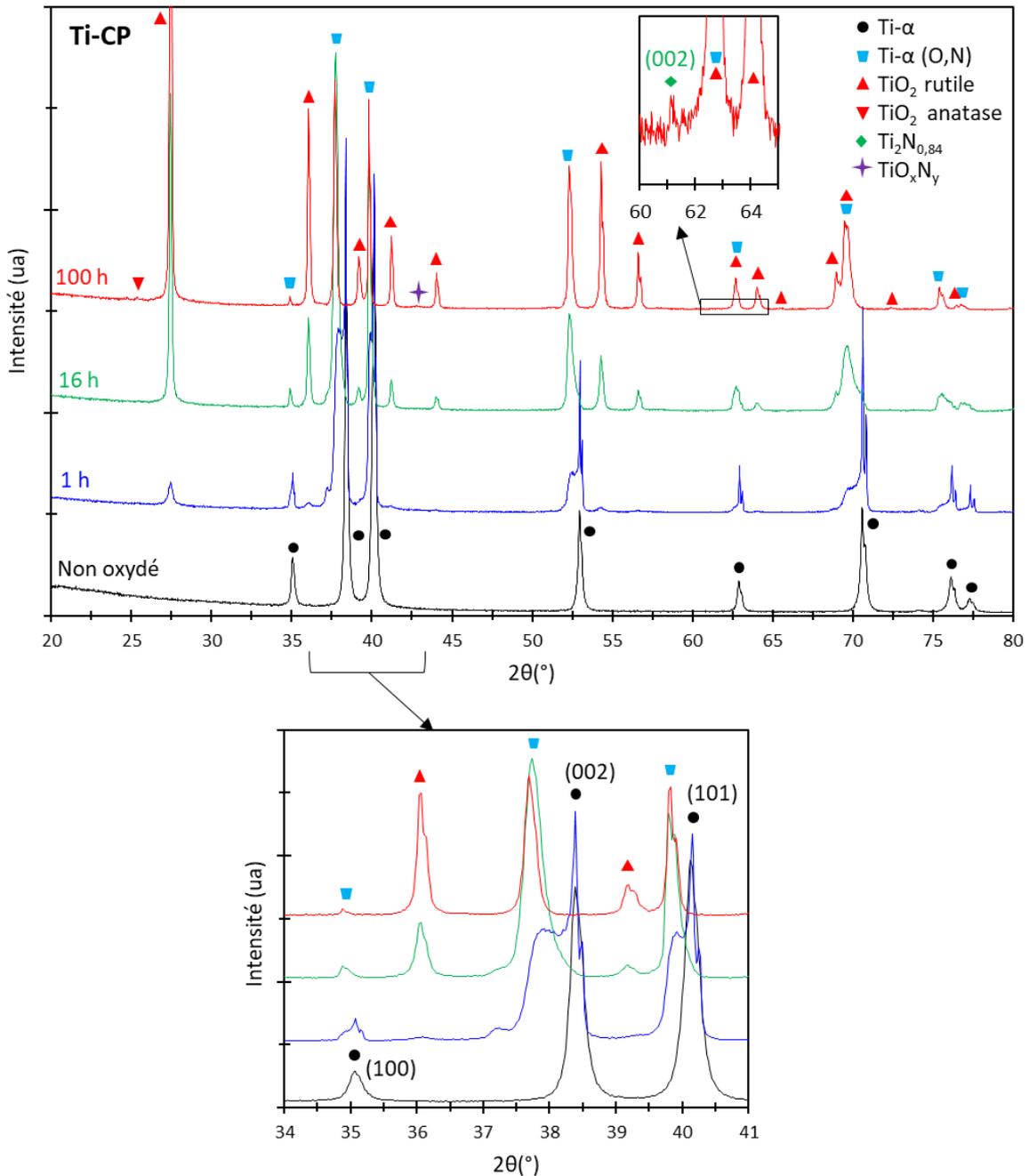


Figure 108 – Diffractogrammes X θ - 2θ pour des échantillons de Ti-CP oxydés sous air à 650°C jusqu'à 100 h.

Seul l'échantillon oxydé 100 h présente une phase de nitrure de type $Ti_2N_{0,84}$ quadratique (ICDD 04-002-1574) avec un faible pic vers 61°. D'autres études identifient cette phase pour le même alliage oxydé à 650°C [113] et 700°C [99]. Cet échantillon présente aussi un très faible pic vers 42,9° pouvant correspondre à plusieurs phases d'oxynitrides de type TiO_xN_y tels que $TiN_{0,67}O_{0,23}$ (ICDD 04-006-2333) [113], $TiO_{0,78}N_{0,22}$ (ICDD 04-001-9292), $Ti_{0,7}(N_{0,33}O_{0,67})$ (ICDD 01-084-4872), $TiO_{0,05}N_{0,58}$ (ICDD 04-002-0430) ou $TiO_{0,14}N_{0,49}$ (ICDD 04-002-0431), [99], [196], [197].

B. Identification des phases dans le TiXT

La **Figure 109** présente des diffractogrammes X réalisés dans les mêmes conditions que précédemment mais pour l’alliage TiXT. Les phases détectées pour le Ti-CP sont présentes et l’évolution des pics (TiO_2 rutile et Ti- α (O, N)) entre les différents échantillons est similaire. À partir du diffractogramme TiXT 100 h et avec le logiciel TOPAS (raffinement Rietveld) on obtient les estimations de tailles de cristallites suivantes :

- Cristallite Ti- α = 390 ± 50 nm.
- Cristallite $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ (quadratique) = 150 ± 10 nm.
- Cristallite TiO_2 (rutile) = 82 ± 3 nm.

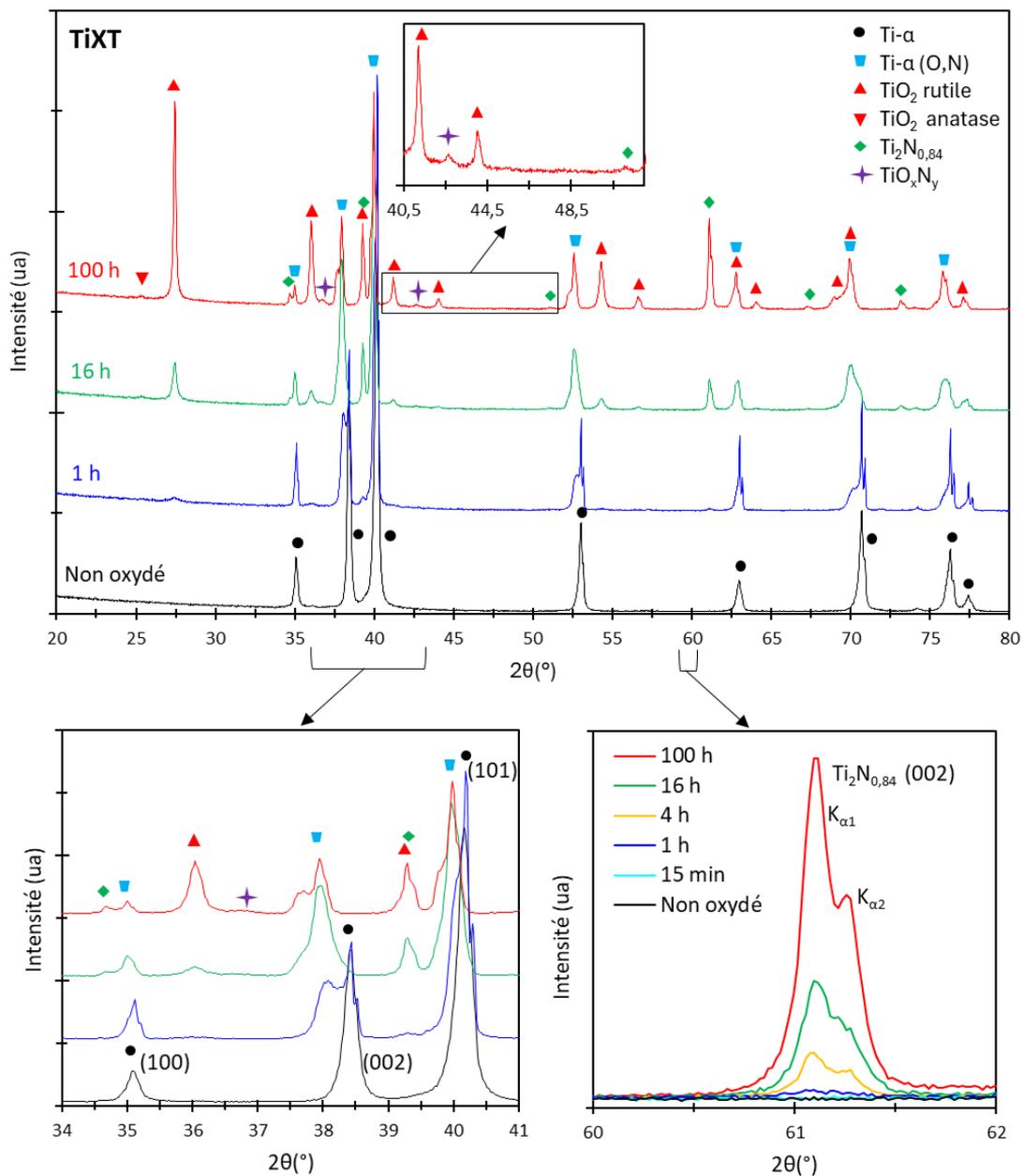


Figure 109 – Diffractogrammes X θ - 2θ pour des échantillons de TiXT oxydés sous air à 650°C jusqu'à 100 h.

Le **Tableau 36** présente une synthèse des paramètres de maille de la phase Ti- α pour les deux matériaux avant et après oxydation. On observe que l'augmentation est bien importante pour le paramètre c pour les deux matériaux. L'élargissement de la maille due à l'insertion d'oxygène est plus faible pour le TiXT, comme le montre les pics (002) et (100) qui sont moins décalés vers les faibles angles : le paramètre c présente une augmentation de 1,79 % et 1,17 % pour le Ti-CP et le TiXT respectivement, après 100 h. On peut donc en déduire que pour une même durée d'oxydation, la quantité d'oxygène en solution solide est plus faible pour l'alliage TiXT.

Paramètre de maille	Ti-CP		TiXT	
	a	c	a	c
Ti- α – Non oxydé	2,952	4,686	2,951	4,682
Ti(O,N) – 100 h	2,966	4,769	2,958	4,736
Augmentation (%)	0,474	1,787	0,237	1,165

Tableau 36 – Paramètres a et c de la maille hexagonale de Ti- α calculés avec DiffractEVA pour des échantillons de Ti-CP et TiXT avant oxydation et après 100 h sous air à 650°C.

Le nitrure $Ti_2N_{0,84}$ est détecté plus tôt : dès 1 h d'oxydation, une observation cohérente avec les quantifications SDL et NRA de l'azote présentées précédemment qui indiquent une prise de masse en azote plus rapide dans le cas de TiXT. Contrairement au Ti-CP, de nombreux pics confirment la présence de cette phase de nitrure (34,7° - 39,3° - 51,1° - 61,1° - 67,4° - 73,2°). La **Figure 110** présente une superposition des diffractogrammes de Ti-CP et TiXT oxydés 100 h sur une plage présentant les principaux pics de nitrures d'intérêt.

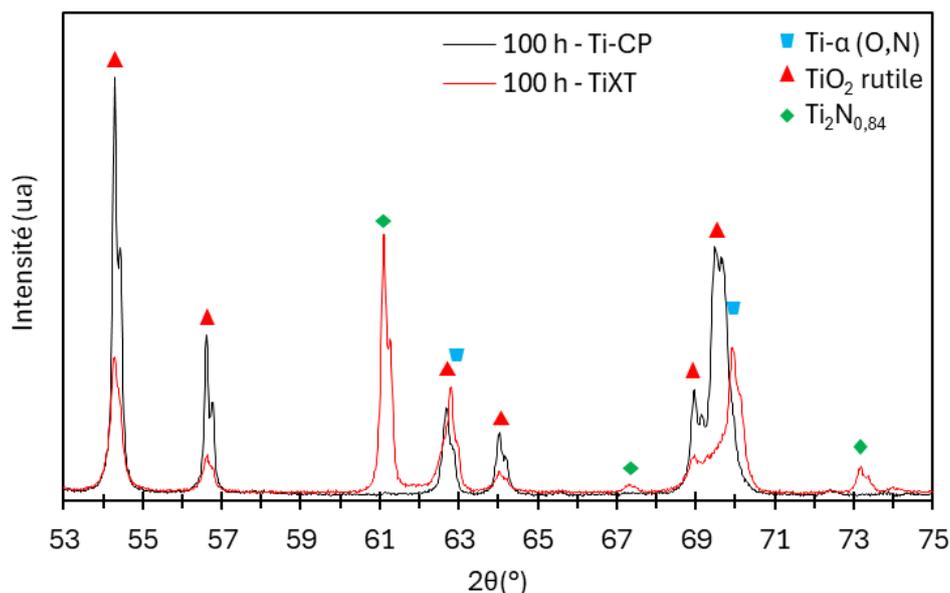


Figure 110 – Comparaison des diffractogrammes de Ti-CP (en noir) et TiXT (en rouge) oxydés 100 h sous air à 650°C sur une zone présentant plusieurs pics de nitrure $Ti_2N_{0,84}$ et d'oxyde rutile TiO_2 .

Ceux-ci sont systématiquement plus intenses pour le TiXT. Certains pics peuvent cependant aussi correspondre à la phase Ti_2N quadratique (ICDD 04-004-3072) dont les pics caractéristiques sont très proches de la phase précédente. Comme le montre l'agrandissement de la **Figure 109**, les pics de $Ti_2N_{0,84}$ s'intensifient avec la durée d'oxydation, signe de la formation progressive de nitrure. Le pic le plus

intense à 61,1° correspond à la famille de plan (002), ce qui peut indiquer une texturation basale des nitrures $Ti_2N_{0,84}$. Cette observation est cohérente avec la texturation de $Ti_2N_{0,84}$ observée par EBSD sur le TiXT oxydé 3000 h à 700°C présentée dans le chapitre précédent, ainsi qu’avec les observations de McDonald et al [96] et Cuthill [182] déjà évoquées (texturation des nitrures Ti_2N avec le plan basal parallèle à l’interface de croissance, déduite par analyse DRX à partir de l’intensité de la famille de plan (002)).

À partir du pic (002) de cette phase ($q-Ti_2N_{0,84}$), la quantité de nitrures de titane présente à froid dans l’échantillon est estimée en considérant l’air du pic entre 60,81° et 61,61°. La détermination de la quantité relative de nitrure $Ti_2N_{0,84}$ tient compte de l’absorption d’une partie du faisceau de rayons X par la couche d’oxyde, d’autant plus importante que la durée d’oxydation et l’épaisseur de la couche sont élevées, comme présenté dans le **Tableau 37**.

Durée d’oxydation (h)	Epaisseur couche d’oxyde (μm)	% faisceau X absorbé par la couche d’oxyde	Quantité relative $Ti_2N_{0,84}$ avant correction	Quantité relative $Ti_2N_{0,84}$ après correction
1	0,16	3,1	0,10	0,11
4	0,31	6,2	0,36	0,38
16	0,73	14	0,94	1,1
100	2,0	34	2,5	3,8

Tableau 37 – Correction de la quantité relative de nitrures $Ti_2N_{0,84}$ pour TiXT oxydé à 650°C en tenant compte de l’absorption d’une partie du faisceau de rayons X par la couche d’oxyde. Le % absorbé est déterminé avec AbsorbDX, pour la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre et pour un angle de détection 2θ de 61°.

La variation de la quantité relative de nitrures est représentée en fonction de la racine carrée de la durée d’oxydation dans la **Figure 111**. On constate une évolution linéaire en fonction de $t^{1/2}$ avec un excellent coefficient de détermination ($R^2 > 0,996$) ce qui semble indiquer une cinétique parabolique pour la formation des nitrures $q-Ti_2N_{0,84}$ au cours de l’oxydation du TiXT à 650°C sous air. Cette régression linéaire révèle cependant une ordonnée négative. Cela peut signifier que la formation de $q-Ti_2N_{0,84}$ ne se produit qu’après une certaine durée, une heure en se basant sur la régression linéaire, afin d’accumuler suffisamment d’azote à l’interface métal/oxyde jusqu’à atteindre la concentration nécessaire pour former une phase de type $Ti_2N_{0,84}$. L’ordonnée négative peut aussi s’expliquer par une quantité de nitrures ou une taille de cristallite trop faible pour être détectées avant une durée donnée, ou une texture des grains de nitrures différente dans les premiers instants de l’oxydation.

Dans la **Figure 109**, deux faibles pics sont observés pour le TiXT vers 36,8° et 42,7° pouvant correspondre à différents oxynitrures de type TiO_xN_y analogues à ceux évoqués pour le Ti-CP : $TiN_{0,67}O_{0,23}$ (ICDD 04-006-2333) [113], $TiO_{0,78}N_{0,22}$ (ICDD 04-001-9292), $Ti_{0,7}(N_{0,33}O_{0,67})$ (ICDD 01-084-4872), $TiO_{0,05}N_{0,58}$ (ICDD 04-002-0430) ou $TiO_{0,14}N_{0,49}$ (ICDD 04-002-0431), [99], [196], [197]. Ces pics d’oxynitrures de titane sont plus intenses comparé au Ti-CP ce qui indique une quantité d’oxynitrures de titane plus importante dans le TiXT.

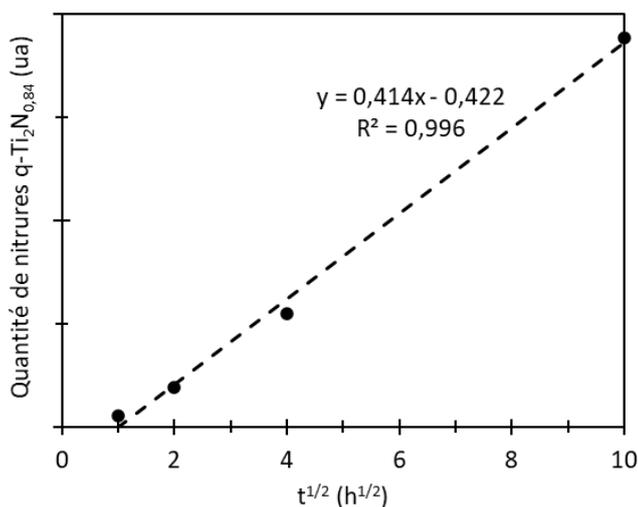


Figure 111 – Evolution de la quantité de nitrures $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ (ua) présente à froid après oxydation, estimée à partir du pic (002) de la phase $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ pour des échantillons de TiXT oxydés 1 h, 4 h, 16 h et 100 h sous air de laboratoire à 650°C, en fonction de la racine carrée de la durée d'oxydation.

Pour des durées plus longues, on ne détecte pas de nouvelles phases. La **Figure 112** présente les diffractogrammes pour les deux matériaux après 1 000 h à 650°C et permet de constater la même tendance avec des pics de TiO_2 rutile plus intenses pour Ti-CP et des pics de nitrure $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ plus intenses pour TiXT. Il n'est pas judicieux d'analyser en surface des échantillons oxydés plus longtemps, notamment pour le Ti-CP, car l'épaisseur de l'oxyde formé s'approche de la profondeur maximale de pénétration des rayons X : oxyde d'environ 5 μm pour le TiXT, 13,5 μm pour le Ti-CP et profondeur de pénétration (**Tableau 35**) en mode $\theta\text{-}2\theta$ de 4 à 14 μm en fonction de l'angle 2θ considéré.

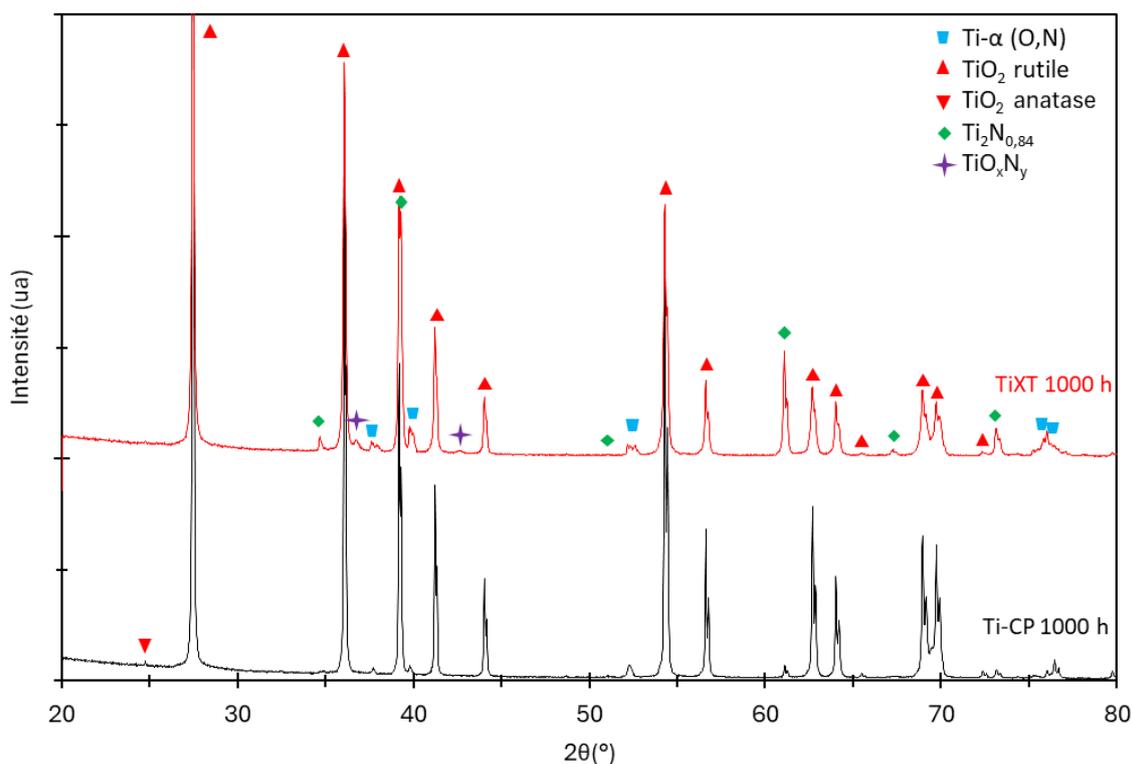


Figure 112 – Comparaison des diffractogrammes de Ti-CP et TiXT oxydés 1000 h à 650°C sous air.

II. Analyse cristallographique in-situ

A. Généralités

Afin de suivre l'évolution des phases cristallographiques au cours de l'oxydation, contrairement aux observations faites jusqu'ici après refroidissement, des analyses par DRX in-situ ont été effectuées avec le rayonnement synchrotron à l'ESRF de Grenoble. Les analyses ont été effectuées avec un faisceau incident de longueur d'onde 0,35430427 Å, correspondant à une énergie de 35 keV, avec une incidence fixe de 1°. Parmi les nombreuses analyses effectuées, seules les plus pertinentes seront ici développées en raison de la grande quantité de données :

- Ti-CP oxydé sous air à 700°C pendant 5,3 h.
- TiXT oxydé sous air à 700°C pendant 21,9 h.
- TiXT oxydé sous oxygène pur (1 bar) à 700°C pendant 9h.

Une comparaison de la prise de masse de ces trois échantillons avec celles des échantillons oxydés à 650°C permet de déterminer en première approximation que la couche d'oxyde formée pour ces trois échantillons présente une épaisseur inférieure à 1,5 µm. Le **Tableau 38** indique la profondeur de pénétration des rayons X lors des analyses in-situ. Celle-ci est supérieure à 20 µm que l'on soit dans le Ti-α ou l'oxyde TiO₂ rutile, soit une profondeur plus de dix fois supérieure à l'épaisseur de l'oxyde. Les conditions opératoires des analyses par DRX in-situ permettent donc en principe de sonder la totalité de l'oxyde, la zone riche en azote sous-jacente ainsi que la matrice métallique.

	Angle de détection 2θ°	Profondeur de pénétration (µm) pour un angle d'incidence de 1°
TiO ₂ rutile	5	36,9
	25	44,3
Ti-α	5	22,1
	25	26,4

Tableau 38 - Profondeur de pénétration (µm) des rayons X (rayonnement synchrotron, λ = 0,35430427 Å, E = 35 keV) dans des phases de TiO₂ rutile et de Ti-α dans le cas d'une analyse en incidence fixe à 1° pour un angle de détection 2θ de 5 et 25°, avec une absorption de 90% (calculs effectués avec le logiciel AbsorbDX).

L'indexation des pics est effectuée par comparaison de la position expérimentale des pics avec la position théorique donnée dans plus d'une trentaine de fiches ICDD de la base de données PDF4+ sélectionnées préalablement, dont la liste est disponible en annexe 6.I. On peut aussi obtenir la position d'un pic caractéristique avec le rayonnement synchrotron $2\theta(^{\circ})_{\text{Synchrotron}}$ à partir de la position dans le cas de la raie K_α du cuivre $2\theta(^{\circ})_{\text{Cuivre}}$ avec la relation suivante :

$$2\theta(^{\circ})_{\text{Synchrotron}} = \frac{360}{\pi} * \arcsin \left(\sin \left(\frac{2\theta(^{\circ})_{\text{Cuivre}} * \frac{\pi}{180}}{2} \right) * \frac{\lambda_{\text{Synchrotron}}}{\lambda_{\text{Cuivre}}} \right) \quad \text{Équation 22}$$

Avec les phases cristallographiques considérées, l'intégralité des pics caractéristiques est comprise entre 15° et 160° pour une analyse avec la raie K_{α} de cuivre et entre 3,5° et 26° avec le rayonnement synchrotron utilisé.

Avant l'analyse des échantillons, une vérification de la calibration a été effectuée avec un standard de silicium et le signal de four vide a été vérifié et comparé au signal d'un échantillon. Ces deux études sont présentées en annexe 6.II et 6.III.

B. Analyse de Ti-CP à froid – Avant et après oxydation

La **Figure 113** présente le diffractogramme X obtenu à froid sur un échantillon de Ti-CP avant oxydation ainsi que deux agrandissements sur des zones d'intérêt.

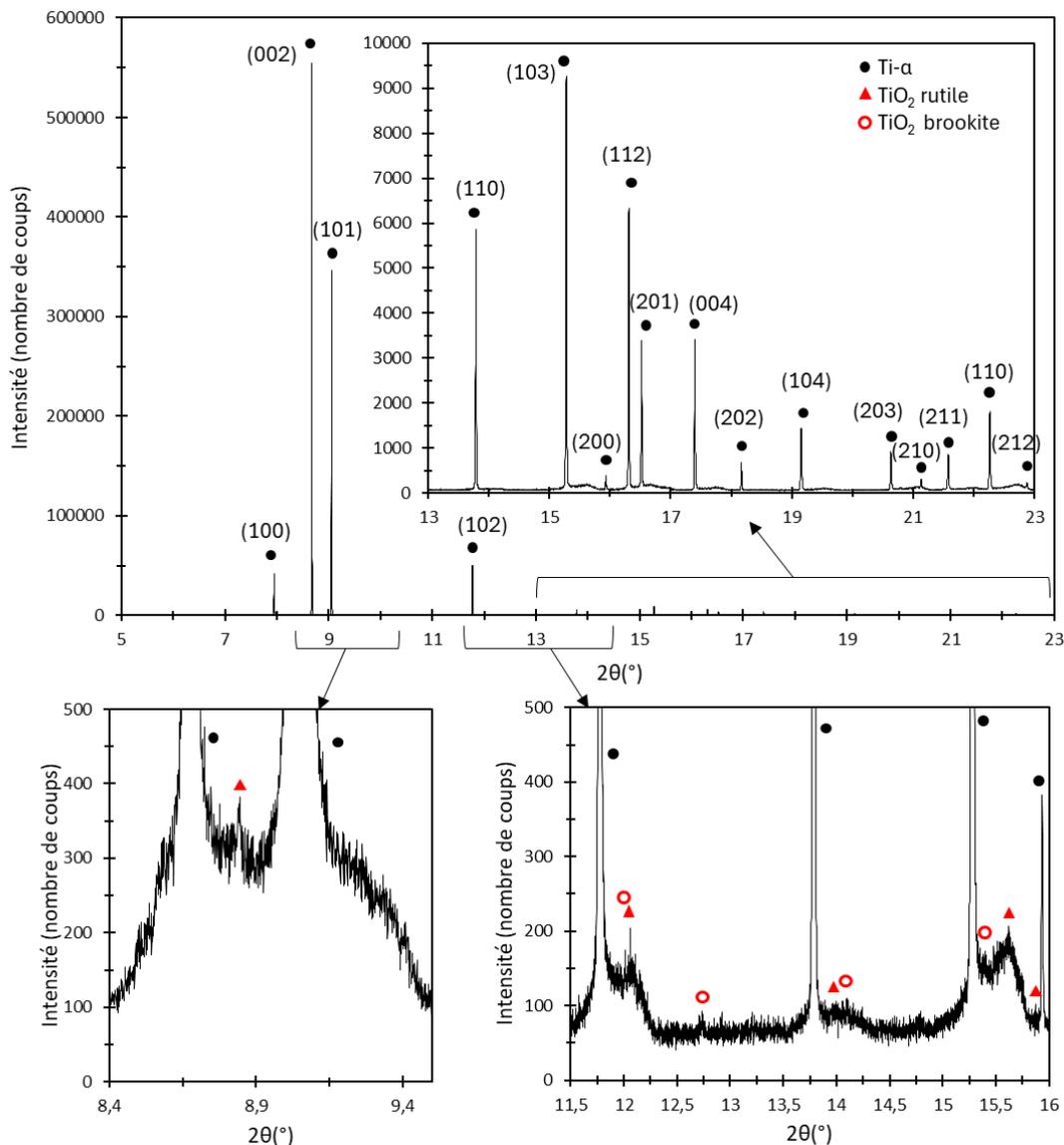


Figure 113 – Diffractogramme X (rayonnement synchrotron, incidence fixe à 1°) à froid de Ti-CP non oxydé.

Le diffractogramme révèle une présence majoritaire de Ti- α (ICDD 00-044-1294), dont tous les pics caractéristiques sont détectés, ainsi qu'une présence plus faible de TiO₂ sous forme rutile (quadratique, ICDD 00-021-1276) et brookite (orthorhombique, ICDD 00-029-1360). Pour rappel, bien que rarement observée au cours de l'oxydation haute température du titane, la structure brookite est stable pour une taille de cristallite comprise entre 11 et 35 nm [63]. Ces deux oxydes forment probablement la couche de passivation se formant à température ambiante, d'une épaisseur de 80 Å selon E. McCafferty et J.P. Wightman [52]. On ne peut cependant pas exclure une possible présence d'autres oxydes sous forme amorphe.

La **Figure 114** présente le diffractogramme X global obtenu à froid sur un échantillon de Ti-CP après 5,3 h à 700°C sous air sec et la **Figure 115** un agrandissement des zones 1 et 2 mentionnées sur cette figure. Sur le spectre global, on retrouve les phases observées à froid (Ti- α et TiO₂ rutile et brookite) et il apparaît une phase d'insertion Ti- α (O,N) à gauche de plusieurs pics de Ti- α , ainsi qu'une phase de nitrure Ti₂N_{0,84} (quadratique, ICDD 04-002-0574) déjà observée lors des analyses avec la raie K α -Cu.

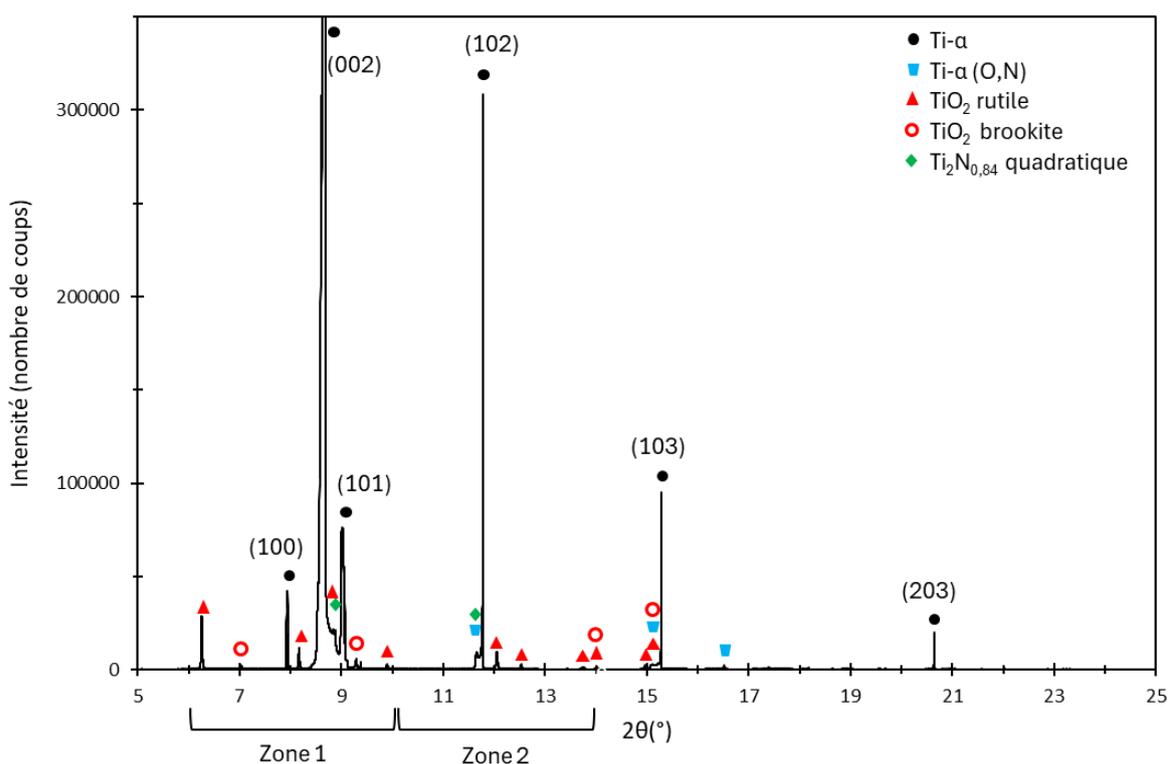


Figure 114 – Diffractogramme X (rayonnement synchrotron, incidence fixe à 1°) global à froid de Ti-CP oxydé 5,3 h sous air sec à 700°C.

Comme le montre la **Figure 115**, certains pics correspondant à une phase d'insertion d'oxygène peuvent être attribués à des phases de type Ti_xO de structure hexagonale telles que Ti₃O (ICDD 04-004-6417) ou Ti₆O (ICDD 04-007-2177). L'agrandissement révèle aussi la présence de TiO monoclinique (ICDD 00-023-1078) et Ti₃O₅ monoclinique (ICDD 00-040-0806). Cette dernière phase (Ti₃O₅) présente des pics d'intensité bien plus faible que ceux du rutile et est rarement détectée pour du titane oxydé sous air. Fan et al [198] la détectent dans des films d'oxyde de titane formés par ablation laser sous différentes pression d'oxygène à 850°C et mettent en avant le caractère semi-conducteur de cette phase. Les pics de nitrures Ti₂N_{0,84} sont visibles mais faibles en comparaison des autres pics.

