



HAL
open science

Étude du comportement de l'alliage de titane Ti6242S à haute température sous atmosphères complexes : applications aéronautiques

Maxime Berthaud

► **To cite this version:**

Maxime Berthaud. Étude du comportement de l'alliage de titane Ti6242S à haute température sous atmosphères complexes : applications aéronautiques. Matériaux. Université Bourgogne Franche-Comté, 2018. Français. NNT : 2018UBFCK035 . tel-01947781

HAL Id: tel-01947781

<https://theses.hal.science/tel-01947781>

Submitted on 7 Dec 2018

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

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

UBFC

UNIVERSITÉ
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE BOURGOGNE
FRANCHE-COMTE

Préparée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Ecole doctorale n°553
Carnot - Pasteur

Doctorat de Physique / Chimie

Par

Maxime BERTHAUD

**Etude du comportement de l'alliage de titane Ti6242S à
haute température sous atmosphères complexes :
applications aéronautiques**

Thèse soutenue le **12 octobre 2018 à 10:00**
à l'**amphithéâtre Steinbrunn** de l'**ESIREM**
devant le jury composé de :

M.	MONCEAU	Daniel	Directeur de Recherches CNRS, CIRIMAT	Président
M.	VILASI	Michel	Professeur, Institut Jean Lamour, Nancy	Rapporteur
M.	PEDRAZA DIAZ	Fernando	Professeur, Université de La Rochelle	Rapporteur
Mme	DESGRANGES	Clara	Docteure-ingénieure, Safran-Tech	Examinatrice
Mme	HERVIER	Zéline	Docteure-ingénieure, Safran Helicopter Engines	Examinatrice
M.	BROSSARD	Jean-Michel	Docteur-ingénieur, Veolia Environnement	Examinateur
M.	CHEVALIER	Sébastien	Professeur, Université de Bourgogne	Directeur de thèse
Mme	POPA	Ioana	Maître de conférences, Université de Bourgogne	Co-directrice de thèse

*« Inventer un avion n'est rien. Le
construire est un début. Voler c'est tout. »*

Otto Lilienthal, pionnier de l'aéronautique

A mon grand-père Edouard Jeannot (1941 - 2015), pilote
privé et passionné d'aviation.

Remerciements

Je souhaite commencer par remercier mes encadrants de thèse, d'abord mon directeur de thèse Sébastien Chevalier qui m'a fait confiance en 2015 en me proposant cette opportunité. Même en étant très occupé avec les élections à la présidence de l'Université, puis avec sa promotion comme directeur adjoint de l'ICB, il a toujours suivi mon travail de près et s'est montré bienveillant et très encourageant jusque dans l'écriture des dernières lignes de ce présent manuscrit. Mes remerciements chaleureux vont aussi à ma co-directrice de thèse Ioana Popa (maintenant HDR !) qui a passé un nombre d'heures incalculable à relire et corriger mes présentations et écrits, et sans qui je n'aurais pu fournir un travail aussi synthétisé et précis. Je me souviendrai longtemps de nos discussions et débats pendant la rédaction de la thèse jusqu'à ce qu'il ne reste plus que nous à l'étage.

J'adresse également mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de prendre part à ma soutenance : Clara Desgranges (Safran-Tech), Zéline Hervier (Safran Helicopter Engines), Jean-Michel Brossard (Veolia Environnement), Daniel Monceau (CIRIMAT-ENSIACET), et plus particulièrement à Michel Vilasi (IJL de Nancy) et Fernando Pedraza Diaz (Université de La Rochelle) qui ont accepté la charge de travail que représente le rôle de rapporteur consistant à évaluer mon travail.

Pendant ces trois ans, j'ai pu compter sur l'aide des personnels techniques que je remercie amicalement. Il s'agit des assistants ingénieurs de l'équipe, Nathalie Roudergues et Paul Mathieu ; des personnes en charge des ateliers (toujours prêtes à aider ou à fabriquer quelque chose), Stéphane Maître, Emmanuel Couquebert et Claude Febvre.

Je remercie aussi les ingénieurs d'étude ou de recherche qui m'ont aidé pour toutes les caractérisations réalisées dans cette thèse et qui m'ont transmis une partie de leur savoir ; il s'agit de Frédéric Herbst (MEB), Rémi Chassagnon (MET), Nicolas Geoffroy (DRX) et Olivier Heintz (XPS). Un grand merci également à Jaroslava Lavková, chercheuse à l'Université Charles de Prague, pour sa collaboration avec mes travaux et la préparation de lames FIB.

J'adresse également mes sincères remerciements à la personne indispensable à l'équipe, Virginie Bourg, qui s'occupe des « formalités » administratives liées aux déplacements (inscriptions aux congrès/colloques, réservation de l'hébergement, du transport, ordres de mission, remboursements des frais, ...) et qui nous simplifie grandement la vie.

Merci aux personnels de l'équipe M4OXe du Laboratoire ICB qui n'ont pas encore été cités et qui contribuent à la bonne ambiance qui règne au premier étage de l'aile C grâce à leur bonne humeur au quotidien : Olivier Politano, Lionel Combemale, Gilles Caboche, Maria-Rosa Ardigo-Besnard, Tony Montesin, Luc Lavis, Virgil Optasanu et Anna Sobolewska.

Une quantité non négligeable d'étudiants est passée par les portes de l'équipe pendant mes trois années de présence, et je tiens à remercier spécialement Lise Bugeon, Caroline Widomski, Jérémy Noël, Arnold Tellier, Agathe Curnis, Jimmy Cornet et Mélanie Thierry pour leur aide précieuse dans mes recherches. Un merci également à Gabrielle Michaud,

François Gervais, Félix Goepfert et Corentin Siri pour leur agréable compagnie. A tous, je vous souhaite une réussite dans les projets que vous entreprendrez dans votre vie future.

Mes derniers remerciements s'adressent à mes proches pour m'avoir encouragé et supporté (on lit souvent ce mot dans les remerciements de thèse... personnellement, je ne vois pas pourquoi). Merci à Jocelin Poinot, Apolline Lecercle, Rémy Bonzon, Michał Latkiewicz, Rémi Bignalet, Aurélien Fabas, Najat Chahboun, Wissal Jemmal, Armand Kanjer, Vincent Duquesnes, Carlos Ignacio Hernandez Londoño et Clément Ciszak. Tous ces doctorants et post-doctorants rencontrés au laboratoire sont devenus des amis avec le temps, sortes de compagnons de galère. Je souhaite également une bonne chance à Corentin Siri qui commencera officiellement sa thèse le 1^{er} octobre.

Un énorme MERCI à mes parents et à mon frère pour être tout simplement là depuis 26 ans quoi qu'il arrive.

Nous nous sommes soutenus mutuellement pendant le doctorat et avons avancé ensemble, merci à toi Sandrine, ma pierre précieuse.

« Le monde contient bien assez pour les besoins de chacun, mais pas assez pour la cupidité de tous. »

Gandhi

« La science est le cadran qui marque l'heure du progrès accompli. »

Emile de Girardin

Table des matières

Remerciements	5
Introduction générale	11
Chapitre I : Etude bibliographique	13
I.1. Enjeux économiques sur le marché des alliages de titane	14
I.2. Le titane pur	16
I.3. Alliages de titane	16
I.3.1. Les éléments d'alliage.....	16
I.3.2. Catégorisation des alliages de titane.....	19
I.3.3. Microstructure des alliages de titane.....	20
I.4. Oxydation sous air du titane et de ses alliages	22
I.4.1. Dissolution d'oxygène dans le substrat.....	22
I.4.2. Effet de l'azote provenant de l'atmosphère sur l'oxydation des alliages de titane....	25
I.4.3. Formation de la couche d'oxyde sous air sec à haute température.....	26
I.4.4. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du titane.....	29
I.5. Impact de la présence d'un dépôt de sel solide sur le comportement des alliages de titane à haute température	34
I.5.1. Corrosion des alliages de titane en présence de NaCl.....	34
I.5.2. Mécanisme de corrosion active en présence de $Cl_{2(g)}$	37
I.5.3. Corrosion active dans le cas des alliages de titane avec dépôt solide de NaCl.....	39
I.5.4. Analogie aux phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte en présence de sels chauds.....	42
I.6. Conclusion	44
I.7. Références	46
Chapitre II : Techniques expérimentales	53
II.1. Matériau	54
II.2. Tests d'oxydation	56
II.2.1. Démarche adoptée.....	56
II.2.2. Préparation des échantillons en vue des tests d'oxydation à haute température....	57
II.2.3. Tests sous air de laboratoire.....	57
II.2.4. Tests d'oxydation en présence d'un dépôt solide de sel(s).....	58
II.2.5. Tests d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau.....	59
II.2.6. Cyclage thermique.....	60
II.3. Essais mécaniques	61
II.3.1. Préparation des éprouvettes de traction.....	61

II.3.2. Essais de traction.....	62
II.4. Techniques de caractérisation	63
II.4.1. Diffraction des rayons X	63
II.4.2. Microscopie électronique à balayage	64
II.4.3. Microscopie électronique en transmission.....	64
II.4.4. Spectrométrie de photoélectrons X	64
II.4.5. Microdureté	65
II.4.6. Caractérisation des éprouvettes rompues	65
II.5. Références	66
Chapitre III : Oxydation de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire	67
III.1. Oxydation isotherme de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire	68
III.1.1. Cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S	68
III.1.2. Caractérisation des couches d'oxyde	71
III.1.3. Dissolution d'oxygène dans l'alliage Ti6242S.....	76
III.1.4. Détermination de l'énergie d'activation d'oxydation de l'alliage étudié.....	81
III.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'alliage Ti6242S	82
III.2.1. Cinétique d'oxydation.....	82
III.2.2. Morphologie des couches	83
III.2.3. Dissolution d'oxygène	85
III.3. Oxydation de l'alliage Ti6242S sous air en conditions de cyclage thermique	86
III.4. Conclusion	88
III.5. Références	89
Chapitre IV : Oxydation de l'alliage Ti6242S en présence de dépôts de sel(s) .	91
IV.1. Oxydation de l'alliage Ti6242S avec un dépôt couvrant de NaCl sous air de laboratoire.....	92
IV.1.1. Cinétique d'oxydation en présence d'un dépôt couvrant de NaCl	92
IV.1.2. Morphologie et analyse des produits de corrosion en présence d'un dépôt couvrant de NaCl	93
IV.1.3. Mécanisme d'oxydation de l'alliage Ti6242S recouvert d'un dépôt de NaCl.....	105
IV.1.4. Mise en évidence de la sublimation de NaCl à 560°C.....	109
IV.2. Effet synergique de la présence combinée du dépôt de NaCl et de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante	110
IV.2.1. Cinétiques d'oxydation.....	110
IV.2.2. Caractérisations des couches obtenues	111
IV.2.3. Mécanisme réactionnel.....	113
IV.2.4. Mise en évidence du dégagement de HCl	114
IV.3. Influence de la quantité de NaCl.....	114
IV.3.1. Oxydation de l'alliage Ti6242S en présence d'un dépôt de NaCl non couvrant...	114
IV.3.2. Oxydation de l'alliage Ti6242S sous flux d'air et de NaCl _(g)	119

IV.4. Influence de la présence de Na₂SO₄ dans le dépôt de NaCl.....	121
IV.5. Oxydation d'échantillons de Ti6242S recouverts de dépôts NaCl, NaCl/Na₂SO₄ ou Na₂SO₄ en condition de cyclage thermique.....	123
IV.6. Conclusions.....	125
IV.7. Références.....	126
Chapitre V : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation.....	127
V.1. Généralités.....	128
V.1.1. Géométrie des éprouvettes.....	128
V.1.2. Définition de la proportion de section affectée	128
V.2. Comportement mécanique en traction de l'alliage Ti6242S à microstructure bimodale.....	129
V.3. Impact de la dissolution d'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S en traction.....	130
V.4. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation en présence de dépôts de sels	134
V.4.1. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage avec un dépôt couvrant de NaCl	134
V.4.2. Influence de la présence de Na ₂ SO ₄ dans le dépôt couvrant de sels sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation	142
V.5. Conclusion.....	146
V.6. Références.....	147
Conclusion générale et perspectives	149
Annexe : Phases indexées par DRX.....	153

Introduction générale

Le titane, et plus particulièrement les alliages de titane, sont devenus des matériaux économiquement accessibles suite à une baisse de près de 30 % du prix du titane commercialement pur observée depuis cinq ans [1]. Les alliages de titane présentent de nombreux avantages physiques (légèreté, bonnes propriétés mécaniques, résistance aux températures cryogéniques), et chimiques (résistance à la corrosion électrochimique, biocompatibilité), qui en font un matériau indispensable pour des applications civiles et militaires dans des domaines aussi vastes que l'énergie, les transports, le médical, le traitement de l'eau ou encore le transport de liquides/gaz corrosifs.

Egalement très appréciés dans le domaine de l'aéronautique pour les gains de masse qu'ils permettent d'apporter, notamment au niveau des trains d'atterrissages des avions [2], des éléments de structure et des turbomoteurs [3], les alliages de titane peuvent être exposés à des températures élevées. Dans ces conditions, les constructeurs portent une attention particulière sur le comportement des alliages de titane utilisés à haute température afin de garantir la durabilité des pièces et de leurs propriétés mécaniques. Les conditions d'oxydation auxquelles sont exposées les pièces en vol sont généralement difficiles à reproduire à l'échelle du laboratoire et comprennent des cycles de chauffage/refroidissement rapides, des flux d'air importants (jusqu'à 900 km/h), la présence de silice ou de cendres volcaniques dans les vents ou encore des hygrométries très variables selon la localisation géographique de l'appareil.

D'autres variables plus difficiles à prédire peuvent entrer en jeu et affecter le comportement des alliages de titane à haute température. En effet, lors de vols à proximité de mers ou d'océans, de faibles dépôts solides de sel(s) peuvent se former à la surface des pièces, notamment dans les turbomoteurs [4]. C'est le cas également pour les moteurs des hélicoptères qui contiennent certains alliages de titane (notamment le Ti6242S) [5], lorsque ceux-ci sont utilisés pour des applications offshore. Si les pièces sont exposées à des températures élevées, par exemple lors du fonctionnement des moteurs, alors elles peuvent subir une dégradation accélérée due à la présence du dépôt de sel(s). Les études réalisées jusqu'ici ne permettent pas d'évaluer le comportement des alliages de titane dans ces conditions sur toute la durée de leur mise en service. De plus, peu de données sont disponibles dans la littérature concernant l'évolution des propriétés mécaniques des alliages de titane après une exposition à des dépôts de sel(s) à haute température.

Ce travail de thèse, ayant pour but l'étude fondamentale de la réactivité de l'alliage de titane de grade aéronautique Ti6242S (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si) en présence de dépôts solides de NaCl et/ou de Na₂SO₄ à 560°C, s'inscrit dans ce contexte. Après une introduction sur les enjeux économiques des alliages de titane, le premier chapitre dressera l'état de l'art concernant les mécanismes d'oxydation des alliages de titane dans le cas d'une simple oxydation sous air, puis dans le cas de l'oxydation en présence de dépôts solides de sel(s).

Le chapitre suivant présentera l'alliage utilisé dans cette étude, la démarche adoptée pour planifier les essais d'oxydation avec ou sans dépôt de sel(s) ainsi que les moyens

utilisés pour les réaliser. Les techniques de caractérisation employées seront également présentées.

Le troisième chapitre traitera de l'oxydation de l'alliage de titane Ti6242S à 560°C sous air pour des durées d'oxydation importantes afin d'étudier le comportement de l'alliage dans des conditions « normales » sur le long terme. Pour cela, différents paramètres seront pris en compte. La cinétique d'oxydation de l'alliage lors de l'oxydation isotherme sur des durées allant jusqu'à 19 000 h (soit 2 ans et 2 mois) et les produits de corrosion seront finement analysés d'un point de vue de leur composition, des phases en présence et des épaisseurs. L'effet de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère sur l'oxydation de l'alliage sera également pris en compte. Enfin, des cycles thermiques seront appliqués aux échantillons de Ti6242S afin de reproduire les sollicitations thermiques auxquelles l'alliage doit répondre pendant son utilisation à haute température.