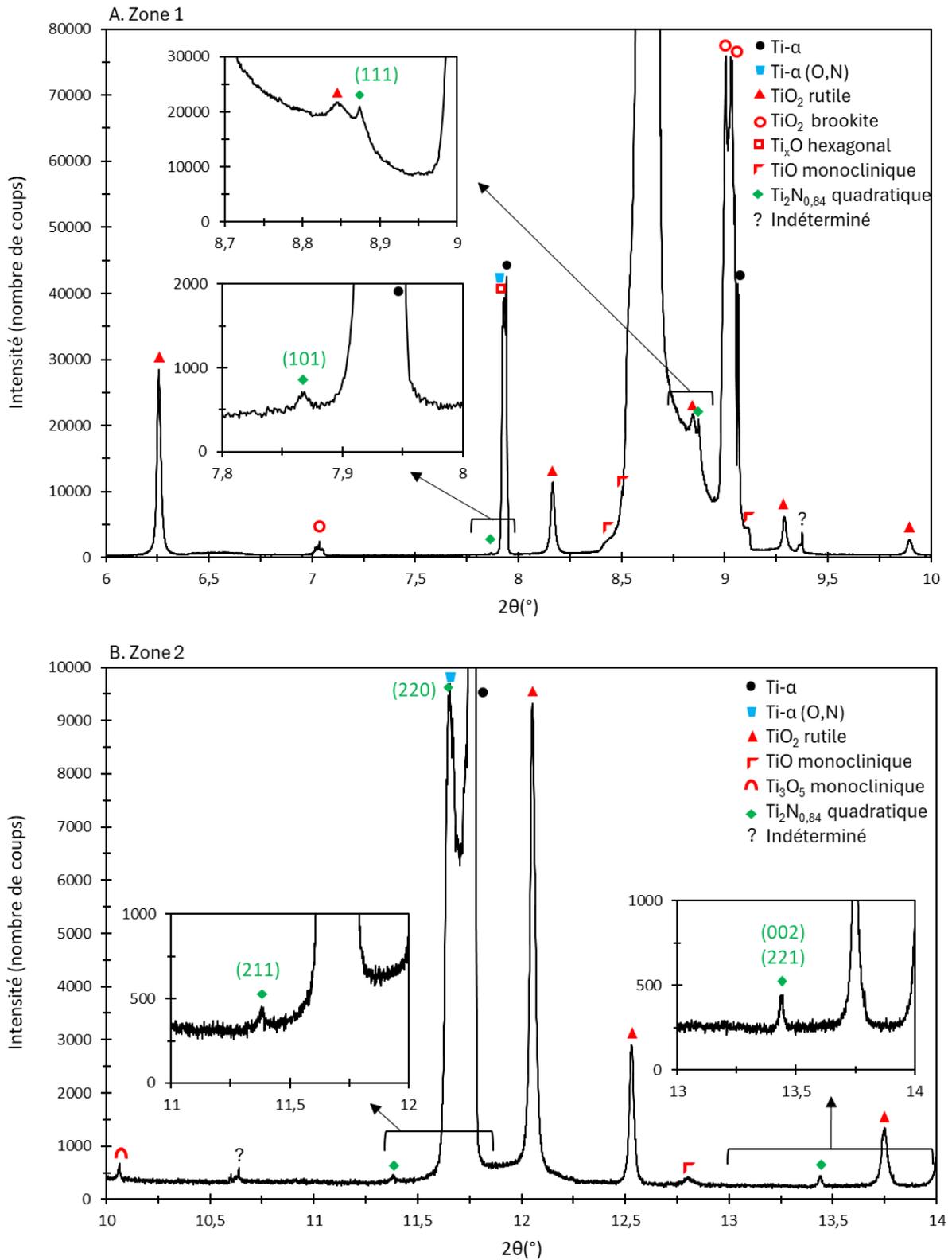


Figure 115 – Diffractogrammes X (rayonnement synchrotron, incidence fixe à 1°) à froid de Ti-CP oxydé 5,3 h sous air sec à 700°C, agrandissement sur deux zones (A et B).

C. Analyse de Ti-CP et TiXT à chaud

1. Etude du décalage des pics dû à la température

L'identification des phases cristallographiques à chaud est plus complexe en raison du décalage de pic causé par la température. En effet, l'élévation de la température (de 25°C à 650°C ou 700°C) ou dit autrement l'intensification de l'agitation thermique, provoque une dilatation du réseau des différentes phases et donc une augmentation des distances interréticulaires d_{hkl} . D'après la loi de Bragg ($2d_{hkl}\sin(\theta) = n\lambda$), cela se traduit sur les diffractogrammes par un déplacement des pics vers de plus faibles valeurs 2θ .

La **Figure 116** présente les diffractogrammes X obtenus sur un échantillon de Ti-CP à trois instants différents : à froid avant oxydation et dans les premiers instants après avoir atteint un palier de température à 650°C et 700°C. En toute rigueur les diffractogrammes obtenus à chaud correspondent donc à une oxydation de quelques minutes. Une insertion d'oxygène se produit donc et peut impacter la position des pics, notamment ceux de titane avec un décalage vers des valeurs 2θ plus faibles par la formation d'une solution solide Ti(O). Cependant, étant donné que le rayonnement synchrotron permet de sonder plusieurs dizaines de microns de profondeur, soit une zone majoritairement exempte d'oxygène, on considèrera en première approximation que le décalage des pics n'est dû qu'à la température.

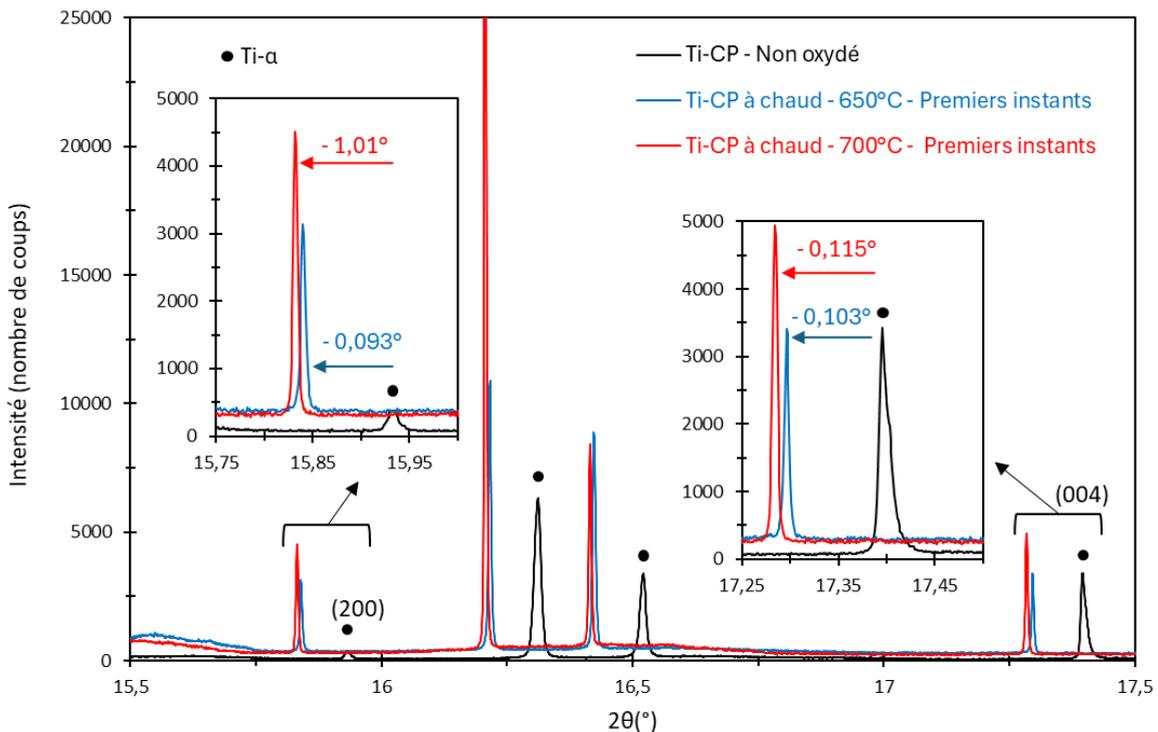


Figure 116 – Diffractogrammes X (rayonnement synchrotron, incidence fixe à 1°) de Ti-CP non oxydé à froid (en noir), à chaud à 650°C (premiers instants, en bleu) et à chaud à 700°C (premiers instants, en rouge).

Pour les quatre pics de Ti- α présentés dans la **Figure 116**, les diffractogrammes sont effectivement décalés vers les valeurs 2θ plus faibles avec un décalage plus important pour 700°C en comparaison de 650°C. En considérant des pics dont la position ne dépend que d'un paramètre, par exemple le paramètre c pour le pic (004), les paramètres de mailles des phases Ti- α , TiO₂ rutile et Ti₂N quadratique ont été déterminés à différentes températures dans le cas du Ti-CP et du TiXT et les résultats sont présentés dans le **Tableau 39**. Pour le Ti- α , les calculs sont effectués sur les pics (200) et (004) plutôt que (100) et (002) afin d'obtenir une meilleure précision. Pour l'oxyde et le nitrure, seul le paramètre c est calculé en raison de l'absence de certains pics à chaud.

		Ti- α		TiO ₂ rutile	Ti ₂ N quadratique
		a (μm)	c (μm)	c (μm)	c (μm)
Ti-CP	25°C	2,9519 \pm 0,0008	4,685 \pm 0,001	2,960 \pm 0,001	/
	650°C	2,9691 \pm 0,0009 <i>(+ 0,58 \pm 0,06 %)</i>	4,713 \pm 0,001 <i>(+ 0,59 \pm 0,05 %)</i>	/	/
	700°C	2,97061 \pm 0,0009 <i>(+ 0,63 \pm 0,06 %)</i>	4,716 \pm 0,001 <i>(+ 0,66 \pm 0,05 %)</i>	2,971 \pm 0,001 <i>(+ 0,35 \pm 0,07 %)</i>	/
TiXT	25°C	2,9468 \pm 0,0008	4,680 \pm 0,001	/	3,037 \pm 0,001
	650°C	2,9656 \pm 0,0009 <i>(+ 0,64 \pm 0,06 %)</i>	4,709 \pm 0,001 <i>(+ 0,64 \pm 0,05 %)</i>	/	/
	700°C	2,9671 \pm 0,0009 <i>(+ 0,69 \pm 0,06 %)</i>	4,712 \pm 0,001 <i>(+ 0,70 \pm 0,05 %)</i>	/	3,047 \pm 0,001 <i>(+ 0,30 \pm 0,07 %)</i>

Tableau 39 – Impact de la température (650°C et 700°C) sur l'évolution des paramètres de mailles des phases cristallographiques Ti- α , TiO₂ rutile et Ti₂N quadratique lors de l'oxydation de Ti-CP et TiXT. En rouge, augmentation du paramètre de maille par rapport à la valeur à 25°C en %.

D'après les différentes valeurs de paramètres de maille déterminées :

- La dilatation de la maille due à la température est plus importante pour le Ti- α que pour les phases d'oxyde TiO₂ rutile et de nitrure Ti₂N quadratique (ICDD 04-004-3072). Elle est en moyenne deux fois plus importante (pour le Ti-CP à 700°C, augmentation du paramètre c de 0,35 \pm 0,07 % pour le rutile contre 0,66 \pm 0,05 % pour le Ti- α). Cette différence de comportement pourra avoir une influence sur la tenue de l'oxyde ou l'insertion d'oxygène, notamment lors d'une variation de température. Lors d'un retour à température ambiante, la rétraction de la matrice métallique sera plus importante que celle de l'oxyde et des nitrures à l'interface, générant un gradient de contraintes, avec le métal en tension et l'oxyde en compression.
- La dilatation de la maille due à la température affecte de manière équivalente les deux paramètres de maille a et c de la phase Ti- α .
- La dilatation du réseau est plus importante à 700°C qu'à 650°C. Bien que les valeurs des paramètres a et c se recoupent en considérant l'incertitude présentée dans le **Tableau 39**, les pics du diffractogrammes à 700°C apparaissent systématiquement à des valeurs 2θ plus faibles que les mêmes pics à 650°C. Il est probable que l'incertitude du pourcentage d'augmentation des paramètres de maille, calculée avec une incertitude sur la position 2θ de $\pm 0,005^\circ$ d'après l'analyse du standard de silicium, soit surévaluée. Comme mentionné plus haut lors des analyses NRA, cela peut expliquer l'accumulation de l'azote plus importante à 700°C qu'à 650°C

lors de l'oxydation du Ti-CP sous air. Avec une maille plus large à 700°C, les sites octaédriques seront eux-aussi plus grands, ce qui facilitera l'insertion d'azote dont le rayon atomique (65 pm) est plus grand que celui du site en question (61 pm). L'oxygène avec un rayon atomique de 60 pm, pénètre déjà facilement dans ces sites interstitiels et sera donc moins affecté par cet effet de l'élévation de la température.

2. Etude des phases présentes à chaud pour Ti-CP

La **Figure 117** présente les diffractogrammes à froid et à chaud de Ti-CP oxydé 5,3 h sous air sec à 700°C. En pratique, le diffractogramme à chaud correspond à la dernière analyse réalisée avant la descente en température. Ces diffractogrammes semblent indiquer plusieurs points :

- Une différence concernant la cristallinité à froid et à chaud des phases de TiO₂ rutile, brookite et Ti₂N_{0,84}. En effet les pics de rutile sont systématiquement plus faibles à chaud qu'à froid ou même absents. Concernant la phase Ti₂N_{0,84}, aucun pic ne peut être attribué avec certitude à cette phase à chaud. Il est peu probable que l'oxyde ne se forme que lors du refroidissement ce qui semble indiquer que les oxydes et les nitrures formés possèdent à chaud une structure davantage amorphe ou au moins différente de celle qu'ils possèdent à froid. Concernant ces observations, il est cependant judicieux d'envisager une influence des réglages instrumentaux pouvant induire une baisse de l'intensité du signal, notamment lorsqu'on observe les diffractogrammes à chaud et à froid obtenus pour le TiXT présentés par la suite, et qui à l'inverse du Ti-CP ne montrent pas de pics de rutile, de brookite ou de nitrures systématiquement plus faibles à chaud.
- Pour la phase Ti-α, certains pics sont plus intenses à chaud comme les pics caractéristiques des plans (002) ou (102). En revanche, l'épaule des pics de Ti-α vers les faibles valeurs 2θ, caractéristique de la formation d'une phase d'insertion Ti(O), est toujours plus intense à froid. Le gradient de contrainte qui apparaît lors du refroidissement, avec l'oxyde en compression et le métal en tension comme évoqué précédemment, pourrait favoriser l'insertion de l'oxygène venant de l'oxyde vers le métal. Cependant, comme pour l'analyse des oxydes et des nitrures, il est peu probable que la dissolution d'oxygène dans le métal ne se produise que lors du refroidissement. Il est plus probable que la solution solide Ti(O) ait une structure qui diffracte mieux les rayons X à froid.

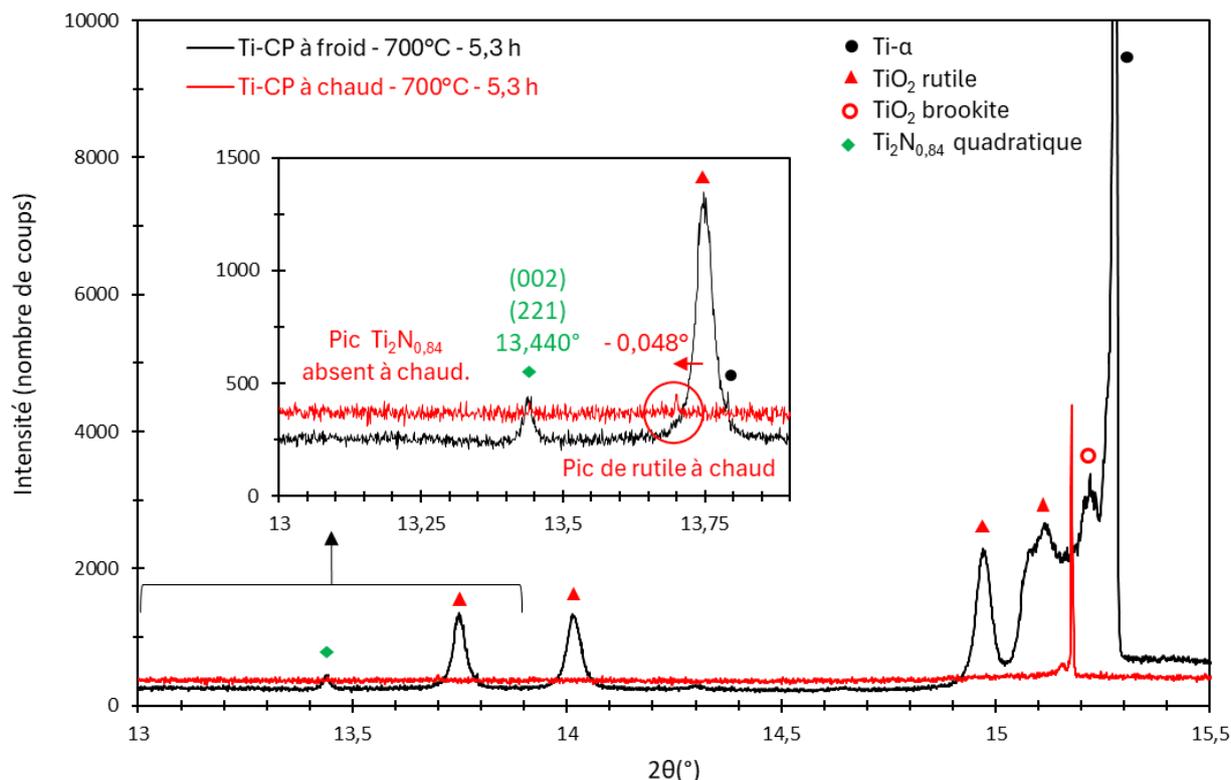


Figure 117 - Diffractogrammes X (rayonnement synchrotron, incidence fixe à 1°) à froid (noir) et à chaud (rouge) de Ti-CP oxydé 5,3 h à 700°C sous air sec.

3. Etude des phases présentes à chaud pour TiXT

La Figure 118 présente les diffractogrammes obtenus à froid et à chaud de TiXT oxydé 21,9 h sous air sec à 700°C ainsi que celui obtenu lors d'une oxydation sous oxygène pur après 9 h à la même température. Le diffractogramme obtenu à froid révèle la présence de TiO₂ rutile et brookite, Ti₃O₅ monoclinique, Ti₆O hexagonal et Ti₂N quadratique. Le pic de nitrure est attribué ici à Ti₂N (quadratique) plutôt qu'à Ti₂N_{0,84} (aussi quadratique) dans le cas du Ti-CP car ce pic se positionne à une valeur 2θ plus faible que précédemment (13,397° contre 13,9440 pour le Ti-CP). Cette phase a déjà été détectée par DRX pour des échantillons de titane pur oxydé 5 h sous air à 700°C [101], [135] ou par STEM-EELS pour des échantillons de Ti6242S oxydés 1000 h à 650°C [71].

L'indexation des pics à chaud est complexe, avec des pics qui apparaissent puis disparaissent au cours de l'oxydation ou encore le décalage de pic provoqué par l'augmentation de l'agitation thermique, qui varie en fonction de la phase cristallographique. Cependant, le pic présent à froid à 13,397° pour l'oxydation de TiXT sous air sec à 700°C est absent lors de l'oxydation du même matériau sous oxygène pur (soit sans azote dans l'atmosphère d'oxydation), ce qui conforte l'identification de ce pic comme appartenant à un nitrure.

A l'inverse du Ti-CP, les pics de TiO₂ rutile/brookite et Ti₂N sont plus intenses à chaud. Il en va de même pour le signal de la solution solide Ti(O) (épaulement des pics de Ti-α vers les valeurs 2θ plus faibles). Ces différentes phases sont donc mieux cristallisées à chaud.

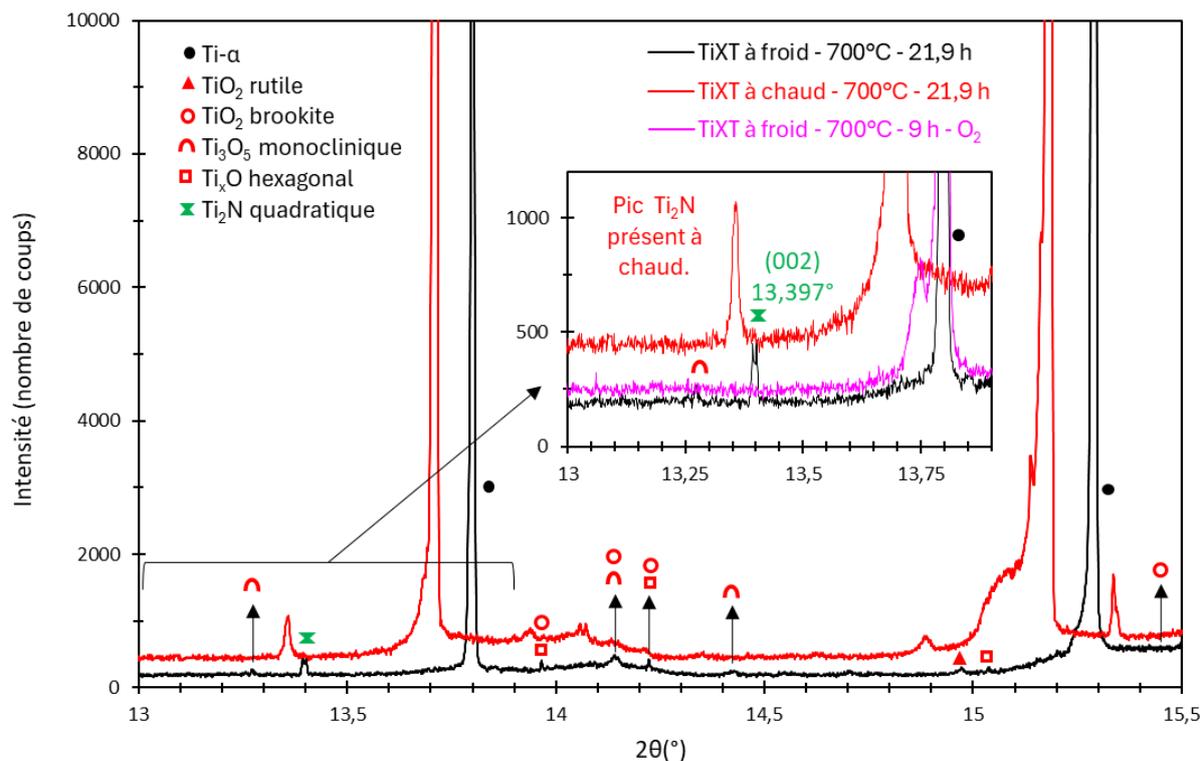


Figure 118 - Diffractogrammes X (rayonnement synchrotron, incidence fixe à 1°) à froid (noir) et à chaud (rouge) de TiXT oxydé 21,9 h sous air sec à 700°C et DRX à froid de TiXT oxydé 9 h à 700°C sous oxygène pur (violet).

4. Evolution de la phase cristallographique Ti_2N quadratique

La présence de ce pic de nitrure à chaud permet de suivre l'évolution de la phase q- Ti_2N au cours de l'oxydation. La Figure 119 présente les diffractogrammes de TiXT à différents instants au cours d'une oxydation sous air sec à 700°C . Le pic est visible à chaud à partir de 2,8 h et son intensité et son aire augmentent progressivement jusqu'à la fin de l'oxydation, signe d'une augmentation progressive de la quantité de nitrure cristallisé à chaud. La largeur à mi-hauteur de ce pic, caractéristique de la taille des cristallites, est donnée pour les différentes durées dont le pic est exploitable dans le Tableau 40. Celle-ci augmente jusqu'à 8 h avant de se stabiliser. En considérant que les pics sont suffisamment bien définis pour être exploitables, cela tend à indiquer une augmentation de la taille de cristallites dans les premières heures de l'oxydation (jusqu'à environ 8 h) puis une stabilisation de la taille jusqu'à 22 h. On remarque aussi que le pic de nitrure, unique à chaud, semble se scinder en deux pics à froid. On peut émettre l'hypothèse qu'au cours du refroidissement, une partie des nitrures de type Ti_2N s'appauvrit en azote et prend une structure de type $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ dont le pic caractéristique est légèrement décalé vers les valeurs 2θ plus élevées.

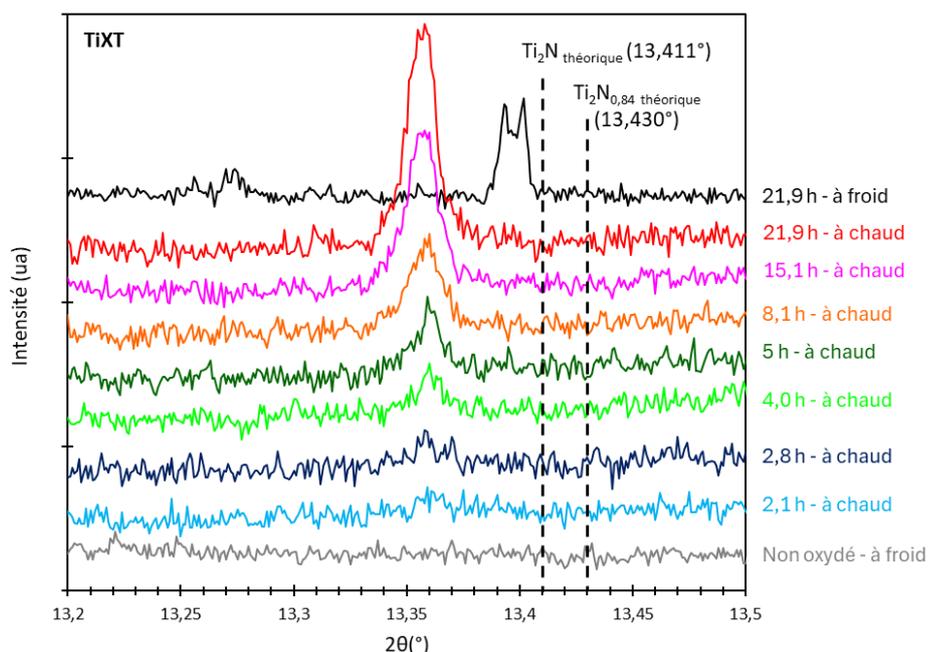


Figure 119 - Diffractogrammes X (rayonnement synchrotron, incidence fixe à 1°) de TiXT à différents instants d'une oxydation sous air sec à 700°C.

Durée d'oxydation	Largeur à mi-hauteur (en °) du pic Ti ₂ N
4	0,012
5	0,009
8	0,016
15	0,015
21,9	0,015

Tableau 40 – Evolution de la largeur à mi-hauteur du pic de Ti₂N quadratique au cours de l'oxydation de TiXT sous air sec à 700°C.

De manière analogue à la Figure 109, la Figure 120 présente l'évolution de la quantité de nitrures q-Ti₂N présente à chaud au cours de l'oxydation de TiXT à 700°C sous air sec, estimée à partir de l'air du pic (002) de la phase q-Ti₂N. Le Tableau 41 présente comme précédemment dans le Tableau 37, la correction de la quantité de nitrure q-Ti₂N calculée en tenant compte de l'absorption d'une partie du faisceau de rayons X par la couche d'oxyde.

On observe une évolution linéaire en fonction de $t^{1/2}$ ($R^2 = 0,998$) ce qui semble indiquer une cinétique parabolique pour la formation des nitrures q-Ti₂N au cours de l'oxydation. On obtient comme précédemment une ordonnée négative d'après la régression linéaire, qui peut être interprétée comme une formation de nitrures seulement après une durée donnée (2,4 h d'après la régression linéaire), nécessaire pour accumuler suffisamment d'azote à l'interface métal/oxyde, ou une quantité de nitrures et ou une taille de cristallite trop faibles pour être détectées dans les premières heures de l'oxydation. On obtient donc une tendance similaire à celle obtenue précédemment, concernant l'évolution de la quantité de nitrures q-Ti₂N_{0,84} présente à froid au cours de l'oxydation de TiXT sous air de laboratoire à 650°C.

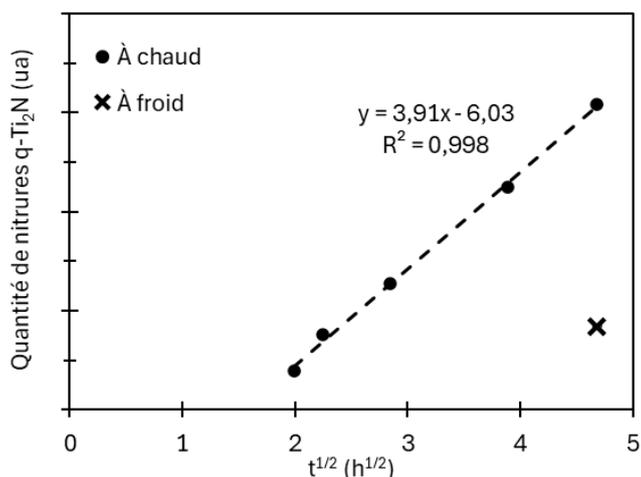


Figure 120 - Evolution de la quantité de nitrures $q\text{-Ti}_2\text{N}$ (ua) présente à chaud, estimée à partir du pic (002) de la phase $q\text{-Ti}_2\text{N}$ pour des échantillons de TiXT oxydés 21,9 h, 15,1 h, 8,1 h, 5 h et 4 h sous air sec à 700°C, en fonction de la racine carrée de la durée d'oxydation (ronds). La croix noire indique la quantité de $q\text{-Ti}_2\text{N}/q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ présente à froid après 21,9 h à 700°C.

Durée d'oxydation (h)	Epaisseur couche d'oxyde (μm)	% faisceau X absorbé par la couche d'oxyde	Quantité relative $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ avant correction	Quantité relative $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ après correction
4	0,69	3,4	1,5	1,6
5	0,77	3,8	2,9	3,0
8,1	0,98	4,8	4,8	5,1
15,1	1,3	6,5	8,4	9,0
21,9	1,6	7,8	11,4	12,4

Tableau 41 – Correction de la quantité relative de nitrures $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ pour TiXT oxydé à 700°C en tenant compte de l'absorption d'une partie du faisceau de rayons X par la couche d'oxyde. Le % absorbé est déterminé avec AbsorbDX, pour le rayonnement synchrotron de longueur d'onde 0,35430427 Å, pour un angle de détection 2θ de 61° et un angle d'incidence fixe de 1°.

La Figure 120 présente aussi l'estimation de la quantité de $q\text{-Ti}_2\text{N}/q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ présente à froid après 21,9 h d'oxydation à 700°C. Celle-ci est environ 4 fois plus faible que celle présente à chaud pour une durée d'oxydation similaire. Cependant, il n'est peut-être pas judicieux de comparer la quantité d'une phase présente à chaud et à froid à partir de l'air sous la courbe d'un pic caractéristique. En effet, dans le cas du Ti-CP par exemple (Figure 117), les pics de TiO_2 rutile sont systématiquement plus faibles à chaud qu'à froid, en termes d'intensité ou d'air sous le pic (intensité vingt fois plus élevée à froid pour le pic (002)). Or l'oxyde TiO_2 ne se forme pas seulement au cours du refroidissement mais tout au long de l'oxydation à haute température. On peut donc supposer que cette observation s'explique par une cristallinité différente à chaud et à froid. Ainsi dans les conclusions présentées ci-après, la cinétique de formation des nitrures dans le TiXT sera considérée pour une température donnée : à 25°C (à froid) ou à 700°C (à chaud).

III. Synthèse – Partie II

Afin d'étudier l'évolution des phases cristallographiques au cours de l'oxydation de Ti-CP et TiXT à 650°C et 700°C sous air, deux techniques ont été utilisées :

- Des analyses DRX classiques (raie K_{α} -Cu et analyse en mode θ - 2θ) réalisées à froid après oxydation d'échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés sous air de laboratoire à 650°C.
- Des analyses DRX avec le rayonnement synchrotron ($\lambda = 0,35430427 \text{ \AA}$, correspondant à une énergie de 35 keV, incidence fixe de 1°) réalisées à froid et à chaud, avant et après oxydation, pour des échantillons de Ti-CP et TiXT oxydés respectivement 5,3 h et 21,9 h à 700°C sous air sec ainsi que pour un échantillon de TiXT oxydé 9 h à 700°C sous oxygène pur.

Avant oxydation, les analyses avec le rayonnement synchrotron faites à froid sur le Ti-CP révèlent en plus du Ti- α la présence d'une faible proportion de TiO_2 sous forme rutile et brookite, qui forment probablement la couche de passivation.

Après oxydation on détecte des nitrures, sous forme de $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ quadratique pour le Ti-CP et Ti_2N quadratique pour le TiXT. Les analyses par DRX classique ont permis de mettre en évidence plusieurs points sur les nitrures après oxydation (donc à froid) :

- Les nitrures apparaissent plus rapidement dans le cas de TiXT, dès 1 h d'oxydation contre 100 h pour le Ti-CP, une observation cohérente avec la prise de masse en azote plus rapide dans le cas de TiXT observée par SDL et NRA, ainsi qu'avec les analyses MET qui révèlent une possible présence de $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ seulement dans le cas du TiXT (cas d'une couche d'oxyde « épaisse »).
- La quantité de nitrure présente après oxydation augmente avec la durée d'oxydation.
- Avec une intensité maximale pour le pic caractéristique de la famille de plan (002) pour les deux matériaux, les nitrures semblent présenter une texture basale, comme évoqué par McDonald et al [96] et Cuthill [182].
- Lors de l'oxydation du TiXT à 650°C sous air de laboratoire, la quantité de nitrures $\text{q-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ semble évoluer selon une cinétique parabolique. Ce point est cohérent si l'on tient compte de la cinétique parabolique de la prise de masse en azote et si l'on suppose que la quasi-totalité de l'azote est présent sous forme de nitrures $\text{Ti}_2\text{N}/\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$.

Les analyses DRX-in situ avec le rayonnement synchrotron ont permis de suivre l'évolution de ces nitrures à chaud et d'en tirer les observations suivantes pour le TiXT oxydé à 700°C sous air sec :

- Augmentation de la quantité présente à chaud avec la durée d'oxydation, possiblement selon une cinétique parabolique.
- Possible grossissement des cristallites dans les premières heures d'oxydation puis stabilisation entre 8 h et 22 h.
- Possible présence de deux phases de nitrures à froid, Ti_2N et $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ de même structure (quadratique), quand seul le $\text{Ti}_2\text{N}_{0,84}$ est détecté pour le Ti-CP. Pour rappel, il a été précédemment observé par SDL et NRA une concentration en azote plus élevée à l'interface métal/oxyde pour les échantillons de TiXT oxydés à 650°C, ce qui peut peut-être expliquer la présence d'un nitrure avec une teneur en azote plus élevée (Ti_2N) pour ce matériau.

Les analyses avec le rayonnement synchrotron ont aussi permis d'observer l'influence de la température sur les différentes phases :

- L'élévation de la température provoque une dilatation de la maille qui a pu être déterminée à 650°C et 700°C pour le Ti- α , le TiO₂ rutile et le Ti₂N quadratique. Celle-ci est plus importante à 700°C qu'à 650°C (observée pour le Ti- α), ce qui va dans le sens d'un %N (pourcentage de prise de masse en azote) plus élevé à 700°C [99] qu'à 650°C (cette étude). En effet, avec une maille plus dilatée à 700°C, les sites interstitiels octaédriques dans lesquels s'insèrent l'oxygène et l'azote seront plus grands. En considérant le rayon atomique de l'oxygène (60 pm), de l'azote (65 pm) et du site octaédrique (61 pm), cet élargissement affectera davantage l'azote.
- La dilatation observée est aussi plus importante pour le Ti- α que pour le TiO₂ rutile ou le Ti₂N quadratique, ce qui peut amener à l'apparition de contraintes mécaniques dans l'oxyde et le métal lors d'une variation de température.

Cette analyse cristallographique nous a donc permis de mettre en évidence l'influence indirecte de la présence de silicium dans l'alliage sur les nitrures formés ou encore l'effet de la température sur l'évolution des différentes phases en présence. À nouveau, il apparaît que le TiXT est un alliage de choix pour étudier le comportement de l'azote, avec une prise de masse en azote plus rapide et des nitrures en quantité plus importante pour le TiXT. En considérant que le type de mécanisme d'oxydation est le même que pour le Ti-CP, l'utilisation du TiXT peut permettre d'en apprendre plus sur le mécanisme d'oxydation du Ti-CP, dont la quantité de nitrure est trop faible pour être suivie par DRX.

Etant donné la grande quantité de données, la majorité de l'indexation réalisée concerne le Ti-CP. Il serait donc utile d'approfondir l'indexation des diffractogrammes relatifs au TiXT notamment pour l'identification de siliciures. D'après les premières observations, les diffractogrammes X concernant le TiXT après oxydation ne révèlent pas la présence de siliciures de titane de type h-Ti₅Si₃ ou o-TiSi₂, dont la présence est suggérée par les analyses MET. Cependant, ces diffractogrammes comportent encore un grand nombre de pics indéterminés. Il serait alors utile de considérer la présence d'autres phases de siliciures que les deux citées précédemment.

La **Figure 121** présente un schéma récapitulatif des principales observations cristallographiques réalisées sur les deux matériaux avant et après oxydation.

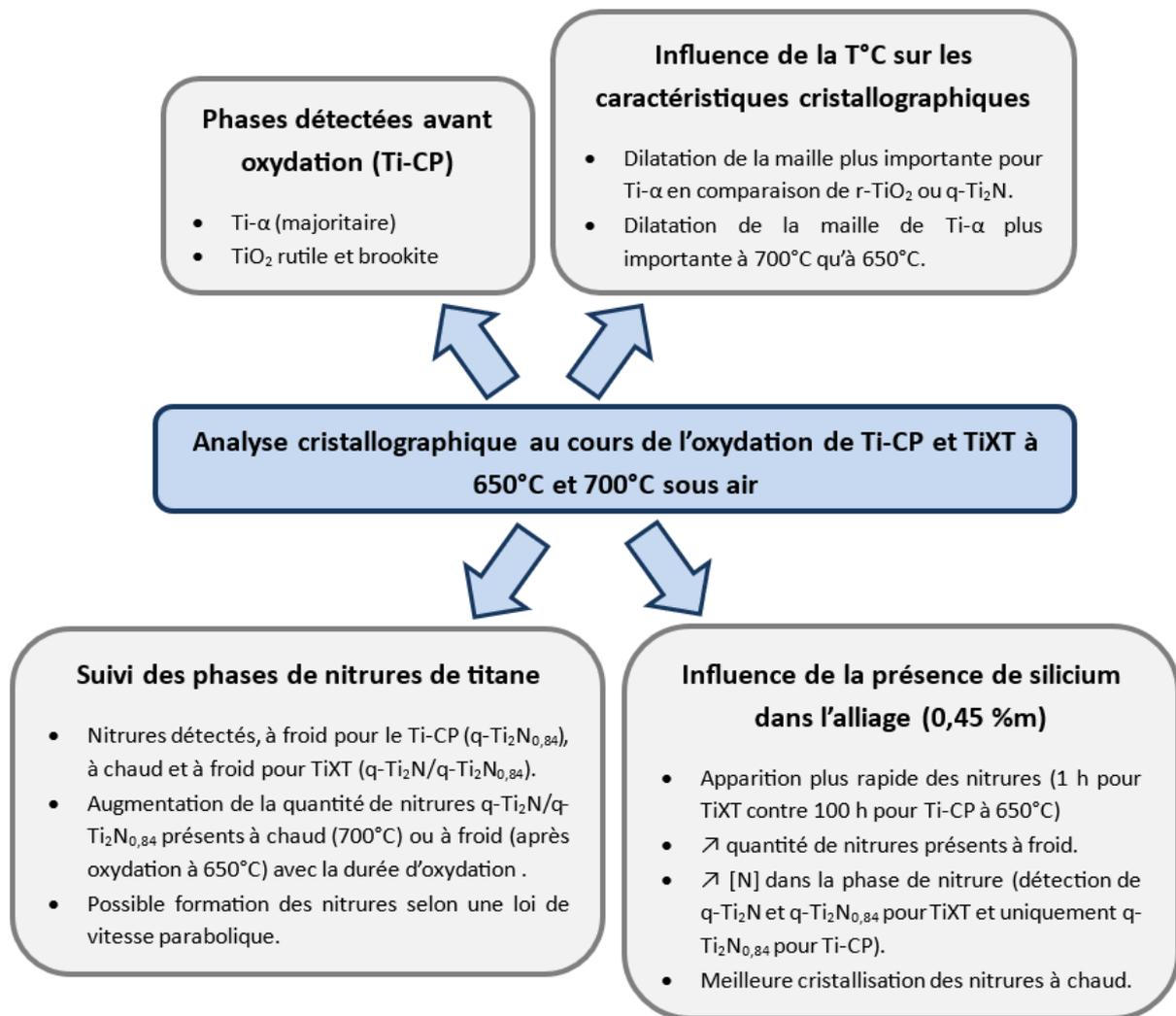


Figure 121 – Schéma récapitulatif des observations cristallographiques réalisées sur Ti-CP et TiXT avant et après oxydation à 650°C et 700°C sous air.

Partie III - Etude des modes de transport de l'oxygène – Marquage isotopique

I. Conditions expérimentales

Afin d'investiguer le mécanisme d'oxydation, une expérience de marquage isotopique est réalisée. Celle-ci consiste à effectuer une oxydation en deux étapes avec pour chacune un isotope différent ($^{16}\text{O}_2$ puis $^{18}\text{O}_2$) puis à effectuer des analyses SIMS pour révéler la distribution du marqueur isotopique. Pour des raisons économiques, l'oxydation sous $^{18}\text{O}_2$ est effectuée sous pression réduite (environ 45 mbar pour P_{O_2}). Afin de vérifier si cette baisse de pression affecte le comportement à l'oxydation, trois échantillons de Ti-CP ont été oxydés à 650°C comme suit :

	Durée	Gaz	Pression (mbar)	$\Delta m/S$ (mg cm ⁻²)
Ti n°1	18h35	$^{16}\text{O}_2$	20,0	0,39 ± 0,04
		$^{14}\text{N}_2$	80,0	
Ti n°2	19h	$^{16}\text{O}_2$	10,0	0,38 ± 0,04
		$^{14}\text{N}_2$	40,0	
Ti n°3	18h40	$^{16}\text{O}_2$	10,6	0,69 ± 0,04
		$^{14}\text{N}_2$	44,8	
	48h	$^{18}\text{O}_2$	10,5	
		$^{14}\text{N}_2$	44,0	

Tableau 42 – Conditions expérimentales de l'oxydation à 650°C des échantillons de Ti-CP pour le marquage isotopique et prises de masses associée.

L'échantillon 3 est donc le seul à avoir reçu un marquage isotopique :



La **Figure 122** présente une comparaison de la prise de masse de ces trois échantillons avec une oxydation par ATG sous air sec à 650°C. La prise de masse des deux échantillons témoins (Ti n°1 et Ti n°2) est similaire, signe que la baisse de la pression (réduite de moitié) n'a pas affectée la vitesse d'insertion de l'oxygène et de l'azote. La prise de masse de Ti n°3, utilisé pour le marquage, est comparable à celle de l'échantillon oxydé par ATG sous air sec, signe que les conditions d'oxydation du dispositif DRAGONS (marquage isotopique, CEA Saclay) sont comparables à celle de notre laboratoire.

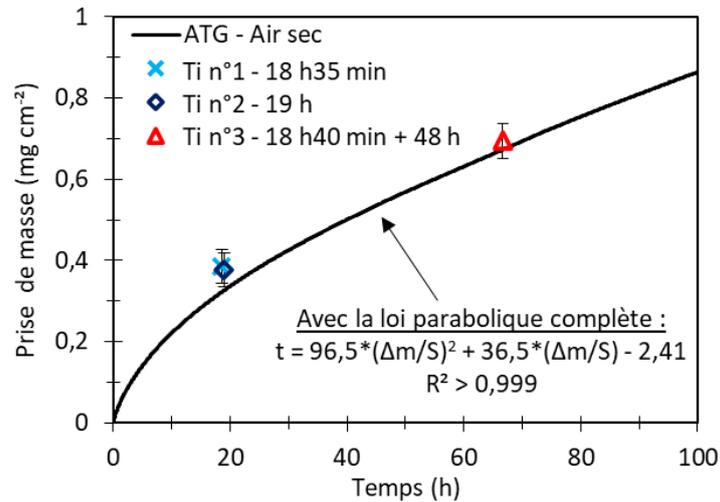


Figure 122 – Comparaison de la prise de masse des échantillons de Ti-CP oxydés avec le dispositif DRAGONS (marquage isotopique, CEA Saclay) et un échantillon oxydé par ATG sous air sec (laboratoire ICB).

II. Echantillon témoin

A. Observations microstructurales

La Figure 123 présente des images MEB en coupe transverse de l'échantillon Ti n°2. On observe un oxyde d'une épaisseur moyenne de $1,7 \mu\text{m}$ avec une structure similaire à celle observée dans le chapitre précédent (grains avec une tendance colonnaire proche de l'interface oxyde/gaz, structure équiaxe au centre et oxyde poreux proche de l'interface métal/oxyde).

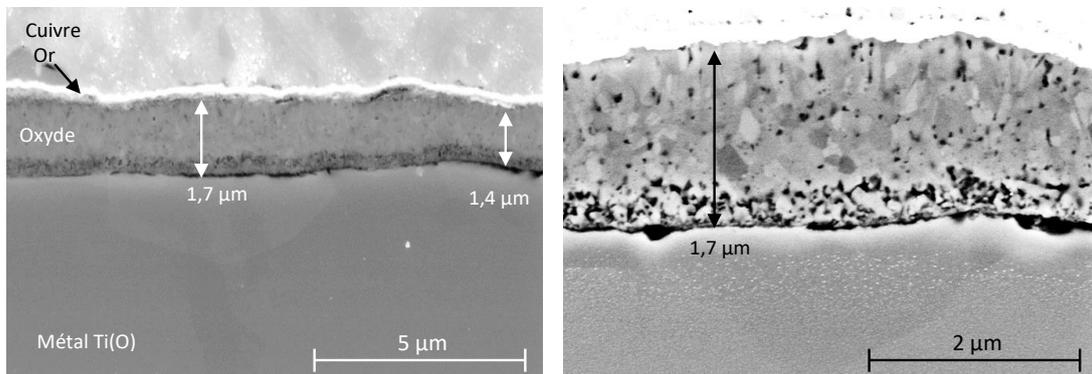


Figure 123 – Image MEB-BSE de Ti n°2 (19 h sous $^{16}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$) en coupe transverse.

B. Analyse élémentaire – SIMS

La **Figure 124** présente les profils SIMS en ions secondaires positifs (A) et négatifs (B) effectués sur ce même échantillon ainsi que l'évolution du rapport isotopique (C).

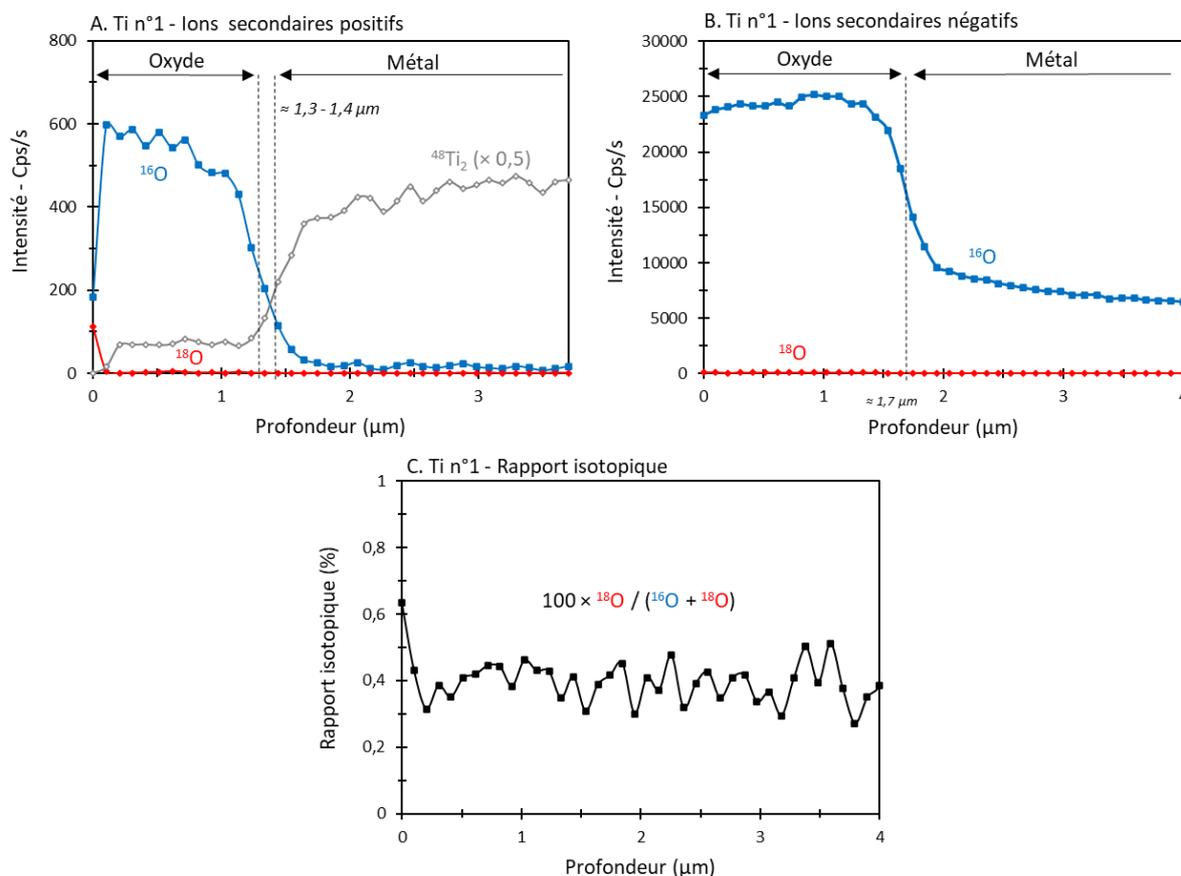


Figure 124 – Profils TOF-SIMS pour l'échantillon Ti n°1 (19 h sous $^{16}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$) en ions positifs (A) et négatifs (B) et évolution du rapport isotopique (C).

L'épaisseur de l'oxyde varie légèrement en fonction du profil considéré (oxygène ou titane) et de la zone où est effectué le profil ($\approx 1,35 \mu\text{m}$ pour la zone A et $1,70 \mu\text{m}$ pour la zone B), mais les valeurs concordent avec les observations MEB. Les profils SIMS révèlent aussi un signal ^{18}O proche de 0. Pour rappel, le ^{18}O détecté dans l'échantillon vient du pourcentage de ^{18}O naturellement présent dans l'air : $[\text{O}^{18}]/[\text{O}^{18} + \text{O}^{16}] = 0,205 \%$ en théorie. À partir des profils de la zone B, on trouve un rapport isotopique expérimental de $0,4 \pm 0,1 \%$. Atkinson et Smart [179], qui ont effectué des expériences de marquage isotopique sur du Nickel exposé à 700°C sous $0,21$ bar d'oxygène pur obtiennent une valeur de $0,26 \pm 0,01 \%$. Notre valeur est donc dans le même ordre de grandeur mais légèrement supérieure à la valeur attendue. On peut supposer que le très faible nombre de coups du signal de ^{18}O explique cet écart.

III. Echantillon avec marquage isotopique

A. Observations microstructurales

La **Figure 125** présente les images MEB en coupe transverse de l'échantillon Ti n°3. La structure de l'oxyde est similaire à celle de Ti n°2 avec une épaisseur plus importante, de 2,35 μm à 3,1 μm .

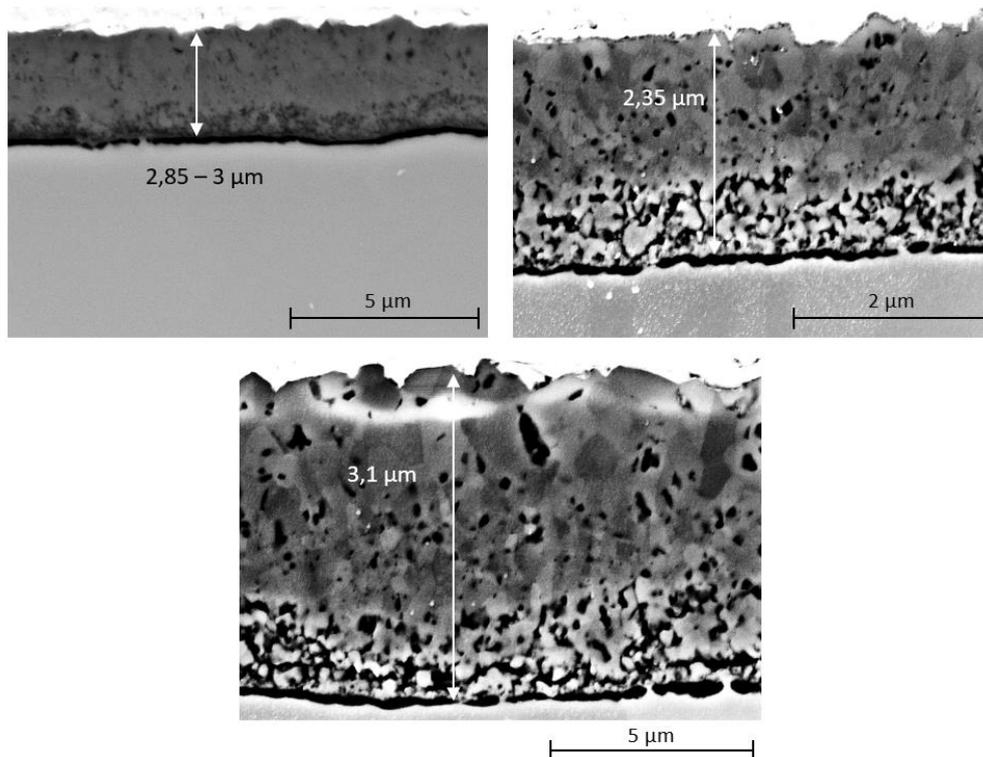


Figure 125 – Image MEB-BSE de Ti n°3 (18 h 40 min $^{16}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$ et 48h $^{18}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$) en coupe transverse.

B. Analyse élémentaire - SIMS

La **Figure 126** présente les profils SIMS en ions secondaires positifs (A) et négatifs (B et C) effectués sur l'échantillon Ti n°3, ainsi que l'évolution du rapport isotopique. Le signal de ^{18}O est logiquement plus intense pour cet échantillon, soumis à une seconde étape de 48 h sous $^{18}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$. Dans les graphiques A et B, on représente le signal « $^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$ » en violet, qui correspond à la somme du signal de ^{16}O et ^{18}O , soit l'intégralité de l'oxygène contenu dans l'échantillon. On obtient une allure similaire à celle obtenue pour l'échantillon n°2, avec un palier correspondant à l'oxyde et une baisse de l'intensité lorsque celle du titane augmente (A). L'épaisseur de l'oxyde déterminée à partir des profils SIMS est là aussi cohérente avec les image MEB.

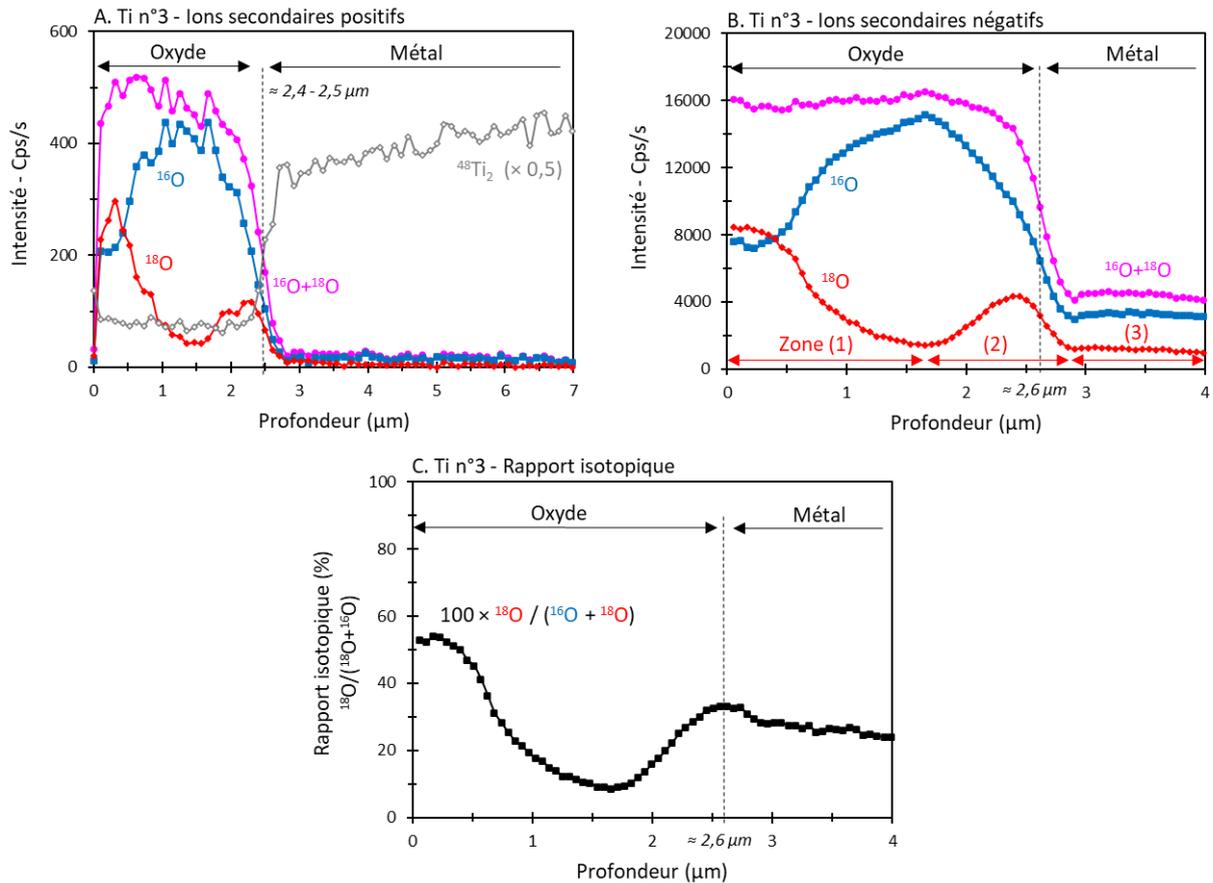


Figure 126 – Profils TOF-SIMS pour l'échantillon Ti n°3 (18 h 40 min ¹⁶O₂-¹⁴N₂ et 48h ¹⁸O₂-¹⁴N₂) en ions positifs (A), négatifs (B) et évolution du rapport isotopique.

1. Proposition de mécanisme à partir de l'allure du profil ¹⁸O

Dans la suite, on s'intéressera plus particulièrement aux profils obtenus avec des ions secondaires négatifs (B pour les profils bruts et D pour la concentration normalisée de ¹⁸O), dont l'intensité est plus importante rendant les profils plus fidèles de la réelle distribution élémentaire. L'objectif est ici d'interpréter l'allure du profil ¹⁸O pour en tirer des conclusions quant au mécanisme d'oxydation à l'œuvre. Dans la zone (1), la concentration en ¹⁸O est similaire à celle de ¹⁶O proche de la surface puis diminue progressivement jusqu'à une profondeur correspondant à l'épaisseur de l'oxyde formé lors de la première étape d'oxydation (environ 1,7 μm). La concentration augmente ensuite à l'approche de l'interface métal/oxyde (zone 2) puis diminue à nouveau à mesure que l'on plonge dans le métal (zone 3).

Dans le chapitre précédent, l'observation d'une zone avec des grains colonnaires proche de l'interface métal/oxyde pour Ti-CP oxydé 16 h à 650°C sous air, a amené la question du mécanisme d'oxydation. En effet, dans le cas d'un oxyde duplex, la structure colonnaire de la couche externe de l'oxyde est souvent expliquée par une diffusion externe cationique [177], [178], [179]. On constate ici que ce n'est pas le cas. En effet, si la zone externe de l'oxyde était expliquée par une diffusion externe des cations métalliques, l'oxyde formé serait essentiellement composé de ¹⁸O et le signal de ¹⁶O serait proche de 0

en surface, comme observé par Atkinson et Smart [179] dans le cas de l'oxydation du nickel sous oxygène pur à 700°C. Dans notre cas, les signaux ^{18}O et ^{16}O ont une valeur très proche au niveau de la surface.

Le **Tableau 43** présente différentes illustrations schématiques du lien entre le profil de concentration d'un marqueur isotopique avec le type de transport de masse lors d'une oxydation en deux étapes : ^{16}O puis ^{18}O , adapté de Jedlinski et al [2]. En comparant ces schémas à la concentration normalisée de ^{18}O (**Figure 126 C**), il semble qu'un mécanisme double soit à l'œuvre dans le cas de notre échantillon, avec pour la **zone (1)** une **diffusion en volume de l'oxygène** et pour la **zone (2)** un **transport de l'oxygène par les joints de grains**. On remarque que l'intensité de ^{18}O en surface est trop faible pour correspondre uniquement à une diffusion en volume et aussi trop faible à l'interface métal/oxyde pour correspondre uniquement à un transport par les joints de grains, d'où la proposition de ce mécanisme double.

Cas limites du mécanisme d'oxydation	Illustrations schématiques		
Diffusion externe du métal			
Diffusion interne de l'oxygène	<p>Par les microfissures</p>	<p>Par le réseau</p>	<p>Par les Joints de grains</p>
	<p>Chemins de transport différents</p>	<p>Mêmes chemins de transport</p>	
	<p>Etape 1 : ^{16}O</p>	<p>Etape 2 : ^{18}O</p>	
Protocole de marquage			

Tableau 43 - Illustrations schématiques du lien entre le profil de concentration d'un marqueur isotopique avec le type de transport de masse lors d'une oxydation en deux étapes : ^{16}O (blanc) puis ^{18}O (hachuré), adapté de Jedlinski et al [199]. Dans les schémas, Me signifie « métal ».

2. Détermination du régime de diffusion

Le type de régime de diffusion proposé précédemment (diffusion en volume et par les joints de grains), rappelle le régime de type B, l'un des trois régimes de diffusion proposés par Harrison (1961) [200], schématisés dans la **Figure 127**. Dans ces schémas, d est la largeur d'un grain, δ la largeur d'un joint de

grain, z est la profondeur du front de diffusion, t le temps de diffusion et $\sqrt{D_V t}$ la longueur de diffusion calculée à partir de D_V (coefficient de diffusion en volume).

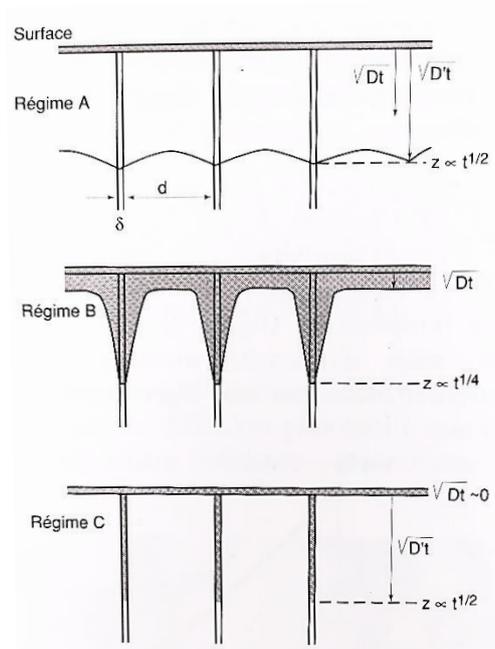


Figure 127 – Les trois régimes de diffusion intergranulaire de L.G. Harrison, référence [201].

Parmi les trois présentés, le **régime de type B** est considéré comme le plus complexe et le plus répandu dans les études de diffusion intergranulaire. Dans ce régime, $\delta \ll \sqrt{D_V t} \ll d/2$ et trois processus contribuent à la pénétration : la diffusion en volume, la diffusion dans les joints de grains et la diffusion latérale à partir des joints vers le cœur des grains adjacents [201]. La loi de Fick ne s'applique pas dans ce cas et la concentration de l'espèce diffusante ne peut être approximée à aucune forme simple. Whipple [202] a proposé une solution qui porte son nom. On notera cependant que la solution proposée par Whipple, bien qu'elle soit la plus complète pour décrire ce régime, admet de nombreuses approximations comme des joints de grains tous parallèles à la direction de migration des espèces ainsi que l'absence de croisements de joints de grains, un modèle bien éloigné de la réalité.

A titre de comparaison, dans le **régime de type A**, $\sqrt{D_V t} > d$. Ce type de régime est parmi les trois proposés celui se rapprochant le plus du cas idéal d'un cristal parfait. La diffusion en volume est prépondérante et le système obéit à la loi de Fick. Dans le **régime de type C**, $\sqrt{D_V t} \ll \delta$, la vitesse de diffusion dans les joints de grains est telle que la diffusion en volume est négligeable [201].

La détermination du régime de diffusion passe par le calcul du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains. Dans la suite, on utilise une méthode similaire à celle présentée par Chevalier et al [203] dans le cas de l'oxydation du nickel. Pour une meilleure précision, ces calculs seront effectués sur le profil ^{18}O obtenu sur ce même échantillon de Ti n°3 mais lors d'une analyse avec un SIMS dynamique, qui permet d'obtenir une intensité de signal bien plus élevée. Les profils de ^{16}O , ^{18}O , $^{48}\text{Ti}_2$ et $^{16}\text{O}+^{18}\text{O}$ sont présentés dans la **Figure 128**. On obtient une allure similaire aux profils obtenus avec le TOF-SIMS, hormis un signal pour ^{18}O un peu plus élevé en surface et une épaisseur d'oxyde d'environ 3,1 μm contre 2,5 μm précédemment, mais qui reste cohérente avec les observations MEB (**Figure 125**).

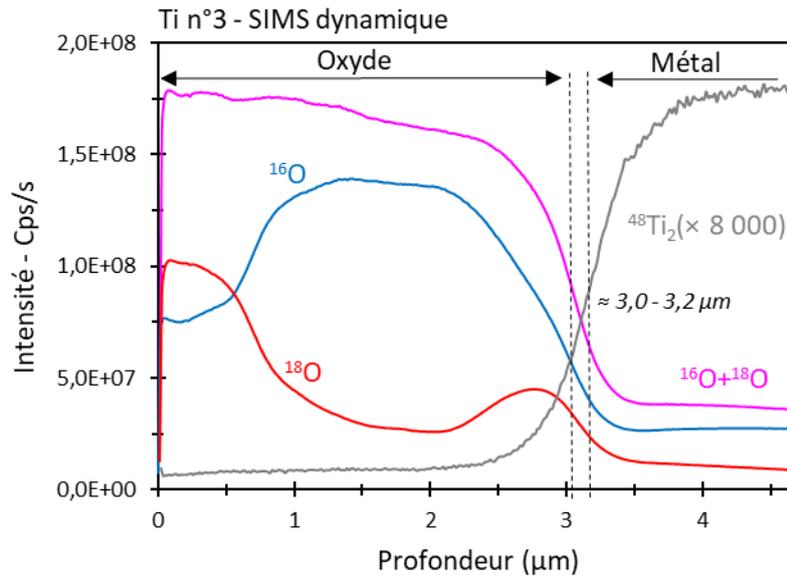


Figure 128 - Profils SIMS dynamique pour l'échantillon Ti n°3 (18 h 40 min $^{16}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$ et 48h $^{18}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$) en ions négatifs (B). Analyse effectuée avec l'appareil CAMECA IMS 7F du Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMAC) de l'Université Paris-Saclay.

La **Figure 129 A** présente le profil de ^{18}O en fonction de la profondeur (μm) ainsi que des précisions sur la zone d'intérêt. Dans la suite on s'intéresse à la zone de diffusion qui est la zone A (zone hachurée en noir) sur la **Figure 129 A**. Au-delà de cette zone, qui s'étend jusqu'à $2,1 \mu\text{m}$, le signal ^{18}O devient plus intense ce qui correspond probablement à la formation d'un nouvel oxyde à l'interface interne pendant la seconde étape de l'oxydation (sous $^{18}\text{O}_2\text{-}^{14}\text{N}_2$).

La **Figure 129 B** présente l'évolution de $\ln(^{18}\text{O}/(^{18}\text{O}+^{16}\text{O}))$ en fonction de la profondeur, sur la zone de diffusion (jusqu'à $2,1 \mu\text{m}$). Sur ce profil sont indiqués les zones correspondants à une diffusion effective (diffusion en volume et diffusion aux joints de grains) ainsi que la zone que l'on attribue exclusivement à la diffusion aux joints de grains. On note D_{eff} et D_{JG} les coefficients de diffusion effectif et aux joints de grains, respectivement.

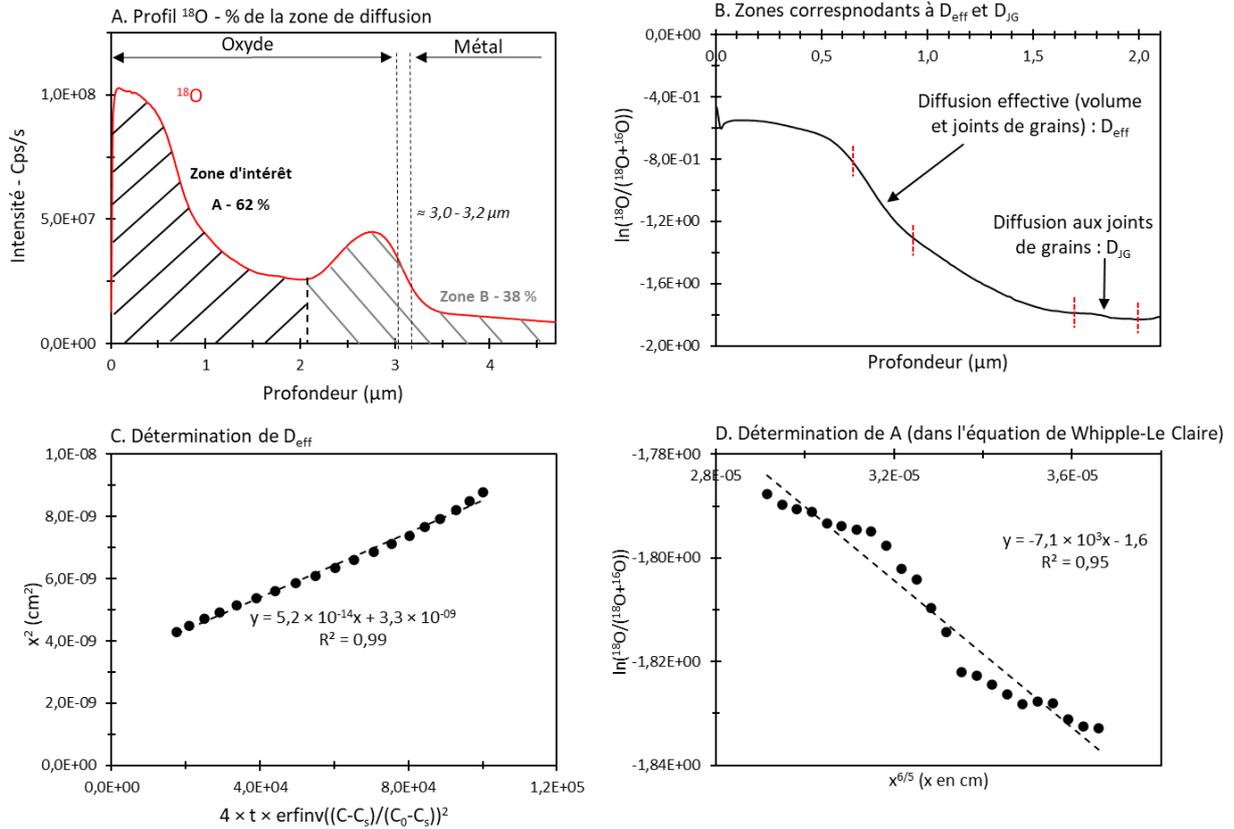


Figure 129 – Différentes étapes pour la détermination du régime de diffusion. (A) profil de ^{18}O en fonction de la profondeur (μm), (B) évolution du logarithme du rapport isotopique en fonction de la profondeur (μm), (C) Détermination de D_{eff} avec l'évolution de x^2 (cm^2) en fonction de $4 \times t \times \text{erfinv}((C-C_s)/(C_0-C_s))^2$, (D) Détermination de A de l'équation de Whipple-Le Claire avec l'évolution du logarithme du rapport isotopique en fonction de $x^{6/5}$ (avec x en cm).

a) Détermination du coefficient de diffusion effectif - D_{eff}

On utilise la loi de Fick dans le cas d'un solide semi-infini. On définit $C(x,t)$ par :

$$C(x, t) = \frac{^{18}\text{O}}{^{18}\text{O} + ^{16}\text{O}} \quad \text{Équation 23}$$

La solution Fick est alors :

$$\frac{C(x, t) - C_s}{C_0 - C_s} = \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \quad \text{Équation 24}$$

Avec :

- C_s la concentration superficielle.
- C_0 le rapport isotopique naturel, $C_0 \approx 0,004$ expérimentalement pour l'échantillon Ti n°2.
- D_{eff} le coefficient de diffusion effectif, en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- t la durée de la diffusion, $t \approx 26$ h.