Le quatrième chapitre sera dédié à l'étude de l'oxydation de l'alliage Ti6242S à 560°C en présence de dépôts de sel(s) solides. L'effet d'un dépôt modèle de NaCl sur la cinétique d'oxydation de l'alliage ainsi que sur la morphologie des produits de corrosion sera tout d'abord étudié sur des durées d'oxydation allant jusqu'à 19 000 h. Une attention particulière sera donnée aux échantillons oxydés sur de courtes durées d'oxydation. Ceux-ci seront finement analysés afin de proposer un mécanisme d'oxydation expliquant les observations réalisées en présence d'un dépôt couvrant de NaCl. L'effet de la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante ainsi que la quantité de NaCl déposée à la surface de l'alliage seront pris en compte, et une approche des mécanismes d'oxydation dans ces conditions sera proposée. L'influence de la présence de Na₂SO₄ dans le dépôt de sel sera étudiée sur une durée d'oxydation intermédiaire de 1 000 h. Enfin, des essais en conditions de cyclage thermique en présence de dépôts de NaCl et de NaCl/Na₂SO₄ seront présentés dans le but de déterminer quel dépôt est le plus dommageable pour l'alliage Ti6242S dans des conditions proches des conditions de service à 560°C.

Le cinquième et dernier chapitre décrira l'impact des différents dépôts de sels sur les propriétés mécaniques de l'alliage en traction. Une comparaison avec l'oxydation sans dépôt sera faite.

Le manuscrit se clôturera avec une conclusion générale qui proposera des axes de travail futurs à envisager pour cette étude.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Enjeux économiques sur le marché des alliages de titane.....	14
I.2. Le titane pur	16
I.3. Alliages de titane	16
I.3.1. Les éléments d'alliage.....	16
I.3.2. Catégorisation des alliages de titane.....	19
I.3.3. Microstructure des alliages de titane	20
I.4. Oxydation sous air du titane et de ses alliages.....	22
I.4.1. Dissolution d'oxygène dans le substrat	22
I.4.2. Effet de l'azote provenant de l'atmosphère sur l'oxydation des alliages de titane	25
I.4.3. Formation de la couche d'oxyde sous air sec à haute température	26
I.4.4. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du titane	29
I.5. Impact de la présence d'un dépôt de sel solide sur le comportement des alliages de titane à haute température.....	34
I.5.1. Corrosion des alliages de titane en présence de NaCl	34
I.5.2. Mécanisme de corrosion active en présence de $Cl_{2(g)}$	37
I.5.3. Corrosion active dans le cas des alliages de titane avec dépôt solide de NaCl.....	39
I.5.4. Analogie aux phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte en présence de sels chauds	42
I.6. Conclusion.....	44
I.7. Références	46

1.1. Enjeux économiques sur le marché des alliages de titane

Le titane est un matériau utilisé seulement depuis les années 1950 grâce à Wilhelm Justin Kroll qui réussit à l'isoler. En dépit d'un coût de production élevé, le titane est un matériau indispensable à de nombreuses applications civiles et militaires. Sa capacité à former une couche d'oxyde TiO_2 , fine, continue et adhérente au substrat, le protège pour de nombreuses applications liées à la corrosion, qu'elles soient à haute température, en milieu humide ou dans des liquides biologiques. Parmi les applications directes du titane, on peut citer l'aéronautique ou le transport de liquides et/ou de gaz chauds et corrosifs (pipelines, circuits hydrauliques des centrales nucléaires). Avec une masse volumique de $4,5 \text{ g/cm}^3$, le titane est un matériau presque deux fois plus léger qu'un acier inoxydable AISI 304 (masse volumique de $7,9 \text{ g/cm}^3$), ce qui en fait un atout précieux pour le domaine de l'aéronautique. Le titane est également très apprécié dans le domaine médical pour sa biocompatibilité et sa résistance à la corrosion dans des environnements biologiques [6]. Il est également utilisé dans les domaines de la défense et de l'énergie (nucléaire, éolien). De plus, les propriétés mécaniques du titane demeurent excellentes aux très basses températures, ce qui rend le titane incontournable pour des applications cryogéniques [7,8]. C'est le cas à l'intérieur du plus grand accélérateur de particules européen, le LHC, dont le câble des bobines formant les aimants, est constitué d'un alliage NbTi refroidi à 1,9 K à l'état de supraconduction pour permettre le passage d'un courant de 11 850 A sans échauffement [9].

En 1996, les capacités mondiales de production d'éponges de titane par les producteurs historiques (USA, Japon, Russie) s'élevaient à 103 000 tonnes pour un besoin d'environ 40 000 tonnes [10]. En 2012, ce chiffre passait à 240 000 tonnes d'éponges de titane produites, dont 192 000 tonnes transformées en lingots de titane pour une demande mondiale de 120 000 tonnes [11]. Cette même année, environ 60 % du titane utilisé par l'industrie mondiale était consommé en Chine, principalement pour équiper l'industrie chimique. La Chine, qui émerge depuis 2010 parmi les pays producteurs de titane, ne fait pas encore concurrence aux producteurs de titane de grade aéronautique. En effet, le titane qu'elle produit n'est pas suffisamment pur pour permettre ce genre d'applications. Il convient de rappeler également que l'avion commercial C919 développé par la Chine, dont le vol inaugural a eu lieu le 5 mai 2017 à Shanghai, est équipé des moteurs LEAP-X produits par SAFRAN et GE, et que le titane utilisé dans cet appareil est d'origine russe [12].

L'approvisionnement en titane est un réel enjeu géopolitique pour les pays industrialisés, comme le souligne un article de l'Usine Nouvelle daté du 28 avril 2014 [13], 50 % du titane de grade aéronautique utilisé par les industriels français provient de Russie.

Du côté de la demande en titane, le secteur des biens de consommation (comprenant les industries du sport, du luxe, de l'architecture, du médical et de l'automobile) est le seul où la consommation de titane diminue avec une baisse de 15 % entre 2011 et 2012. Dans de nombreux autres secteurs, la demande est de plus en plus importante. Il existe en effet une très forte demande en Asie et au Moyen-Orient pour toutes les applications dans les domaines de l'énergie [14], de la chimie [15–17], du dessalement [18–25] et de l'exploration et de la production de pétrole en eau profonde [26,27] comme le montrent les nombreuses publications récentes sur ces sujets. La prise de conscience planétaire du réchauffement climatique axe les développements énergétiques actuels sur les énergies renouvelables et le développement durable. Aussi, nous assistons à l'émergence de nouvelles technologies grandes consommatrices de titane, notamment dans le domaine des technologies maritimes

de production d'énergie. On peut citer l'énergie thermique des mers (ETM, OTEC – Ocean Thermal Energy Conversion) qui exploite les différences de températures entre les eaux profondes et de surface pour produire de l'énergie. Selon la DCNS qui développe cette technologie en France, chaque tranche de 10 MW d'une centrale OTEC nécessiterait 200 tonnes de titane.

Les applications aéronautiques représentent la quasi-moitié (40 % à 50 % [11]) de la consommation annuelle. Les deux principaux constructeurs d'avions, Airbus et Boeing, doivent construire de nouveaux appareils qui permettront de combler le besoin de 28 000 nouveaux avions d'ici à 2030 pour répondre à l'augmentation du trafic aérien (environ 16 500 avions) et au renouvellement de la flotte vieillissante actuelle (environ 11 500 avions). De plus, la production d'avions de nouvelle génération (B787 de Boeing et A350 XWB d'Airbus) devrait avoir pour effet d'augmenter de manière importante les besoins en titane du secteur aéronautique puisque ceux-ci nécessitent près de 25 tonnes de titane par avion alors que l'on compte environ 1398 commandes de B787 dont 742 appareils livrés (chiffres septembre 2018 [28]) et 890 de A350 XWB dont 203 appareils livrés (chiffres septembre 2018 [29]). Ces besoins croissants s'expliquent par le fait que les avionneurs conçoivent des avions plus légers en faisant largement appel aux matériaux composites et aux alliages de titane, qui représentent respectivement 50 % et 15 % de la masse d'un Boeing 787 et 52 % et 14 % d'un Airbus A350 [11]. Outre un gain de poids par rapport aux aciers, le titane assure également une bonne compatibilité avec les matériaux composites utilisés, comme le matériau CFRP. Dans l'aviation civile, l'utilisation des alliages de titane a débuté dans les années 1950 avec le TA6V. Depuis, le développement de nouveaux alliages a permis d'augmenter les limites d'utilisation en température des alliages de titane jusqu'à aujourd'hui (Figure I-1). Cette limite se situe de nos jours à environ 600°C avec l'utilisation des alliages IMI-834 et β 21S.

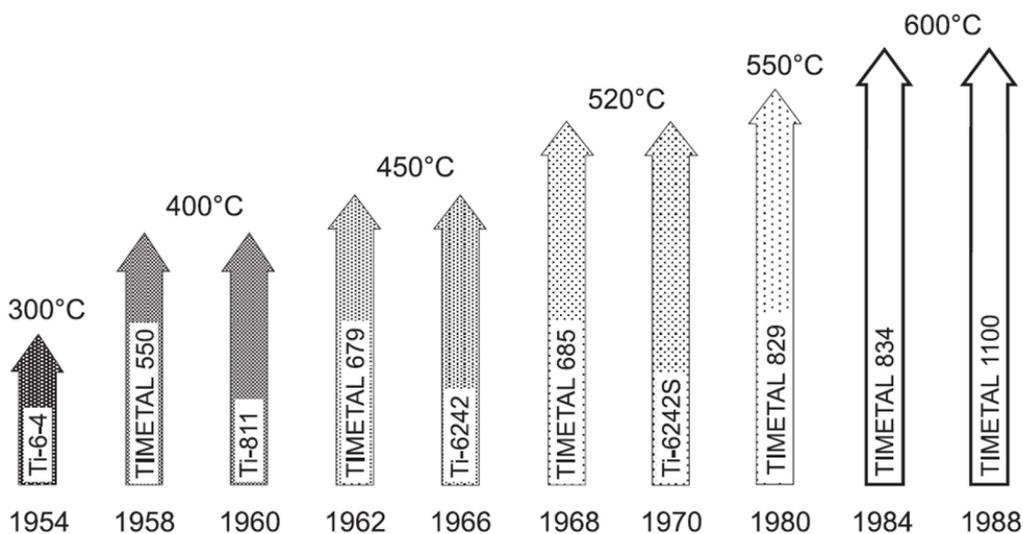


Figure I-1 : Augmentation de la température d'utilisation des alliages de titane au fil des années [30]

Les alliages de titane sont principalement employés au niveau de l'étage de compression des moteurs. L'étage basse pression utilise traditionnellement des alliages de titane basiques pouvant être utilisés jusqu'à 300°C tels que TA6V et Ti-17 pour les disques et les aubes de fans. Des alliages plus performants sont utilisés pour une utilisation à plus haute température, comme les alliages Ti6242S et IMI-834, qui sont utilisés dans l'étage

haute pression ; les alliages TA6V utilisés dans les mâts des réacteurs sont peu à peu remplacés par des alliages Ti6242S ; les alliages β 21S, Ti-5553 et Ti-10-2-3 sont employés pour les pièces de raccordement sur l'aile des moteurs à fort taux de dilution.

I.2. Le titane pur

Le titane ($Z = 22$) est le neuvième élément le plus abondant de l'écorce terrestre (0,44 %) [31] mais il ne se trouve pas naturellement à l'état métallique puisqu'il est très réactif en présence d'oxygène. Les minerais riches en titane sont donc peu nombreux et contiennent pour la plupart de l'oxygène, du fer et du carbone. Les deux principaux minerais exploités pour la production de titane sont le rutile (97 à 98,5 % de TiO_2) et l'ilménite (mélange de titanate et d'oxydes de fer à teneur maximale en titane de 30 %) [32].

Le titane pur possède deux formes allotropiques, ce qui signifie qu'il existe deux formes cristallographiques stables du titane, comme l'expliquent De Gélas *et al.* [31] ainsi que Banerjee [33]. En dessous de la température de 882°C (appelée Transus β et notée T_β), le titane pur se trouve en phase cristalline α de maille hexagonale pseudo-compacte ($a = 0,295 \text{ nm}$; $c = 0,468 \text{ nm}$; groupe d'espace $P63/mmc$). Au-delà de T_β , la structure cristallographique du titane pur devient cubique centrée ($a = 0,332 \text{ nm}$) et correspond à la phase cristalline β (Figure I-2). La température de transition T_β est fortement dépendante de la pureté du titane car les éléments interstitiels ont une forte influence sur celle-ci [34].

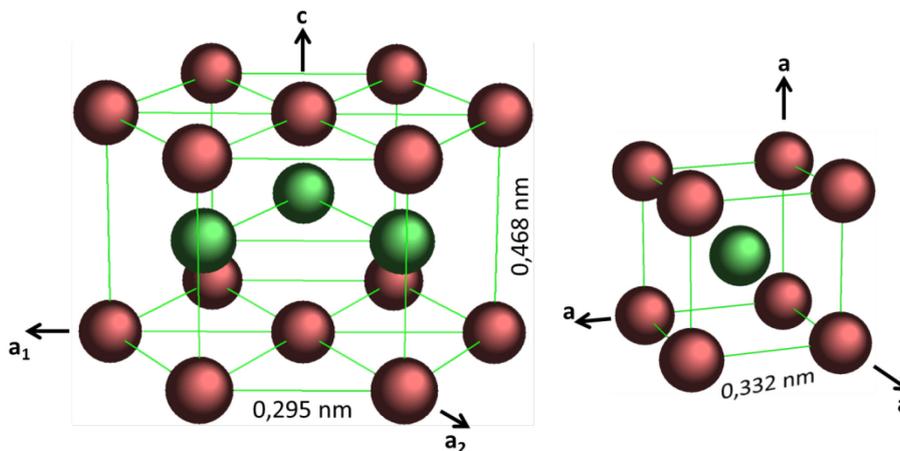


Figure I-2 : Structures hexagonale pseudo-compacte (α) et cubique centrée (β) du titane [33]

I.3. Alliages de titane

I.3.1. Les éléments d'alliage

Les éléments d'addition jouent un rôle important sur les propriétés chimiques, physiques et mécaniques de l'alliage de titane en étendant le domaine de stabilité de l'une ou l'autre des phases α et β . Certains éléments n'ont pas d'effet de ce point de vue, on parle alors d'éléments neutres.

Les éléments d'addition les plus volumineux tels que Al, V, Mo, Zr, Sn trouvent leur place dans le réseau cristallin des phases α et β en substitution des atomes de titane, tandis que les atomes de plus faible taille (H, C, N, O, B) se placent en insertion [35]. Deux types de sites interstitiels existent dans la maille hexagonale pseudo-compacte de la phase α : les sites tétraédriques et les sites octaédriques.

Les éléments d'addition utilisés pour la production d'alliages de titane peuvent être classés selon trois catégories : alphagène, bétagène et neutres, et sont résumés dans le Tableau I-1 :

- Les éléments alphagènes permettent de stabiliser la phase α en augmentant T_β .
- Les éléments bétagènes abaissent T_β . Les éléments bétagènes eutectoïdes sont miscibles jusqu'à une certaine quantité dans le titane. Au-delà de cette quantité, ils forment une solution solide dans la matrice du titane lors du refroidissement. Les éléments bétagènes isomorphes sont, eux, miscibles en toutes proportions dans la phase β du titane.
- Les éléments neutres n'ont pas d'effet sur T_β et ne stabilisent aucune des phases α et β . En revanche, ils peuvent influencer les propriétés mécaniques de l'alliage.

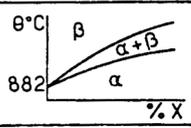
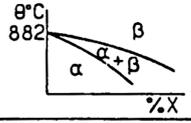
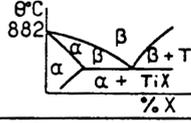
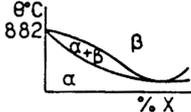
caractère	type de diagramme		insertion	substitution
ALPHAGENE			O ₂ , N ₂ , B, C	Al
BETAGENE	isomorphe			Mo, V Nb, Ta.
	eutectoïde		H ₂	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si.
NEUTRE				Sn, Zr, Hf, Ga.

Tableau I-1 : Classification des éléments d'alliage du titane [31]

Éléments alphagènes

L'addition d'éléments alphagènes au titane conduit à l'augmentation de T_β et donc à la stabilisation de la phase α à plus haute température. Les éléments alphagènes sont également appelés « alpha-stabilisants ». Kahveci *et al.* [36] ont étudié le phénomène sur l'alliage TA6V.

L'oxygène, le carbone et l'azote sont des éléments fortement alphagènes. En raison de leur taille comparable à la taille des sites octaédriques, ces éléments se placent en insertion dans les sites octaédriques disponibles de la maille α [35,37]. L'impact de ces éléments sur les propriétés mécaniques des alliages de titane étant comparable, on utilise le pourcentage d'oxygène équivalent pour se ramener à une grandeur unique :

$$\%O_{\text{éq.mass}} = \%O_{\text{mass}} + \%C_{\text{mass}} + 2\%N_{\text{mass}} \quad \text{Équation I-1}$$

L'oxygène a une influence importante sur la dureté des alliages. Liu et Welsch [38] affirment que c'est l'élément ayant la plus grande influence sur les propriétés mécaniques. Lee et al. [39] ont établi une relation donnant le module d'Young d'un alliage TA6V connaissant le pourcentage d'oxygène équivalent et le module d'Young du matériau à teneur en oxygène équivalent nulle :

$$E \text{ (GPa)} = E_0 + 13,5\%O_{\text{éq.mass}} \quad \text{Équation I-2}$$

L'azote augmente la dureté de l'alliage en formant des composés Ti_2N/TiN [40]. Ce phénomène appelé nitruration peut être recherché pour améliorer les propriétés en frottement des alliages de titane, mais rendent aussi l'alliage fragile.

L'aluminium joue également le rôle d'élément durcissant : il augmente le module d'Young de l'alliage et diminue sa ductilité et sa plasticité [32,41]. De plus, l'aluminium accroît le rapport c/a de la maille de titane α . Il permet d'améliorer la tenue à l'oxydation notamment en fluage. La quantité d'aluminium dans l'alliage ne doit cependant pas excéder 6 % en masse car au-delà de cette concentration, des précipités de Ti_3Al (appelés phase α_2) apparaissent dans le matériau et le fragilisent [31,42,43].

Eléments bêtagènes

Les éléments bêtagènes ont également un impact sur les propriétés mécaniques des alliages de titane, mais cet impact est moindre comparé à l'effet produit par les éléments alphagènes [44]. Ils ont pour principal effet d'abaisser la température T_β et accroissent donc le domaine de stabilité de la phase β .

Le vanadium, le molybdène, le niobium et le tantale sont des éléments bêtagènes isomorphes, ce qui signifie qu'ils sont miscibles en toutes proportions dans la phase β . L'utilisation du vanadium augmente la ductilité de l'alliage mais il diminue la tenue à l'oxydation. L'utilisation du molybdène comme élément d'alliage permet d'améliorer certaines propriétés mécaniques comme le fluage aux températures moyennes. Il augmente la ductilité, la tenue à l'oxydation et ralentit la précipitation Ti_3Al [32]. Un alliage de titane bénéficiant des avantages du vanadium et de ceux de l'aluminium est l'alliage TA6V. Lütjering *et al.* [45] se sont aperçus que le module d'Young du titane dépendait de la teneur en vanadium. Ils montrent que plus la quantité de vanadium ajoutée au titane est importante, plus le module élastique de l'alliage est important. Ainsi, à 20 % at. de V, le module d'Young de l'alliage est de 74 GPa et il atteint 87 GPa lorsque la proportion de V est de 30 % at.

Les éléments bêtagènes eutectoïdes sont susceptibles de former des précipités solides. Les principaux sont le manganèse, le fer, le chrome, le nickel, le cuivre, l'hydrogène et le silicium. Le chrome améliore la résistance mécanique mais abaisse la ductilité. Le silicium améliore la tenue au fluage par formation de précipités de siliciures fragilisants qui permettent de bloquer le mouvement des dislocations [46]. Pour éviter de trop fortes chutes de ductilité, la teneur en Si est généralement inférieure à 1 % massique. Le fer permet d'améliorer le compromis résistance/ductilité/fluage à moyenne température (200 à 400°C) [32]. Il diminue fortement T_β . Enfin, l'hydrogène est plus considéré comme une pollution qu'un élément d'addition volontairement ajouté à l'alliage. Il n'en reste pas moins un élément

bétagène eutectoïde pouvant former des précipités d'hydrures entraînant une diminution de la ductilité de l'alliage [43].

Les éléments bétagènes eutectoïdes ont un effet stabilisateur de la phase β plus important que les éléments bétagènes isomorphes.

Eléments neutres

Parmi les éléments neutres, l'étain participe au durcissement de la phase α , et ne modifie pas la température T_β . Il permet en revanche d'améliorer la tenue au fluage et le compromis résistance mécanique/ductilité aux températures cryogéniques [32].

Le zirconium et le hafnium entrent dans le réseau cristallin en se substituant aux atomes de titane. Ils durcissent les phases α et β et améliorent le compromis résistance mécanique/ductilité des alliages $\alpha+\beta$. Leur effet sur la température de transus- β est négligeable [47].

I.3.2. Catégorisation des alliages de titane

Les alliages de titane peuvent être classés en 5 catégories qui dépendent principalement des quantités de phase α et β stabilisées à température ambiante [32,34]. Ces catégories sont liées aux proportions en éléments α -gènes et β -gènes :

- les alliages α , composés uniquement de phase α (ex : TA5E (Ti-5Al-2,5Sn))
- les alliages quasi- α , qui contiennent moins de 5 % de phase β (ex : Ti6242S (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si) et IMI-685 (Ti-6Al-5Zr-0,5Mo-0,2Si))
- les alliages $\alpha+\beta$ contiennent entre 5 et 20 % de phase β (ex : TA6V (Ti-6Al-4V) et Ti6246 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo))
- les alliages quasi- β contiennent entre 20 et 35 % de phase β (ex : β -CEZ (Ti-5Al-2Sn-4Zr-4Mo-2Cr-1Fe) et β 21S (Ti-0,2Al-15Mo-2,8Nb))
- les alliages β .

Le comportement de chaque catégorie d'alliage face à des sollicitations précises est différent, c'est pourquoi on choisit une classe d'alliage en fonction des besoins recherchés (Figure I-3).

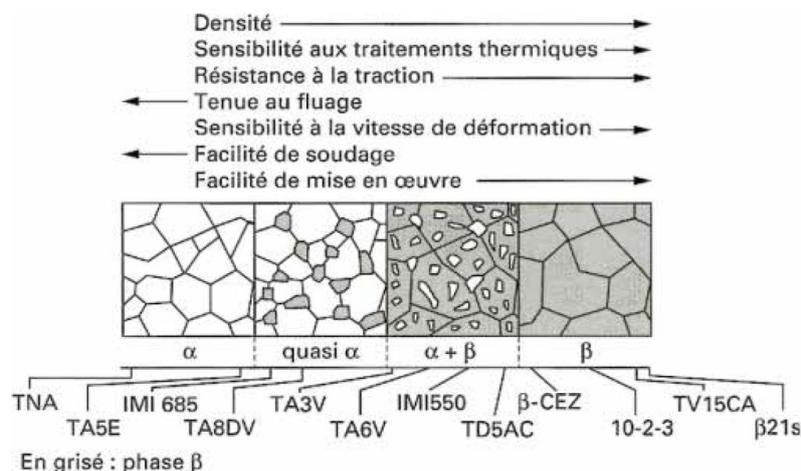


Figure I-3 : Principales propriétés des différentes classes d'alliages de titane [48]

Les alliages α et quasi- α

Les alliages α contiennent 100 % de phase alpha, la catégorie d'alliages dits « commercialement purs » en fait donc partie. Ces alliages sont pratiquement monophasés α à température ambiante ce qui les rend peu déformables à froid. Ils possèdent une bonne résistance à l'oxydation mais leurs propriétés mécaniques s'avèrent en général plus faibles que celles des alliages des autres classes.

Les alliages quasi- α contiennent de faibles quantités d'élément(s) β tagènes, ce qui conduit à la stabilisation d'une phase β à température ambiante à moins de 5 % vol. Les propriétés mécaniques sont améliorées grâce à la présence de la phase β qui augmente la ductilité. Les alliages α et quasi- α sont souvent utilisés pour des applications haute température (jusqu'à 500-600°C) car ils sont résistants au fluage et possèdent une résistance mécanique élevée. De plus, ils possèdent une bonne tenue aux températures cryogéniques.

Les alliages $\alpha+\beta$

Les alliages $\alpha+\beta$ contiennent entre 5 et 20 % de phase β . Ils contiennent généralement à la fois des éléments α tagènes ainsi que des éléments β tagènes. Ces derniers sont présents en plus grande quantité que dans les alliages quasi- α . L'alliage $\alpha+\beta$ TA6V (Ti-6Al-4V) est l'alliage $\alpha+\beta$ le plus courant, on trouve également l'alliage Ti6246 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo). Cette catégorie d'alliages est très utilisée en raison du fait que les alliages en faisant partie présentent un bon compromis entre propriétés mécaniques, trempabilité et soudabilité. Leurs propriétés mécaniques peuvent être ajustées par traitement thermique via une modification de la microstructure de l'alliage. Ils sont utilisables pour des applications à haute température jusqu'à 450°C.

Les alliages quasi- β et β

Les alliages quasi- β subissent une trempe dans leur processus de fabrication, à partir d'une température supérieure à T_{β} pour retenir une quantité importante de phase β métastable à température ambiante. Cette dernière se retransforme en phases α et β stable avec 20 à 35 % de phase β . Ils sont sensibles aux traitements thermiques et présentent une bonne soudabilité. Ces alliages sont utilisés comme pièce de structure dont la température d'exposition ne dépasse pas 450°C.

Les alliages β contiennent 100 % de phase β à température ambiante. Ce sont des alliages très réactifs aux traitements thermiques (surtout la trempe) et qui sont très ductiles. Leur tenue à l'oxydation et au fluage est moindre et leur faible stabilité à chaud sous contrainte impose une utilisation à une température inférieure à 450°C.

I.3.3. Microstructure des alliages de titane

En fonction du traitement thermique appliqué et de la méthode de mise en œuvre des alliages de titane, quatre microstructures peuvent être observées [34] :

Microstructure en aiguilles

Cette morphologie résulte de l'apparition des phases α' et α'' qui sont des phases intermédiaires entre α et β . La phase α' est une phase hexagonale obtenue par trempe

rapide de la phase β métastable. Sa composition chimique est donc la même que la phase β métastable car le refroidissement rapide empêche la diffusion solide. La phase α'' est une phase orthorhombique pouvant apparaître dans la phase β par traitement thermique ou si des contraintes existent dans le matériau. Ces phases se présentent alors sous la forme de fines aiguilles.

Microstructure lamellaire

Cette microstructure est composée de phases α lamellaires dans une matrice β d'ex-grains β . Les proportions entre ces phases et leurs tailles dépendent des vitesses de refroidissement (Figure I-4) et des durées de maintien en température.

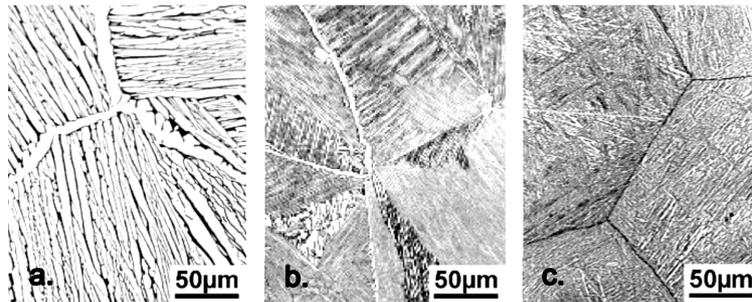


Figure I-4 : Microstructures lamellaires obtenues par refroidissement à : a) 1 K/min, b) 100 K/min et c) 8 000 K/min [34]

L'augmentation de la largeur de la phase lamellaire α diminue la résistance à la traction, la ductilité, la ténacité et la tenue à la fatigue des alliages mais améliore leur résistance au fluage. A contrario, l'enchevêtrement fort des lamelles augmente la ténacité de l'alliage car dans ces conditions, elles sont en mesure de bloquer la propagation des fissures.

Microstructure équiaxe

Cette microstructure se compose de grains α équiaxes avec des traces possibles de phase β résiduelle pour les alliages α , quasi- α et $\alpha+\beta$; ou de grains de phase β avec des traces possibles de phases α pour les alliages β et quasi- β (Figure I-5).

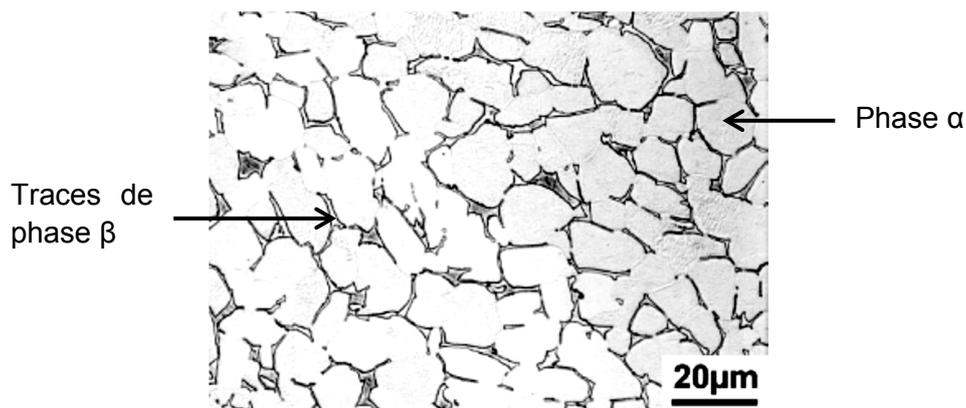


Figure I-5 : Microstructure équiaxe de l'alliage Ti6242S (quasi- α) [34]

Tout comme dans le cas d'une structure lamellaire, l'augmentation de la taille des grains équiaxes de phase α a pour effet de diminuer la ductilité, la résistance à la traction, la ténacité et la tenue à la fatigue des alliages mais améliore leur résistance au fluage.

Microstructure bimodale ou duplex

Cette microstructure est une combinaison des microstructures lamellaire et équiaxe (Figure I-6). Elle est reconnaissable par ses grains monophasés α mélangés avec des lamelles alternativement de phase α et de phase β . Il s'agit de la microstructure de l'alliage Ti6242S utilisé dans cette étude.