La durée de la diffusion « t » correspond au temps nécessaire pour l'insertion de ^{18}O dans la zone hachurée sur la **Figure 129 A**. On considère que la totalité de ^{18}O dans la zone A s'est inséré après le ^{18}O présent dans la zone B. Pour déterminer « t », on considère d'une part la quantité de ^{18}O dans la zone A (zone d'intérêt, hachurée en noir) qui représente 62 % de la totalité de l'aire du profil (avec une extrapolation pour amener le signal jusqu'à 0), ainsi que la cinétique globale d'oxydation qui en première approximation est équivalente à l'oxydation de Ti-CP par ATG (**Figure 122**). Pour cette détermination de la durée de la diffusion, on fait l'approximation que l'oxygène ne circule que dans un seul sens (de la surface de l'échantillon vers le matrice métallique) avec une vitesse d'insertion uniforme. L'objectif est de déterminer la prise de masse en ^{16}O (total) et ^{18}O (dans la zone B), ainsi que la durée d'oxydation correspondante. En comparant la durée obtenue avec la durée totale de l'oxydation (66,6 h), on obtient une approximation de la durée correspondante à l'insertion de ^{18}O présent dans la zone A. Détail du calcul :

- $(\Delta m/S)^{-18}\text{O}_{\text{Total}} \approx (\Delta m/S)_{\text{Ti } n^{\circ}3} - (\Delta m/S)^{-16}\text{O} \approx (\Delta m/S)_{\text{Ti } n^{\circ}3} - (\Delta m/S)_{\text{Ti } n^{\circ}1} \approx 0,31 \text{ mg.cm}^{-2}$.
- $(\Delta m/S)^{-18}\text{O}_{\text{zone A}} \approx 0,62 \times (\Delta m/S)^{-18}\text{O}_{\text{Total}} \approx 0,19 \text{ mg.cm}^{-2}$.
- $(\Delta m/S)^{-18}\text{O}_{\text{zone B}} \approx 0,38 \times (\Delta m/S)^{-18}\text{O}_{\text{Total}} \approx 0,12 \text{ mg.cm}^{-2}$.
- $(\Delta m/S)^{-16}\text{O} + ^{18}\text{O}_{\text{zone B}} \approx (\Delta m/S)_{\text{Ti } n^{\circ}1} + (\Delta m/S)^{-18}\text{O}_{\text{zone B}} \approx 0,50 \text{ mg.cm}^{-2}$, prise de masse totale en oxygène avant l'insertion de ^{18}O détecté dans la zone A.
- $t_{^{16}\text{O}+^{18}\text{O zone B}} \approx 40 \text{ h}$, durée d'oxydation avant l'insertion de ^{18}O détecté dans la zone A, calculée avec l'équation de la loi parabolique complète présentée dans la **Figure 122**.
- $t_{^{18}\text{O zone B}} \approx t_{\text{total}} - 40 \approx 26 \text{ h}$, durée de la diffusion de ^{18}O détecté dans la zone A.

À partir de l'Équation 24 et en considérant x au niveau de la zone de diffusion effective, indiquée dans la **Figure 129 B**, on obtient D_{eff} par régression linéaire comme présenté dans la **Figure 129 C**. On obtient :

$$D_{\text{eff}} \approx 5,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

En utilisant la formule donnée par Dechamps [48] du coefficient de diffusion de l'oxygène dans le rutile polycristallin pour une oxydation sous oxygène pur à 650°C, on obtient $D_{\text{Dechamps-650}^{\circ}\text{C}} \approx 3,0 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, soit une valeur 6 fois plus élevée que D_{eff} déterminé dans notre étude. Cette observation est peut-être une première indication de l'effet de la présence d'azote dans l'atmosphère et de son insertion dans le matériau sur la vitesse d'insertion de l'oxygène. Avec une diffusion qui semble plus rapide pour l'azote que pour l'oxygène dans le rutile [20] et un renouvellement permanent de l'azote dans l'échantillon [99] (qui tend à indiquer que pour l'azote, le flux est bien plus important que la prise de masse après refroidissement), un effet de l'azote sur la vitesse de diffusion de l'oxygène est à considérer. Cependant, une détermination de D_{eff} sur des échantillons oxydés sur d'autres durées (à 650°C sous air) est nécessaire pour valider cette hypothèse.

b) Détermination du coefficient de diffusion en volume et aux joints de grains – D_V et D_{JG}

Pour déterminer D_{JG} et D_V on utilise l'équation de Whipple-Le Claire [202], [203] :

$$D_{JG} * \delta = 0,661 * \sqrt{\frac{4 * D_V}{t}} * (-A)^{-\frac{5}{3}} \quad \text{Équation 25}$$

Avec :

- δ la largeur d'un joint de grain. Il peut être difficile de déterminer expérimentalement la largeur d'un joint de grain. Différentes valeurs ont été proposées dans la littérature, 0,5 nm par Fisher [204], 0,7 nm par Harding et al [205], deux distances interatomiques par Atkinson et al [206] (soit 0,6 nm dans le cas de Ti- α). Mishin et al [207] estiment que 0,5 nm est une bonne approximation pour les métaux, c'est donc cette valeur qui sera retenue pour les différents calculs de notre étude.
- D_v le coefficient de diffusion en volume (que l'on souhaite déterminer).
- t la durée de la diffusion (26 h).
- $A \approx -7,1 \times 10^3$, la pente de la droite représentative de $\ln C(x,t) = f(x^{6/5})$, présentée dans la **Figure 129 D**, où x correspond à la zone de diffusion aux joints de grains, indiquée dans la **Figure 129 B**.

On utilise l'équation de Hart [208] adaptée dans le cas des oxydes [203], [206] :

$$D_{\text{eff}} = f * D_{\text{JG}} + (1 - f) * D_v \quad \text{Équation 26}$$

Avec :

- $D_{\text{eff}} \approx 5,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.
- D_{JG} et D_v à déterminer.
- $f \approx 0,01$. f est la fraction de sites associés aux joints de grains avec $f = 3 \delta/d$ et d la dimension des grains dans l'oxyde ($d \approx 150 \text{ nm}$).

On a donc deux équations (Équation 25 et Équation 26) à deux inconnues. La résolution de l'équation donne :

$$D_v \approx 2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } D_{\text{JG}} \approx 5,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Un détail du calcul est présenté en annexe 7.

Avec $\delta = 5,0 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $d/2 = 7,5 \times 10^{-6} \text{ cm}$ et $\sqrt{D_v t} \approx 4,8 \times 10^{-8} \text{ cm}$, on se situe dans le cas suivant :

$$\delta \approx \sqrt{D_v t} \ll \frac{d}{2}$$

Nous sommes donc **entre le régime de type B** ($\delta \ll \sqrt{D_v t} \ll d/2$, diffusion directe en volume, diffusion suivant les joints de grains et diffusion latérale à partir des joints vers le cœurs des grains adjacents) et le **régime de type C** ($\sqrt{D_v t} \ll \delta$, vitesse de diffusion dans les joints de grains telle que la diffusion en volume est négligeable [201]). Ces valeurs indiquent un transport de l'oxygène selon un mécanisme double : diffusion en volume et dans les joints de grains. Cette conclusion est en accord avec la proposition de mécanisme développée à partir de l'allure générale du profil ^{18}O et des cas limites proposés par de Jedlinski et al [199] (Tableau 43). D'après nos valeurs ($\delta \approx \sqrt{D_v t}$), la diffusion suivant les joints de grains représente une part importante du transport global de l'oxygène en comparaison d'un régime de type B, comme avancé par Galerie et al [83].

IV. Synthèse – Partie III

Cette étude du mécanisme d'oxydation par marquage isotopique révèle un transport interne de l'oxygène proche d'un régime de type B : diffusion directe en volume, diffusion suivant les joints de grains et diffusion « latérale » à partir des joints vers le cœur des grains adjacents. Ces observations sont en accord avec la littérature : d'une part au niveau du mécanisme caractérisé par un transport interne pour une température inférieure à 900°C d'après Kofstad [21], 700°C d'après Loges Gomes et al [84], entre 650°C et 875°C d'après Dechamps et al [48] ; d'autre part au niveau de la diffusion par courts-circuits déjà évoqué par Dechamps et al [48] ou Galerie et al [83].

La méthode utilisée pour déterminer le régime d'oxydation comprend certaines incertitudes, comme l'utilisation de la formule de Whipple-Le Claire qui suppose des joints de grains tous parallèles à la direction de migration des espèces ainsi que l'absence de croisements de joints de grains, ou encore la zone exacte sur laquelle D_{eff} est déterminé. Cependant, celle-ci permet tout de même d'obtenir les différents coefficients de diffusion qui caractérisent les différents modes de transport pour l'oxydation du Ti-CP sous air sec à 650°C :

- $D_{\text{eff}} \approx 5,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- $D_V \approx 2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- $D_{\text{JG}} \approx 5,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Le coefficient de diffusion effectif est 6 fois plus faible que celui calculé avec la formule de Dechamps et al [48] pour l'oxydation de l'oxygène dans le rutile polycristallin à 650°C lors d'une oxydation sous oxygène pur. Cela peut indiquer que la présence d'azote dans l'atmosphère et son insertion dans le matériau impactent la vitesse de diffusion de l'oxygène dans l'oxyde. Cette hypothèse suppose aussi que l'azote et l'oxygène empruntent les mêmes chemins de diffusion.

Les grains d'oxyde colonnaires proches de l'interface métal/oxyde ne s'expliquent pas par une diffusion externe des cations, comme dans le cas général des couches duplex rencontrées lors de l'oxydation de Fe-9Cr-1Mo [177], Fe-9Cr [178] ou Ni-0,1Cr [179]. En ce sens, le mécanisme d'oxydation du titane semble plutôt se rapprocher de celui du zirconium, qui présente lui aussi une structure colonnaire pour l'oxyde externe [180], [181] (sur une zone proportionnellement bien plus grande que le Ti-CP) associée à un transport interne de l'oxygène.

D'autres expériences de marquage isotopique $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ seraient utiles sur des temps sous ^{18}O plus courts (quelques minutes). Ceux-ci permettraient de mettre en évidence plus clairement un transport de l'oxygène par courts-circuits dans le cas où l'on observerait une accumulation de ^{18}O à l'interface interne. Aussi, un marquage isotopique $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ couplé à une quantification de l'azote par NRA pourrait s'avérer utile pour déterminer le flux d'azote dans l'échantillon et le comparer à la prise de masse totale en azote, afin de mettre en évidence la quantité totale d'azote qui circule dans l'échantillon.

Conclusions – Chapitre 4

Ce dernier chapitre a permis d'investiguer différents aspects cinétiques de l'oxydation sous air à haute température (650°C et 700°C) du Ti-CP et du TiXT (alliage comprenant 0,45 %m de silicium) :

- Cinétique globale d'oxydation.
- Cinétique d'accumulation de l'azote.
- Suivi cinétique de l'évolution des phases cristallographiques (telle que Ti₂N).
- Modes de transport de l'oxygène à travers l'oxyde.

Comme le montrent ces différents points, l'un des principaux objectifs de ce chapitre est d'étudier le comportement de l'azote au cours de l'oxydation haute température des alliages de titane, pour déterminer par exemple comment évolue la prise de masse en azote ou comment évoluent les phases cristallographiques riches en azote. L'étude concerne des durées d'oxydations courtes, inférieures à 100 h, pour le suivi des phases cristallographiques et l'étude des modes de transport et l'oxygène, ainsi que des durées plus longues, jusqu'à 3 000 h, pour l'étude cinétique globale d'oxydation et d'accumulation de l'azote.

Ces différentes études ont apporté de nombreux résultats que l'on peut résumer par la proposition de mécanisme d'oxydation de la **Figure 130** :

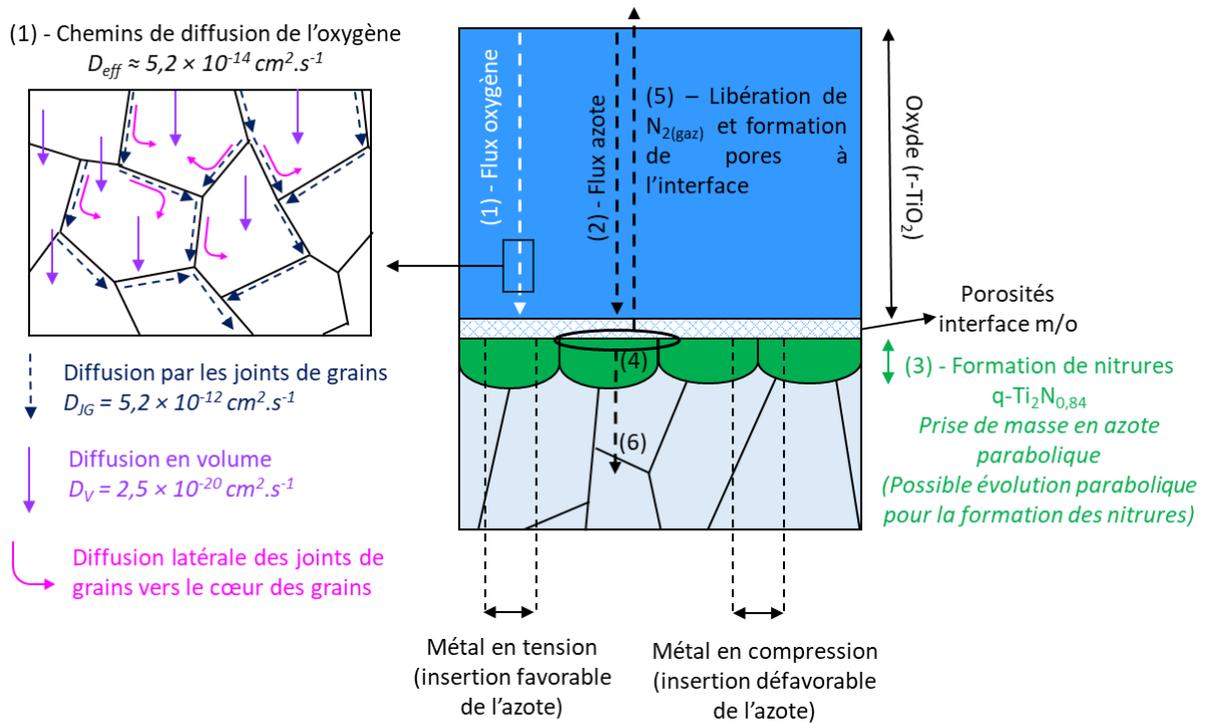
(1) – Une expérience de marquage isotopique avec les isotopes 16 et 18 de l'oxygène révèle que l'oxydation du Ti-CP à 650°C est régie par une diffusion interne de l'oxygène, majoritairement via les joints de grains ($D_{JG} \approx 5,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ainsi qu'une diffusion latérale (diffusion des joints de grains vers le cœur des grains) et une diffusion en volume ($D_V \approx 2,5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

(2) et **(3)** – Simultanément, l'azote de l'atmosphère traverse l'oxyde jusqu'à l'interface métal/oxyde où la pression partielle en oxygène est suffisamment faible pour permettre la formation de nitrures de type $\eta\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$. D'après les analyses menées sur le TiXT, l'évolution de la quantité de nitrures semble suivre une loi parabolique à la fois pour les nitrures présents à froid après oxydation (à 650°C, analyse avec la raie K α -Cu) et présents à chaud (à 700°C, analyse avec le rayonnement synchrotron).

(4) – D'après la littérature, les nitrures sont continuellement oxydés par l'oxygène ayant traversé l'oxyde, ce qui génère un flux d'azote $N_{2(\text{gaz})}$ vers la surface (avec apparition de pores à l'interface m/o) **(5)** ainsi qu'un flux d'azote vers la matrice métallique de manière à former de nouveaux nitrures **(6)**.

L'évolution de la prise de masse en azote a été déterminée par quantification de l'azote présent dans différents échantillons oxydés de 15 min à 100 h à 650°C sous air de laboratoire, par deux techniques différentes : l'analyse par faisceau d'ion (IBA, mode NRA pour Analyse par Réaction Nucléaire) et la spectrométrie à décharge lumineuse (SDL). Les deux techniques semblent indiquer une loi de vitesse parabolique pour la prise de masse en azote dans ces conditions, pour les deux matériaux. Celle-ci ne représente qu'un faible pourcentage de la prise de masse totale (%N), avec 1,5 % de 8 h à 100 h pour le Ti-CP (d'après la NRA). Ces résultats peuvent indiquer que la cinétique d'accumulation de l'azote est régie par la cinétique d'insertion de l'oxygène, elle aussi parabolique. On peut alors supposer que la cinétique parabolique d'accumulation de l'azote s'explique par la croissance de l'oxyde selon deux approches : une augmentation progressive du chemin à parcourir pour l'azote ou une diminution

progressive de la pression partielle à l'interface m/o provoquant une stabilisation des nitrures (tant que l'oxyde est compact et protecteur).



Prise de masse globale (650°C) :

- $k_p(\text{Ti-CP}) \approx 1,8 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$
- $k_p(\text{TiXT}) \approx 9,3 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$

Prise de masse en azote (NRA) :

- $k_p(\text{Ti-CP}) \approx 1,5 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$
- $k_p(\text{TiXT}) \approx 7,4 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$

- (4) – Oxydation des nitrures : $\text{TiN}_x + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + (x/2)\text{N}_2$
 (6) - Flux d'azote vers la matrice et formation de nitrure préférentiellement selon une direction perpendiculaire à l'interface m/o, au niveau des zones de métal en tension.

Figure 130 – Proposition de mécanisme d'oxydation à 650°C sous air pour les alliages de titane Ti-CP.

Ce chapitre a mis en évidence l'impact de la présence de silicium dans l'alliage (à hauteur de 0,45 %) sur la cinétique d'accumulation de l'azote ainsi que l'évolution des phases cristallographiques riches en azote. D'après la quantification par NRA, la prise de masse en azote à 650°C est 5 fois plus rapide dans le TiXT que dans le Ti-CP, avec $k_p\text{-N}(\text{Ti-CP}) \approx 1,5 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ et $k_p\text{-N}(\text{TiXT}) \approx 7,4 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$, et le %N atteint 5,0 % entre 8 h et 100 h. Dans l'alliage TiXT, les nitrures apparaissent plus rapidement, dès 1 h à 650°C pour 100 h dans le cas du Ti-CP. La concentration en azote à l'interface métal/oxyde est plus importante pour le TiXT comme le révèlent les analyses SDL et NRA, ce qui va dans le sens de la présence de $q\text{-Ti}_2\text{N}$ (détecté par rayonnement synchrotron) dans le TiXT et $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ (phase moins riche en azote que $q\text{-Ti}_2\text{N}$) dans le Ti-CP. Cette présence d'azote et de nitrures plus importante pour cet alliage industriel peut s'expliquer par la meilleure compacité de la couche d'oxyde formée, due à la présence de silicium dans la couche d'oxyde sous formes de fins cristaux de SiO_2 ou d'ions Si^{4+} en position interstitielle [123], ainsi que de phases riches en silicium tels que $o\text{-TiSi}_2$ et $h\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ dont les analyses MET suggèrent la présence. Cette couche d'oxyde plus compacte provoque une diminution de la pression partielle en oxygène à l'interface m/o ce qui stabilise la formation des nitrures. Ceux-ci peuvent ensuite à leur tour jouer un rôle bénéfique pour la tenue à l'oxydation haute température.

Ces différents travaux montrent que l'étude cinétique du comportement de l'azote est possible mais reste complexe. Pour la suite, il serait intéressant d'effectuer une quantification de l'azote par une autre méthode afin de déterminer laquelle des techniques SDL ou NRA donne le résultat le plus proche de la réalité. Si le résultat obtenu par SDL est surestimé, ce qui est probable étant donné les caractéristiques techniques de la NRA qui semblent en faire une analyse de référence, la quantification par SDL devrait être investiguée davantage afin d'obtenir des résultats plus proches de ceux obtenus par NRA, pour l'instant deux à trois fois inférieur aux résultats de la SDL.

L'étude des phases de nitrures avec le rayonnement synchrotron s'est avérée utile mais complexe. À chaud, les diffractogrammes obtenus présentent un très grand nombre de pics qui n'ont pas tous été indexés. Certains pics apparaissent puis disparaissent au cours de l'oxydation, ce qui associé au décalage de pic provoqué par l'élévation de la température complexifie encore l'indexation. Si l'on suppose que le mécanisme d'oxydation est le même pour le Ti-CP et le TiXT, ce second alliage s'avère être un alliage de choix pour l'étude du comportement de l'azote et en particulier des phases de nitrures, qui apparaissent bien plus tôt au cours de l'oxydation et sont facilement détectées par une analyse DRX classique avec la raie K_{α} -Cu. Il serait aussi utile d'approfondir l'indexation des diffractogrammes relatifs au TiXT pour révéler la présence d'éventuels siliciures.

Conclusions générales

Le travail développé dans cette thèse s'inscrit dans une dynamique technologique et environnementale dans les secteurs de l'aéronautique et de l'aérospatial, visant à étendre la température d'utilisation des alliages de titane dans les turboréacteurs au-delà de 600°C, la limite actuelle. L'objectif de cette étude est d'investiguer le mécanisme d'oxydation des alliages de titane sous air à haute température (au-delà de 600°C) avec un intérêt particulier pour les facteurs bénéfiques à la tenue à l'oxydation tels que : la présence d'azote dans l'atmosphère d'oxydation, la présence de silicium dans l'alliage ou encore l'effet d'un traitement par choc laser préalablement à l'oxydation. Cela nous a amené à investiguer différentes problématiques concrètes :

- Quelle est la cinétique d'accumulation de l'azote ?
- Quelles sont les phases cristallographiques formées à chaud et après refroidissement ?
- Par quels leviers le silicium en tant qu'élément d'addition agit sur l'insertion et l'accumulation d'azote ?
- Par quels leviers le choc laser permet-il d'améliorer la tenue à l'oxydation haute température et comment expliquer son effet sur l'accumulation de l'azote ?

Pour réaliser cette étude, des oxydations ont été réalisées à 650°C et 700°C sous air sur des échantillons de Ti-CP (matériau de référence), de TiXT (alliage industriel contenant 0,45 %m de silicium) et des échantillons de ces deux matériaux ayant subi un traitement par choc laser selon un protocole ayant déjà prouvé son efficacité. Les oxydations concernent des durées courtes, de 15 minutes à 100 heures, pour étudier les premiers instants de l'oxydation, ainsi que des longues durées, jusqu'à 6000 heures, afin de confronter les matériaux aux durées réelles d'utilisation dans les turboréacteurs. Après oxydation, différentes caractérisations ont été effectuées au niveau cinétique, microstructural et cristallographique.

L'étude du comportement de l'azote a nécessité des techniques spécifiques telles que la microsonde nucléaire pour la quantification, la diffraction des rayons X par rayonnement synchrotron pour suivre l'évolution des nitrures de titane présents à haute température ou encore la microscopie électronique en transmission pour identifier et localiser à l'échelle microscopique les différents nitrures.

Les expériences menées sur le Ti-CP ont permis d'aboutir à plusieurs conclusions quant au comportement de l'azote au cours de l'oxydation :

- À 650°C, l'azote de l'atmosphère s'insère dès les premiers instants de l'oxydation (dès 15 minutes) et s'accumule à l'interface métal/oxyde principalement sous forme de nitrures de type $Ti_2N_{0,84}$ de structure quadratique.
- Tant que la couche d'oxyde est protectrice (absence d'écaillage), la prise de masse en azote augmente avec la durée d'oxydation selon une cinétique parabolique.
- Le pourcentage en azote par rapport à la prise de masse totale (%N) est plus important dans les premières heures de l'oxydation, 4,7 – 7,8 % d'après la quantification par NRA, puis diminue et se stabilise vers 1,5 % au-delà de 8 h environ. On peut avancer plusieurs hypothèses pour

expliquer l'évolution du %N, comme : l'évolution de la compacité de l'oxyde, qui est plus importante au début de l'oxydation, ce qui améliore la stabilité des nitrures à l'interface m/o ; ou les contraintes générées dans le métal par la croissance de l'oxyde, qui sont plus importantes au début de l'oxydation et peuvent favoriser l'insertion de l'azote.

- Il semble que le %N augmente avec la température, ce qui peut s'expliquer par la dilatation de la maille de Ti- α avec l'agitation thermique, ce qui favorise davantage l'insertion de l'azote que celle de l'oxygène.
- Dans la partie stationnaire (8 h – 100 h), le %N est relativement faible par rapport à la prise de masse totale (1,5 %), ce qui pourrait suggérer que la cinétique parabolique de l'accumulation de l'azote soit liée à la cinétique parabolique de l'insertion de l'oxygène. Cela pourrait s'expliquer par une diffusion de l'azote contrôlée par la croissance de l'oxyde : soit du point de vue du trajet de plus en plus long à parcourir pour l'azote, soit en considérant la stabilité des nitrures à l'interface, qui augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde et la diminution de la pression partielle d'oxygène à l'interface qui en découle.
- À 650°C, le mécanisme d'oxydation est régi par une diffusion interne de l'oxygène majoritairement via les joints de grains ainsi qu'en volume. D'après le coefficient de diffusion calculé et par comparaison avec la littérature, il apparaît que l'insertion d'oxygène est six fois plus lente en présence d'azote dans l'atmosphère en comparaison d'une oxydation sous oxygène pur.

Au cours des différentes expériences sur les Ti-CP, d'autres observations inattendues ont été obtenues :

- Avant oxydation, le matériau est recouvert d'une couche d'oxyde de passivation composée majoritairement de TiO₂ de structure rutile et brookite. La structure brookite est assez rarement détectée dans la littérature sur l'oxydation du titane mais est thermodynamiquement stable pour une taille de cristallite comprise entre 11 et 35 nm.
- La surface du matériau présente une nanocristallisation répartie de manière hétérogène, probablement générée lors de l'étape de laminage. Cette microstructure diffère du reste de la matrice métallique, présentant des grains de plusieurs dizaines de microns. À haute température, on observe au niveau de ces zones la formation d'une couche d'oxyde plus fine avec à l'interface métal/oxyde une diminution de la porosité et une augmentation de l'accumulation de l'azote (présence de nitrures et ou d'oxynitrures q-Ti₂N ou q-Ti₂N_{0,84} ou c-TiN et c-TiN ou q-TiN_{0,69}O_{0,27}). Au-delà de mettre en évidence le lien entre la compacité de l'oxyde et l'amélioration de l'accumulation de l'azote, cela indique que l'étude du comportement à l'oxydation haute température du Ti-CP sur de courtes durées nécessite une préparation spécifique des échantillons avant oxydation, de manière à retirer lors du polissage une épaisseur de matériau suffisamment importante pour éliminer ces zones de nanograins, présentes sur quelques microns de profondeur.

La comparaison du Ti-CP avec le TiXT, alliage contenant 0,45% de silicium, a permis de révéler de nombreux effets de la présence de silicium dans l'alliage sur la tenue à l'oxydation. Dans cet alliage, des précipités riches en silicium sont observés au niveau des joints de grains et les analyses MET révèlent la présence d'une phase $h\text{-Ti}_5\text{Si}_3$ dans l'oxyde proche de l'interface m/o. Comme observé dans de précédents travaux, cette étude confirme que la présence de silicium dans l'alliage induit un ralentissement significatif de la cinétique globale d'oxydation à 650°C et 700°C ainsi qu'une diminution de l'épaisseur de l'oxyde (après 3000 h à 700°C, 20 μm pour le TiXT et 151 μm pour le Ti-CP).

L'apport de l'étude du TiXT à la littérature concerne principalement l'effet de la présence de silicium dans l'alliage sur le comportement de l'azote :

- Accélération de la prise de masse en azote au cours du temps, 5 fois plus rapidement d'après l'analyse par réaction nucléaire (NRA) et 2,6 fois plus rapidement d'après l'analyse par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL). Comme pour le Ti-CP, la cinétique semble à aussi suivre une loi parabolique.
- Augmentation de la quantité de nitrures de type $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}/\text{Ti}_2\text{N}$, présents à l'interface métal/oxyde avec une texturation basale (002).
- Croissance des grains de nitrures $q\text{-Ti}_2\text{N}_{0,84}$ dans le sens du flux d'oxygène. Cela peut s'expliquer par les contraintes générées par la croissance de l'oxyde et l'écart de coefficient de Pilling-Bedworth entre Ti et TiO_2 , qui génère dans le métal des zones en tension et d'autres en compression. L'azote, avec un rayon atomique plus grand que le rayon équivalent du site interstitiel octaédrique de la maille Ti- α , s'insérera préférentiellement dans les zones de métal en tension (dilatées).
- Évolution parabolique de la quantité de nitrures de titane. Étant donné le faible coefficient de diffusion de l'azote dans le titane, on peut supposer que la quasi-totalité de l'azote présent à l'interface est sous forme de nitrures de titane cristallisés. Dans ce cas, sachant qu'on obtient une loi parabolique pour la prise de masse en azote, il est cohérent d'obtenir une loi parabolique pour l'évolution de la quantité de nitrures de titane.
- Augmentation du %N, de la concentration en azote à l'interface métal/oxyde et formation de phases nitrurées plus riches en azote : $q\text{-Ti}_2\text{N}$. Possible présence de $c\text{-TiN}$ et $q\text{-TiN}_{0,5}\text{O}_{0,5}$.

D'après nos différentes observations, un mécanisme d'oxydation a été proposé pour expliquer l'effet du silicium sur l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température et sur le comportement de l'azote. En se basant sur l'augmentation de la compacité de l'oxyde provoqué par le silicium, évoqué dans la littérature, on peut en déduire que cela a pour effet de diminuer la quantité de courts-circuits de diffusion qui sont les chemins de diffusion préférentiels de l'oxygène. Cela va provoquer une diminution du flux d'oxygène à travers l'oxyde et par conséquent une diminution de la pression partielle d'oxygène à l'interface métal/oxyde et donc une augmentation de la stabilité des nitrures dans cette zone. Tant que l'oxyde est protecteur, les nitrures continuent de s'accumuler à l'interface et jouent à leur tour un rôle bénéfique pour la tenue à l'oxydation :

- Diminution du flux d'oxygène dans le métal, due à l'occupation par l'azote des mêmes sites interstitiels dans le réseau Ti- α que ceux dans lesquels l'oxygène souhaite s'insérer.
- Diminution du flux d'oxygène à travers l'oxyde causée par l'augmentation de l'énergie d'activation de la réaction due à l'oxydation des nitrures et à l'énergie nécessaire pour briser la liaison Ti-N et former la liaison Ti-O.
- Augmentation de l'adhérence de la couche d'oxyde due à la présence de nitrures et d'oxynitrures à l'interface métal/oxyde (évolution progressive du coefficient de Pilling-Bedworth, oxynitrures qui jouent le rôle d'intermédiaire entre les nitrures et les oxydes, structure similaire que partagent les nitrures et oxydes détectés dans notre étude).

En considérant que le mécanisme d'oxydation est le même entre le TiXT et le Ti-CP, ce qui d'après la littérature semble être le cas dans notre gamme de température, le TiXT apparaît comme un alliage de choix pour étudier le comportement de l'azote. En effet, dans le cas du Ti-CP oxydé sur de courtes durées inférieures à 100 h à 650°C, l'azote est présent en trop faible proportion pour être observé facilement par analyse MEB ou détecté par DRX.

Enfin, une étude a été menée pour tenter de comprendre comment un traitement par choc laser permet d'améliorer la tenue à l'oxydation. Contrairement à de précédents travaux, les traitements effectués dans notre étude se sont avérés inefficaces pour améliorer la tenue à l'oxydation, que ce soit en termes de prise de masse, de microstructure de l'oxyde ou d'accumulation de l'azote. Cependant, ces traitements ont apporté plusieurs points intéressants. Malgré leur inefficacité, ceux-ci génèrent une augmentation de la quantité de macles réparties uniformément sur toute l'épaisseur du matériau. Cela semble indiquer que la présence de macles en tant que tel n'est pas suffisante pour favoriser l'accumulation de l'azote ou améliorer les caractéristiques de l'oxyde. Il est possible qu'une quantité minimale de défauts, qui n'est pas atteinte dans notre cas, soit nécessaire afin d'enclencher une recristallisation des grains de titane lors de l'oxydation, permettant la formation d'un oxyde plus compact favorisant l'accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde.

Différentes séries de traitements et d'oxydations indiquent que l'inefficacité du traitement sur la tenue à l'oxydation ne provient ni du matériau ni des conditions d'oxydations, ce qui ne laisse que les paramètres du traitement par choc laser. Il est aussi possible qu'un paramètre encore indéterminé du traitement, autre que les paramètres pris en compte (puissance surfacique, fréquence des impacts et longueur d'onde du laser, diamètre du spot, type de recouvrement et de milieu de confinement, nature et épaisseur du matériau, ...), soit déterminant pour son efficacité sur l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température.

Cette thèse aura donc permis d'investiguer le mécanisme d'oxydation des alliages de titane sous air et à haute température en mettant en lumière différents comportements de l'azote de l'atmosphère ainsi que des effets de la présence de silicium dans l'alliage sur le comportement de l'azote. Ce travail a aussi soulevé différentes questions et ouvert de nouvelles perspectives qu'il serait intéressant d'approfondir.

Perspectives

Mécanisme d'oxydation et marquage isotopique

Les expériences de marquage isotopique réalisées dans cette thèse ont apporté de nombreuses informations mais mériteraient d'être complétées par :

- Des expériences de marquage sur des durées plus courtes (quelques minutes sous oxygène 18), afin de ne pas être confronté à une accumulation trop importante de l'oxygène 18 à l'interface métal/oxyde et mettre en évidence plus facilement le mécanisme de diffusion de l'oxygène à travers l'oxyde. Cette étude a débuté et est en cours d'analyse.
- Des expériences de marquage isotopique à différentes températures, entre 550 et 750°C par exemple, afin de mettre en évidence l'influence de la température sur les modes de transport de l'oxygène et du titane. Des marquages par dépôt d'or et de platine ont déjà été effectués mais généralement à des températures plus élevées, au-delà de 800°C.
- Des expériences similaires à celles effectuées sur le Ti-CP mais pour l'alliage TiXT, afin de s'assurer que dans nos conditions, la présence de silicium ne modifie pas le mécanisme de diffusion interne de l'oxygène.

Conjointement aux expériences de marquage isotopique, il pourrait être utile de s'intéresser aux modes de transport de l'oxygène et de l'azote à travers l'oxyde, mais en raisonnant sur la structure électronique des molécules de $N_{2(gaz)}$ et $O_{2(gaz)}$ et leur stabilité. On peut par exemple se demander si l'absence d'électrons célibataires sur les orbitales anti-liantes de la molécule $N_{2(gaz)}$, contrairement à $O_{2(gaz)}$, peut limiter la dissociation de la molécule et favoriser le transport de l'azote sous forme $N_{2(gaz)}$ à travers l'oxyde.

Cristallographie – Nitrures et siliciures

Dans le domaine cristallographique, l'analyse EBSD d'un échantillon de TiXT oxydé 3000 h à 700°C révèle une forte texturation basale (002) pour les nitrures q-Ti₂N_{0,84} présents à l'interface métal/oxyde et les analyses MET indiquent une déformation de la maille du rutile au même endroit, pouvant être provoquée par une présence d'azote et un appauvrissement d'oxygène. Ces deux résultats nous amènent à nous demander si la structure quadratique des nitrures n'est pas favorisée par une possible relation d'épitaxie avec la structure quadratique du rutile et hexagonale du Ti- α , un point qu'il serait utile d'éclaircir.

Les analyses MET révèlent aussi une possible présence de siliciures h-Ti₅Si₃ et o-TiSi₂ dans l'oxyde d'un échantillon de TiXT oxydé à 650°C. Cette observation mériterait d'être confirmée par d'autres caractérisations de lames minces préparées au niveau de l'interface métal/oxyde pour des échantillons de TiXT. Cela pourrait notamment permettre de déterminer l'impact de la durée et de la température d'oxydation sur l'évolution de ces phases riches en silicium, ainsi qu'une éventuelle interaction directe entre le silicium et l'azote.

Dans la même idée d'investiguer l'évolution des phases riches en silicium, il est important d'approfondir l'indexation des diffractogramme X obtenus avec le rayonnement synchrotron pour les échantillons de TiXT. Ceux-ci concernent notamment des oxydations réalisées à 650°C et 700°C sous air et à 700°C sous oxygène pur, ce qui pourrait permettre d'évaluer l'influence de la température ainsi que de la présence d'azote dans l'atmosphère d'oxydation sur l'évolution des siliciures.

Suivi de la cinétique d'accumulation de l'azote

La quantification de l'azote aura été un point nouveau et important dans ce travail de thèse. Pour la suite, il convient de comprendre l'écart entre les résultats obtenus par IBA-NRA et par SDL. Il est possible que la SDL et la méthode de quantification associée aboutissent à une surestimation de la quantité d'azote (de 2 à 3 fois par rapport à la NRA). Afin d'obtenir une vitesse de pulvérisation plus homogène dans le standard, il serait préférable de remplacer celui utilisé (échantillon de titane avec une couche de TiN d'environ 2 µm d'épaisseur) par un standard massif (concentration homogène en azote dans tout le matériau) avec une concentration en azote plus proche de celle de l'échantillon à analyser. La quantification par NRA mériterait aussi d'être à nouveau réalisée sur davantage d'échantillons pour le TiXT afin d'aboutir à une meilleure statistique ainsi qu'en utilisant une autre réaction nucléaire de l'azote.

Aussi, un marquage isotopique $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ couplé à une quantification de l'azote par NRA pourrait s'avérer utile pour déterminer le flux d'azote dans l'échantillon et le comparer à la prise de masse totale en azote, afin de mettre en évidence la quantité totale d'azote qui circule dans l'échantillon (plus importante que la quantité uniquement présente après refroidissement).

Traitements de surface mécanique

Concernant le traitement par choc laser, de précédentes études ont déjà montré que ce type de traitement pouvait améliorer significativement la tenue à l'oxydation haute température du Ti-CP. Il apparaît donc important d'identifier le(s) facteur(s) déterminant(s) pour l'efficacité du traitement, ce qui nécessite dans un premier temps de réussir à aboutir à la même amélioration que celle obtenue dans de précédentes études. Une étude paramétrique est nécessaire avec un intérêt particulier concernant l'influence de la puissance surfacique et de la distribution énergétique du faisceau. Après l'obtention d'un protocole de traitement efficace pour l'amélioration de la tenue à l'oxydation, il serait nécessaire de déterminer par quels leviers le choc laser peut permettre de réduire la cinétique d'oxydation et favoriser l'accumulation de l'azote à l'interface métal/oxyde.

Ces futures démarches devraient nous permettre dans un premier temps d'améliorer la compréhension du mécanisme d'oxydation des alliages de titane à haute température et ensuite de permettre de développer de nouveaux alliages ou procédés associés à une meilleure tenue à l'oxydation.

Article et Communications

Journaux internationaux à comité de lecture

- V. Pacorel, P. Berger, V. Moutarlier, M. d. C. Marco de Lucas, T. Montesin, N. Geoffroy, F. Herbst, O. Heintz, V. Optasanu, L. Lavis, *Quantification and kinetics of nitrogen mass gain during high temperature oxidation of titanium in air*, **Corrosion Science**, Vol. 234, pp. 112-137, 2024, doi. 10.1016/j.corsci.2024.112137.

Communications orales dans des congrès nationaux

- V. Pacorel, L. Lavis, V. Optasanu, V. Moutarlier, P. Berger, F. Herbst, *Étude de l'influence du choc laser pour l'amélioration de la résistance à l'oxydation d'alliages de titane à haute température*, **52^{ème} Journées d'Étude de la Cinétique Hétérogène (JECH)**, LaSIE, Université de La Rochelle, 31 mars – 1^{er} avril 2022.
- V. Pacorel, L. Lavis, V. Optasanu, V. Moutarlier, P. Berger, F. Herbst, *Laser shock peening for high temperature oxidation resistance improvement of titanium alloys*, **21^{ème} Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur (JED)**, Université de Franche-Comté, Besançon, 24 juin 2022. **Prix de communication orale France Chimie Bourgogne – Franche-Comté, Société Chimique de France (SCF)**.
- V. Pacorel, L. Lavis, T. Montesin, L. Berthe, Y. Rouchausse, A. Tidu, F. Rouillard, F. Herbst, *Étude de l'influence du choc laser pour l'amélioration de la résistance à l'oxydation d'alliages de titane à haute température*, **53^{ème} Journées d'Étude de la Cinétique Hétérogène (JECH)**, Institut Jean Lamour (IJL), Université de Lorraine, 30 – 31 mars 2023.
- V. Pacorel, L. Lavis, T. Montesin, L. Berthe, Y. Rouchausse, A. Tidu, F. Rouillard, F. Herbst, *Laser shock peening for high temperature oxidation resistance improvement of titanium alloys*, **22^{ème} Journées de l'École Doctorale Carnot-Pasteur (JED)**, Université de Bourgogne, Dijon, 30 juin 2023.

Posters dans des congrès internationaux

- V. Pacorel, V. Optasanu, P. Berger, M. d. C. Marco de Lucas, O. Heintz, V. Moutarlier, F. Herbst, N. Geoffroy, T. Montesin, L. Lavis, *Quantification of nitrogen in the high temperature oxidation of titanium in air*, **5th International Conference on Applied Surface Science (ICASS)**, Palma de Majorque, Espagne, 25 – 28 avril 2022.
- V. Pacorel, P. Berger, V. Moutarlier, M. d. C. Marco de Lucas, T. Montesin, N. Geoffroy, F. Herbst, O. Heintz, V. Optasanu, L. Lavis, *Kinetic study of nitrogen during oxidation of commercially pure titanium and TiXT alloy in air at 650°C*, **11th International Symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM)**, Les Embiez, 9 – 14 juin 2024. **Prix "Best Poster Award HTCPM 2024"**.

- V. Pacorel, L. Lavisse, T. Montesin, F. Herbst, O. Heintz, V. Moutarlier, A. Tidu, *Influence of the surface condition on the high temperature oxidation behavior of commercially pure titanium in air*, **11th International symposium on High Temperature Corrosion and Protection of Materials (HTCPM)**, Les Embiez, 9 – 14 juin 2024.

Poster en école thématique

- V. Pacorel, V. Optasanu, P. Berger, M. d. C. Marco de Lucas, O. Heintz, V. Moutarlier, F. Herbst, N. Geoffroy, T. Montesin, L. Lavisse, *Nitrogen behavior during high temperature oxidation of titanium in air*, **École de Corrosion et protection des matériaux à Haute Température (CorroHT)**, Carcans – Maubuisson, 12 – 17 juin 2022.

Annexes

Annexe 1 – Traitement par choc laser

I. Distribution énergétique des voies A et B

Un impact sur papier noir permet d’avoir une idée approximative de la distribution énergétique du faisceau. Comme le montre la **Figure 131**, la voie A est très hétérogène, raison pour laquelle la voie B est utilisée préférentiellement. La perte d’énergie au centre de la tâche s’explique par l’opacification avec le temps d’un des éléments optiques sur le passage du faisceau : le LBO (cristal de lithium triborate) de forme cylindrique.

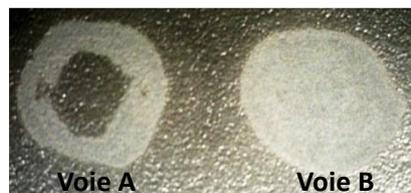


Figure 131 – Impact sur papier noir des voies A et B du laser, observé au microscope optique.

II. Impact de la présence d’aluminium et d’eau sur l’état du matériau

La Figure 132 présente l’aspect d’un impact de choc laser sur du titane nu (impact de gauche), sur du titane recouvert d’aluminium (impact central) et sur du titane recouvert d’aluminium et d’eau (impact de droite). On constate que la présence d’aluminium permet d’éviter la pulvérisation du matériau et que la présence d’un confinement (eau) permet d’augmenter sensiblement l’enfoncement de matière (avec l’utilisation d’aluminium, l’impact est visible seulement en présence d’eau).



Figure 132 – Impact laser sur du titane nu (impact de gauche), sur du titane recouvert d’aluminium (impact du milieu) et sur du titane recouvert d’aluminium et d’eau (impact de droite). Photographies avant et après le retrait de l’adhésif d’aluminium.

III. Etalonnage du laser et détermination de l'intensité

Avec le temps, les éléments optiques sur le passage du laser peuvent se détériorer ce qui diminue progressivement l'énergie déposée sur un matériau pour une intensité donnée du laser. Ces mêmes éléments peuvent être remplacés, ce qui à l'inverse augmente l'énergie déposée (au plus proche de l'énergie théorique maximale). Il convient donc avant chaque série de traitement d'effectuer un étalonnage du laser de manière à trouver la relation entre l'intensité du laser (en %, par rapport à l'intensité maximale) choisie par l'opérateur et l'énergie déposée sur le matériau (mesurée avec un calorimètre). La **Figure 133** présente cette courbe d'étalonnage dans le cas de la voie B.

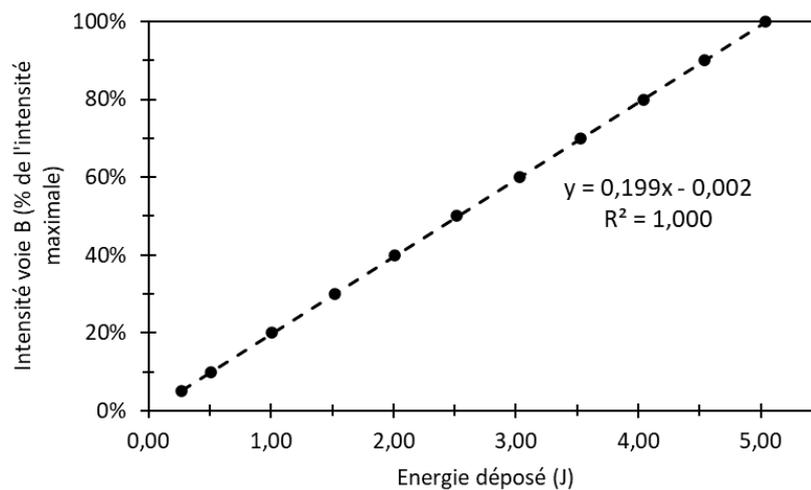


Figure 133 – Intensité de la voie B (en % par rapport à l'intensité maximale, choisie par l'opérateur) en fonction de l'énergie déposée sur le matériau (en J, déterminée par calorimétrie).

Il faut ensuite déterminer l'énergie correspondant au traitement que l'on veut effectuer. On considère le cas où l'on souhaite effectuer un traitement avec une puissance surfacique $\Phi = 9 \text{ GW.cm}^{-2} = 9 \times 10^9 \text{ W.cm}^{-2}$, avec une tâche de diamètre $d = 3 \text{ mm} = 0,3 \text{ cm}$. La durée d'impulsion du laser utilisé est $\tau = 7,2 \text{ ns} = 7,2 \times 10^{-9} \text{ s}$.

On a donc $E = \Phi * S * t = \Phi * \pi * r^2 * t = 9 * 10^9 * \pi * \left(\frac{0,3}{2}\right)^2 * 7,2 * 10^{-9} = 4,58 \text{ J}$. Il faut donc déterminer quelle intensité du laser permet d'obtenir 4,58 J par impact.

D'après la courbe d'étalonnage, $I = 0,199 * E - 0,002 = 0,199 * 4,58 - 0,002 = 0,909 \approx 91 \%$. Donc dans le cas de ce traitement, il faudra utiliser la **voie B** avec une intensité de **91 %**.

IV. Impact de l'énergie du traitement sur la flèche d'Almen

Au-delà d'une certaine puissance surfacique critique, un phénomène de claquage peut apparaître. Un choc laser se produit alors, non pas sur l'aluminium en surface du matériau à traiter mais directement avec l'air ou l'eau. Il est donc utile de déterminer l'évolution des contraintes induites dans le matériau en fonction de la puissance surfacique pour vérifier d'une part qu'on se situe en-dessous du seuil de claquage et aussi pour choisir la puissance surfacique la plus adaptée pour la quantité de contraintes à introduire.

Une mesure simple permettant d'évaluer l'intensité d'un traitement de précontraintes est la mesure de la flèche Almen, qui correspond à la courbure provoquée par le traitement sur une plaque. Pour ce type de mesure on utilise des éprouvettes Almen, dans notre cas de référence « Electronics Inc, Shot Peening Control, Grade 1S » type N et A, avec pour dimension 18,99 x 76 x 0,77 mm pour les type N et 1,29 mm d'épaisseur pour les type A. L'expérience consiste à mesurer la flèche Almen des éprouvettes avant et après traitement. La **Figure 134** présente les différentes étapes de l'étude.

On remarque bien que la flèche Almen est plus importante après traitement. On trace ensuite l'intensité de la flèche Almen en fonction de la puissance surfacique, comme présenté dans la **Figure 135**. Dans ces essais, toutes les éprouvettes sont doublées. On observe que les contraintes sont d'autant plus importantes que la puissance surfacique est élevée, et ce jusqu'à 15 GW.cm⁻² (la plus haute puissance surfacique utilisée), nous sommes donc en-dessous du seuil limite de claquage. On observe aussi que la flèche Almen est plus faible lorsque l'épaisseur augmente (pour des épaisseurs de 0,77 et 1,29 mm) et qu'elle est bien plus importante en présence d'aluminium sur le matériau. La présence d'aluminium permet donc non seulement de prévenir la dégradation du matériau (pulvérisation, oxydation, réaction chimique) mais aussi d'augmenter sensiblement l'intensité des contraintes résiduelles introduites.

a) Mesure flèche Almen avant traitement



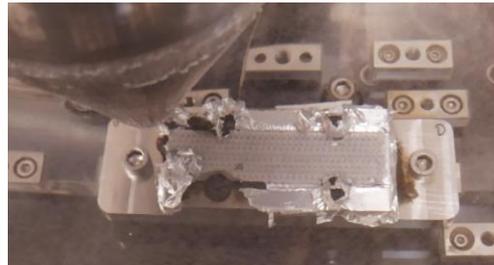
b) Epreuve Almen avant traitement



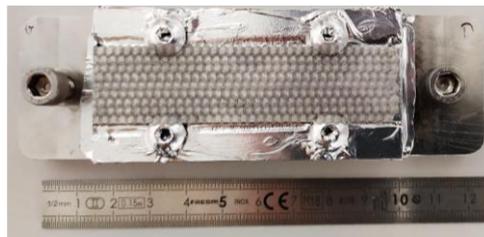
c) Epreuve Almen + aluminium avant traitement



d) Epreuve Almen en cours de traitement



e) Epreuve Almen après traitement



f) Mesure flèche Almen après traitement



Figure 134 – Différentes étapes de la mesure de la flèche Almen dans le cas du traitement par choc laser.

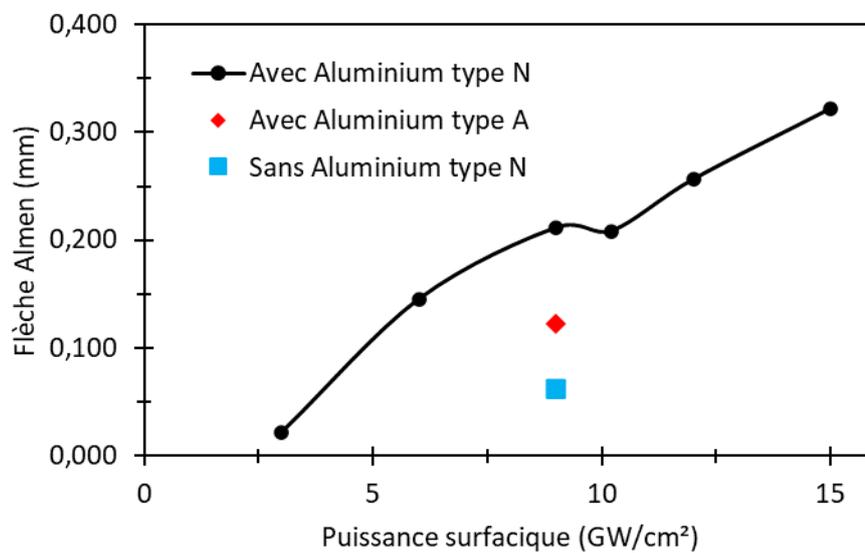


Figure 135 – Flèche Almen en fonction de la puissance surfacique dans le cas d'un traitement par choc laser.

V. Traitement laser 6 GW.cm⁻² – Cinétique d'oxydation

En parallèle de cette étude sur l'effet d'un traitement laser à 9 GW.cm⁻², une autre étude a été menée pour un traitement laser avec une puissance surfacique 33 % plus faible à 6 GW.cm⁻². Utiliser une puissance surfacique plus faible peut permettre de déterminer les conditions optimales du traitement, et dans le cas où l'effet sur la tenue à l'oxydation est démontré, cela se justifie pour des raisons techniques (dispositif expérimental moins couteux et complexe). L'évolution de la prise de masse à 650°C et 700°C pour des échantillons de Ti-CP (2 mm) et TiXT est présentée dans la **Figure 136**. Comme pour le traitement effectué à 9 GW.cm⁻², le traitement laser n'a aucun effet sur la prise de masse, jusqu'à 6000 h à 650°C pour les deux matériaux ou 6000 h à 700°C dans le cas du TiXT. Pour le Ti-CP cependant, l'inefficacité du traitement pourrait s'expliquer par l'épaisseur plus importante des échantillons (2 mm) en comparaison des traitements effectués à 9 GW.cm⁻² (1 mm), étant donné la diminution des contraintes introduites lorsque l'épaisseur du matériau traité augmente, comme montré dans le point précédent.

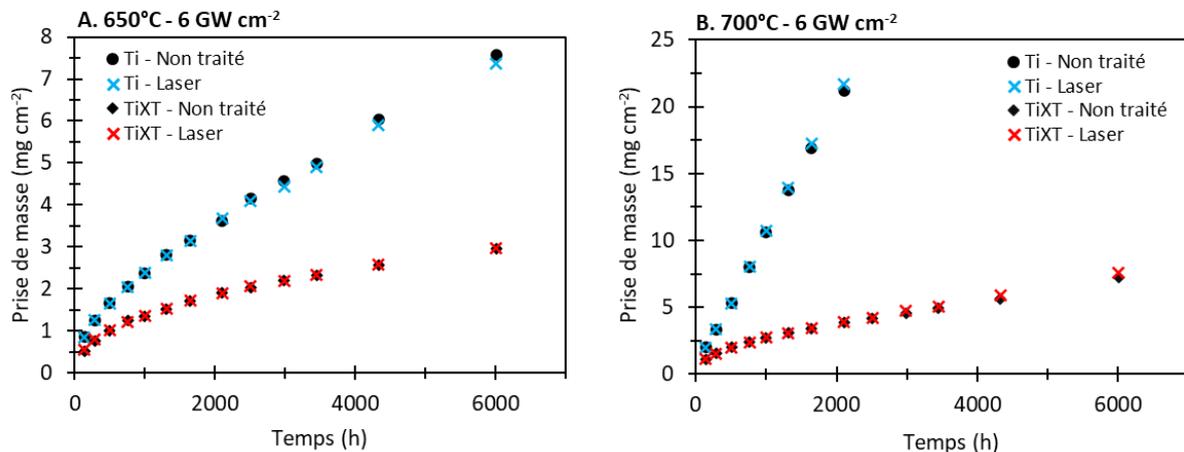


Figure 136 - *Prise de masse (mg.cm⁻²) en fonction du temps (h) pour des échantillons non polis de Ti-CP (2 mm) et TiXT, non traités et traités par choc laser, oxydés sous air de laboratoire : (A) 650°C – 6 GW.cm⁻² et (B) 700°C – 6 GW.cm⁻². Le code couleur est identique dans chaque figure : noir pour les échantillons non oxydés (rond pour Ti-CP et losange pour TiXT), croix bleue pour Ti-CP traité laser et rouge pour TiXT traité laser.*

Annexe 2 - Techniques de caractérisations

I. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur le principe de l'interaction électron-matière. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau très fin (quelques nanomètres), quasi parallèle, d'électrons accélérés par des tensions de 0,1 à 30 keV. Ces électrons interagissent avec l'échantillon provoquant l'émission de différentes particules.

Les **électrons secondaires** (mode **SE**) sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons des atomes du matériau. Avec une énergie de 5 à 10 eV, leur libre parcours moyen est de l'ordre de quelques nanomètres. Ils proviennent donc de l'extrême surface du matériau (quelques nm de profondeur) et sont très sensibles à la **topographie** de ce dernier [209].

Les **électrons rétrodiffusés** (mode **BSE** pour Back Scattering Electrons) appartiennent au faisceau primaire et ont une énergie proche de E_0 (énergie des électrons primaires). Leur énergie est d'autant plus proche de E_0 que le numéro atomique de la cible est élevé. Ce mode permet donc d'observer le **contraste chimique**. Les électrons proviennent d'une épaisseur plus profonde, de 0,1 à 1 μm . L'émission rétrodiffusée étant sensible au contraste topographie, le polissage miroir est essentiel pour utiliser ce mode.

Des **rayons X** peuvent être produits suite à l'interaction des électrons avec la matière (mode **EDX**, spectroscopie de rayon X à dispersion d'énergie ou **WDS**, spectroscopie de rayons X à dispersion de longueur d'onde). Cela se produit lorsqu'un électron primaire interagit avec un électron de cœur du matériau. Le niveau en question est excité, provoquant l'émission d'un électron secondaire, la formation d'une lacune électronique puis le réarrangement de la structure excitée induisant une libération d'énergie pouvant se traduire par l'émission d'un photon X, provenant de quelques μm sous la surface. Le photon en question est caractéristique de la nature de l'atome ionisé. Ce mode permet des **analyses qualitatives et quantitatives** de la **nature des éléments** chimiques. Cependant dans le cas de l'oxydation du titane sous air, la détection de l'azote peut être difficile en raison de la proximité de l'énergie des radiations caractéristiques du titane ($L_{\alpha 1} = 0,452$ eV) et de l'azote ($K_{\alpha 1} = 0,392$ eV). La détection de l'azote avec cette technique sera donc principalement qualitative.

La **diffraction d'électrons rétrodiffusés** (mode **EBS**D pour Electron BackScattered Diffraction) prend en compte l'aspect ondulatoire des électrons, qui à la rencontre d'un cristal ordonné (comme dans le cas d'un échantillon de titane oxydé, avec des phases cristallographiques de Ti- α ou de TiO₂ rutile) vont diffuser dans différentes directions. Ce phénomène se produit uniquement si la longueur d'onde du rayonnement incident est comparable ou inférieure aux distances interatomiques du cristal (condition respectée avec $\lambda = 0,0867$ Å pour un faisceau 20 keV et $d_{\text{max-Ti}(100)} = 2,56$ Å). Il se produit alors des interférences constructives et destructives des ondes diffusées qui génèrent des directions de propagations actives discrètes, caractéristiques du phénomène de diffraction.

À la différence des trois cas précédent (BSE, SE, EDS), lors de l'analyse EBSD l'échantillon est incliné d'environ 70° par rapport au faisceau incident pour obtenir une émission maximale d'électrons

rétrodiffusés. La première interaction des électrons avec un cristal est une diffusion (interaction inélastique) dans un large domaine angulaire. Les électrons sont alors diffractés (interaction élastique) par les différentes familles de plan du cristal. Ces électrons dont certains sont en condition de Bragg, sortent du cristal selon des cônes fortement ouverts dont l'intersection forme ce que l'on appelle une bande de Kikuchi, qui correspond à une famille de plan spécifique. La figure de diffraction est observée sur un écran (phosphorescent par exemple) lui-même filmé par une caméra. La **Figure 137** présente un schéma de la situation décrite. Un cristal étant formé de plusieurs familles de plan, la figure de diffraction d'un cristal conduit à la formation d'un diagramme de Kikuchi, constitué d'une multitude de paires de bandes. Les grains d'orientation différente, les joints de grains ou les dislocations auront chacun une figure de diffraction différente.

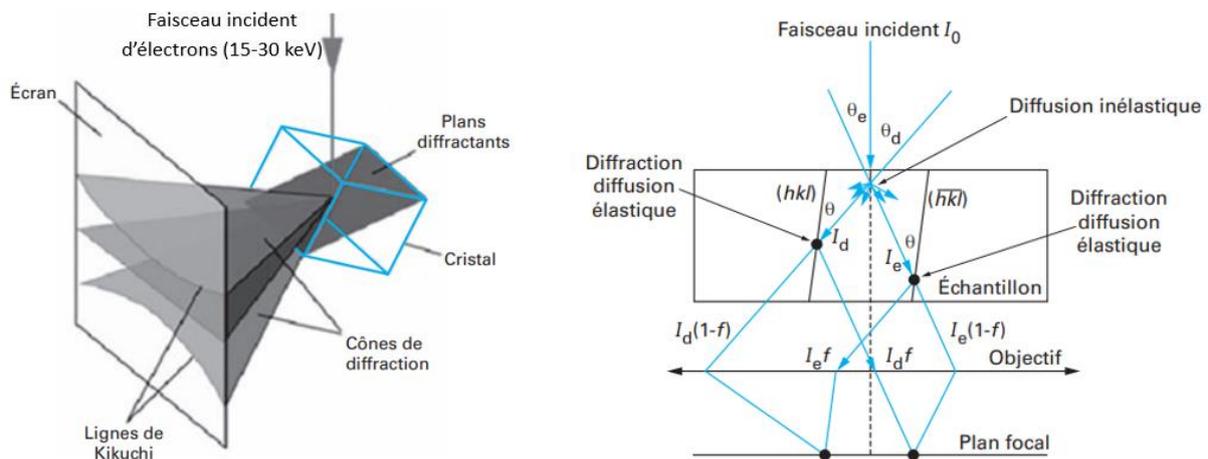


Figure 137 – Schéma de principe de la figure de diffraction (lignes de Kikuchi) dans l'analyse EBSD [210].

Aujourd'hui, des versions entièrement informatisées permettent à partir d'une cartographie EBSD point par point, de reconstruire la microstructure de l'échantillon. L'opération est simplifiée si l'on connaît déjà les phases cristallographiques présentes. L'analyse EBSD permet ainsi d'obtenir de nombreuses informations telles que :

- L'**orientation des grains** localement, la texture cristallographique (orientation préférentielle des cristallites au sein d'un matériau polycristallin).
- La **phase** cristallographique.
- La **distribution des joints de grains**.
- La **présence de défauts** (macles, dislocations, ...).

II. Contraintes résiduelles - DRX

La **Figure 138** présente un schéma de la mesure type pour la détermination de la contrainte résiduelle par DRX.

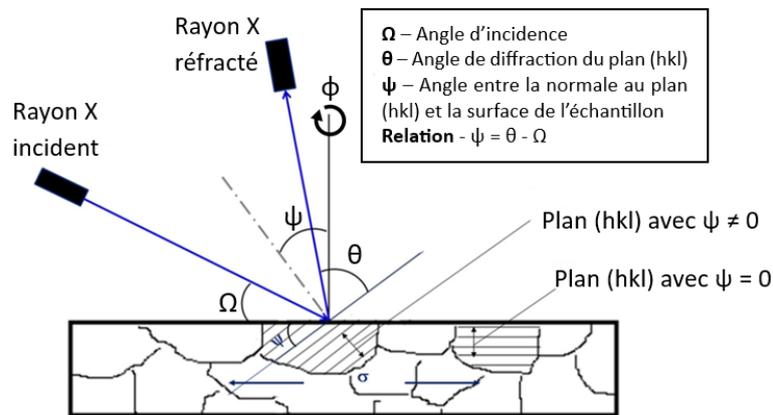


Figure 138 – Schéma de principe de la mesure de la contrainte résiduelle par DRX, adapté de [211].

Les déformations à l'origine des contraintes résiduelles peuvent impacter différemment d_{hkl} en fonction de l'orientation du grain (et donc de la famille de plan qui diffracte), il est donc important d'analyser l'échantillon selon plusieurs angles. La méthode consiste donc à mesurer le déplacement des pics de diffraction $\Delta 2\theta$ d'une même famille de plan (correspondant à la déformation de d_{hkl}) pour plusieurs angles ψ (angle entre la surface de l'échantillon et la normale au plan considéré). En général, ψ va de 0 à $\pm 45^\circ$. Les contraintes pouvant varier selon les directions de l'échantillon (par exemple direction de laminage ou transverse), on effectue la mesure selon plusieurs directions, donc avec différents angles ϕ (en général au moins trois : 0° , 45° et 90°).

La tension ou déformation le long de l'axe défini par les angles (ϕ , ψ) s'écrit [156] :

$$\varepsilon'_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{2} \quad \text{Équation 27}$$

Avec d_0 la distance interréticulaire du matériau non contraint. Dans le cas simplifié d'une contrainte biaxiale, avec matériau homogène et isotrope, la représentation de $\varepsilon'_{\phi\psi} = f(\sin^2\psi)$ est linéaire et la pente de la droite permet de déterminer, à une constante près, la valeur de la contrainte résiduelle, généralement exprimée en MPa. C'est la méthode dite des $\sin^2\psi$. Les références [156], [212], [213] donnent des précisions sur les calculs de cette méthode et sur le cas plus complexe d'une contrainte triaxiale. La mesure des contraintes résiduelles concerne une épaisseur assez faible du matériau, quelque microns seulement. On peut obtenir une évolution des contraintes avec la profondeur par une succession d'enlèvements de matière (polissage mécanique ou électrolytique) et de mesures. Des corrections sont alors nécessaires pour tenir compte de la relaxation relative à l'enlèvement de matière.

III. Analyse de la texture par DRX

Un métal est en général constitué d'une multitude de cristallites, appelés grains. Lorsque ces grains présentent une ou plusieurs orientations préférentielles on dit que le métal possède une texture (ou anisotropie cristallographique). Il est important de connaître cette texture car celle-ci peut avoir un impact sur les propriétés du matériau comme par exemple les propriétés mécaniques ou la conductivité électrique et optique. La texture peut être volontairement ou non, modifiée lors de l'élaboration du matériau, par exemple lors du laminage (réduction de l'épaisseur d'une plaque métallique par écrasement entre deux cylindres).

Comme évoqué précédemment, la texture peut être déterminée localement par EBSD. Cependant, une méthode plus simple permet de déterminer la texture globale d'un échantillon : la diffraction des rayons X. Cette technique utilise le phénomène de diffraction des rayons X et consiste à mesurer pour une famille de plan donnée (hkl) l'intensité diffractée pour différentes orientations de l'échantillon. L'intensité diffractée étant proportionnelle au volume total des grains qui diffractent, on peut remonter à la répartition des orientations des différents grains dans le matériau.

La **Figure 139 (A)** présente un schéma du montage (goniomètre de texture). L'échantillon et le détecteur de rayons X sont placés de manière à détecter les rayons diffractés par une famille de plan donnée (par exemple le plan (0002) pour Ti- α). Au cours de la mesure, les angles θ_{hkl} et 2θ ne varient pas. En revanche, l'échantillon est soumis à une rotation polaire χ (rotation autour de l'axe Δ , intersection du plan de l'échantillon et du plan de faisceau de rayons X) et à une rotation azimuthale ϕ (rotation selon la normale au plan diffractant) [156], [212]. On mesure l'évolution de l'intensité diffractée en faisant varier ϕ sur 360° , puis on effectue une rotation de quelques degrés selon χ avec de relancer une mesure. Pour chaque position, les seuls plans qui contribuent à la diffraction sont ceux dont la normale est alignée avec le vecteur de diffraction (différence entre le vecteur de l'onde diffractée et incidente). Ainsi, chaque grain ne diffractera que pour une orientation bien spécifique de l'échantillon. On obtient donc progressivement la distribution des normales d'une famille de plans cristallographiques (hkl) des grains et donc l'orientation des grains.

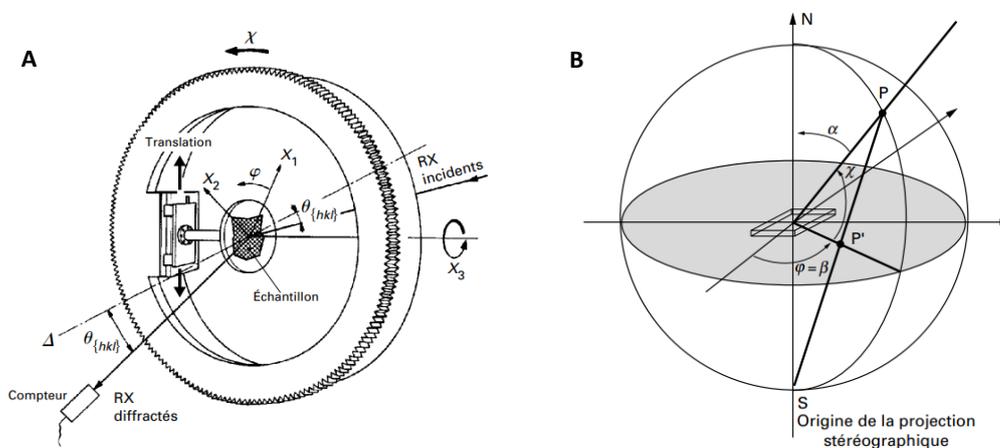


Figure 139 – (A) Schéma d'un montage pour l'observation de la texture par DRX et (B) principe de la création d'une figure de pôle [156].