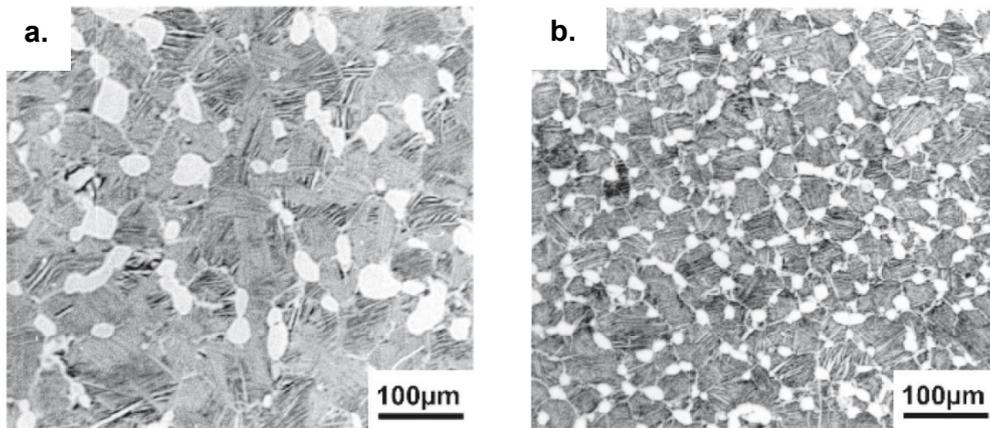


Figure I-6 : Microstructure duplex avec (a) vitesse de refroidissement lente et (b) vitesse de refroidissement élevée [34]

I.4. Oxydation sous air du titane et de ses alliages

I.4.1. Dissolution d'oxygène dans le substrat

Le titane possède une très forte affinité chimique avec l'oxygène en milieu oxydant. Cette oxydation a pour effet de former une couche d'oxyde à la surface du matériau accompagnée d'une zone de dissolution de l'oxygène dans le titane α . Ce phénomène serait dû à la diffusion de l'oxygène à travers les lacunes anioniques de la couche de TiO_2 formée, couplée à une facilité pour l'oxygène à s'insérer dans la maille du titane α , plus précisément dans les sites interstitiels de la maille hexagonale [49]. Dans les années 1950 et 1960, de nombreuses recherches s'intéressent à ce phénomène afin de déterminer la solubilité de l'oxygène dans le titane α . En 1957, Andersson *et al.* [50] étudient le système TiO_x ($0 \leq x \leq 2$) par DRX (Figure I-7). Ils observent une augmentation des paramètres a et c de la maille hexagonale du titane α lorsque la proportion en oxygène augmente. Le paramètre a atteint une valeur maximale pour $\text{TiO}_{0,33}$ (25 % at.) puis diminue. Pour une composition TiO_x où x varie de 0,33 à 0,5 (taux en oxygène entre 25 % at. et 33 % at.), le paramètre c grandit très rapidement jusqu'à la composition $\text{TiO}_{0,5}$. Au-delà de cette composition qui correspond à une teneur en oxygène de 33 % at., les paramètres de maille n'évoluent plus. Cependant, Andersson *et al.* observent l'apparition des raies de diffraction (001) et (003) appartenant à une phase cristallographique différente du titane hexagonal, à partir de la composition $\text{TiO}_{0,33}$. Les auteurs supposent que les atomes d'oxygène occupent suffisamment de sites interstitiels dans la phase α du titane pour former un sous-réseau capable de diffracter les rayons X. La phase associée est la phase $\text{Ti}_2\text{O}_{1-y}$ qui correspond à l'oxyde Ti_2O comportant des lacunes d'oxygène.

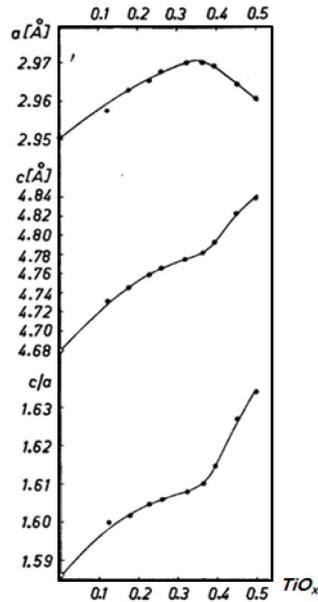


Figure I-7 : Evolution des paramètres de la maille hexagonale du titane α dans le système $Ti-TiO_{0,5}$ [50]

Les travaux de Kofstad en 1988 [51] sont en accord avec les résultats précédents, puisque Kofstad estime que la valeur de la solubilité de l'oxygène dans le titane α est proche de 30 % at. Au-delà de cette teneur, il s'agit pour l'auteur d'un oxyde de titane cristallisé qui se forme. La valeur de 30 % at. est similaire à celle observée dans les alliages de zirconium par Porte *et al.* [52]. Plus récemment, en 2011, la solubilité de l'oxygène dans le titane α obtenue par McReynolds est de 34 % at. [49], en accord avec le diagramme de phase Ti-O présenté en Figure I-8.

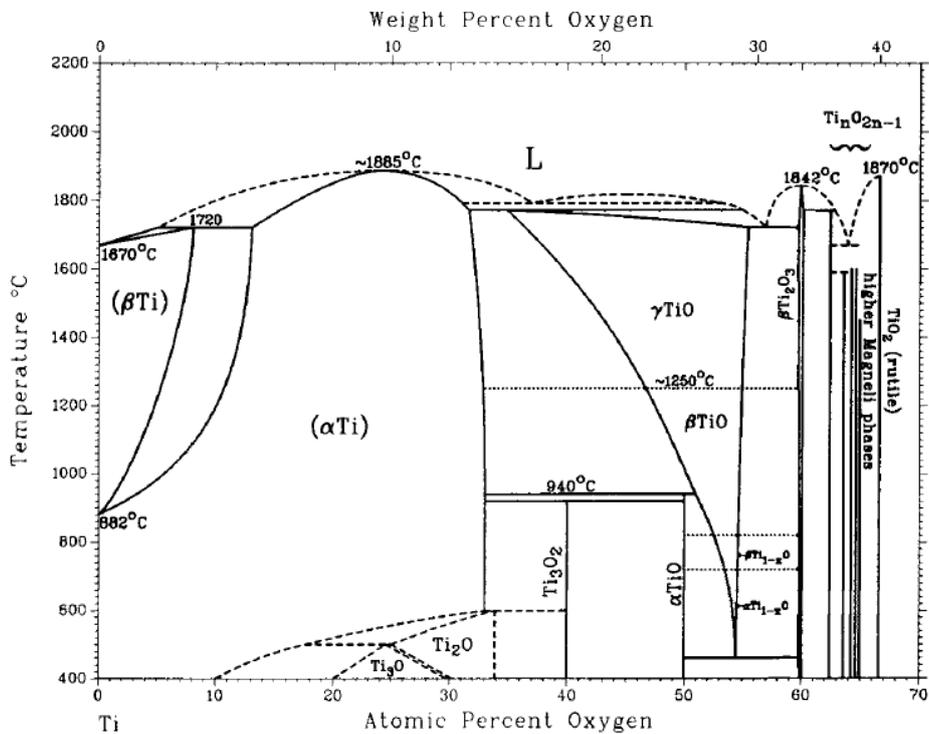


Figure I-8 : Diagramme de phase du système Ti-O [53]

La connaissance de l'épaisseur de titane affectée par la dissolution d'oxygène est d'autant plus importante qu'elle a un impact non négligeable sur les propriétés mécaniques des matériaux à base titane.

Malgré les relations empiriques permettant de prévoir la dureté apparente du titane en fonction de la quantité d'oxygène dissoute (développées par Bumps *et al.* [54] et par Ogden *et al.* [55]), il est toujours difficile d'estimer la diminution induite sur les propriétés mécaniques des alliages de titane. Kahveci *et al.* [36] ont montré que la présence d'oxygène dans le titane α augmente de manière importante la dureté et la fraction de phase α dans l'alliage TA6V à une température donnée. Liu *et al.* [38] ont étudié l'évolution de la dureté avec la dissolution d'oxygène dans les alliages Ti-6Al-2V et Ti-2Al-16V et ils rapportent que celle-ci est fonction de la racine carrée de la concentration en oxygène présente dans ces alliages. L'évolution de la dureté est similaire pour ces deux alliages malgré que leur composition soit différente. De plus, Chan *et al.* [56] ont observé que la dissolution d'oxygène pendant le coulage dépend linéairement de la vitesse de refroidissement dans le titane pur et dans l'alliage TA6V.

La ductilité des alliages de titane sujets à la dissolution d'oxygène est affectée de manière importante. Des essais de traction ont été réalisés par Leyens *et al.* [57] et par Jia *et al.* [58] après oxydation des alliages TIMETAL 1100 et Ti60. Ces deux études rapportent que l'oxydation sous air abaisse la ductilité des alliages étudiés. Chan *et al.* [56] ont montré que la résistance à la traction dépend de cette zone enrichie en oxygène. Une relation mathématique permettant de lier la profondeur de dissolution d'oxygène et la perte de ductilité de l'alliage Ti6242 a été proposée par Shamblen *et al.* [59]. Sur le même alliage, Shenoy *et al.* [60] ont mesuré une diminution de l'allongement à la rupture après oxydation de 12 heures à 650°C sous air de laboratoire. L'allongement à la rupture passe de 12,7 % avant oxydation à 2,5 % après oxydation. Liu *et al.* [38] ont observé que la ductilité était fortement abaissée lorsque la concentration d'oxygène augmente dans l'alliage Ti-6Al-2V, ce dernier devenant fragile pour des concentrations en oxygène de 0,65 % m. La ductilité de l'alliage Ti-2Al-16V est également amoindrie en présence d'oxygène jusqu'à 0,59 % m., mais les auteurs n'ont pas observé d'effet fragilisant sur cet alliage. D'autres études rapportent l'effet fragilisant de l'oxygène sur les alliages de titane [56,61–63]. Chan *et al.* [56] ont observé des fissures perpendiculaires à la surface de leurs éprouvettes à l'issue des essais de traction. La profondeur des fissures est du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la zone de dissolution d'oxygène. Dubertret [63] a montré que l'oxygène interstitiel supprime les modes de déformation plastiques dans le titane métallique à température ambiante, ce qui conduit à une rupture fragile des éprouvettes pendant les essais de traction. Pour des applications en tribologie, cette caractéristique peut être recherchée. En effet, une épaisseur de dissolution d'oxygène de 10 μm sur un titane pur suffit à améliorer la résistance à l'usure d'un titane commercialement pur d'un facteur 4 [56].

Dans le cas de l'alliage TA6V, la zone de dissolution d'oxygène peut s'étendre sur des dizaines de micromètres après exposition à 600°C sous air pendant 60 h [64,65]. Dans l'alliage Ti6242S, la dissolution d'oxygène a été étudiée par Gaddam *et al.* [66,67] à 500, 593 et 700°C. Jusqu'à 500 h, la dissolution d'oxygène dans le substrat métallique est parabolique dans le temps. Cette observation est en accord avec les travaux de McReynolds [49]. L'énergie d'activation correspondant à la dissolution d'oxygène dans le titane α de l'alliage Ti6242S est de 153 kJ/mol, d'après Gaddam *et al.* [67]. Après 500 heures d'oxydation, la

dissolution d'oxygène dans l'alliage Ti6242S atteint 10 μm à 500°C, 30 μm à 593°C et elle prend plus d'importance à 700°C où 110 μm sont affectés [66,67].

La dissolution de l'oxygène se produit également dans la phase β , mais elle a cependant moins d'importance en raison de la faible solubilité de l'oxygène dans la phase β . Celle-ci augmente avec la température. D'après Rosa [68], elle est négligeable à 930°C (0,8 % at.), prend de l'importance au-delà de 1150°C où elle vaut 3,8 % at. et elle atteindrait environ 8 % at. à 1700°C d'après Kofstad [69], en accord avec le diagramme de phase Ti-O établi par Murray et Wriedt [53] (Figure I-8).

I.4.2. Effet de l'azote provenant de l'atmosphère sur l'oxydation des alliages de titane

Pendant l'oxydation sous air, l'oxygène n'est pas le seul élément important prenant part à la réaction d'oxydation du titane. Chaze *et al.* [70] ont étudié l'effet de l'azote provenant de l'atmosphère sur l'oxydation du titane pur et des alliages binaires Ti-Al, Ti-Cr et Ti-Si. En présence d'azote, la morphologie et la cinétique d'oxydation entre 500 et 700°C sont très différentes de l'oxydation menée sous oxygène. Sous O_2 pur, les couches d'oxyde sont apparues très stratifiées et poreuses, alors que la présence d'azote permet la croissance d'une couche fine et compacte. La conséquence de cette observation est que les couches d'oxyde obtenues par Chaze *et al.* en présence d'azote sont plus adhérentes au substrat que les couches obtenues sous O_2 pur. D'après les auteurs, l'azote diffuserait à travers TiO_2 et se retrouverait piégé à l'interface métal/oxyde où il s'accumulerait. Le coefficient de diffusion de N dans TiO_2 semble en effet supérieur au coefficient de diffusion de O dans TiO_2 [71], alors que le coefficient de diffusion de O dans Ti est largement supérieur à celui de N dans Ti [72,73].

Les travaux récents de Dupressoire *et al.* [74] ont confirmé l'effet bénéfique de l'azote sur l'oxydation de l'alliage de titane Ti6242S à 650°C. L'étude a été réalisée à pression atmosphérique avec deux atmosphères différentes, 20% O_2 -80%Ar et 20% O_2 -80% N_2 . La première permet d'éliminer l'effet de l'azote tout en conservant la même pression partielle en O_2 . Sans azote, la constante cinétique parabolique k_p calculée est de $1,0 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. La couche d'oxyde est composée de plusieurs sous-couches de 250 nm d'épaisseur et mesure une épaisseur totale de 1,5 μm . Sous air synthétique, la constante cinétique parabolique vaut $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. La couche d'oxyde est compacte et comporte des aiguilles à sa surface. La stratification n'est pas observée, une seule couche de 280 nm d'épaisseur est présente.

La présence d'azote influe donc sur la cinétique d'oxydation des alliages de titane, ainsi que sur la morphologie des produits de corrosion. Dupressoire *et al.* [74] ont montré que la présence d'azote diminuait la quantité d'oxygène dissous dans l'alliage Ti6242S. Kanjer [75] a également montré dans sa thèse que l'azote jouait un rôle important sur la cinétique d'oxydation du titane pur sous air à 600 et 650°C.

I.4.3. Formation de la couche d'oxyde sous air sec à haute température

L'oxydation du titane pur conduit à la formation de l'espèce TiO_2 principalement, sous les formes cristallographiques de rutile (quadratique, GE : P42/mnm) ou d'anatase (quadratique centré, GE : I41/amd) [76]. D'autres oxydes de titane peuvent être rencontrés si la pression partielle en oxygène est faible, notamment les oxydes TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 observés par Kofstad à une p_{O_2} de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} Torr et à haute température (1400°C) [69]. En surface, l'oxyde le plus pauvre en titane est identifié (Ti_2O_3) tandis que lorsqu'on se rapproche du substrat métallique, la proportion de titane augmente dans l'oxyde. L'oxyde TiO se situe sous la couche de Ti_2O_3 , puis l'oxyde Ti_2O est identifié à l'interface métal/oxyde.

La croissance de l'oxyde TiO_2 sur le titane pur sous air sec se fait par la diffusion de l'oxygène à travers la couche d'oxyde formée : il s'agit d'un mécanisme anionique [34]. Le phénomène peut être décrit par les quatre étapes suivantes, représentées sur la Figure I-9. La formation de l'oxyde natif (naturellement présent et spontanément formé à température ambiante) est décrite par les étapes a, b et c. L'oxydation haute température du titane pur peut être représentée par l'étape d.