Pour représenter simplement l'orientation des grains dans le matériau on utilise une figure de pôle, qui donne la quantité de cristallites d'une famille de plan dans une orientation donnée. Pour construire une figure de pôle, on place une famille de plan (hkl) au centre O d'une sphère. La normale à cette famille de plan passe par le point O et coupe la sphère au point P, comme sur la **Figure 139** (B). P est le pôle de la famille de plan (hkl). La position du point P est fonction des angles ϕ et χ pour lesquelles le plan diffracte. A ce point P on associe une valeur correspondant à l'intensité diffractée et donc à une certaine quantité de grains. L'ensemble des pôles de la sphère constitue une figure de pôle. Généralement on représente la figure de pôle en 2D par projection stéréographique des différents points P sur le plan équatorial.

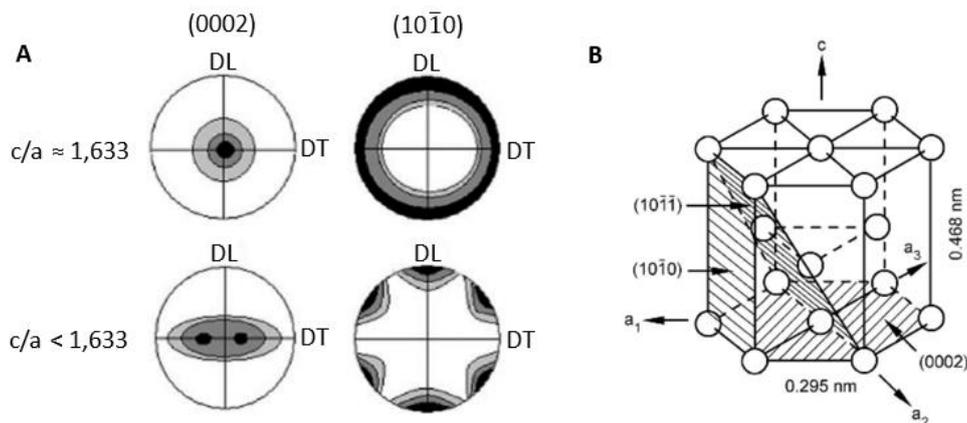


Figure 140 – (A) Figures de pôle théoriques dans le cas d'échantillons laminés de structure hexagonale compacte pour les plans (0002) et (10 $\bar{1}$ 0) pour différents rapports c/a , adapté de [137] et (B) visualisation des plans en question (B) [28].

La **Figure 140** (A) présente les figures de pôles simulées par Wang et al [137] pour des échantillons laminés avec une structure hexagonale compacte, pour les plans (0002) et (10 $\bar{1}$ 0) dans le cas idéal où $c/a = 1,633$ et lorsque $c/a < 1,633$ (le cas de Ti- α). Sur les figures de pôles, DL et DT correspondent respectivement à la direction de laminage et traverse de l'échantillon (la direction normale DN est pointée vers l'observateur). La **Figure 140** (B) permet de visualiser les plans mentionnés sur la maille de Ti- α . Ces figures de pôles indiquent par exemple que lorsque $c/a = 1,633$, le matériau est très texturé suivant la direction (0002), donc les plans (0002) sont principalement orientés parallèlement à la surface de l'échantillon. Pour $c/a < 1,633$, le matériau est toujours texturé (0002) mais avec une orientation préférentielle selon deux sens opposés suivant la direction transverse.

Annexe 3 - Observation de la microstructure - Oxyde fin/épais - Ti-CP 16h 650°C air

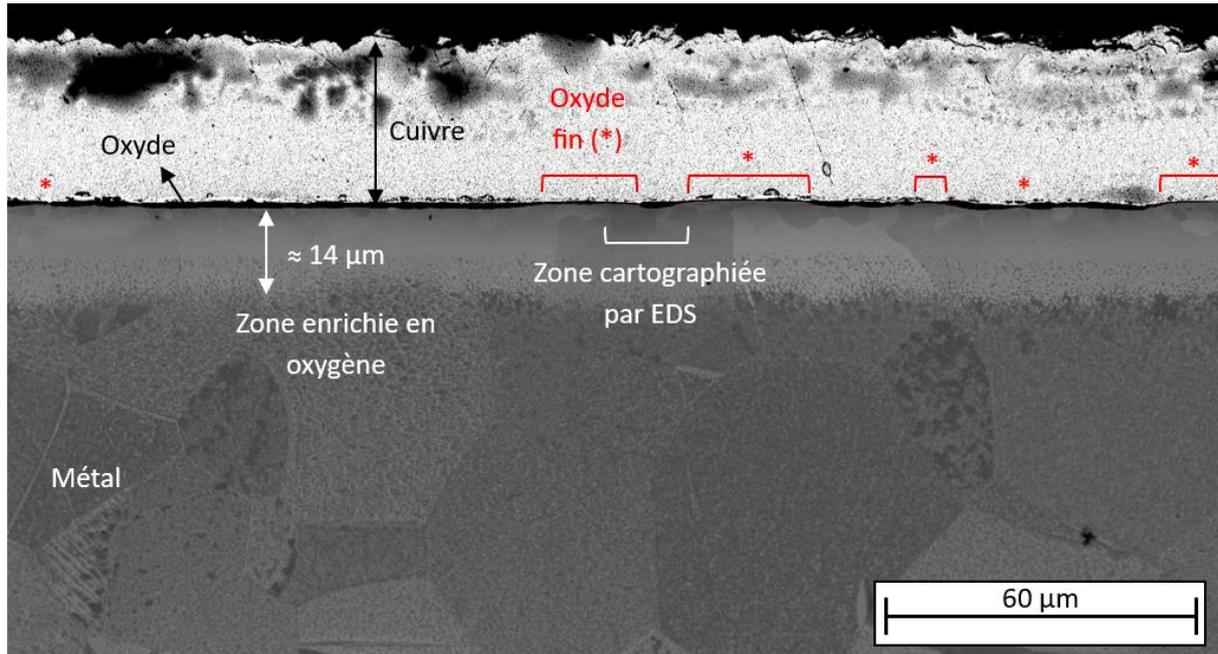


Figure 141 – Image MEB BSE (x 500) de Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C.

La **Figure 141** présente une image MEB-BSE en coupe transverse d'un échantillon de Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C. Sur cette image, l'oxyde est visible en noir entre la couche de cuivre et le métal. On observe une alternance entre des zones avec un oxyde fin et d'autres avec un oxyde large. La zone enrichie en oxygène dans le métal, qui apparaît plus nettement sur l'image dû au durcissement provoqué par l'insertion d'oxygène, présente une épaisseur homogène d'environ 14 μm . Cette zone Ti(O) ne semble pas moins grande sous un oxyde fin, ce qui tend à indiquer que la présence de zones d'oxyde fin (avec des nanograins riches en azote à l'interface métal/oxyde) ne réduit pas la dissolution d'oxygène dans le métal. On peut supposer que la dissolution en oxygène n'est pas réduite tant que la couche de nitrures à l'interface n'est pas continue.

Annexe 4 - Quantification de l'azote par NRA

I. Correction profil NRA Ti-CP 100 h

Comme indiqué dans le chapitre 4, pour quantifier l'azote par NRA on détermine l'air sous la courbe des profils au niveau de la réaction nucléaire (noté par la suite RN) $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$. Un problème se pose avec une RN supplémentaire qui apparaît à partir de 6000 keV jusqu'à environ 5000 keV (qu'on notera RN-n°2 dans la suite). Celle-ci est visible dans la **Figure 142 (A)**, qui présente les spectres NRA des échantillons de Ti-CP non oxydé et oxydés 15 min, 64 et 100 h. La RN-n°2 apparaît au même moment pour tous les échantillons (y compris les échantillons de TiXT), oxydés ou non avec une intensité similaire dans chaque cas. Il est donc peu probable qu'il s'agisse de l'azote (qui apparaît de plus en plus profondément à mesure que l'oxydation se poursuit) ou de l'oxygène. En effet, dans la **Figure 142 (B)** qui présente les spectres NRA au niveau des deux RN de l'oxygène les plus intenses, un signal apparaît pour le Ti-CP non oxydé mais reste bien plus faible que le Ti-CP 100 h, 64 h et même 15 minutes.

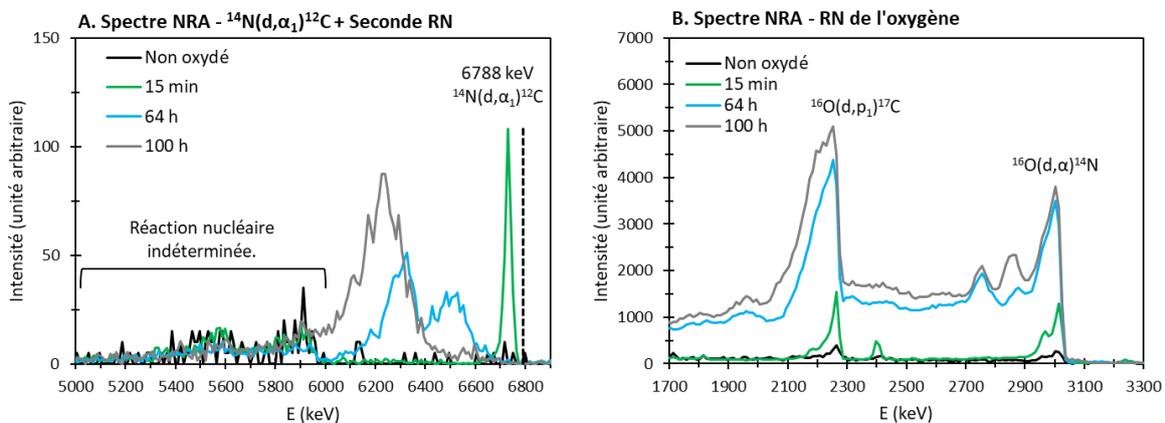


Figure 142 – Spectres NRA d'échantillons de Ti-CP oxydés à 650°C sous air de laboratoire au niveau de la RN $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ (A) et de deux RN de l'oxygène.

La quasi-totalité des profils se situent dans l'intervalle 6000 – 6788 keV. Dans la **Figure 142 (A)**, on observe par exemple que pour l'échantillon Ti-CP 64 h (bleu), le profil redescend à 0 avant 6 000 keV. Un problème ne survient que pour l'échantillon Ti-CP 100 h, pour lequel le signal issu de la RN $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ se superpose avec la RN-n°2. Bien que le signal en question soit relativement faible en comparaison de la RN $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$, plutôt que de couper le profil de Ti-CP 100h à 6000 keV, une correction a été effectuée pour les valeurs inférieures à 6000 keV. En première approximation, étant donné que tous les échantillons ont un profil similaire au niveau de cette RN-n°2, on a soustrait au profil de Ti-CP 100 h la moyenne des intensités des profils de Ti-CP 32 h et 64 h (les durées les plus proches de Ti-CP 100 h) pour les valeurs inférieures à 6000 keV. On obtient ainsi la correction présentée dans la **Figure 143**.

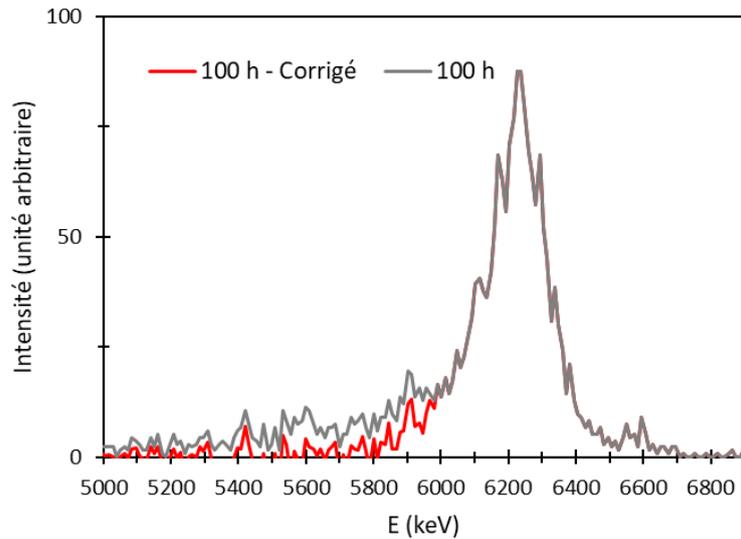


Figure 143 – Spectre NRA de Ti-CP oxydé 100h sous air à 650°C au niveau de la RN $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ avant et après correction.

On obtient un profil qui descend plus rapidement à 0, à l'image du profil des autres durées d'oxydation. La présence de cette seconde réaction nucléaire à 6000 keV, visible aussi dans une autre étude [99], est surtout problématique pour les courtes durées où l'air du signal de la RN $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ peut être comparable à l'air de ce second signal.

II. Etalonnage en énergie

Au cours de l'analyse par faisceau d'ion, les particules émises par l'échantillon sont détectées par des canaux dont chacun est spécifique à une énergie. La première étape consiste à effectuer un étalonnage pour obtenir l'énergie associée à chaque canal. Pour ce faire, on utilise des standards avec des signaux RBS et NRA dont l'énergie est connue. L'étalonnage est effectué dans une gamme d'énergie qui encadre l'énergie de la réaction d'intérêt : $^{14}\text{N}(d,\alpha_1)^{12}\text{C}$ à 6788 keV. La **Figure 144** présente l'étalonnage effectué avec un faisceau d'incident de deutérons à 1900 keV.

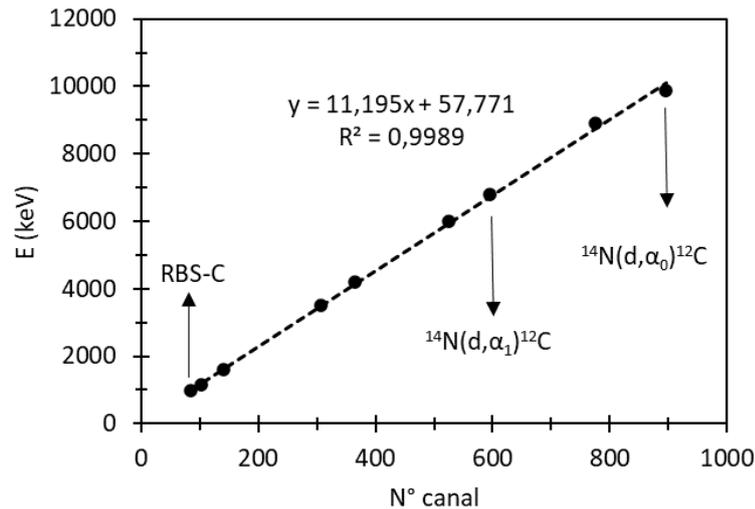


Figure 144 – Etalonnage en énergie des spectres obtenus par IBA avec un faisceau incident de deutérons à 1900 keV.

Avec l'équation de la droite, on peut alors représenter les spectres NRA et RBS est fonction de l'énergie.

III. Quantification

Pour obtenir la quantité d'azote dans l'échantillon, le spectre NRA de l'échantillon oxydé au niveau de la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$ est comparé au spectre obtenu avec un standard de TiN. Afin de comparer les spectres, l'intensité (le nombre d'événements) est rapportée à la charge totale (de l'ordre du microcoulombs) qui varie entre chaque échantillon.

On peut ensuite obtenir la concentration volumique en azote (mg cm^{-3}) en fonction de l'énergie par comparaison de l'intensité de l'échantillon et du standard.

$$[\text{N}]_{\text{échantillon}} = \frac{i_{\text{échantillon}}}{i_{\text{TiN}}} * d_{\text{TiN}} * \frac{M_{\text{N}}}{M_{\text{TiN}}}$$

Comme le montre la Figure 145, l'intensité du signal pour le standard de TiN après le pic de la réaction nucléaire (légèrement décalé par rapport à 6788 keV en raison d'un dépôt d'or et de carbone en surface) diminue progressivement vers les plus basses énergies. La concentration en azote dans le standard est considérée constante mais à mesure que la profondeur de la réaction augmente, les particules émises subissent une perte d'énergie de plus en plus importante due à l'épaisseur de matière à traverser pour atteindre la surface. Le calcul précédent, effectué pour chaque point, permet donc de prendre en compte la perte d'énergie des particules α due à la profondeur.

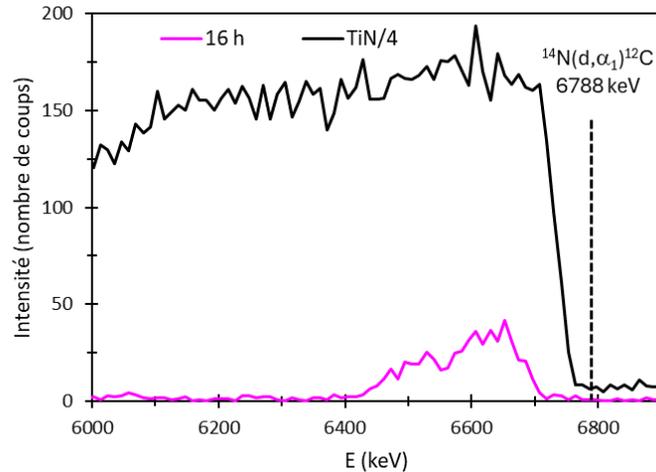


Figure 145 – Spectre NRA du standard (facteur multiplicatif * 1/4) et de l'échantillon Ti-CP oxydé 16 h sous air à 650°C, au niveau de la réaction nucléaire $^{14}\text{N}(d, \alpha_1)^{12}\text{C}$.

Pour obtenir la prise de masse en azote, il faut au préalable déterminer la relation entre l'énergie et la profondeur sondée. Le logiciel Pyrole, développé par le laboratoire Pierre-Süe, permet de déterminer la perte d'énergie des particules du faisceau incident et donc la profondeur de la réaction nucléaire. Celle-ci dépend de la composition et de la densité du matériau considéré (TiN, $d_{\text{TiN}} = 5,23$), de l'énergie et du type de particule (deutrons, 1900 keV) ainsi que de l'angle de détection (170°).

L'intégration du spectre au niveau du signal de la réaction nucléaire permet alors d'obtenir une prise de masse en azote (en mg cm^{-2} par exemple).

IV. Estimation de la prise de masse en oxygène par NRA

La **Figure 146** présente l'évolution de la prise de masse en oxygène estimée à partir de la prise de masse totale et de la prise de masse en azote déterminée par NRA sur les échantillons de Ti-CP (petit formats) et TiXT oxydés à 650°C de 15 minutes à 100 h.

D'après la figure B, la prise de masse en oxygène évolue dans les deux cas selon une cinétique parabolique (avec un proche de 0,99 pour le Ti-CP et proche de 1 pour le TiXT).

En utilisant la loi parabolique complète, on obtient les constantes de vitesse paraboliques suivantes :

- $k_p\text{-O (Ti-CP)} \approx 1,7 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$.
- $k_p\text{-O (TiXT)} \approx 4,8 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ h}^{-1}$.

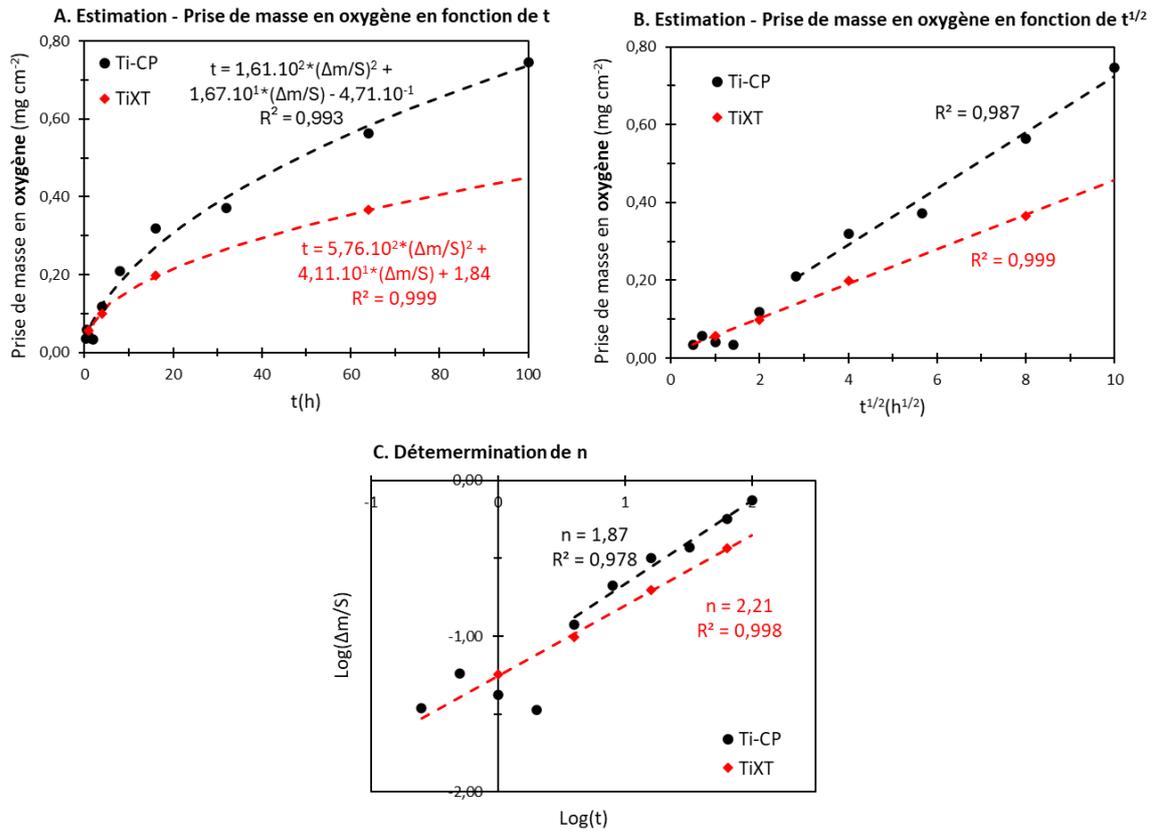


Figure 146 - *Prise de masse en oxygène en fonction de t (A) et $t^{1/2}$ (B) déterminée à partir de la prise de masse totale et de la prise de masse en azote déterminée par NRA pour les échantillons « petit format » oxydés sous air de laboratoire à 650°C de 15 minutes à 100 heures. En (C), détermination de l'ordre de la réaction.*

Annexe 5 - Quantification de l'azote par SDL

La quantification par spectrométrie à décharge lumineuse de l'azote présent dans les échantillons oxydés consiste à comparer le signal de l'azote pour ces échantillons à celui d'un standard dont la concentration en azote est connue.

I. Caractéristiques du standard utilisé

Le standard est décrit par le fabricant comme un échantillon de titane recouvert d'une couche de 2 à 3 μm de nitrures. La **Figure 147** présente une image MEB-BSE en coupe transverse du standard. On observe une couche de nitrure d'épaisseur homogène d'environ 2,1 μm .

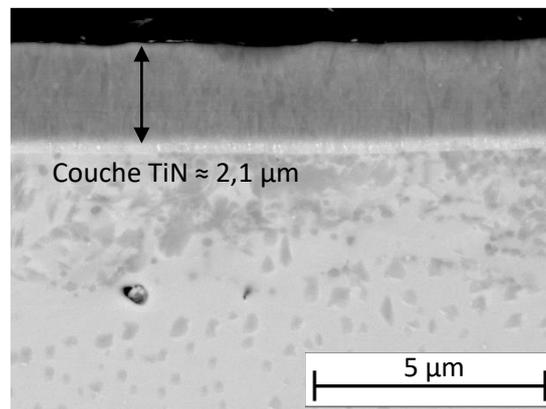


Figure 147 – Image MEB-BSE du standard de TiN utilisé pour la quantification de l'azote par SDL.

Une analyse DRX en incidence fixe a permis d'identifier un nitrure de type TiN osbornite (ICDD 00-038-1420). La **Figure 148** présente les diffractogrammes obtenus pour différents angles d'incidence. Les deux seules phases détectées sont le Ti- α et le TiN osbornite. Le titane n'est plus détecté pour un angle d'incidence inférieur à 4°. D'après les profondeurs de pénétration des rayons X, calculées et présentées dans le **Tableau 44**, cela signifie que la couche de nitrures a une épaisseur comprise entre 1,65 et 1,78 μm . Sachant que la profondeur de pénétration est calculée en considérant une absorption de 90 % du rayonnement et un matériau complètement dense, il est probable que l'épaisseur de la couche de nitrures soit sous-évaluée. L'épaisseur de la couche de nitrures estimée par DRX est donc cohérente avec l'épaisseur mesurée par analyse MEB.

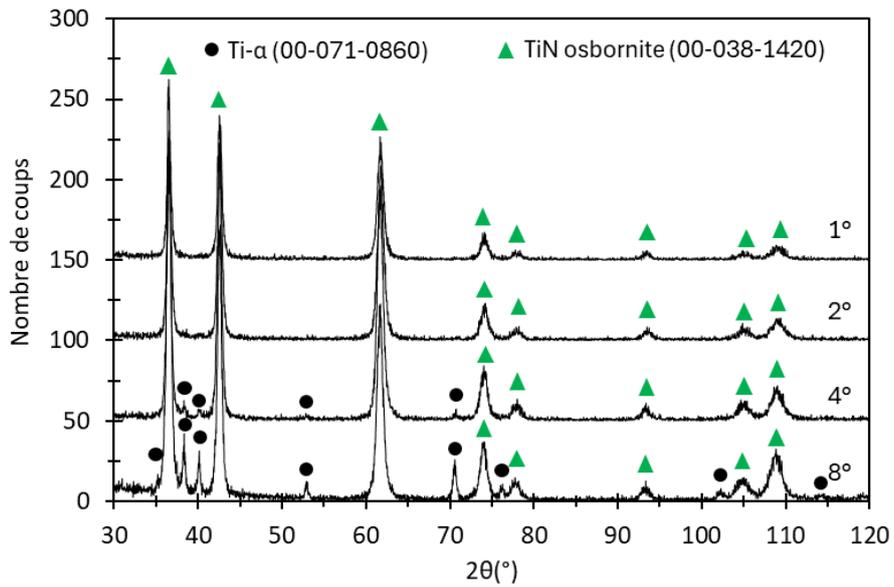


Figure 148 – Diffractogrammes en incidence fixe du standard utilisé pour la quantification de l’azote par SDL.

	Ti		TiN	
	2θ = 30°	2θ = 120°	2θ = 30°	2θ = 120°
1°	0,43	0,44	0,46	0,47
2°	0,83	0,86	0,89	0,92
4°	1,53	1,65	1,65	1,78
8°	2,59	3,09	2,78	3,32

Tableau 44 – Profondeur de pénétration de la raie $K\alpha_1$ du cuivre (90 % d’absorption) dans Ti et TiN, pour des angles de détection 2θ de 30° et 60° et des angles d’incidences de 1°, 2°, 4° et 8°, calculés avec le logiciel AbsorbDX.

II. Quantification

La **Figure 149** présente graphiquement les différentes étapes de traitement des données pour la quantification de l'azote par SDL.

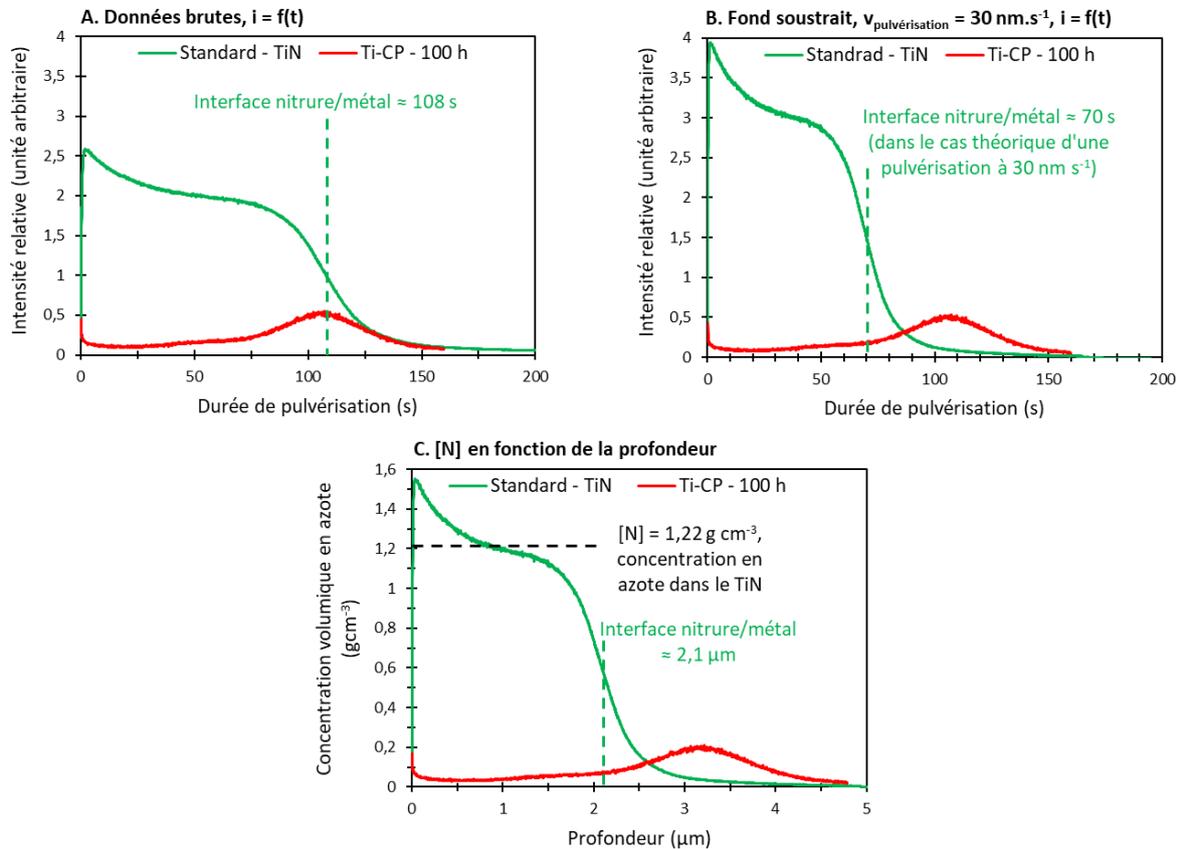


Figure 149 – Etapes successives du traitement des données pour la quantification d'azote par SDL avec l'utilisation d'un standard.

La première étape consiste à pouvoir comparer l'intensité du profil de l'azote des échantillons avec le standard. Cela implique de comparer des profils avec une même vitesse d'érosion. En effet, la quantité de lumière émise est proportionnelle à la vitesse d'érosion [147]. Pour les échantillons oxydés, le pic d'azote se situe dans une zone avec une vitesse d'érosion moyenne de $30 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour le standard, la vitesse d'érosion dans la zone de nitrure est plus faible, environ $19,3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (d'après l'épaisseur déterminée par observation MEB et l'allure du profil de l'azote de la **Figure 149 A**). L'opération consiste dans un premier temps à déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'interface nitrure/métal avec une vitesse de pulvérisation de $30 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans la figure A, on atteint l'interface nitrure/métal, situé à $2,1 \mu\text{m}$ d'après les observations MEB, après 108 secondes de pulvérisation, soit une vitesse de pulvérisation de $19,3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. Avec un vitesse de pulvérisation de $30 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$, l'interface est atteint plus rapidement, avec seulement 70 secondes de pulvérisation. Il s'agit ensuite d'ajuster l'intensité du profil de l'azote pour le standard TiN afin d'obtenir la même aire sous la courbe que celle obtenue dans la cas d'une pulvérisation de $19,3 \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$. On obtient le profil de l'azote pour le TiN présenté dans la **Figure 149 B**. Dans les figures A et B, l'aire sous la courbe du signal de l'azote pour le TiN ne varie pas, mais l'interface nitrure/métal est atteinte plus rapidement dans la figure B, où la vitesse de pulvérisation est plus élevée. En conséquence, l'intensité du signal dans la figure B est plus élevée. L'objectif est ensuite

de déterminer le lien entre l'intensité lumineuse détectée par SDL et la concentration volumique en azote :

$$[N]_{\text{TiN}} = n_{\text{TiN}} * M(\text{N}) = d_{\text{TiN}} * \frac{M(\text{N})}{M(\text{TiN})} \approx 1,22 \text{ g. cm}^{-3}$$

Avec :

- Masse molaire Ti = 47,87 g.mol⁻¹.
- Masse molaire N = 14 g.mol⁻¹.
- $d_{\text{TiN}} = 5,385$ (d'après la fiche ICDD 00-038-1420).

D'après la **Figure 149 B**, on conclut qu'une intensité de 3,1 correspond à une concentration volumique en azote de 1,22 g.cm⁻³. On peut ainsi représenter les profils de l'azote des échantillons oxydés en termes de concentration volumique en azote en fonction de la profondeur (pour une vitesse de pulvérisation moyenne de 30 nm.s⁻¹). L'intégration du signal de l'azote permet ensuite d'obtenir la concentration massique en azote en g.cm⁻².

On remarque donc qu'avec cette méthode, la précision de la quantification dépend de nombreux facteurs tels que :

- La vitesse de pulvérisation.
- L'épaisseur de la couche de nitrure.
- Les différents effets de pulvérisation.
- L'identification de la phase de nitrure présente dans le standard ainsi que sa densité.

III. Estimation de la prise de masse en oxygène par SDL

La **Figure 150** présente l'évolution de la prise de masse en oxygène estimée à partir de la prise de masse totale et de la prise de masse en azote déterminée par SDL sur les échantillons de Ti-CP (grands formats) et TiXT oxydés à 650°C de 15 minutes à 100 h.

D'après la figure C, la prise de masse en oxygène évolue dans les deux cas selon une cinétique parabolique (avec un $R^2 > 0,99$).

En utilisant la loi parabolique complète, on obtient les constantes de vitesse paraboliques suivantes :

- $k_p\text{-O (Ti-CP)} \approx 1,7 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.
- $k_p\text{-O (TiXT)} \approx 7,1 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$.