- (a) Adsorption de l'oxygène à la surface du substrat
- (b) Nucléation de l'oxyde
- (c) Croissance latérale de l'oxyde pour former un film couvrant
- (d) Diffusion des ions O^{2-} à travers la couche et croissance de TiO_2 sous la couche d'oxyde

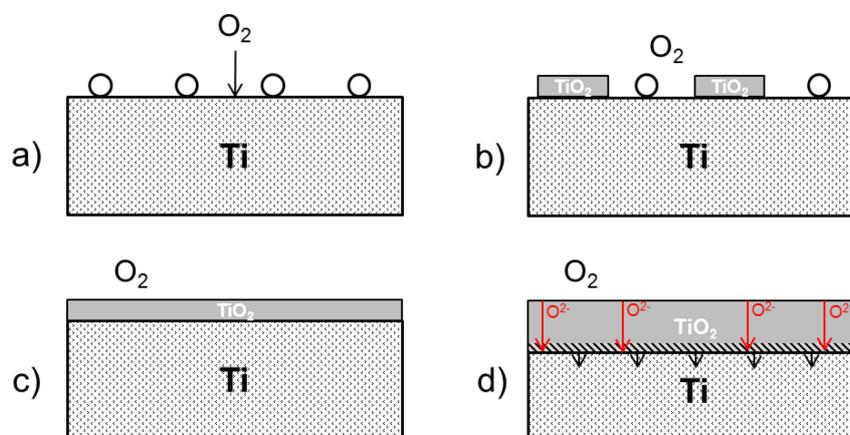


Figure I-9 : Schéma des étapes de croissance du TiO_2 sur le titane pur (figure adaptée d'après [30])

Le comportement du titane pur sous air à haute température a été largement étudié dans la littérature sur une large gamme de température, de 300 à 1400°C [69,77–80]. Les études de Kofstad *et al.* [78,81] ont montré que le comportement du titane sous air varie avec la température et le temps (Figure I-10). Ainsi, en dessous de 400°C , le titane pur s'oxyde en suivant une loi logarithmique. Entre 400 et 600°C , l'oxydation peut débuter par un court régime transitoire cubique ou logarithmique avant d'évoluer vers un régime parabolique après les premières heures d'oxydation. Entre 500 et 700°C , l'oxydation du titane pur suit une loi parabolique et pour des temps de maintien plus longs et/ou à température plus élevée, elle devient linéaire.

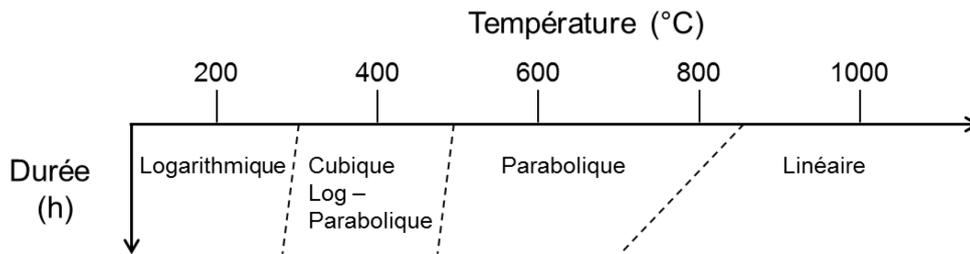


Figure I-10 : Dépendance temps-température des cinétiques d'oxydation du titane pur [82]

Selon Kofstad *et al.* [78], la cinétique logarithmique correspond à la formation d'une couche d'oxyde où se trouve majoritairement l'oxygène capté sans qu'il y ait dissolution d'oxygène dans le substrat. Le régime cubique est associé à la dissolution d'oxygène dans le substrat sans formation de TiO_2 . La cinétique d'oxydation parabolique correspond aux phénomènes conjoints de formation de la couche d'oxyde TiO_2 ainsi que de la dissolution d'oxygène dans le substrat. L'étape limitante de ce régime serait la diffusion des ions O^{2-} à travers la couche de TiO_2 d'après les auteurs. A plus haute température, la cinétique d'oxydation linéaire est associée à la formation d'un oxyde poreux contenant des défauts et des fissures et qui peut s'écailler facilement.

Les mécanismes d'oxydation en jeu dans les alliages de titane sont plus complexes à cause de paramètres qui n'étaient pas présents dans le cas du titane pur et qui ont une influence importante. Ce sont notamment la microstructure de l'alliage, la présence de la phase β et l'effet des éléments d'alliage qui jouent un rôle important sur l'oxydation à haute température du titane.

Champin *et al.* [83] ont étudié et comparé le comportement d'alliages α , $\alpha+\beta$ et β aux températures d'utilisation de ces alliages dans les turbomoteurs, à 550°C et 600°C. Leur approche vise à la compréhension du rôle des éléments d'addition sur le comportement à haute température des alliages de titane. Ainsi, en comparant les courbes de prise de masse obtenues en fonction de la composition de chaque nuance étudiée, ils sont parvenus à dégager des tendances qui vont parfois à l'encontre des résultats publiés dans la littérature pour les mêmes éléments.

Dans leur étude, ils identifient l'aluminium et le molybdène comme étant des éléments bénéfiques à 550°C tandis que le cuivre posséderait un effet légèrement défavorable. Le taux d'impuretés dans le titane pur joue également un rôle sur la cinétique d'oxydation, c'est ce qui explique la différence entre les alliages T35 et T60 à 600°C (Figure I-11). L'alliage Ti-12Mo-6Zr-4,5Sn a un comportement qui varie fortement en fonction du traitement thermique qui lui a été appliqué, ce qui est en accord avec la sensibilité des alliages β aux traitements thermiques évoqué par Combres [48]. Enfin, Champin *et al.* constatent que Mo perd son effet favorable à 600°C et que le vanadium devient dommageable à cette température pour les alliages TA3V, TA6V et TA6V6E.

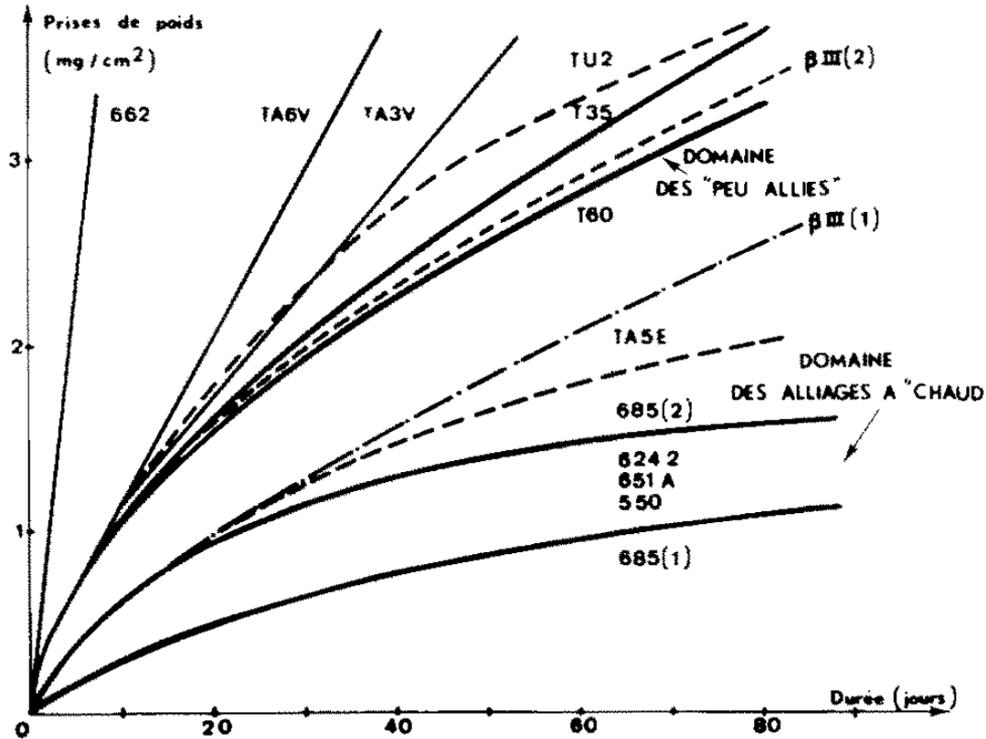


Figure I-11 : Courbes de prise de masse obtenues par Champin *et al.* [83] à 600°C sous air

L'oxydation sous air de l'alliage TA6V (quelles que soient la température et la durée d'oxydation) conduit à l'apparition d'une couche de rutile TiO_2 à l'interface avec le métal [84–86] et d'une couche externe d'alumine Al_2O_3 [79,84–87]. La littérature fournit néanmoins des informations assez variées quant à la nature de l'alumine observée, allant des alumines de transition (phases γ [84], δ [88], η [88], θ [88], κ [84], λ [88], χ [88]) à la phase stable de type corindon ($\alpha-Al_2O_3$) [79,85,86]. Le mode de croissance des phases Al_2O_3 semble être nodulaire et concomitant à la formation d'une fine couche de TiO_2 granulaire aux premiers instants de l'oxydation [85–87,89]. Les nodules d' Al_2O_3 s'étalent ensuite progressivement jusqu'à former une couche continue représentant la partie externe des produits de corrosion formés [85–87]. Il est par ailleurs mentionné que la couche de TiO_2 sous-jacente possède une structure stratifiée, résultant de la relaxation des contraintes de croissance de la couche d'oxyde [77,79,86,89].

Pour des durées d'oxydation relativement importantes, il est possible d'observer à l'interface métal/oxyde, d'autres variétés d'oxydes de titane comme Ti_2O_3 ou TiO_x [85], ainsi que l'apparition de deux couches de TiO_2 distinctes [79]. La formation de la couche d' Al_2O_3 [85] et de la partie externe de la couche de TiO_2 [79,85] résulte alors de la diffusion externe des cations métalliques, tandis que la partie interne de la couche de TiO_2 résulte quant à elle de la diffusion interne des anions oxygène [64,79] (conduisant à une couche d'épaisseur relativement faible par rapport à la première) [79].

L'oxydation de l'alliage TA6V semble suivre une loi logarithmique aux premiers instants de l'oxydation sous air à 600°C [85], tendant vers une loi parabolique [85,86] pour des durées plus importantes. Le régime demeure parabolique de 500 à 700°C [86]. Les constantes cinétiques d'oxydation paraboliques ainsi déterminées sont de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [86] à $3,0 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ [90] pour des oxydations réalisées à 600°C. Un

régime parabolique-linéaire est observé entre 750 et 800°C tandis qu'à 850°C, la cinétique d'oxydation est linéaire [86].

L'oxydation sous air de l'alliage Ti6242S jusqu'à 650°C environ entraîne la formation d'une couche de rutile TiO_2 protectrice, dense et compacte obéissant à un régime d'oxydation parabolique [49,67,91]. A plus haute température, une transition vers un régime linéaire s'opère. Celle-ci a lieu après 200 h d'oxydation à 700°C [67]. La constante cinétique parabolique associée sous air de laboratoire mesurée par Gaddam *et al.* [67] à 590°C est de $7,8 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. A 650°C sous air synthétique, Dupressoire *et al.* [74] obtiennent une valeur de constante cinétique parabolique de $1,9 \cdot 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

I.4.4. Influence de la vapeur d'eau sur l'oxydation à haute température du titane

La vapeur d'eau présente dans l'atmosphère peut avoir un impact important sur l'oxydation des métaux et alliages métalliques à haute température. Ses effets peuvent se manifester sous la forme de changements de la microstructure des couches formées, d'une accélération ou d'un ralentissement de la cinétique d'oxydation, du changement du mécanisme de diffusion (espèces qui diffusent à travers la couche d'oxyde) ou encore par un gain ou une perte d'adhérence des produits de corrosion sur le substrat métallique.

Saunders *et al.* [92] ont rédigé une revue complète du comportement des métaux et alliages à haute température dans des environnements riches en vapeur d'eau. Chevalier et Favergeon [93] ont compilé l'expérience de la communauté française dans le domaine. Tous constatent que la vapeur d'eau augmente la cinétique d'oxydation des métaux et des alliages métalliques formant des oxydes de chrome, de silice, de titane et de fer, par rapport à l'oxydation ayant lieu à la même température sous air sec. Seuls les métaux et alliages aluminifères et chromifères ne voient pas leur cinétique d'oxydation augmenter en présence de vapeur d'eau. La morphologie des couches d'oxydes résultant de l'oxydation sous vapeur d'eau ou en présence de vapeur d'eau, diffère d'une croissance sous air sec. La présence de whiskers est souvent rapportée [94–99]. La porosité des couches d'oxyde est aussi plus importante lors de l'oxydation sous vapeur d'eau, comparée à l'oxydation sous air sec. Cette porosité est interprétée comme étant causée par la diffusion cationique à travers la couche d'oxyde, celle-ci étant plus importante en présence de vapeur d'eau. La diffusion des cations laisse des lacunes cationiques qui s'accumulent et créent des porosités dans la couche.

Pour le titane et ses alliages, l'effet de la vapeur d'eau a été validé dans la littérature même si les mécanismes en jeu sont encore sujets à controverse. Dans le cas du titane pur, la vapeur d'eau provoque une prise de masse plus importante par rapport au comportement du titane sous air sec [100–103]. La prise de masse du titane pur augmente avec la pression partielle en vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère oxydante [96,104]. L'oxyde majoritairement formé en présence de vapeur d'eau entre 600 et 1000°C est le rutile TiO_2 [95,96,98,100–103,105]. Celui-ci est dense, adhérent et non stratifié [96,100,102,104,106], contrairement à ce qui est observé sous air sec. Au début de l'oxydation, la cinétique d'oxydation obéit à un régime cinétique linéaire, puis celle-ci évolue vers un régime parabolique après quelques minutes ou heures en fonction de la température [100–104]. La couche de TiO_2 formée présente un caractère semi-conducteur de type n. La croissance de la couche d'oxyde est donc anionique, tout comme celle observée sous air sec. Le régime

parabolique qui se met en place par la suite suit une loi de type Arrhénius, ayant une énergie d'activation estimée par Wouters *et al.* [104] de 180 kJ/mol pour le titane pur.

Le comportement des alliages de titane sous vapeur d'eau a également été étudié dans la littérature et les résultats sont contradictoires. Par exemple, Motte *et al.* [96] mesurent la cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V sous vapeur d'eau pure de 0,5 à 18 Torr entre 650 et 750°C. Ils rapportent que la prise de masse présente une allure parabolique pendant les premières heures d'oxydation avant de ne plus correspondre ni à un régime parabolique, ni à un régime linéaire. Les travaux de Champin *et al.* [83] effectués sur l'alliage TA6V à 600°C sous air saturé en vapeur d'eau permettent la mesure d'une prise de masse linéaire. Ils font également ressortir un effet bénéfique de la vapeur d'eau à 600°C sous air saturé en vapeur d'eau, par rapport à l'oxydation sous air sec.

La prise de masse dépendant de la pression partielle en vapeur d'eau, ces études sont difficilement comparables puisque la composition de l'atmosphère diffère. L'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau cumule les effets des espèces oxydantes O_2 et H_2O . De plus, le comportement des alliages de titane en présence de vapeur d'eau dépend des éléments d'addition présents dans l'alliage. En effet, l'ajout de niobium semble diminuer fortement la cinétique d'oxydation de l'alliage binaire TiNb sous vapeur d'eau à 800°C [107]. De faibles quantités semblent en effet favoriser la formation d'une couche de nitrure à l'interface interne, ce qui a également pour effet d'améliorer l'adhésion de la couche d'oxyde. L'aluminium ajouté au titane dans les alliages intermétalliques TiAl semble avoir un effet bénéfique sur l'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau. En effet, plus la proportion en Al est importante et moins la cinétique est augmentée en présence de vapeur d'eau [108]. La vapeur d'eau n'a presque aucun effet sur la cinétique d'oxydation des alliages intermétalliques alumino-formeurs [109].

Si nous nous intéressons à la morphologie des couches d'oxyde obtenues sous vapeur d'eau, dans le cas du titane pur, deux couches de TiO_2 sont observées. La première, à l'interface externe (oxyde/atmosphère) est composée de grains colonnaires. Les grains sont toutefois de moins en moins colonnaires lorsque la température croît [96]. La couche de TiO_2 sous-jacente présente une microstructure équiaxe plus fine [95,96]. A l'interface interne (métal/oxyde), les phases intermédiaires Ti_2O , Ti_3O , Ti_6O , $Ti_{12}O$ moins riches en oxygène que TiO_2 , ont pu être détectées par Raynaud *et al.* [98]. Celles-ci dérivent toutes de la surstructure Ti_2O_{1-x} par augmentation du caractère lacunaire en oxygène. Leur apparition s'explique par la précipitation de la solution solide d'oxygène dans la phase Ti- α . Wouters identifie également les phases Ti_3O_5 et Ti_2O_3 dans la partie interne de la couche [100,104,110] qui sont des phases intermédiaires pour la formation de TiO_2 .

Selon Raynaud *et al.* [98], la croissance du rutile a lieu à l'interface interne car une croissance à l'interface oxyde/gaz est incompatible avec des relations d'épitaxie entre le métal et l'oxyde. Ces conclusions sont en accord avec celles de Galerie [100] selon lesquelles la croissance de l'oxyde a lieu à l'interface interne pour former de petits grains équiaxes. La présence de grains colonnaires dans la partie externe de l'oxyde s'expliquerait par la recristallisation de cette sous-couche au fur et à mesure de l'oxydation, permettant une relaxation des contraintes générées pendant la croissance. D'après Galerie [100], l'état de recristallisation obtenu est meilleur sous vapeur d'eau pure (sans O_2) car l'oxyde recristallisé présente moins de défauts et est donc plus compact.

Sarrazin *et al.* [95] appuient l'hypothèse de la recristallisation et utilisent le modèle de Haycock [111] pour rendre compte du comportement du titane pur sous vapeur d'eau et vérifier leurs résultats expérimentaux. Ce modèle suppose que la partie externe de la couche se construit par recristallisation de la sous-couche interne. Trois conditions doivent être satisfaites :

- les deux parties de la couche doivent être de même nature chimique,
- la cinétique de croissance de la sous-couche interne doit être régie par un processus diffusionnel,
- le processus de recristallisation qui détruit cette sous-couche doit se produire à vitesse constante.

Cette dernière hypothèse implique que la structure de la couche externe doit être telle que la diffusion dans celle-ci ne puisse être un processus limitant, ce qui exclut la possibilité que cette couche soit poreuse. Plusieurs études [95,100,104] ont détecté et identifié la présence d'hydrogène dans le substrat métallique après oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau, ce qui montre bien que la diffusion à l'état solide y est possible.

Dans le cas de l'oxydation de l'alliage TA6V sous vapeur d'eau pure ou sous air enrichi en vapeur d'eau, trois couches d'oxyde sont présentes (voir Figure I-12) avec à l'interface interne et à l'interface externe un oxyde TiO_2 . La troisième couche, très fine, est située entre les deux couches précédentes et observée seulement entre 750 et 900°C [95,96]. Les analyses pratiquées sur cette couche montrent qu'elle est constituée essentiellement d'alumine [96] alors que la couche externe de TiO_2 n'en contient pas et que la couche interne de TiO_2 en contient peu.

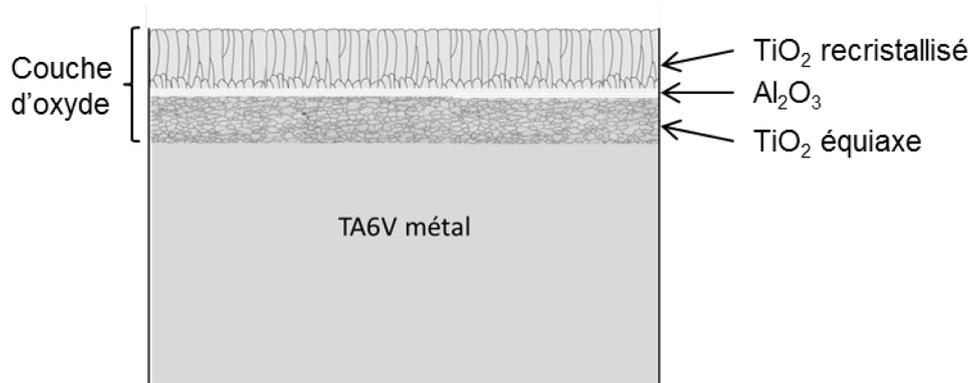
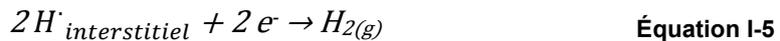


Figure I-12 : Schéma d'une couche d'oxyde formée sur TA6V oxydé par la vapeur d'eau entre 750 et 900°C

Cette microstructure des produits de corrosion semble indiquer que la couche externe se développe aux dépens de la couche interne par un processus de recristallisation similaire à celui observé sur le titane pur. Le fait que la couche externe ne contienne pas d'alumine fait penser que par sa très faible solubilité dans le rutile, l'alumine est rejetée au cours de la recristallisation du rutile et s'accumule là où se produit cette recristallisation, à l'interface $\text{TiO}_{2\text{recrist.}}/\text{TiO}_2$. Ce phénomène s'explique par le fait que la solubilité de l'aluminium dans les sites interstitiels de TiO_2 diminue lorsque la pression partielle d'oxygène augmente [112]. La présence de whiskers de TiO_2 observés à l'interface externe par Sarrazin *et al.* [95] tend à confirmer ces hypothèses.

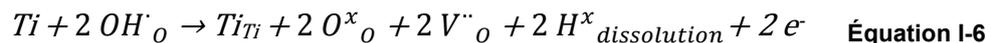
D'après la littérature, l'ion hydroxyde OH^- serait l'espèce responsable de la croissance de la couche d'oxyde sous vapeur d'eau dépourvue d'oxygène [95,100,104,113]. En effet, d'après Wouters *et al.* [104] et Galerie *et al.* [100], la première étape dans le processus d'oxydation d'un matériau par la vapeur d'eau serait l'adsorption des molécules d'eau à la surface du film d'oxyde natif. Cette étape, décrite par l'Équation I-3, permet la formation d'ions hydroxydes en substitution des atomes d'oxygène à la surface de l'oxyde (Équation I-4). Les ions hydrogène interstitiels formés se recombinaient pour former du dihydrogène qui s'échappe en partie dans l'atmosphère (Équation I-5).



Cathcart *et al.* [114] ont étudié la diffusion de l'hydrogène dans TiO_2 par marquage isotopique avec le tritium. D'après eux, l'hydrogène diffuse sous la forme d'ions H^+ (ou T^+) en « sautant » d'un site oxygène à un autre en formant périodiquement un ion hydroxyde OH^- , ce qui peut être schématisé comme suit : $\text{OT}^+ - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} - \text{T}^+ - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} - \text{OT}^+$ (ou $\text{OH}^- - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} - \text{H}^+ - \text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}^{2-} - \text{HO}^-$ pour l'hydrogène) [115]. La diffusion des molécules de H_2 à l'intérieur du TiO_2 aurait également lieu selon les auteurs, mais en tant que mécanisme secondaire. En effet, d'après eux, le coefficient de diffusion de H_2 dans TiO_2 est inférieur de 3 ordres de grandeur au coefficient de diffusion de H^+ par le mécanisme du saut de proton proposé.

Wouters *et al.* [104] proposent un mécanisme en désaccord avec le « saut de proton » proposé par Cathcart *et al.* [114]. Selon eux, ce sont bien les ions hydroxydes qui diffusent à travers la couche de TiO_2 , et non pas les ions H^+ . Cette théorie coïncide avec les observations de Galerie *et al.* [100] selon lesquelles la pression partielle en H_2 dans l'atmosphère n'a aucun effet sur la cinétique d'oxydation, tandis que la pression partielle en vapeur d'eau a un impact direct sur la cinétique, comme vu précédemment [96,104]. La cinétique sous vapeur d'eau augmenterait avec la pression partielle en $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ car la diffusion de l'ion OH^- , plus petit que l'ion O^{2-} ($r_{\text{O}^{2-}} \approx 1,5 \times r_{\text{OH}^-}$ [104]), est plus rapide.

Après avoir diffusé à travers la couche d'oxyde, l'ion hydroxyde arriverait à l'interface métal/oxyde où il réagirait avec le titane métallique du substrat pour former TiO_2 . L'hydrogène libéré par la décomposition de HO^- formant principalement une solution solide dans le titane. Le phénomène peut être décrit en utilisant la notation de Kröger et Vink (Équation I-6) [100] :



Afin de prévoir le comportement d'un métal sous vapeur d'eau, Galerie *et al.* [116] proposent de s'intéresser à l'acidité de surface des oxydes métalliques. C'est Morrison [117] qui introduisit la notion d'acidité de surface des oxydes métalliques. En réalité, il s'agit de sites acides et de sites basiques à la surface de l'oxyde, comme le montre la Figure I-13. En fonction de la proportion relative de ces sites, l'oxyde sera globalement plutôt acide ou globalement plutôt basique. Un site est acide s'il se comporte comme un acide de Lewis,

c'est-à-dire s'il a plutôt tendance à être un récepteur d'électron(s) ; alors qu'un site est basique s'il est donneur d'électron(s) [118].

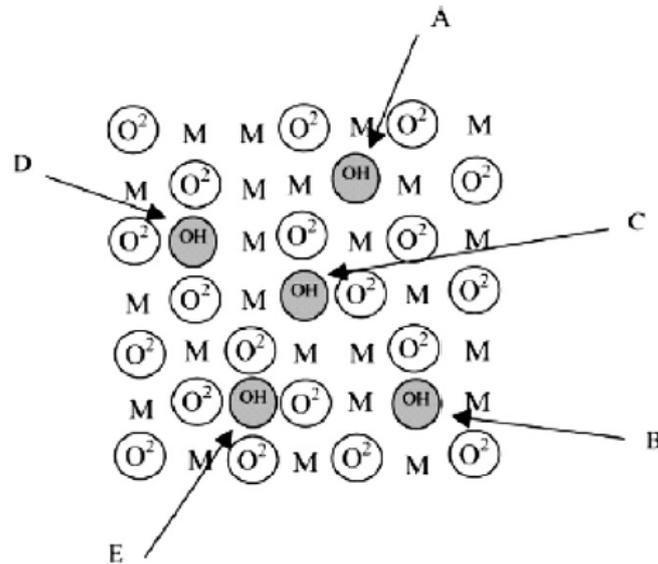


Figure I-13 : Sites acides et basiques dans un oxyde métallique, du plus acide fléché en A au moins acide fléché en E [117]

Galerie *et al.* [116] ont constaté que les oxydes de type p ont un comportement basique et sont relativement passifs sous vapeur d'eau, alors que les oxydes semi-conducteurs de type n ont plutôt un comportement acide et s'oxydent à la même vitesse que sous air, voire plus rapidement encore à cause des ions hydroxydes qui diffusent rapidement. En effet, le dioxyde de titane (TiO₂ semi-conducteur de type n) voit sa cinétique augmenter sous vapeur d'eau à 850°C [102] alors que celle du nickel (NiO semi-conducteur de type p) diminue à 1100°C [104]. D'après les auteurs, plus un oxyde possède une acidité de surface importante, plus vite il pourra décomposer les molécules d'eau adsorbées à sa surface. En effet, lors de la décomposition de l'eau, la première liaison O-H a une énergie de liaison d'environ 500 kJ.mol⁻¹ alors que la seconde a une énergie de liaison d'environ 1 000 kJ.mol⁻¹ [119]. Le caractère acide permettrait d'orienter préférentiellement la molécule d'eau polaire et de rompre plus facilement cette deuxième liaison.

La Figure I-14 classe les principaux oxydes selon l'énergie d'hydratation des cations correspondants à 800°C. Moins l'énergie d'hydratation des cations est élevée, plus l'oxyde présente un caractère acide en surface. D'après ce graphique, l'oxyde TiO₂ semble plutôt présenter un caractère acide faible.

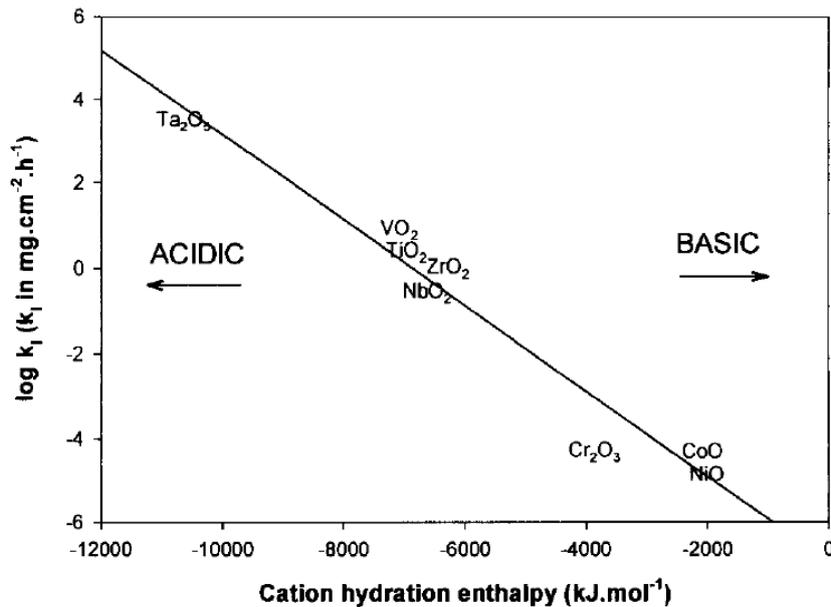


Figure I-14 : Corrélation entre la cinétique d'oxydation des métaux par la vapeur d'eau à 800°C et l'enthalpie d'hydratation du cation correspondant [116]

I.5. Impact de la présence d'un dépôt de sel solide sur le comportement des alliages de titane à haute température

I.5.1. Corrosion des alliages de titane en présence de NaCl

Ashbrook [4] a démontré que les avions de ligne peuvent être sujets à la formation d'un dépôt solide de NaCl sur les parties chaudes de l'appareil ; cependant, relativement peu d'études ont été consacrées à l'effet que peut avoir ce type de dépôt sur des pièces exposées à des températures élevées. Les quantités déposées dépendent des conditions d'exposition, notamment de l'altitude et de la pression, donc de l'emplacement dans le réacteur. Elles peuvent atteindre localement une concentration surfacique de 0,15 mg/cm² sur les aubes de turbine, après une exposition forte à une atmosphère contenant NaCl. Les hélicoptères pour transport offshore sont également concernés et peuvent être considérés comme exposés de manière importante à NaCl.

Dumas *et al.* [120] ont observé que la cinétique d'oxydation de l'alliage IMI-685 peut ainsi être multipliée par un facteur 6 par rapport à l'oxydation sous air sec lorsqu'un dépôt de NaCl de 1 mg/cm² est formé à la surface du matériau. Sanderson *et al.* ainsi que Yao *et al.* ont constaté une importante augmentation de la cinétique d'oxydation sous air sec de l'alliage Ti-5Al-2,5Sn [121] ainsi que sur l'alliage intermétallique Ti-47Al-2Nb-2Mn [122]. Même de très faibles quantités de NaCl_(g) contenues dans l'air (entre 7 et 120 ppm vol.) provoquent une importante accélération de la cinétique sur le titane pur et le TA6V à 750°C, moins marquée sur le Ti-6Al [123] (Figure I-15). Ces résultats font ressortir un léger effet négatif du vanadium en tant qu'élément d'addition, alors que l'aluminium semble bénéfique. Il convient de noter également que NaCl se trouve à l'état gazeux dans ces dernières expériences et que l'impact de NaCl sur la cinétique d'oxydation est proportionnel à la pression partielle en NaCl [123].