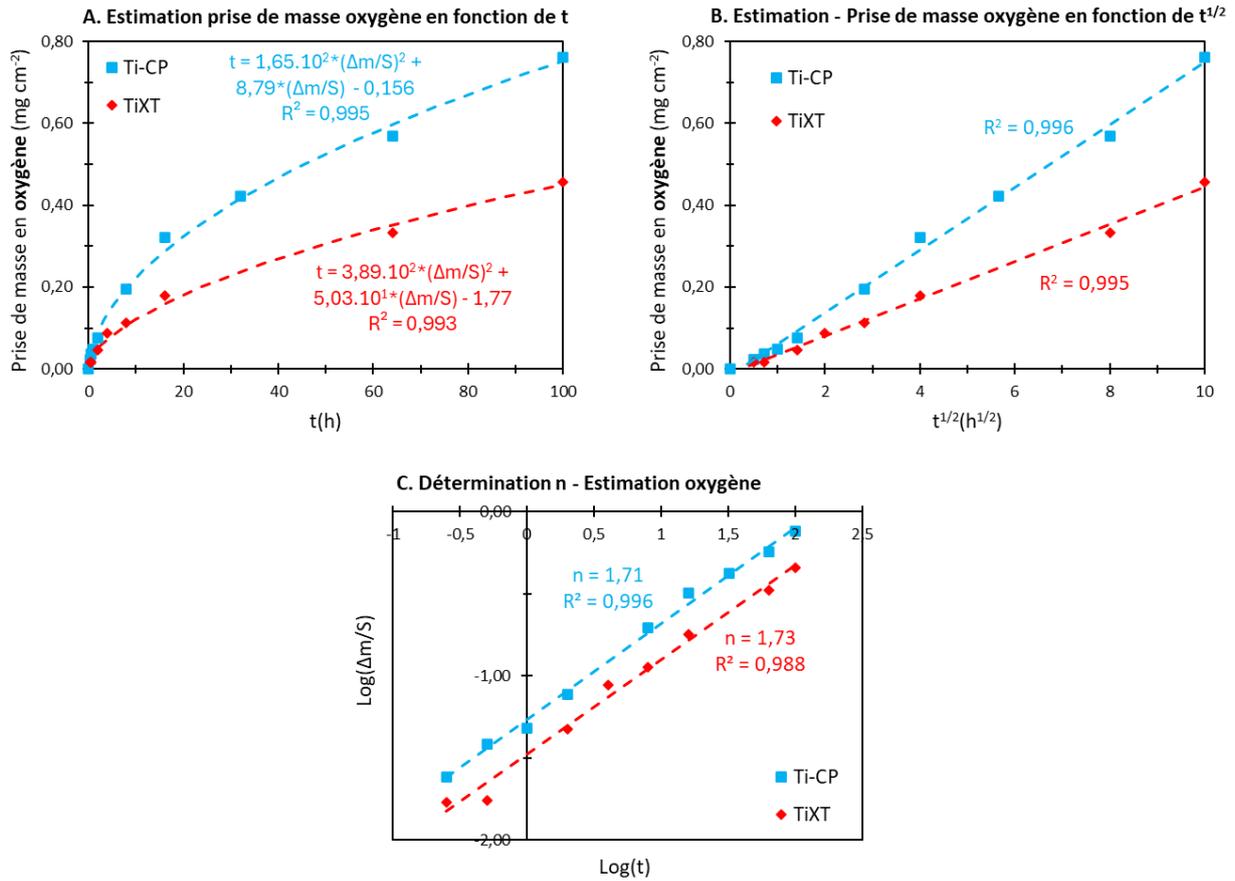


Figure 150 – Prise de masse en oxygène en fonction de t (A) et $t^{1/2}$ (B) déterminée à partir de la prise de masse totale et de la prise de masse en azote déterminée par SDL pour les échantillons « grand format » oxydés sous air de laboratoire à 650°C de 15 minutes à 100 heures. En (C), détermination de l'ordre de la réaction

Annexe 6 - Suivi des phases cristallographiques par rayonnement synchrotron

I. Fiches ICDD – Phases cristallographiques

	Phase	ICDD	Structure
Titane	Ti- α	00-044-1294	Hexagonal
	Ti- β	00-044-1288	Cubique
	Ti- β	01-089-4913	Cubique
Nitrures de titane	Ti ₂ N	01-080-3438	Quadratique
	Ti ₂ N	04-004-3072	Quadratique
	Ti ₂ N _{0,84}	04-002-0574	Quadratique
	TiN	00-038-1420	Cubique
	TiN	01-074-8388	Cubique
	TiN	04-002-0575	Cubique
	TiN _{0,5}	04-007-0773	Quadratique
Oxynitrures de titane	TiN _{0,5} O _{0,5}	04-023-7346	Cubique
	TiN _{0,22} O _{0,78}	04-001-9292	Cubique
	TiN _{0,69} O _{0,27}	04-006-1727	Cubique
	Ti _{0,7} (N _{0,33} O _{0,67})	01-084-4872	Cubique
Oxydes de titane	TiO	00-008-0117	Cubique
	TiO	00-012-0754	Hexagonal
	TiO	00-023-1078	Monoclinique
	TiO ₂ anatase	00-021-1272	Quadratique
	TiO ₂ brookite	00-029-1360	Orthorhombique
	TiO ₂ rutile	00-021-1276	Quadratique
	Ti ₃ O ₅	00-040-0806	Monoclinique
	Ti ₂ O ₃	04-025-2778	Monoclinique
	Ti ₂ O ₃	00-010-0063	Hexagonal
	Ti ₂ O	00-011-0218	Hexagonal
	Ti ₃ O	04-004-6417	Hexagonal
Ti ₆ O	04-007-2177	Hexagonal	
Silicures de titane	Ti ₅ Si ₃	00-029-1362	Hexagonal
	TiSi ₂	00-035-0785	Orthorhombique
Oxydes de fer	FeTiO ₃	01-071-1140	Hexagonal
	FeTiO ₃	01-079-1838	Hexagonal
	Fe ₂ O ₃	00-039-1346	Cubique
	FeO	01-86-8047	Cubique
	Fe ₃ O ₄	01-080-6403	Cubique
	FeO	01-089-0690	Hexagonal

Tableau 45 – Phases considérées lors de l'indexation des diffractogrammes X.

II. DRX rayonnement synchrotron - Calibration avec un standard de silicium

Avant les mesures expérimentales, deux analyses sont réalisées afin de déterminer d'une part la précision de la mesure et l'impact de l'environnement de l'échantillon sur les diffractogrammes.

Afin de déterminer la précision de la mesure, un standard de silicium est analysé dans les mêmes conditions expérimentales que celles qui seront utilisées lors des analyses (incidence fixe à 1° et longueur d'onde de $0,35430427 \text{ \AA}$). La **Figure 151** présente le diffractogramme obtenu et le **Tableau 46** la position expérimentale et théorique des différents pics caractéristiques (Si cubique, ICDD 00-005-0565). On obtient des pics très intenses et très fins (par exemple environ $0,02^\circ$ pour le plan (533)) avec un écart moyen entre les pics théorique et expérimentaux de $\pm 0,005^\circ$.

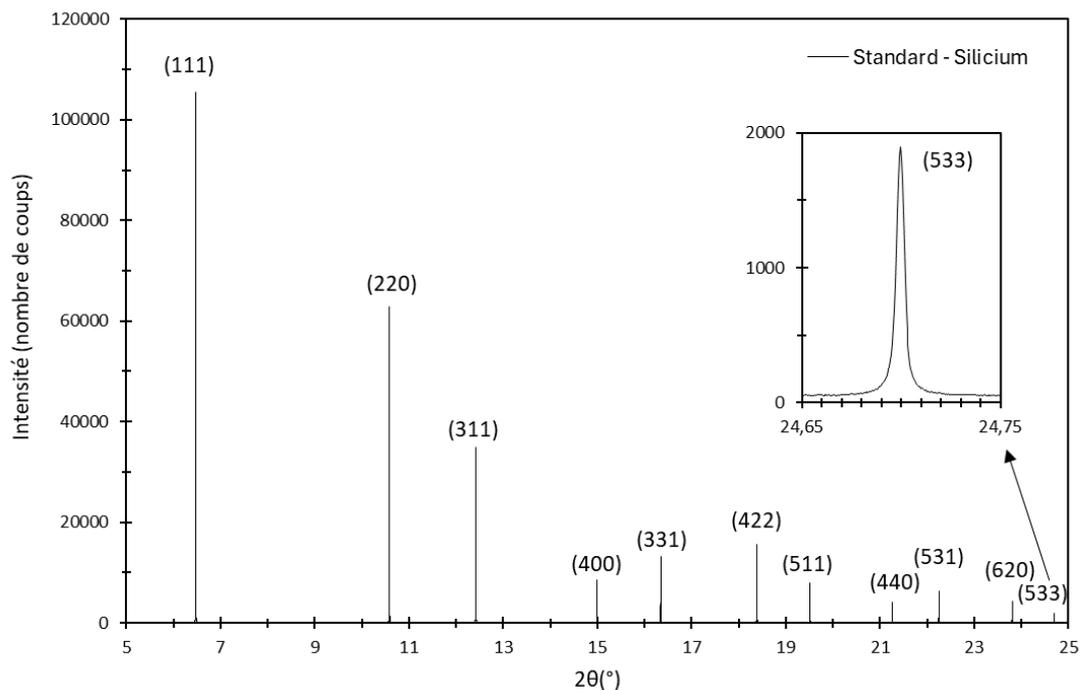


Figure 151 – Diffractogramme X avec rayonnement synchrotron en incidence fixe à 1° d'un standard de silicium.

Plan (hkl)	Position théorique 2 θ (°)	Position réelle 2 θ (°)	Ecart absolu (°)
(111)	6,473	6,477	+ 0,004
(220)	10,588	10,586	- 0,002
(311)	12,418	12,42	+ 0,002
(400)	15,002	14,993	- 0,009
(331)	16,348	16,347	- 0,001
(422)	18,395	18,389	- 0,006
(511)	19,52	19,515	- 0,005
(440)	21,27	21,265	- 0,005
(531)	22,258	22,251	- 0,007
(620)	23,814	23,809	- 0,005
(533)	24,705	24,7	- 0,005

Tableau 46 – Détermination de l'écart entre les pics théoriques et expérimentaux obtenus par DRX avec rayonnement synchrotron (0,35430427Å) sur un standard de silicium.

III. Impact du four sur les diffractogrammes

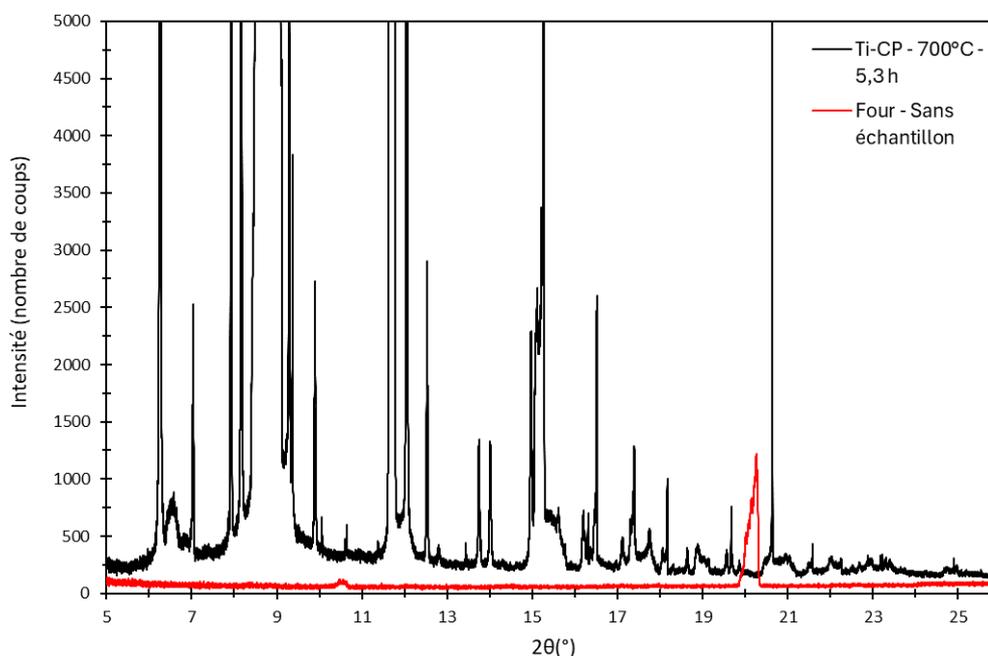


Figure 152 – Comparaison des diffractogrammes X obtenus avec un rayonnement synchrotron en incidence fixe à 1°, sur un échantillon de Ti-CP oxydé 5,3 h sous air sec à 700°C (en noir) et avec un four vide (signal du four seul, en rouge).

Pour déterminer l'influence de l'environnement de l'échantillon, une analyse est menée avec un four vide et le diffractogramme obtenu est comparé à celui réalisé sur un échantillon oxydé 5,3 h sous air à 700°C. La **Figure 152** présente les deux diffractogrammes obtenus. Le signal du four vide (en rouge) est faible par rapport au signal de l'échantillon, à l'exception d'un faible pic vers 10,7° et d'un pic intense vers 20,2° dans une zone où l'échantillon ne donne pas de pics caractéristiques. Le support de l'échantillon et le four ne vont donc pas influencer les diffractogrammes obtenus avec les échantillons.

Annexe 7 - Marquage isotopique – Calcul coefficients de diffusion de l’oxygène

L’objectif est ici de présenter le calcul permettant d’obtenir le coefficient de diffusion aux joints de grains (noté D_{JG}) et le coefficient de diffusion en volume (noté D_V), à partir de l’équation de Whipple-Le Claire [202], [203] (Équation 28) et de l’équation de Hart [208] adaptée dans le cas des oxydes [203], [206] (Équation 29) :

$$D_{JG} * \delta = 0,661 * \sqrt{\frac{4 * D_V}{t}} * (-A)^{\frac{-5}{3}} \quad \text{Équation 28}$$

$$D_{eff} = f * D_{JG} + (1 - f) * D_V \quad \text{Équation 29}$$

On peut écrire l’Équation 29 sous la forme :

$$D_{eff} - f * D_{JG} - (1 - f) * D_V = 0$$

On pose $Y = \frac{0,661}{\delta} * \sqrt{\frac{4}{t}} * (-A)^{\frac{-5}{3}}$

L’Équation 29 devient :

$$D_{eff} - f * Y * \sqrt{D_V} - (1 - f) * D_V = 0$$

On pose $X = \sqrt{D_V}$

L’Équation 29 devient :

$$D_{eff} - fYX - (1 - f)X^2 = 0 \quad \text{ou} \quad (f - 1)X^2 - fYX + D_{eff} = 0$$

On obtient une équation du second degré ($ax^2 + bx + c$). On détermine le discriminant :

$$\Delta = b^2 - 4ac = (-fY)^2 - 4(f - 1)D_{eff}$$

$$\Delta \approx 1,1 * 10^{-7}$$

Le discriminant est positif, il y a donc deux solutions :

$$X_1 = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \quad \text{et} \quad X_2 = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a}$$

$$X_1 = 1,6 * 10^{-10} \quad \text{et} \quad X_2 = -3,3 * 10^{-4}$$

Avec $X = \sqrt{D_V}$, X_1 est la seule solution logique.

Donc :

$$D_V = X_1^2 = 2,5 * 10^{-20} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

$$D_{JG} = Y\sqrt{D_V} = 5,2 * 10^{-12} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Avec :

- $\delta = 0,5 \text{ nm} = 5 \times 10^{-8} \text{ cm}$, largeur d'un joint de grain.
- $D_{\text{eff}} \approx 5,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, coefficient de diffusion effectif.
- $t \approx 26 \text{ h}$, durée de la diffusion (26 h).
- $A \approx -7,1 \times 10^3$, pente de la droite représentative de $\ln C(x,t) = f(x^{6/5})$.
- $f \approx 0,01$, fraction de sites associés aux joints de grains avec $f = 3 \delta/d$ et d la dimension des grains dans l'oxyde ($d \approx 150 \text{ nm}$).

Références

- [1] M. Gatti, « L'impact réel du transport aérien sur le climat », *ecoCO2*. Consulté le: 20 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ecoco2.com/blog/limpact-reel-du-transport-aerien-sur-le-climat/>
- [2] J. Lowe, « Historical American Engineering Record ». Library of Congress, mai 1985.
- [3] J. Halchak, Éd., « Spacecraft Materials », *Encyclopedia of materials: science and technology*, 2001, doi: 10.1016/B0-08-043152-6/01567-9.
- [4] Z. Huda et P. Edi, « Materials selection in design of structures and engines of supersonic aircrafts: A review », *Materials & Design*, vol. 46, p. 552-560, avr. 2013, doi: 10.1016/j.matdes.2012.10.001.
- [5] E. Zhao, S. Sun, et Y. Zhang, « Recent advances in silicon containing high temperature titanium alloys », *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 14, p. 3029-3042, sept. 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.08.117.
- [6] F. Weng, C. Chen, et H. Yu, « Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review », *Materials & Design*, vol. 58, p. 412-425, juin 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.01.077.
- [7] V. K. Chandravanshi, A. Bhattacharjee, S. V. Kamat, et T. K. Nandy, « Influence of thermomechanical processing and heat treatment on microstructure, tensile properties and fracture toughness of Ti-1100-0.1B alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 589, p. 336-345, mars 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.014.
- [8] M. H. Ghavam, M. Morakabati, S. M. Abbasi, et H. Badri, « Flow behavior modeling of IMI834 titanium alloy during hot tensile deformation », *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 25, n° 3, p. 748-758, mars 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63660-3.
- [9] H. Attar, S. Ehtemam-Haghighi, D. Kent, et M. S. Dargusch, « Recent developments and opportunities in additive manufacturing of titanium-based matrix composites: A review », *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 133, p. 85-102, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ijmactools.2018.06.003.
- [10] R. T. Bryant, « The solubility of oxygen in transition metal alloys », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 4, n° 1, p. 62-68, févr. 1962, doi: 10.1016/0022-5088(62)90060-7.
- [11] B. Vincent *et al.*, « Comparison Between the Oxidation Behaviors of Ti6242S, Ti6246, TiXT Alloys, and Pure Titanium », *Oxid Met*, vol. 96, n° 3-4, p. 283-294, oct. 2021, doi: 10.1007/s11085-021-10051-w.
- [12] Y. Kosaka, K. Faller, et S. P. Fox, « Newly developed titanium alloy sheets for the exhaust systems of motorcycles and automobiles », *JOM*, vol. 56, n° 11, p. 32-34, nov. 2004, doi: 10.1007/s11837-004-0249-5.
- [13] A. M. Chaze et C. Coddet, « Influence of Silicon on the Oxidation of Titanium between 550 and 700°C », *Oxidation of Metals*, vol. 27, n° 1/2, 1987, doi: 10.1007/BF00656726.
- [14] W. Deng *et al.*, « Progressive developments, challenges and future trends in laser shock peening of metallic materials and alloys: A comprehensive review », *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, vol. 191, p. 104061, oct. 2023, doi: 10.1016/j.ijmactools.2023.104061.
- [15] M. Pavan, D. Furfari, B. Ahmad, M. A. Gharghoury, et M. E. Fitzpatrick, « Fatigue crack growth in a laser shock peened residual stress field », *International Journal of Fatigue*, vol. 123, p. 157-167, juin 2019, doi: 10.1016/j.ijfatigue.2019.01.020.
- [16] Z. Wan *et al.*, « Improved corrosion resistance of Ni-base Alloy 600 welded joint by laser shock peening », *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 80, p. 718-728, août 2022, doi: 10.1016/j.jmapro.2022.05.061.
- [17] R. Zhang *et al.*, « Effects of laser shock peening on the corrosion behavior and biocompatibility of a nickel-titanium alloy », *J Biomed Mater Res*, vol. 107, n° 6, p. 1854-1863, août 2019, doi: 10.1002/jbm.b.34278.

- [18] A. Kanjer, « De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon, 2017.
- [19] A. Kanjer *et al.*, « Effect of laser shock peening on the high temperature oxidation resistance of titanium », *Surface and Coatings Technology*, vol. 326, p. 146-155, oct. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.07.042.
- [20] A. M. Chaze et C. Coddet, « The role of nitrogen in the oxidation behaviour of titanium and some binary alloys », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 124, n° 1-2, p. 73-84, oct. 1986, doi: 10.1016/0022-5088(86)90478-9.
- [21] P. Kofstad, *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science. London/New York, 1988. [En ligne]. Disponible sur: <https://doi.org/10.1002/crat.2170240408>
- [22] « Titane », *Wikipédia*. Consulté le: 21 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.wikipedia.org/wiki/Titane>
- [23] « Histoire du Titane », *Le Titane ?* Consulté le: 21 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <http://titane.chez.com/page2.html>
- [24] Trading Economics, « Titane - Contrat À Terme - Prix ». Consulté le: 20 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://fr.tradingeconomics.com/commodity/titanium>
- [25] La Rédaction, JDN, « Prix des métaux : tous les tarifs en décembre 2023 », 16 avril 2021.
- [26] P.-F. LOUVIGNÉ, « Etude de veille sur le marché du titane 2018 – 2020 », Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, mars 2021. [En ligne]. Disponible sur: https://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/documents/2021-10/louvigne_titane_rapport_2018-2020_edition_publique.pdf
- [27] « MARCHÉ MONDIAL : ANALYSE ET PERSPECTIVES », *Franche Titane - The French Titanium Association*. Consulté le: 25 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.francetitane.fr/marche-mondial-analyse-et-perspectives/>
- [28] G. Lütjering et J. C. Williams, *Titanium - Engineering Materials and Processes*, Springer. 2007.
- [29] « Application de l'alliage de titane dans l'industrie aéronautique », *LKALLOY*, 15 novembre 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://lkalloy.com/fr/application-of-titanium-alloy-in-aviation-industry/>
- [30] I. Etienne, « Mission Artemis 1 : un sans-faute pour la capsule Orion qui amerrit en douceur dans l'océan Pacifique », *Science&Vie*. Consulté le: 13 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.cieletespace.fr/actualites/mission-artemis-1-la-capsule-orion-de-la-nasa-a-amerrir-avec-succes-au-large-de-la-basse-californie#:~:text=Le%20vaisseau%20Orion%20a%20r%C3%A9ussi,Pacifique%20sous%20ses%20arges%20parachutes.>
- [31] « Orion (véhicule spatial) », *Wikipédia*. Consulté le: 26 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/wiki/Orion_%28v%C3%A9hicule_spatial%29
- [32] I. V. Gorynin, « Titanium alloys for marine application », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 263, n° 2, p. 112-116, mai 1999, doi: 10.1016/S0921-5093(98)01180-0.
- [33] Q. Bignon, « Oxydation et prise d'hydrogène d'alliages de titane en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée : mécanismes, cinétiques et effet sur le comportement mécanique », Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, 2019. [En ligne]. Disponible sur: https://theses.hal.science/tel-02014071/file/BIGNON_2018_archivage.pdf
- [34] V. M. S. Muthaiah, S. Indrakumar, S. Suwas, et K. Chatterjee, « Surface engineering of additively manufactured titanium alloys for enhanced clinical performance of biomedical implants: A review of recent developments », *Bioprinting*, vol. 25, p. e00180, mars 2022, doi: 10.1016/j.bprint.2021.e00180.
- [35] « La production mondiale d'acier en hausse de 3,7 % en 2021 ». Consulté le: 26 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.aa.com.tr/fr/%C3%A9conomie/la-production-mondiale-dacier-en-hausse-de-3-7-en-2021/2485957#:~:text=Le%20rapport%20mensuel%20de%20l,millions%20de%20tonnes%20en%202020.>

- [36] Le portail français des ressources minérales non énergétiques, « Le marché du titane : les enjeux de l'offre et de la demande pour ce métal stratégique », *mineralinfo*. Consulté le: 25 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mineralinfo.fr/fr/actualite/actualite/marche-du-titane-enjeux-de-loffre-de-demande-pour-ce-metal-strategique>
- [37] M. A. Cervantes, « Fundamentals of Titanium Interactions with Nitrogen and Oxygen », Thèse de Doctorat, Université de Californie, 2022.
- [38] D. David et E. A. Garcia, « Etude de la diffusion de l'oxygène dans le titane alpha oxydé entre 700°C et 950°C », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 65, n° 1, p. 51-69, 1979, doi: 10.1016/0022-5088(79)90152-8.
- [39] « Oxygen : radii of atoms and ions », *webelements*. Consulté le: 27 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: https://www.webelements.com/oxygen/atom_sizes.html
- [40] P. Guiraldenq, « Diffusion dans les métaux », *Techniques de l'ingénieur*, 1978, doi: 10.51257/a-v3-m55.
- [41] Y. Combres, « Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, n° M2355 V1, p. 20, 1997, doi: 10.51257/a-v1-m2355.
- [42] H. Wu, Y. Han, et X. Chen, « Study on Microstructures and Properties of Ti—Si Eutectic Alloys », *Chinese Journal of Aeronautics*, vol. 16, n° 1, p. 42-46, févr. 2003, doi: 10.1016/S1000-9361(11)60169-6.
- [43] Y. Combres, « Propriétés du titane et de ses alliages », *Techniques de l'ingénieur*, n° M4780 V1, 2010, doi: 10.51257/a-v1-m4780.
- [44] Y. Combres, « Traitements thermiques des alliages de titane », *Techniques de l'ingénieur*, n° M1335 V3, 2013, doi: 10.51257/a-v2-m1335.
- [45] « Titanium: Light Weight With Exceptional Strength », *Industrial Metal Service*. Consulté le: 29 décembre 2023. [En ligne]. Disponible sur: <https://industrialmetalservice.com/services/titanium-grades/>
- [46] F. Armanet (†), G. Béranger, et G. Moulin, « Corrosion par les gaz à haute température des métaux et alliages réfractaires », *Techniques de l'ingénieur*, déc. 2012, doi: 10.51257/a-v1-cor378.
- [47] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier, et J. Philibert, *Les Mécanismes de la corrosion sèche: Une approche cinétique*. Les Ulis (France): EDP sciences, 2000.
- [48] M. Dechamps et P. Lehr, « Sur l'oxydation du titane alpha en atmosphère d'oxygène : rôle de la couche oxydée et mécanisme d'oxydation », *Journal of the Less-Common Metals*, vol. 56, n° 2, p. 193-207, 1977, doi: 10.1016/0022-5088(77)90041-8.
- [49] A. R. E. Pilling et N. B. Bedworth, « The oxidation of metals at high temperatures », *Journal of the Institute of Metals*, vol. 29, p. 539-591, 1923.
- [50] G. Cassar, J. C. Avelar-Batista Wilson, S. Banfield, J. Housden, A. Matthews, et A. Leyland, « Surface modification of Ti–6Al–4V alloys using triode plasma oxidation treatments », *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, n° 22, p. 4553-4561, juin 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.05.001.
- [51] L. Antoni et A. Galerie, « Corrosion sèche des métaux - Mécanismes », *Corrosion Vieillessement*, déc. 2003, doi: 10.51257/a-v1-m4221.
- [52] E. McCafferty et J. P. Wightman, « An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium », *Applied Surface Science*, vol. 143, n° 1-4, p. 92-100, avr. 1999, doi: 10.1016/S0169-4332(98)00927-1.
- [53] K. N. Strafford et J. M. Towell, « The interaction of titanium and titanium alloys with nitrogen at elevated temperatures. I. The kinetics and mechanism of the titanium-nitrogen reaction », *Oxid Met*, vol. 10, n° 1, p. 41-67, févr. 1976, doi: 10.1007/BF00611698.
- [54] D. Bertrand, « Etude des mécanismes de formation des contacts ohmiques pour des transistors de puissance sur Nitrure de Gallium », Thèse de Doctorat, CEA-LETI, 2017. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01592003>
- [55] J. L. Murray et H. A. Wriedt, « The O–Ti (Oxygen-Titanium) system », *JPE*, vol. 8, n° 2, p. 148-165, avr. 1987, doi: 10.1007/BF02873201.

- [56] C. Dupressoire *et al.*, « The role of nitrogen in the oxidation behaviour of a Ti6242S alloy: a nanoscale investigation by atom probe tomography », *Acta Materialia*, vol. 216, p. 117134, sept. 2021, doi: 10.1016/j.actamat.2021.117134.
- [57] H. Okamoto, « O-Ti (Oxygen-Titanium) », *J. Phase Equilib. Diffus.*, vol. 32, n° 5, p. 473-474, oct. 2011, doi: 10.1007/s11669-011-9935-5.
- [58] A. J. Cooper, N. I. Cooper, J. Dhers, et A. H. Sherry, « Effect of Oxygen Content Upon the Microstructural and Mechanical Properties of Type 316L Austenitic Stainless Steel Manufactured by Hot Isostatic Pressing », *Metall Mater Trans A*, vol. 47, n° 9, p. 4467-4475, sept. 2016, doi: 10.1007/s11661-016-3612-6.
- [59] N. S. H. Gunda, B. Puchala, et A. Van Der Ven, « Resolving phase stability in the Ti-O binary with first-principles statistical mechanics methods », *Phys. Rev. Materials*, vol. 2, n° 3, p. 033604, mars 2018, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.2.033604.
- [60] R. G. Hennig, T. J. Lenosky, D. R. Trinkle, S. P. Rudin, et J. W. Wilkins, « Classical potential describes martensitic phase transformations between the α , β , and ω titanium phases », *Phys. Rev. B*, vol. 78, n° 5, p. 054121, août 2008, doi: 10.1103/PhysRevB.78.054121.
- [61] L. E. Oi, M.-Y. Choo, H. V. Lee, H. C. Ong, S. B. A. Hamid, et J. C. Juan, « Recent advances of titanium dioxide (TiO₂) for green organic synthesis », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 110, p. 108741-108754, 2016, doi: 10.1039/C6RA22894A.
- [62] J. E. S. Haggerty *et al.*, « High-fraction brookite films from amorphous precursors », *Sci Rep*, vol. 7, n° 1, p. 15232, nov. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-15364-y.
- [63] M. C. Gonçalves, J. C. Pereira, J. C. Matos, et H. C. Vasconcelos, « Photonic Band Gap and Bactericide Performance of Amorphous Sol-Gel Titania: An Alternative to Crystalline TiO₂ », *Molecules*, vol. 23, n° 7, p. 1677, juill. 2018, doi: 10.3390/molecules23071677.
- [64] X. Chen et S. S. Mao, « Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications », *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 7, p. 2891-2959, juill. 2007, doi: 10.1021/cr0500535.
- [65] M. G. Kostenko et A. A. Rempel, « New structural model of β -TiO: Superposition of M5X5 superstructures », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 253, p. 139-146, mai 2017, doi: 10.1016/j.jssc.2017.05.037.
- [66] P. Waldner et G. Eriksson, « Thermodynamic modelling of the system Titanium-Oxygen », *Calphad*, vol. 23, n° 2, p. 189-218, 1999, doi: 10.1016/S0364-5916(99)00025-5.
- [67] H. A. Wriedt et J. L. Murray, « The N-Ti (Nitrogen-Titanium) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, n° 4, p. 378-388, août 1987, doi: 10.1007/BF02869274.
- [68] R. Yang, C. Zhu, Q. Wei, et Z. Du, « Investigations on structural, elastic, thermodynamic and electronic properties of TiN, Ti₂N and Ti₃N₂ under high pressure by first-principles », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 98, p. 10-19, nov. 2016, doi: 10.1016/j.jpcs.2016.05.012.
- [69] W. Lengauer, « Properties of bulk δ -TiN_{1-x} prepared by nitrogen diffusion into titanium metal », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 186, p. 293-307, 1992, doi: 10.1016/0925-8388(92)90016-3.
- [70] N. S. H. Gunda et A. Van Der Ven, « First-principles insights on phase stability of titanium interstitial alloys », *Phys. Rev. Materials*, vol. 2, n° 8, p. 083602, août 2018, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.2.083602.
- [71] I. Abdallah, C. Dupressoire, L. Laffont, D. Monceau, et A. Vande Put, « STEM-EELS identification of TiOXNY, TiN, Ti₂N and O, N dissolution in the Ti6242S alloy oxidized in synthetic air at 650 °C », *Corrosion Science*, vol. 153, p. 191-199, juin 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.03.037.
- [72] W. Wei, W. Zhao, G. Liu, et Z. Cao, « Thermodynamic description of the Ti-C-N-O system », *Calphad*, vol. 80, p. 102520, mars 2023, doi: 10.1016/j.calphad.2022.102520.
- [73] M. Radecka *et al.*, « Chemical composition, crystallographic structure and impedance spectroscopy of titanium oxynitride TiN_xO_y thin films », *Solid State Ionics*, vol. 192, n° 1, p. 693-698, juin 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2010.07.021.
- [74] A. Rizzo, M. A. Signore, L. Mirengi, et T. Di Luccio, « Synthesis and characterization of titanium and zirconium oxynitride coatings », *Thin Solid Films*, vol. 517, n° 21, p. 5956-5964, sept. 2009, doi: 10.1016/j.tsf.2009.03.131.

- [75] S. G. Seo *et al.*, « Preparation and visible-light photocatalysis of hollow rock-salt TiO_{1-x}N_x nanoparticles », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, n° 11, p. 3639, 2013, doi: 10.1039/c3ta00936j.
- [76] K. Rees, E. Lorusso, S. Cosham, A. N. Kulak, et G. Hyet, « Combining single source chemical vapour deposition precursors to explore the phase space of titanium oxynitride thin films », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 1, p. 93-97, 2018, doi: 10.1039/C7DT04694D.
- [77] G. Hyett, M. A. Green, et I. P. Parkin, « The Use of Combinatorial Chemical Vapor Deposition in the Synthesis of Ti_{3-δ}O₄N with 0.06 < δ < 0.25: A Titanium Oxynitride Phase Isostructural to Anosovite », *JACS Articles - American Chemical Society*, 2007, doi: 10.1021/ja073355.
- [78] F. Torrent, « Fonctionnalisation de surfaces métalliques par des couches minces d'oxynitrides de titane obtenues par irradiation laser sous atmosphère contrôlée et par PVD », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2013. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.fr/2013DIJOS053>
- [79] D. Monceau, « Exploitation des cinétiques d'oxydation à haute température », Ecole CorroHT 2022, Carcans-Maubuisson, 12 juin 2022.
- [80] D. Monceau et B. Pieraggi, « Determination of Parabolic Rate Constants from a Local Analysis of Mass-Gain Curves », *Oxidation of Metals*, vol. 50, n° 516, mars 1998, doi: 10.1023/A:1018860909826.
- [81] P. Kofstad, K. Hauffe, et H. Kjöllesdal, « Investigation on the Oxidation Mechanism of Titanium », *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 12, n° 2, p. 239-266, 1958, doi: 10.3891/acta.chem.scand.12-0239.
- [82] P. Kofstad, « High-temperature oxidation of titanium », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 12, n° 6, p. 449-464, juin 1967, doi: 10.1016/0022-5088(67)90017-3.
- [83] A. Galerie, E. Ligeon, et G. Dearnaley, « Influence de l'implantation ionique sur l'oxydation du titane par l'oxygène », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 8, p. 217-232, 1983, doi: 10.1016/0254-0584(83)90034-2.
- [84] J. E. Lopes Gomes et A. M. Huntz, « Comparison of the Kinetics and Morphologic Properties of Titanium, Ti-1.5Ni and Ti-2.5Cu During Oxidation in Pure Oxygen Between 600 and 820°C », *Oxid Met*, vol. 14, n° 471, 1980, doi: 10.1007/bf00603475.
- [85] P. Kofstad, P. B. Anderson, et O. J. Krudtaa, « Oxidation of titanium in the temperature range 800-1200°C », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 3, n° 2, p. 89-97, 1961, doi: 10.1016/0022-5088(61)90001-7.
- [86] S. Ogawa, D. Watanabe, Y. Takeuchi, et R. Kawanishi, « Study on the Oxidation in Air of Titanium and its Alloys », *Journal of the Japan Institute of Metals and Materials*, 1957, doi: 10.2320/jinstmet1952.21.6_410.
- [87] M. Renaud et M. Rigaud, « Étude spectrophotométrique des produits formés au cours de l'oxydation superficielle du titane et de l'alliage TA6V », *Journal of the Less Common Metals*, vol. 32, n° 3, p. 371-378, sept. 1973, doi: 10.1016/0022-5088(73)90174-4.
- [88] T. C. Valenza, P. K. Weber, et E. A. Marquis, « Role of nitrogen in the high-temperature oxidation of titanium alloys », *Corrosion Science*, vol. 235, p. 112164, juill. 2024, doi: 10.1016/j.corsci.2024.112164.
- [89] J. Stringer, « The oxidation of titanium in oxygen at high temperatures », *Acta Metallurgica*, vol. 8, n° 11, p. 758-766, nov. 1960, doi: 10.1016/0001-6160(60)90170-X.
- [90] D. David, G. Beranger, et E. A. Garcia, « A study of the diffusion of oxygen in α-titanium oxidized in the temperature range 460°C-700°C », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 130, n° 6, p. 1423-1427, 1983, doi: 10.1149/1.2119966.
- [91] D. A. Venkatu et L. E. Poteat, « Diffusion of Titanium in Single Crystal Rutile », *Materials Science and Engineering*, 1969, doi: 10.1016/0025-5416(70)90014-5.
- [92] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, et A. Long, « Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods », *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, n° 7, p. 2192-2207, déc. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.07.115.
- [93] H. Nakajima et M. Koiwa, « Diffusion in Titanium », *ISIJ International*, vol. 31, n° 8, 1991, doi: 10.2355/isijinternational.31.757.