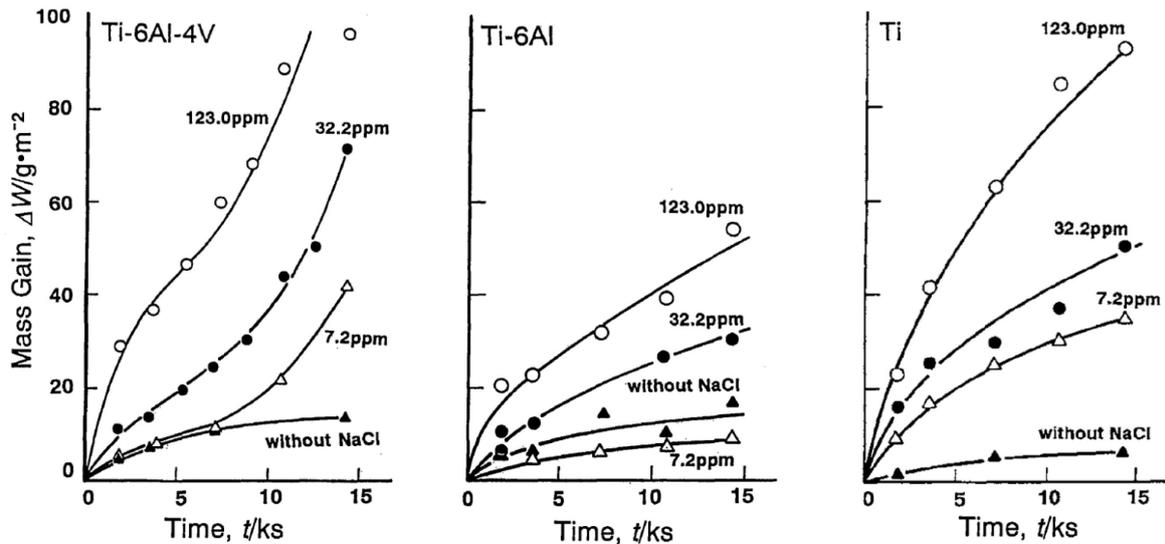


Figure I-15 : Courbes de prise de masse des alliages TA6V, Ti-6Al et du Ti pur à 750°C sous O₂ pur et sous O₂ contenant différentes concentrations de NaCl, d'après Hara *et al.* [123] et Inoue *et al.* [124]

Dans ces conditions, les produits de corrosion sont souvent fissurés en surface et très peu adhérents au substrat métallique. La couche d'oxyde est plutôt dense dans sa partie interne mais poreuse dans sa partie externe [120]. La même espèce chimique est retrouvée dans ces deux couches, le TiO₂ (rutile [88,120] et anatase [88]). Elles peuvent contenir des éléments d'alliages oxydés [88], notamment Al₂O₃ dans le cas de l'alliage Ti6242S [125] et parfois le bi-composé (Na₂O, 5TiO₂) [120]. Une micrographie MEB typique des couches formées sur TA6V est présentée sur la Figure I-16.

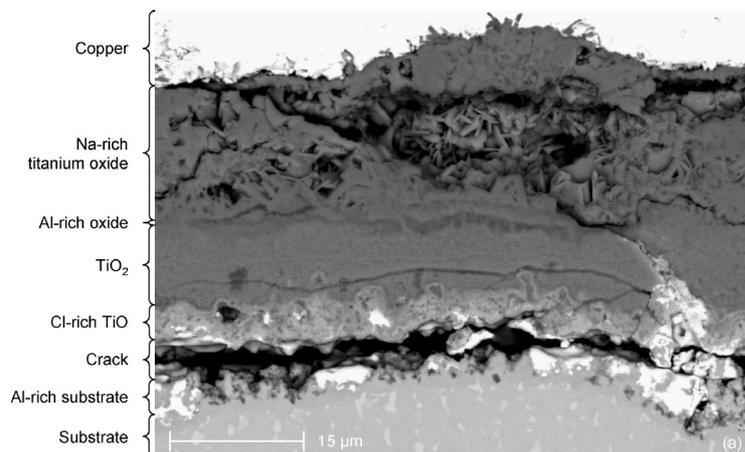


Figure I-16 : Coupe transverse d'un échantillon de TA6V oxydé pendant 600h à 560°C en présence d'un dépôt de 3,5 mg/cm² de NaCl [126]

Une autre étude montre une situation encore plus complexe ; DeCrescente et Bornstein [127] expliquent que le dépôt de NaCl peut évoluer dans le temps en réagissant avec les résidus de combustion du kérosène. L'espèce Na₂SO₄ est alors susceptible de se former soit à l'état gazeux, soit à l'état solide (en fonction des conditions de température, de concentration et de pression) selon les réactions décrites en Équation I-7 et Équation I-8.



Dans ces conditions, il est possible de se retrouver face à un cas de corrosion particulier appelé « corrosion chaude », de l'anglais « hot corrosion ». Ce type de corrosion est la conséquence de l'action dissolvante des ions sulfate constituant les dépôts de sels solides ou liquides formés à la surface des alliages [128]. Une première étape d'incubation est généralement observée, pendant laquelle la vitesse de corrosion n'est pas plus importante que celle observée à la même température sans dépôt de sel. Une seconde étape de propagation prend ensuite place et provoque une accélération importante de la vitesse de corrosion du matériau. En fonction de la température, deux types de « hot corrosion » correspondant à deux mécanismes différents peuvent être observés en présence de $\text{SO}_{3(g)}$ ou $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ (Figure I-17).

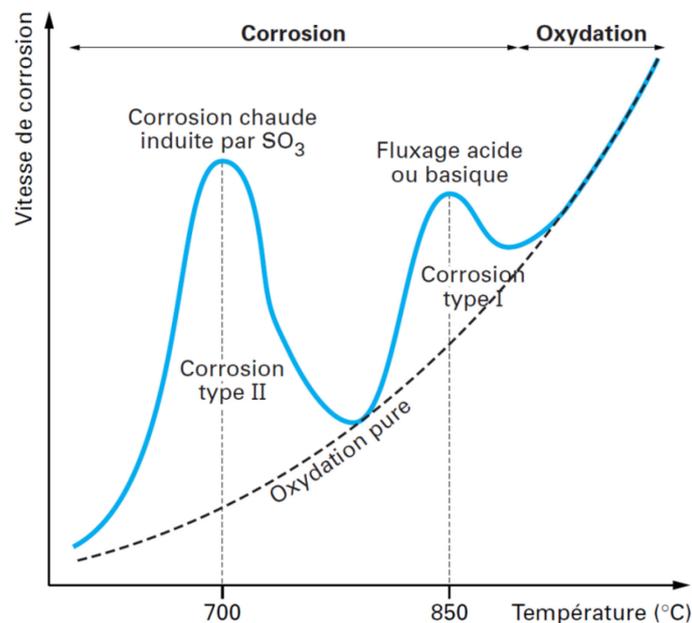


Figure I-17 : Evolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température dans des conditions de « hot corrosion » [129] (d'après Streiff [130])

La corrosion chaude à basse température (LTHC pour Low Temperature Hot Corrosion), également appelée corrosion chaude de type II [131–134], intervient pour des températures proches de 700°C. Elle nécessite la présence de $\text{SO}_{3(g)}$ et/ou de $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$ qui sulfatent le substrat et forment un liquide eutectique à bas point de fusion. La corrosion chaude de type I (ou HTHC pour High Temperature Hot Corrosion) [131–133] se produit à température comprise entre 850 et 900°C en présence de sels liquides qui dissolvent les oxydes protecteurs formés, qui reprécipitent ultérieurement à un autre endroit en formant un oxyde poreux non protecteur. De plus, la formation de sulfures dans le substrat est également observée. L'effet de la hot corrosion dépend de la microstructure du matériau et donc de son mode de fabrication, mais aussi de la vitesse du gaz, des conditions (cyclage ou isotherme) et de la géométrie des échantillons [135].

Enfin, le kérosène contient également des traces de vanadium pouvant mener à la formation de l'espèce V_2O_5 pendant la combustion [136]. Le pentoxyde de vanadium (V_2O_5)

est aussi considéré comme un facteur aggravant la dégradation des alliages de titane en dessous des températures pouvant conduire à l'apparition de phénomènes de corrosion chaude. Les études menées avec des mélanges de NaCl, Na₂SO₄ et V₂O₅ font état d'une importante accélération de la cinétique d'oxydation lorsque V₂O₅ est contenu dans le dépôt de sel en plus de NaCl et Na₂SO₄. Kumar *et al.* [137] ont constaté l'effet de V₂O₅ sur la cinétique d'oxydation dès 400°C à l'aide d'un dépôt solide de 6,5 mg/cm² d'un mélange 90%Na₂SO₄-5%NaCl-5%V₂O₅ sur un échantillon de TA6V. Dans le cas où les échantillons sont plongés dans un creuset contenant différents mélanges de sels solides, les observations sont différentes. Gurappa [138] rapporte une augmentation de la cinétique de perte de masse d'un échantillon en alliage IMI-834 plongé dans un creuset contenant différents mélanges de sels solides à 600°C. La perte de masse est 6 fois plus importante dans un mélange composé de 90%Na₂SO₄-10%NaCl par rapport à Na₂SO₄ seul. Le facteur est de 7 si le dépôt est composé d'un mélange 90%Na₂SO₄-5%NaCl-5%V₂O₅.

Il n'existe pas à ce jour de littérature consacrée à l'effet de V₂O₅ seul sur l'oxydation haute température des alliages de titane qui permettrait d'en comprendre précisément les effets. Plusieurs hypothèses discutées par Fairman [139] ont cependant été proposées. D'après l'auteur, V₂O₅ pourrait agir comme un catalyseur et permettre de casser la molécule d'O₂ plus facilement à la surface du métal, ce qui accélérerait la corrosion. Une autre explication réside dans le fait que l'incorporation de V₂O₅ dans le métal crée des lacunes métalliques dans les couches superficielles du substrat, favorisant un écaillage des couches d'oxyde. Enfin, il est proposé que la présence de pentoxyde de vanadium à des températures supérieures à 650°C (température de fusion de V₂O₅) provoque une accélération de la corrosion des alliages par fluxage acide. En effet, le composé est liquide à cette température et dissout les oxydes métalliques, ce qui a pour effet d'exposer de façon continue le métal nu à l'atmosphère.

Dans le cas d'un dépôt de NaCl seul, la dégradation de l'alliage est en partie expliquée par le mécanisme de corrosion active.

1.5.2. Mécanisme de corrosion active en présence de Cl_{2(g)}

Le mécanisme de corrosion active concerne les environnements oxydants où une ou plusieurs espèces chlorées est/sont également présente(s) [140–142]. Le mécanisme est schématisé sur la Figure I-18. Dans des conditions oxydantes, il se forme naturellement un oxyde à la surface du métal. Lorsque le dichlore est transporté à l'état gazeux à travers les pores et les fissures de l'oxyde, il finit par atteindre le métal. Une réaction entre le métal et le chlore a lieu et conduit à la formation de chlorures métalliques (de fer, de chrome, de nickel, de titane). Aux températures considérées ainsi qu'aux faibles p_{O₂} présentes à l'interface métal/oxyde, les chlorures métalliques formés se trouvent à l'état gazeux et peuvent diffuser vers l'extérieur de la couche d'oxyde. Au fur et à mesure qu'ils se rapprochent de la surface, la pression partielle en oxygène augmente. A partir d'une certaine p_{O₂}, le chlorure métallique devient moins stable thermodynamiquement que l'oxyde correspondant. Le chlorure métallique réagit avec l'oxygène pour former un oxyde métallique tout en relargant du dichlore gazeux. Celui-ci peut à nouveau migrer vers l'interface métal/oxyde et recommencer le cycle qui vient d'être décrit. Les diagrammes de stabilité M-O-Cl permettent de connaître les pressions partielles critiques et de prédire les produits de corrosion possibles.

La formation des chlorures volatiles provoque d'une part une surconsommation du métal à l'interface métal/oxyde, et est d'autre part responsable des nombreuses porosités présentes dans la couche ainsi que de sa faible adhérence. Dans le cas des aciers, les chlorures qui se forment préférentiellement sont les chlorures de fer qui donnent naissance à des oxydes de fer non protecteurs en surface. La couche peu compacte et peu adhérente qui se forme avec le temps permet au potentiel chimique de l'oxygène d'augmenter suffisamment à l'interface métal/oxyde pour former une nouvelle couche d'oxyde. Le processus se répète et conduit à la formation de produits de corrosion agencés en strates les unes sur les autres.

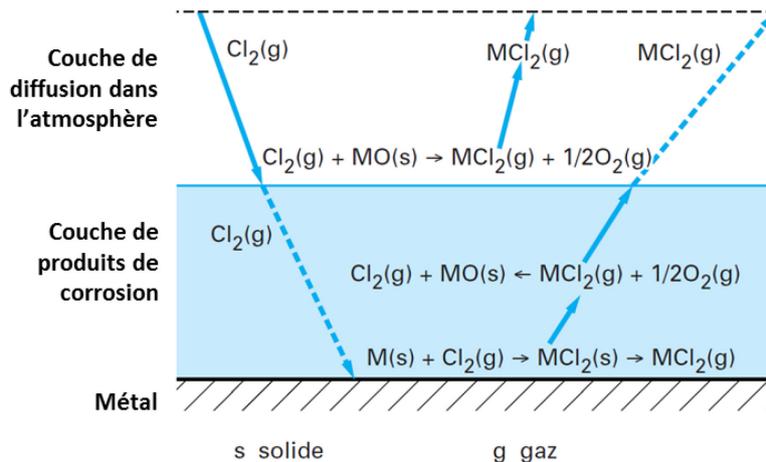


Figure I-18 : Schéma du mécanisme de corrosion active dans le cas général [143]

Dans les environnements rencontrés dans l'aéronautique, ce sont les espèces NaCl et/ou Na₂SO₄ qui sont présentes et qui sont responsables d'une dégradation prématurée des matériaux utilisés. D'après Albina *et al.* [144], le dichlore gazeux est bien responsable de l'attaque. Néanmoins, les calculs de Ciszak *et al.* [126] sur l'enthalpie de la réaction de sublimation de NaCl à différentes températures montrent que NaCl_(s) possède une pression de vapeur saturante qui n'est pas négligeable. A 560°C, elle vaut 3.10⁻⁷ bar [126]. Kwon *et al.* [145] comparent le comportement à haute température d'aciers inoxydables contenant du chrome et/ou du nickel en présence d'un dépôt solide de NaCl à 650°C. Ils ont constaté une attaque du métal et un écaillage important de la couche d'oxyde faisant penser aux observations de la corrosion active. Hiramatsu *et al.* [146] montrent que des réactions impliquant NaCl_(g) et la chromine native présente sur des aciers inoxydables est possible entre 450 et 750°C (voir Équation I-9).



avec $\Delta G_{627^\circ C} = -204,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour NaCl_(g) et $\Delta G_{627^\circ C} = 171,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour NaCl_(s).

Ce type de réaction pourrait constituer la source initiale de Cl_{2(g)} dans le mécanisme de corrosion active. Une fois en place, celui-ci est auto-entretenu par la réaction entre les chlorures métalliques et l'oxygène qui permettent de former un oxyde et de relarguer du dichlore gazeux.

D'un point de vue cinétique, la corrosion active est difficilement caractérisable. Les espèces volatiles contribuent à faire perdre de la masse à l'échantillon tandis que la formation de l'oxyde contribue à un gain de masse. Les régimes cinétiques observés sont

soit paralinéaires, soit linéaires. Schütze *et al.* ont examiné différents alliages commerciaux et intermétalliques entre 300 et 800°C [147–149]. Les alliages base nickel sont plus résistants que les bases fer et apparaissent relativement passifs jusqu'à 500°C. Le fer est à écarter, la sévérité de l'attaque étant directement liée à la teneur en fer dans l'alliage. Bender *et al.* [150] ont comparé divers alliages base Ni en présence de 0,1 et 2% de Cl₂ à 800°C pendant 100h. Leur travail fait apparaître un rôle défavorable du molybdène pour les nuances B2 et B10 qui contiennent respectivement 27 % et 23 % de Mo. Le tungstène accélère également la corrosion (alliages C-273 contenant 16%Mo-4%W, et S contenant 14,5 % de Mo). Le phénomène est attribué aux pressions de vapeur très élevées des oxychlorures de molybdène et de tungstène. Le chrome n'apparaît pas comme un élément efficace pour protéger les métaux de l'attaque des halogènes. Les alliages base Ni contenant de l'aluminium (214, 602CA) présentent une bonne tenue à haute température en présence de Cl₂ [148]. Le matériau testé le plus résistant est l'intermétallique Fe₃Al [149]. Le silicium ajouté jusqu'à une teneur de 3 % n'a pas d'effet sur le comportement de l'acier dans ces conditions, c'est le cas également du soufre qui ne permet pas d'améliorer les performances de l'alliage [151].