- [94] A. Anttila, J. Raisanen, et J. Keinonen, « Diffusion of nitrogen in α -Ti », *Applied Physics Letters*, vol. 42, p. 498-500, mars 1983, doi: 10.1063/1.93981.
- [95] F. L. Bregolin, M. Behar, et F. Dymont, « Diffusion study of ^{15}N implanted into α -Ti using the nuclear resonance technique », *Appl. Phys. A*, vol. 90, n° 2, p. 347-349, nov. 2007, doi: 10.1007/s00339-007-4280-6.
- [96] N. R. McDonald et G. R. Wallwork, « The Reaction of Nitrogen with Titanium Between 800 and 1200°C », *Oxidation of Metals*, vol. 2, n° 3, 1970, doi: 10.1007/BF00614621.
- [97] S. Malinov, A. Zhecheva, et W. Sha, « Proceedings of the 1st International Surface Engineering Congress and the 13th IFHTSE Congress », *ASM International*, p. 344, 2003.
- [98] C. Coddet, A. M. Craze, et G. Beranger, « Measurements of the adhesion of thermal oxide films: application to the oxidation of titanium », *J Mater Sci*, vol. 22, n° 8, p. 2969-2974, août 1987, doi: 10.1007/BF01086499.
- [99] V. Optasanu *et al.*, « Nitrogen quantification and tracking during high temperature oxidation in air of titanium using ^{15}N isotopic labelling », *Corrosion Science*, vol. 216, p. 111072, mai 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111072.
- [100] M. Göbel, V. A. C. Haanappel, et 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 », *Oxidation of Metals*, vol. 55, n° 1/2, 2001, doi: 10.1023/A:1010333410938.
- [101] A. Kanjer *et al.*, « Influence of Mechanical Surface Treatment on High-Temperature Oxidation of Pure Titanium », *Oxid Met*, vol. 88, n° 3-4, p. 383-395, oct. 2017, doi: 10.1007/s11085-016-9700-6.
- [102] A. Kanjer *et al.*, « Improving the high temperature oxidation resistance of pure titanium by shot-peening treatments », *Surface and Coatings Technology*, vol. 343, p. 93-100, juin 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.10.065.
- [103] M. Göbel, J. D. Sunderkötter, D. I. Mircea, H. Jenett, et M. F. Stroosnijder, « Study of the high-temperature oxidation behaviour of Ti and Ti4Nb with SNMS using tracers », *Surf. Interface Anal.*, vol. 29, n° 5, p. 321-324, mai 2000, doi: 10.1002/(SICI)1096-9918(200005)29:5<321::AID-SIA872>3.0.CO;2-Q.
- [104] T. Kitashima, T. Hara, Y. Yang, et Y. Hara, « Oxidation-nitridation-induced recrystallization in a near- α titanium alloy », *Materials & Design*, vol. 137, p. 355-360, janv. 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.10.043.
- [105] Z. X. Zhang, H. Dong, et T. Bell, « Role of gold in high temperature oxidation of titanium alloy », *Surface Engineering*, vol. 21, n° 1, p. 76-79, févr. 2005, doi: 10.1179/174329405X30048.
- [106] Y. Wang et G. S. Hwang, « Adsorption of Au atoms on stoichiometric and reduced TiO₂(110) rutile surfaces: a first principles study », *Surface Science*, vol. 542, n° 1-2, p. 72-80, sept. 2003, doi: 10.1016/S0039-6028(03)00925-7.
- [107] M. Haruta, « Size- and support-dependency in the catalysis of gold », *Catalysis Today*, vol. 36, n° 1, p. 153-166, avr. 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(96)00208-8.
- [108] Z. X. Zhang, H. Dong, T. Bell, et B. S. Xu, « The Effect of Gold Pre-Deposition on the Oxidation Behavior of CPTi and Ti6Al4V Alloy », *Oxid Met*, vol. 66, n° 1-2, p. 91-106, oct. 2006, doi: 10.1007/s11085-006-9026-x.
- [109] P. Pérez, « Influence of nitriding on the oxidation behaviour of titanium alloys at 700 °C », *Surface and Coatings Technology*, vol. 191, n° 2-3, p. 293-302, févr. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.04.066.
- [110] J. Desmaison, P. Lefort, et M. Billy, « Oxidation mechanism of titanium nitride in oxygen », *Oxid Met*, vol. 13, n° 6, p. 505-517, déc. 1979, doi: 10.1007/BF00812775.
- [111] A. Solimani, M. Schütze, A. Stark, et M. C. Galetz, « Nitrogen transport through thermally grown chromia scales », *Corrosion Science*, vol. 145, p. 180-190, déc. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.10.007.
- [112] C. Dupressoire, A. Rouaix-Vande Put, P. Emile, C. Archambeau-Mirguet, R. Peraldi, et D. Monceau, « Effect of Nitrogen on the Kinetics of Oxide Scale Growth and of Oxygen Dissolution in

- the Ti6242S Titanium-Based Alloy », *Oxid Met*, vol. 87, n° 3-4, p. 343-353, avr. 2017, doi: 10.1007/s11085-017-9729-1.
- [113] V. Pacorel *et al.*, « Quantification and kinetics of nitrogen mass gain during high temperature oxidation of titanium in air », *Corrosion Science*, vol. 234, p. 112137, juill. 2024, doi: 10.1016/j.corsci.2024.112137.
- [114] X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, et Y.-J. Xu, « Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications », *Nanoscale*, vol. 5, n° 9, p. 3601, 2013, doi: 10.1039/c3nr00476g.
- [115] Z. Zhang *et al.*, « Controlling the synergistic effect of oxygen vacancies and N dopants to enhance photocatalytic activity of N-doped TiO₂ by H₂ reduction », *Applied Catalysis A: General*, vol. 425-426, p. 117-124, mai 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.03.008.
- [116] J. Wang *et al.*, « Origin of Photocatalytic Activity of Nitrogen-Doped TiO₂ Nanobelts », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 34, p. 12290-12297, sept. 2009, doi: 10.1021/ja903781h.
- [117] Y. Li, Y. Chen, J.-R. Liu, Q.-M. Hu, et R. Yang, « Cooperative effect of silicon and other alloying elements on creep resistance of titanium alloys: insight from first-principles calculations », *Sci Rep*, vol. 6, n° 1, p. 30611, juill. 2016, doi: 10.1038/srep30611.
- [118] M. Fiore, F. Beneduce Neto, et C. R. D. F. Azevedo, « Assessment of the Ti-rich corner of the Ti-Si phase diagram using two sublattices to describe the Ti₅Si₃ phase », *REM, Int. Eng. J.*, vol. 70, n° 2, p. 201-207, juin 2017, doi: 10.1590/0370-44672016700073.
- [119] M. Fiore, F. Beneduce Neto, et C. R. D. F. Azevedo, « Assessment of the Ti-Rich Corner of the Ti-Si Phase Diagram: The Recent Dispute About the Eutectoid Reaction », *Mat. Res.*, vol. 19, n° 4, p. 942-953, juill. 2016, doi: 10.1590/1980-5373-MR-2016-0157.
- [120] J. Ju, Y. Wang, F. Hao, Y. Du, W. Jiang, et F. Sun, « Effect of Silicon on Mechanical Properties of Ti-6Al-2Zr-1Mo-1V Alloy », *Rare Metal Materials and Engineering*, vol. 48, n° 6, p. 1749-1755, 2019, doi: 10.12442/j.issn.1002-185X.20181240.
- [121] A. M. Chaze et C. Coddet, « Influence of the nature of alloying elements on the adherence of oxide films formed on titanium alloys », *Oxid Met*, vol. 28, n° 1-2, p. 61-71, août 1987, doi: 10.1007/BF00666471.
- [122] D. A. Sutcliffe, « Alliages de titane et de silicium », *Rev. Met. Paris*, vol. 51, n° 8, p. 524-536, 1954, doi: <https://doi.org/10.1051/metal/195451080524>.
- [123] A. M. Chaze et C. Coddet, « Influence of alloying elements on the dissolution of oxygen in the metallic phase during the oxidation of titanium alloys », *J Mater Sci*, vol. 22, n° 4, p. 1206-1214, avr. 1987, doi: 10.1007/BF01233110.
- [124] C. Dupressoire, M. Descoins, A. Vande Put, D. Mangelinck, P. Emile, et D. Monceau, « The nitrogen effect on the oxidation behaviour of Ti6242S titanium-based alloy: contribution of atom probe tomography », *MATEC Web Conf.*, vol. 321, p. 06005, 2020, doi: 10.1051/mateconf/202032106005.
- [125] T. C. Valenza, P. Chao, P. K. Weber, O. K. Neill, et E. A. Marquis, « Protective role of silicon in the high-temperature oxidation of titanium », *Corrosion Science*, vol. 217, p. 111110, juin 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111110.
- [126] G. A. Askaryan et E. M. Moroz, « Pressure of evaporation of matter in a radiation beam », *Journal of Experimental and Theoretical Physics (USSR)*, vol. 43, p. 2319-2320, 1962.
- [127] S. Mannava et Stephen. J. Ferrigno, « Laser shock peening for gas turbine engine vane repair », N° de brevet : US005675892A, 14 octobre 1997
- [128] S. Mannava, A. Yeaton, et E. Mc Daniel, « Dry tape covered laser shock peening », N° de Brevet : US005674328A, 7 octobre 1997
- [129] Y. Hua *et al.*, « Hot corrosion behavior of TC11 titanium alloy treated by laser shock processing », *Applied Surface Science*, vol. 283, p. 775-780, oct. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.07.017.
- [130] C. Montross, « Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review », *International Journal of Fatigue*, vol. 24, n° 10, p. 1021-1036, oct. 2002, doi: 10.1016/S0142-1123(02)00022-1.

- [131] S. R *et al.*, « Laser Shock Peening and its Applications: A Review », *Lasers Manuf. Mater. Process.*, vol. 6, n° 4, p. 424-463, déc. 2019, doi: 10.1007/s40516-019-00098-8.
- [132] C. Montross, « Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review », *International Journal of Fatigue*, vol. 24, n° 10, p. 1021-1036, oct. 2002, doi: 10.1016/S0142-1123(02)00022-1.
- [133] A. T. Churchman, « The slip modes of titanium and the effect of purity on their occurrence during tensile deformation of single crystals », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 226, n° 1165, p. 216-226, nov. 1954, doi: 10.1098/rspa.1954.0250.
- [134] Y. Balcaen, « Etude des mécanismes de déformation du titane T40 en formage incrémental », Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2014. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00934317>
- [135] L. Lavis *et al.*, « Tracking the role of nitrogen in the improvement of the high temperature oxidation resistance of titanium by mechanical treatments », *Corrosion Science*, vol. 197, p. 110080, avr. 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2021.110080.
- [136] « Feuille en titane (grade 1) 99,0 % 2 mm ép. recuit », GoodFellow. Consulté le: 7 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.goodfellow.com/fr/p/ti00-fl-000142/grade-1-titanium-foil>
- [137] Y. N. Wang *et J. C. Huang*, « Texture analysis in hexagonal materials », *Materials Chemistry and Physics*, vol. 81, n° 1, p. 11-26, juill. 2003, doi: 10.1016/S0254-0584(03)00168-8.
- [138] B. Starman, H. Hallberg, M. Wallin, M. Ristinmaa, N. Mole, *et M. Halilovič*, « Modelling of the Mechanical Response in 304 Austenitic Steel during Laser Shock Peening and Conventional Shot Peening », *Procedia Manufacturing*, vol. 47, p. 450-457, 2020, doi: 10.1016/j.promfg.2020.04.334.
- [139] C. Le Bras *et al.*, « Novel Confinement Possibility for Laser Shock: Use of Flexible Polymer Confinement at 1064 nm Wavelength », *Metals*, vol. 11, n° 9, p. 1467, sept. 2021, doi: 10.3390/met11091467.
- [140] C. Cellard, D. Reira, M. François, E. Rouhaud, *et D. Le Saunier*, « Laser shock peening of Ti-17 titanium alloy: Influence of process parameters », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 532, p. 362-372, janv. 2012, doi: 10.1016/j.msea.2011.10.104.
- [141] E. Wirth, F. Guitteny, *et C. Mathonat*, « Thermogravimétrie », *Techniques de l'ingénieur*, vol. base documentaire : TIP630WEB., n° P1260 V3. Editions T.I., 2014. doi: 10.51257/a-v3-p1260.
- [142] « Analyse thermogravimétrique », Wikipédia. Consulté le: 12 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: https://fr.wikipedia.org/wiki/Analyse_thermogravim%C3%A9trique
- [143] C. Anghel *et Q. Dong*, « A gas phase analysis technique applied to in-situ studies of gas–solid interactions », *J Mater Sci*, vol. 42, n° 10, p. 3440-3453, mai 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1023-6.
- [144] T. C. Valenza, P. Chao, P. K. Weber, O. K. Neill, *et E. A. Marquis*, « Protective role of silicon in the high-temperature oxidation of titanium », *Corrosion Science*, vol. 217, p. 111110, juin 2023, doi: 10.1016/j.corsci.2023.111110.
- [145] F. Rouillard, « DRAGONS (Device for Reaction Analysis of Gas on Solids): A specific device for a better understanding of gas-solid reactions », présenté à GRS 2015 - Gordon Research Seminar 3, New London, United States, juillet 2015. [En ligne]. Disponible sur: <https://cea.hal.science/cea-02489565>
- [146] M. Karlík *et B. Jouffrey*, « Étude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction », *Techniques de l'ingénieur*, juin 2008, doi: 10.51257/a-v1-m4134.
- [147] S. Dubent, P. Chapon, *et H. Hocquaux*, « Caractérisation des surfaces par SDL », *Techniques de l'ingénieur*, vol. TIP553WEB, n° ref. article : m1675, 2017, doi: 10.51257/a-v3-m1675.
- [148] J. Malherbe, P. Chapon, H. Martinez, S. Mazan, F. Niveau, *et O. F. X. Donard*, « La spectroscopie de décharge lumineuse à détection optique comme technique de spéciation du solide : potentiel et limitations », *Technologie Appliquée*, vol. SPECTRA ANALYSE, n° 258, 2007, [En ligne]. Disponible sur: https://www.researchgate.net/publication/268005030_La_spectroscopie_de_decharge_lumines

- cente_a_detection_optique_comme_technique_de_speciation_du_solide_potentiel_et_limitations
- [149] S. Joo et Liang, « Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS) », *Encyclopedia of Tribology*, p. 2989-2994, 2013, doi: 10.1007/978-0-387-92897-5_1218.
- [150] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, et P. Lehuédé, « Spectrométrie de masse d'ions secondaires : SIMS et ToF-SIMS - Procédures d'analyse et performances », *Techniques de l'Ingénieur*, n° P2619 V2, mars 2015, doi: 10.51257/a-v2-p2619.
- [151] P. Berger et G. Revel, « Microsonde nucléaire - Principe et appareillage », *Editions T.I.*, vol. Techniques de l'ingénieur, TIB389DUO, n° P2619 V2, p. 19, sept. 2005, doi: 10.51257/a-v3-p2563.
- [152] P. Trocellier et P. Trouslard, « Spectrométrie de collisions élastiques et de réactions nucléaires. Applications », *Techniques de l'Ingénieur*, n° P2561 V3, juin 2002, doi: 10.51257/a-v3-p2561.
- [153] G. Revel et J.-P. Duraud, « Microsonde nucléaire », *Techniques de l'ingénieur*, n° P2563 V2, 1995, doi: 10.51257/a-v2-p2563.
- [154] International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Section, « IBANDL - Nuclear Data Service ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.google.com/url?sa=t&source=web&rct=j&opi=89978449&url=https://www-nds.iaea.org/ibandl/&ved=2ahUKewiwlmyubOHAXUBT6QEYH8KDxMQFnoECBcQAQ&usg=AOvVaw1yzA3tQAEB9AmUh1gMRCWN>
- [155] P. Trouslard, « PYROLE - Un logiciel au service des analyses par faisceau d'ions », Institution nationale des sciences et techniques nucléaires, Centre d'Etudes de Saclay, CEA-R-5703, 1995. [En ligne]. Disponible sur: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/27/071/27071334.pdf
- [156] N. Broll, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Techniques de l'Ingénieur*, n° P1080 V2, avr. 1996, doi: 10.51257/a-v2-p1080.
- [157] N. I. Petrov, « Synchrotron mechanism of X-ray and gamma-ray emissions in lightning and spark discharges », *Sci Rep*, vol. 11, n° 1, p. 19824, oct. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-99336-3.
- [158] J. Amos, « UK woes could impact Euro physics », BBC News. [En ligne]. Disponible sur: <http://news.bbc.co.uk/2/hi/science/nature/7207330.stm>
- [159] « L'ESRF EN BREF », ESRF - The European Synchrotron. Consulté le: 19 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.esrf.fr/fr/home/about/espace-presse/esrf-in-brief.html>
- [160] J. Doucet et J. Baruchel, « Rayonnement synchrotron et applications », *Techniques de l'ingénieur*, n° P2700 V3, 2011, doi: 10.51257/a-v3-p2700.
- [161] I. Popa, L. Lavisse, V. Optasanu, et V. Pacorel, « In-situ diffraction study of the positive impact of nitrogen on the high temperature oxidation of Ti alloys ». Projet MA-5641, Ligne de lumière ID 22, High Resolution Powder Diffraction Beamline, 03-09/05/2023.
- [162] « ID22 - High Resolution Powder Diffraction Beamline - Technical Description », ESRF - The European Synchrotron. Consulté le: 19 février 2024. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.esrf.fr/id22/technical-description>
- [163] M. Manjaiah et R. F. Laubscher, « Effect of anodizing on surface integrity of Grade 4 titanium for biomedical applications », *Surface and Coatings Technology*, vol. 310, p. 263-272, janv. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.12.038.
- [164] M. G. Blanchin, L. A. Bursill, et C. Lafage, « Deformation and Microstructure of Rutile », *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, vol. 429, n° 1876, p. 175-202, 1990, doi: 10.1098/rspa.1990.0056.
- [165] M. E. Straumanis, T. Ejima, et W. J. James, « The TiO₂ phase explored by the lattice constant and density method », *Acta Cryst*, vol. 14, n° 5, p. 493-497, mai 1961, doi: 10.1107/S0365110X61001571.
- [166] M. Thomas, T. Lindley, D. Rugg, et M. Jackson, « The effect of shot peening on the microstructure and properties of a near-alpha titanium alloy following high temperature exposure », *Acta Materialia*, vol. 60, n° 13-14, p. 5040-5048, août 2012, doi: 10.1016/j.actamat.2012.06.017.

- [167] T. Fu *et al.*, « Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion resistance of commercial pure titanium », *Surface and Coatings Technology*, vol. 280, p. 129-135, oct. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.08.041.
- [168] X. P. Jiang *et al.*, « Enhancement of fatigue and corrosion properties of pure Ti by sandblasting », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 429, n° 1-2, p. 30-35, août 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.04.024.
- [169] L. C. Lepemangoye *et al.*, « Impact of rolling conditions on the hydriding of grade 2 titanium welded tubes », *MATEC Web Conf.*, vol. 321, p. 09005, 2020, doi: 10.1051/mateconf/202032109005.
- [170] P. Montmitonnet, « Laminage - Objectifs et modélisation », *Techniques de l'Ingénieur*, n° M3065 V1, juin 2002, doi: 10.51257/a-v1-m3065.
- [171] J.-K. Lee et D. N. Lee, « Texture control and grain refinement of AA1050 Al alloy sheets by asymmetric rolling », *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 50, n° 5, p. 869-887, mai 2008, doi: 10.1016/j.ijmecsci.2007.09.008.
- [172] A. Bahmani et W.-J. Kim, « Effect of Grain Refinement and Dispersion of Particles and Reinforcements on Mechanical Properties of Metals and Metal Matrix Composites through High-Ratio Differential Speed Rolling », *Materials*, sept. 2020, doi: 10.3390/ma13184159.
- [173] L. Zhou *et al.*, « Deforming TC6 titanium alloys at ultrahigh strain rates during multiple laser shock peening », *Materials Science and Engineering: A*, vol. 578, p. 181-186, août 2013, doi: 10.1016/j.msea.2013.04.070.
- [174] J. Z. Lu *et al.*, « Effects of laser peening on stress corrosion cracking (SCC) of ANSI 304 austenitic stainless steel », *Corrosion Science*, vol. 60, p. 145-152, juill. 2012, doi: 10.1016/j.corsci.2012.03.044.
- [175] S. Bagheri Fard et M. Guagliano, « Effects of surfaces nanocrystallization induced by shot peening on materials properties : a Review », *Frattura Ed Integrità Strutturale*, n° 3 (7), p. 3-16, 2013, doi: 10.3221/IGF-ESIS.07.01.
- [176] A. Atkinson, « Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, n° 2, p. 437-470, avr. 1985, doi: 10.1103/RevModPhys.57.437.
- [177] F. Rouillard, G. Moine, L. Martinelli, et J. C. Ruiz, « Corrosion of 9Cr Steel in CO₂ at Intermediate Temperature I: Mechanism of Void-Induced Duplex Oxide Formation », *Oxid Met*, vol. 77, n° 1-2, p. 27-55, févr. 2012, doi: 10.1007/s11085-011-9271-5.
- [178] L. F. R. Ferreira, J. M. Calvert, C. Gleave, D. G. Lees, et P. C. Rowland, « A study of the mechanism of corrosion of some ferritic steels in high-pressure carbon dioxide with the aid of oxygen-18 as a tracer - III. Fe-9% Cr-1 % Mo-0.26 % Si », *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 422, n° 1863, p. 279-288, avr. 1989, doi: 10.1098/rspa.1989.0028.
- [179] A. Atkinson et D. W. Smart, « Transport of Nickel and Oxygen during the Oxidation of Nickel and Dilute Nickel/Chromium Alloy », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, n° 11, p. 2886-2893, nov. 1988, doi: 10.1149/1.2095454.
- [180] J. Favergeon, « Anisotropie dans l'oxydation du zirconium et de ses alliages - Conséquences cinétiques, texturales et mécaniques - Apports expérimentaux et de modélisation », Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2001.
- [181] D. Fectré, « Aspects mécaniques de l'oxydation haute température du zirconium: modélisation des champs de contrainte et suivi expérimental multi technique des endommagements », Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne UTC, 2018. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-01792652>
- [182] J. R. Cuthill, W. D. Hayes, et R. E. Seebold, « Nitriding phenomena in titanium and the 6Al-4V titanium alloy », *J. RES. NATL. BUR. STAN. SECT. A.*, vol. 64A, n° 1, p. 119, janv. 1960, doi: 10.6028/jres.064A.010.
- [183] E. Lenarduzzi, P. Bounie, C. Schuman, M. -J. Philippe, et D. Petelot, « Titanium Oxidation During Thermal Treatment: Inhibiting Role of Nitrogen and Epitaxial Orientation Relations Evidenced by EBSD », *Adv Eng Mater*, vol. 5, n° 8, p. 587-593, août 2003, doi: 10.1002/adem.200300390.

- [184] H. Nakajima et M. Koiwa, « Diffusion in Titanium », *ISIJ International*, vol. 31, n° 8, p. 757-766, 1991, doi: 10.2355/isijinternational.31.757.
- [185] Z. Tong *et al.*, « Effect of laser shock peening on microstructure and hot corrosion of TC11 alloy », *Surface and Coatings Technology*, vol. 335, p. 32-40, févr. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.003.
- [186] S. Keller, S. Chupakhin, P. Staron, E. Maawad, N. Kashaev, et B. Klusemann, « Experimental and numerical investigation of residual stresses in laser shock peened AA2198 », *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 255, p. 294-307, mai 2018, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2017.11.023.
- [187] L. Petan, J. L. Ocaña, et J. Grum, « Influence of laser shock peening pulse density and spot size on the surface integrity of X2NiCoMo18-9-5 maraging steel », *Surface and Coatings Technology*, vol. 307, p. 262-270, déc. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.088.
- [188] Y. Wouters, A. Galerie, et J.-P. Petit, « Thermal oxidation of titanium by water vapour », *Solid State Ionics*, vol. 104, n° 1-2, p. 89-96, déc. 1997, doi: 10.1016/S0167-2738(97)00400-1.
- [189] P. Trocellier, P. Berger, et M. Wilde, « Nuclear Reaction Analysis », *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, p. 1-17, 2016, doi: 10.1002/9780470027318.a6208.pub3.
- [190] M. Peisach, « Nuclear Reaction Analysis », *Elemental Analysis by Particle Accelerators*, 1992.
- [191] R. Escobar Galindo, R. Gago, J. M. Albella, R. Escobar Galindo, R. Gago, et A. Lousa, « Comparative depth-profiling analysis of nanometer-metal multilayers by ion-probing techniques », *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 28, n° 4, p. 494-505, avr. 2009, doi: 10.1016/j.trac.2009.01.004.
- [192] Y. Liu, W. H. Yu, et J. Y. Wang, « A model for quantification of GDOES depth profiles », *Vacuum*, vol. 113, p. 5-10, mars 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.11.015.
- [193] M. Wilke *et al.*, « Glow discharge optical emission spectroscopy for accurate and well resolved analysis of coatings and thin films », *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 5, p. 1660-1667, déc. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.07.058.
- [194] E. Lenarduzzi, P. Bounie, C. Schuman, M. -J. Philippe, et D. Petelot, « Titanium Oxidation During Thermal Treatment: Inhibiting Role of Nitrogen and Epitaxial Orientation Relations Evidenced by EBSD », *Adv Eng Mater*, vol. 5, n° 8, p. 587-593, août 2003, doi: 10.1002/adem.200300390.
- [195] F. Torrent *et al.*, « Influence of the composition of titanium oxynitride layers on the fretting behavior of functionalized titanium substrates: PVD films versus surface laser treatments », *Surface and Coatings Technology*, vol. 255, p. 146-152, sept. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.03.059.
- [196] A. J. Antończak, Ł. Skowroński, M. Trzcinski, V. V. Kinzhybalov, Ł. K. Łazarek, et K. M. Abramski, « Laser-induced oxidation of titanium substrate: Analysis of the physicochemical structure of the surface and sub-surface layers », *Applied Surface Science*, vol. 325, p. 217-226, janv. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.11.062.
- [197] D. Dolat, D. Moszyński, N. Guskos, B. Ohtani, et A. W. Morawski, « Preparation of photoactive nitrogen-doped rutile », *Applied Surface Science*, vol. 266, p. 410-419, févr. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.048.
- [198] Y. Fan *et al.*, « Structure and transport properties of titanium oxide (Ti₂O, TiO₁₊, and Ti₃O₅) thin films », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 786, p. 607-613, mai 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.01.381.
- [199] J. Jedlinski, G. Borchardt, et C. Riediger, « The effect of implanted yttrium on the oxidation behaviour at high temperatures of a Fe-Cr-Al alloy containing zirconium », *Fresenius J Anal Chem*, vol. 341, n° 5-6, p. 432-435, 1991, doi: 10.1007/BF00321951.
- [200] L. G. Harrison, « Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 57, p. 1191, 1961, doi: 10.1039/tf9615701191.
- [201] J. Philibert, A. Vignes, Y. Bréchet, et P. Combrade, *Métallurgie du minéral au matériau*, Paris ; Milan ; Barcelone : Masson., vol. 1, 1 vol. in Technique et ingénierie, vol. 1. 1997.
- [202] R. T. P. Whipple, « Concentration contours in grain boundary diffusion », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 45, n° 371, p. 1225-1236, 1954, doi: 10.1080/14786441208561131.

- [203] S. Chevalier, F. Desserrey, et J. P. Larpin, « Oxygen Transport during the High Temperature Oxidation of Pure Nickel », *Oxid Met*, vol. 64, n° 3-4, p. 219-234, oct. 2005, doi: 10.1007/s11085-005-6560-x.
- [204] J. C. Fisher, « Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary Diffusion », *Journal of Applied Physics*, vol. 22, n° 1, p. 74-77, janv. 1951, doi: 10.1063/1.1699825.
- [205] J. H. Harding, « Short-Circuit Diffusion in Ceramics », *Interface Sciences*, vol. 11, p. 81-90, 2003, doi: 10.1023/A:1021539124206.
- [206] A. Atkinson et R. I. Taylor, « The diffusion of Ni in the bulk and along dislocations in NiO single crystals », *Philosophical Magazine A*, vol. 39, n° 5, p. 581-595, mai 1979, doi: 10.1080/01418617908239293.
- [207] Y. Mishin, C. Herzig, J. Bernardini, et W. Gust, « Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments », *International Materials Reviews*, vol. 42, n° 4, p. 155-178, 1997, doi: 10.1179/imr.1997.42.4.155.
- [208] E. W. Hart, « On the role of dislocations in bulk diffusion », *Acta Metallurgica*, vol. 5, n° 10, p. 597, 1957, doi: 10.1016/0001-6160(57)90127-X.
- [209] J. Ruste, « Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement », *Techniques de l'ingénieur*, vol. TIP630WEB, p. 866, 2013, doi: 10.51257/a-v2-p866.
- [210] T. Baudin, « Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations », *Techniques de l'Ingénieur*, n° M4138 V1, déc. 2010, doi: 10.51257/a-v1-m4138.
- [211] Q. Luo et S. Yang, « Uncertainty of the X-ray Diffraction (XRD) $\sin^2 \psi$ Technique in Measuring Residual Stresses of Physical Vapor Deposition (PVD) Hard Coatings », *Coatings*, vol. 7, n° 8, p. 128, août 2017, doi: 10.3390/coatings7080128.
- [212] C. Lahanier, P. Parnière, et G. Maeder, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction des rayons X », *Techniques de l'Ingénieur*, n° P1080 V1, oct. 1983, doi: 10.51257/a-v1-p1080.
- [213] G. S. Schajer, M. B. Prime, et P. J. Withers, « Why Is It So Challenging to Measure Residual Stresses ? », *Exp Mech*, vol. 62, n° 9, p. 1521-1530, nov. 2022, doi: 10.1007/s11340-022-00879-x.

Titre de la thèse :

Contribution à l'étude de l'oxydation à haute température sous air d'alliages de titane : mécanismes et facteurs bénéfiques à la tenue au-delà de 600°C

Résumé de la thèse :

Le travail développé dans cette thèse s'inscrit dans une dynamique technologique et environnementale dans les secteurs de l'aéronautique et de l'aérospatial, visant à étendre la température d'utilisation des alliages de titane dans les turboréacteurs au-delà de 600°C, la limite actuelle. Dans cette optique, l'objectif de cette étude est d'investiguer le mécanisme d'oxydation des alliages de titane sous air à haute température (au-delà de 600°C) avec un intérêt particulier pour les facteurs bénéfiques à la tenue à l'oxydation tels que la présence d'azote dans l'atmosphère d'oxydation, la présence de silicium dans l'alliage ou encore l'effet d'un traitement par choc laser préalablement à l'oxydation.

Pour réaliser cette étude, différents matériaux ont été utilisés : le titane commercialement pur (Ti-CP) comme matériau de référence, l'alliage TiXT contenant 0,45 %m de silicium et déjà utilisé dans l'industrie automobile, ainsi que des échantillons de ces deux précédents matériaux ayant subi un traitement par choc laser selon un protocole ayant déjà prouvé son efficacité pour l'amélioration de la tenue à l'oxydation.

Les matériaux ont été oxydés sous air à 650°C et 700°C sur de courtes durées (de 15 min à 100 h), afin d'étudier les premiers instants de l'oxydation, et sur de longues durées (jusqu'à 6000 h), afin de confronter les matériaux aux durées réelles d'utilisation dans les turboréacteurs. Par la suite, différentes techniques d'analyses ont été mises en œuvre pour caractériser le matériau au niveau de la cinétique d'oxydation (ATG) et d'accumulation de l'azote (microsonde nucléaire, SDL), de la microstructure de l'oxyde et de l'interface métal/oxyde (MEB, MET), de l'évolution des phases cristallographiques (DRX in-situ avec rayonnement synchrotron) et du mécanisme d'insertion de l'oxygène (marquage isotopique).

Ces différentes caractérisations ont permis de compléter les connaissances actuelles sur le mécanisme d'oxydation des alliages de titane à haute température, principalement concernant le comportement de l'azote de l'atmosphère et l'influence de la présence d'une nanocristallisation de surface ou de silicium dans l'alliage sur ce comportement. Parmi les principaux résultats, on peut citer la cinétique parabolique de l'accumulation de l'azote avec la durée d'oxydation ou l'accélération de l'accumulation de l'azote et de la formation des nitrures de type $Ti_2N_{0,84}$ provoquées par la présence de silicium dans l'alliage.

Le travail réalisé a donc permis d'aboutir à une meilleure compréhension du mécanisme d'oxydation des alliages de titane à haute température et ouvre de nouvelles perspectives dans le développement d'alliages ou de traitements de surface mécaniques associés à une meilleure tenue à l'oxydation haute température.

Mots-clés : Titane, Oxydation haute température, Azote, Silicium, Analyse par Réaction Nucléaire, Traitement par choc laser.

Thesis title :

Contribution to the study of high-temperature oxidation of titanium alloys : mechanisms and resistance enhancing factors above 600°C

Abstract :

The work undertaken in this PhD thesis is part of a technological and environmental dynamic in the aeronautics and aerospace sectors, aimed at extending the operating temperature of titanium alloys in turbojets engines beyond 600°C, the current limit. To this end, the aim of this study is to investigate the oxidation mechanism of titanium alloys in air at high temperature (above 600°C) with a particular focus on factors beneficial to oxidation resistance such as the presence of nitrogen in the oxidation atmosphere, the presence of silicon in the alloy or the effect of laser shock peening (LSP) treatment prior to oxidation.

To carry out this study, different materials were used: commercially pure titanium (Ti-CP) as a reference material, TiXT alloy containing 0.45%w silicon and already used in the automotive industry, and samples of these two previous materials subjected to LSP treatment using a protocol that had already proven its effectiveness in improving oxidation resistance.

The materials were oxidized in air at 650°C and 700°C for short periods (from 15 minutes to 100 hours), in order to study the first stages of oxidation, and over long periods (up to 6000 hours), more representative of the actual service life of these materials in turbojets engines. Afterward, various analysis techniques were implemented to characterize the material in terms of oxidation kinetics (ATG) and nitrogen accumulation (nuclear microprobe, GDOES), oxide and metal/oxide interface microstructure (SEM, TEM), crystallographic phase evolution (XRD with synchrotron radiation) and oxygen insertion mechanism (isotopic labelling).

These various characterizations have contributed to improve our current understanding of the oxidation mechanism of titanium alloys at high temperature, mainly concerning the behavior of atmospheric nitrogen and the influence of the presence of surface nano-crystallization or silicon in the alloy on this behavior. These results include for example: the parabolic kinetics of nitrogen accumulation with the oxidation time or the acceleration of nitrogen accumulation and formation of $Ti_2N_{0.84}$ nitrides caused by the presence of silicon in the alloy.

The work carried out has therefore led to a better understanding of the oxidation mechanism of titanium alloys at high temperature and opens up new prospects for the development of alloys or mechanical surface treatments associated with better resistance to high temperature oxidation.

Keywords : Titanium, High-temperature oxidation, Nitrogen, Silicon, Nuclear Reaction Analysis, Laser Shock Peening.