Un traitement de préoxydation ne permet généralement pas de réduire durablement la corrosion par NaCl_(s). Wang *et al.* [152] ont constaté que des microfissures apparaissent rapidement dans la couche formée sous air à 900°C, permettant l'attaque du métal par NaCl. La vitesse de corrosion devient alors plus importante que sans traitement de préoxydation. En revanche, un dépôt aluminifère permet généralement de diminuer l'impact de NaCl sur l'oxydation haute température des aciers, la phase Al₂O₃ étant plus protectrice que la plupart des autres oxydes métalliques face à ce type de corrosion [152].

1.5.3. Corrosion active dans le cas des alliages de titane avec dépôt solide de NaCl

La plupart des études qui s'intéressent à l'oxydation des alliages de titane en présence d'un dépôt solide de NaCl tentent d'en préciser le rôle sur la dégradation rapide de l'alliage. Souvent, c'est la diffusion anionique des ions O²⁻ [88,120,125] et Cl⁻ [88,120] à travers TiO₂ vers l'interface interne qui est mise en avant. La diffusion des ions Ti⁴⁺ vers l'interface externe [120] est accélérée par la présence de pores et de fissures dans la couche d'oxyde [88]. Certains auteurs proposent un mécanisme d'oxydation des alliages de titane en présence d'un dépôt solide de NaCl [153–155]. Ceux-ci sont basés sur des données thermodynamiques mais aucune preuve expérimentale n'est apportée. Les mécanismes proposés impliquent la réaction de O₂ de l'atmosphère avec NaCl pour former les espèces Cl_{2(g)}, TiO₂ ainsi qu'un oxyde mixte NaTiO₂ (ou Na₂TiO₃). Dans certaines études, les réactions sont écrites à partir de NaCl à l'état solide [154,155]. Shu *et al.* [154] proposent le mécanisme décrit par les réactions chimiques regroupées dans le Tableau I-2.

Réaction chimique	ΔG_T^0 (kJ/mol)	
	T=500°C	T=600°C
$Ti_{(s)} + O_{2(g)} \rightarrow TiO_{2(s)}$	-803.74	-785.98
$2 NaCl_{(s)} + TiO_{2(s)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow Na_2TiO_{3(s)} + Cl_{2(g)}$	+154.94	+150.39
$Ti_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow TiCl_{2(g)}$	-390.16	-374.86

Tableau I-2 : Réactions proposées par Shu *et al.* [154] et enthalpies libres standards associées à 500 et 600°C

Le point faible de ce mécanisme réside dans la formation du dichlore gazeux qui n'est thermodynamiquement pas possible selon la réaction proposée, puisque $\Delta G^0 > 0$.

Plus récemment, Ciszak *et al.* ont proposé un mécanisme de corrosion active sous air sec en présence d'un dépôt de NaCl pour les alliages de titane TA6V et β 21S [126,156]. Celui-ci est similaire à celui proposé par Grabke *et al.* [142] sur les aciers. Dans ce mécanisme, NaCl se trouve à l'état solide, mais la réaction a lieu avec la pression de vapeur saturante de NaCl ($3,12 \cdot 10^{-7}$ bar à 560°C d'après leurs calculs). Le mécanisme proposé est schématisé sur la Figure I-19. L'oxyde natif TiO_2 réagit avec la pression de vapeur saturante de NaCl et l'oxygène de l'atmosphère pour former Cl_2 ainsi que le bi-composé $Na_4Ti_5O_{12}$ observé en diffraction des rayons X à la surface des échantillons. Cl_2 , de petite taille, peut être transporté à l'état gazeux dans l'oxyde TiO_2 poreux jusqu'à rencontrer le titane métallique du substrat. Il y aurait alors formation d'un chlorure de titane $TiCl_4$ à l'interface interne, qui serait transporté à l'état gazeux à travers la couche de TiO_2 jusqu'à ce que la pression partielle en oxygène devienne suffisamment importante pour que $TiCl_4$ ne soit plus stable. La réaction entre $TiCl_4$ et O_2 conduirait à la formation de TiO_2 et de Cl_2 . Ce dernier pourrait à nouveau réagir avec le substrat métallique en créant ainsi un cycle auto-entretenu similaire à celui de la corrosion active décrit par Grabke pour les aciers en présence de Cl_2 .

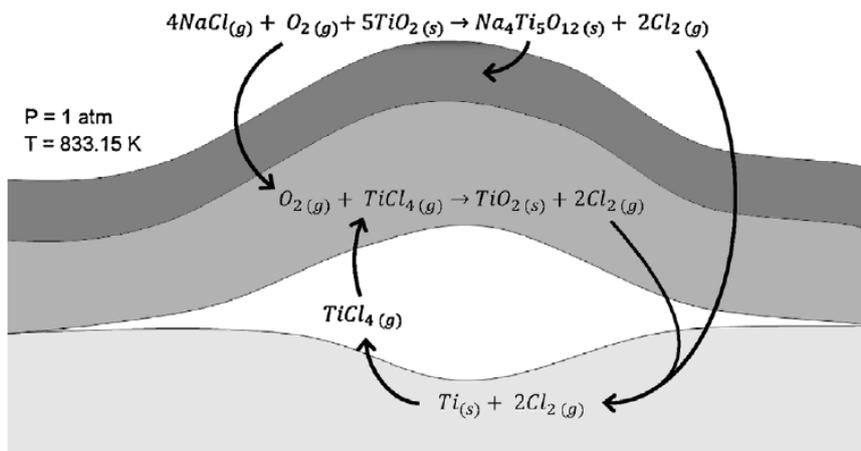


Figure I-19 : Mécanisme proposé par Ciszak *et al.* [126] sur l'alliage TA6V recouvert d'un dépôt solide de NaCl

Le fait de considérer la pression de vapeur saturante rend les réactions et le mécanisme thermodynamiquement possible (Tableau I-3).

Réaction chimique	ΔG_{833K}^0 (kJ/mol)
$4 \text{NaCl}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + 2 \text{TiO}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{TiO}_{3(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$	+281.04
$4 \text{NaCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} + 2 \text{TiO}_{2(g)} \rightarrow 2 \text{Na}_2\text{TiO}_{3(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$	-133.57
$\text{Ti}_{(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{TiCl}_{4(g)}$	-662.54
$\text{TiCl}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{TiO}_{2(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)}$	-129.94

Tableau I-3 : Réactions chimiques proposées par Ciszak *et al.* [126] dans leur mécanisme de corrosion active de l'alliage de titane TA6V à 560°C en présence d'un dépôt de 3,5 mg/cm² de NaCl et enthalpie libre standard associée

L'absence de données thermodynamiques sur le composé $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ n'a pas permis d'effectuer les calculs thermodynamiques avec l'oxyde mixte Na-Ti-O observé expérimentalement. Cependant, les calculs effectués avec la phase Na_2TiO_3 montrent que la formation du dichlore est possible à partir de la pression de vapeur saturante de NaCl, ce qui n'est pas le cas avec les cristaux solides NaCl déposés à la surface de l'échantillon.

Il semblerait que le phénomène de dissolution de l'oxygène soit également impacté par la présence du dépôt de NaCl. Ciszak *et al.* [126] n'ont mesuré aucun enrichissement du substrat en oxygène sur toute l'épaisseur de l'échantillon de TA6V analysé par EDX.

Si l'atmosphère oxydante contient de la vapeur d'eau, l'impact sur la cinétique d'oxydation des alliages de titane recouverts d'un dépôt de NaCl est encore plus important. La littérature rapporte l'effet synergique de la vapeur d'eau en plus du dépôt de NaCl [120,153,154,157]. Dumas *et al.* ont constaté que la prise de masse de l'alliage IMI-685 peut ainsi être multipliée par un facteur 100 à 600°C avec un dépôt de 1 mg/cm² de NaCl et seulement 10 ppm de vapeur d'eau contenue dans l'air [120]. Les morphologies des couches d'oxyde obtenues sur des échantillons traités dans ces conditions sont similaires à celles réalisées sous air sec avec NaCl, la couche d'oxyde étant encore plus épaisse.

La combinaison des mécanismes sous vapeur d'eau avec ceux du dépôt de sel sont responsables de la dégradation extrêmement rapide du matériau. La réaction entre le substrat, NaCl et H_2O conduirait à la formation de TiO_2 [120,153,154,157], des oxydes mixtes sodium-titane Na_2TiO_3 [153,154,157] et $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [156], ainsi que des espèces gazeuses H_2 [154,157] et HCl [153,154,157]. L'effet nocif synergique de NaCl couplé à la vapeur d'eau a été expliqué par Ciszak *et al.* [126], dont le modèle est présenté sur la Figure I-20.

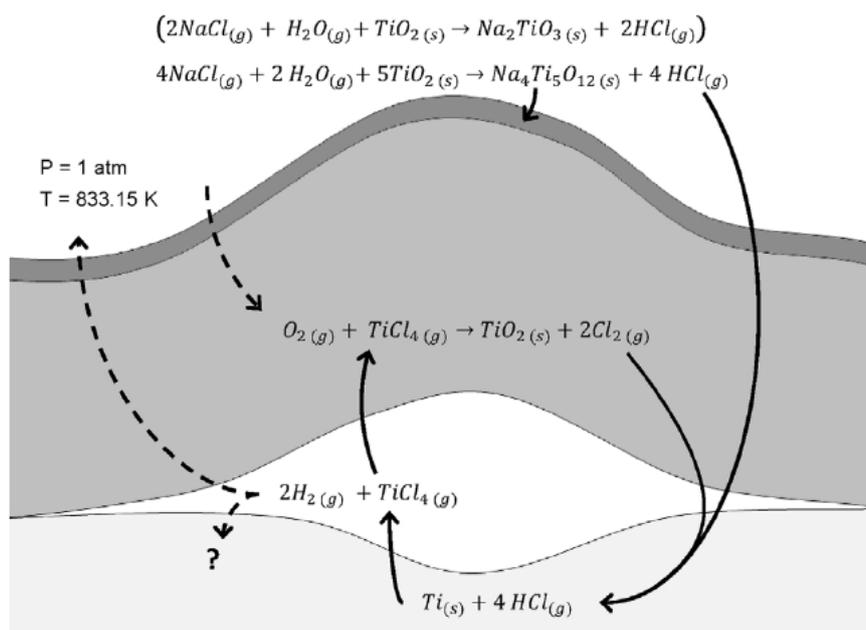


Figure I-20 : Mécanisme proposé par Ciszak *et al.* [126] pour la dégradation du TA6V en présence d'un dépôt solide de NaCl et de vapeur d'eau

Ce mécanisme implique la formation de dihydrogène à l'interface interne. Il est possible que le dihydrogène produit s'échappe à travers la couche d'oxyde poreuse pour rejoindre l'atmosphère, mais Ciszak n'exclut pas qu'une partie pénètre également dans le métal pour former une solution solide Ti-H.

I.5.4. Analogie aux phénomènes de fissuration par corrosion sous contrainte en présence de sels chauds

La formation d'hydrogène en présence de vapeur d'eau est un phénomène connu dans le domaine de la fissuration par la corrosion sous contraintes en présence de sels chauds (« Hot-salt-stress-corrosion cracking » ou HSSCC). Ce phénomène a été étudié de manière assez importante dans les années 1960-1970 car il est connu pour provoquer la rupture des pièces métalliques qui y sont soumises. Ce type de corrosion intervient sur des pièces sollicitées mécaniquement lorsque plusieurs conditions sont réunies : présence d'un dépôt de sel (même en faible quantité), de molécules d'oxygène, d'eau et une température supérieure à 150-200°C [158].

Pour reproduire ce phénomène, les essais consistent à réaliser des tests isothermes ou des cycles thermiques sur des éprouvettes de traction dans un environnement contenant NaCl (dépôt solide). La traction a souvent lieu in-situ pendant les cycles thermiques, alors qu'elle est effectuée post-oxydation dans le cas des traitements isothermes. Les alliages de titane étudiés sont majoritairement ceux utilisés par l'industrie aéronautique (Ti6242S [159,160], Ti6246 [158,161,162], IMI-834 [163], Ti-811 [164–167]) mais les températures testées sont souvent inférieures aux températures de fonctionnement de ces matériaux. Elles ne dépassent généralement pas 450°C. Fowler *et al.* [159] effectuent différents cycles thermiques reproduisant divers scénarios de vols d'avions. Ils observent notamment que l'ajout d'étapes de croisière et de périodes d'arrêt (isothermes à haute et à basse température) n'a pas d'effet significatif sur la durée de vie des pièces.

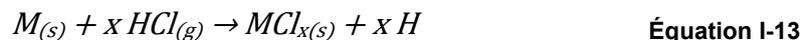
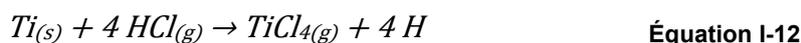
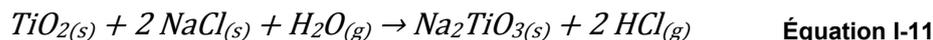
Logan *et al.* [165] ont constaté que de faibles dépôts de sel ont un impact plus important que des dépôts couvrants. Gray *et al.* [166] n'observent pas de changement important sur la cinétique avec de faibles dépôts, par contre un dépôt couvrant a des conséquences moins importantes. Les auteurs soulignent qu'un dépôt couvrant prive le métal d'un apport rapide en oxygène et en eau nécessaires au phénomène de HSSCC.

La vitesse de traction et la température de l'essai sont les paramètres primordiaux de la HSSCC. En effet, Gray [167] a observé que la ductilité des alliages recouverts d'un dépôt de NaCl diminue avec la vitesse de traction, ce qui n'est pas le cas lorsque l'alliage n'est pas recouvert de NaCl. A vitesse de traction égale, la fragilisation est plus marquée pour des températures plus basses. Ces résultats sont très similaires à ceux observés dans les études de fragilisation par l'hydrogène d'alliages de titane ou d'aciers [168–170]. Il est souvent admis que la fragilisation par l'hydrogène est la cause de la HSSCC. Cette hypothèse est également appuyée par le caractère réversible de la perte des propriétés mécaniques si l'hydrogène est éliminé, en accord avec les mesures de concentration en hydrogène réalisées. Lingwall [171] montre qu'un recuit sous vide après que l'échantillon ait été exposé au dépôt de sel à haute température, permet de retrouver les propriétés mécaniques initiales (allongement, ductilité).

Deux principaux modèles sont avancés pour expliquer les mécanismes de la HSSCC et la formation d'hydrogène pouvant fragiliser le matériau. Le premier modèle est un modèle dans lequel des réactions directes entre le sel, l'atmosphère et le substrat métallique sont en cause. Ce modèle, initialement proposé par Rideout (et appelé RPH pour Rideout pyrohydrolysis) [172] présente des similitudes avec le mécanisme proposé par Ciszak *et al.* [126,156] détaillé précédemment. D'après Rideout [172], Ti réagit avec NaCl pour former du dichlorure de titane, ainsi que de l'hydrogène selon l'Équation I-10. Le dichlorure de titane serait ensuite rapidement hydrolysé par l'humidité atmosphérique et formerait HCl. La rencontre entre HCl et le substrat permettrait à nouveau la formation d'hydrogène et de dichlorure de titane. L'hydrogène produit pourrait ainsi diffuser dans le métal et causer sa fragilisation. Mais d'après certains auteurs [173,174], la production de NaOH dans l'étape initiale du mécanisme (Équation I-10) n'est thermodynamiquement pas possible ($\Delta G^0 > 0$).



Des travaux plus récents [158,163] reprennent ce mécanisme avec des réactions chimiques possibles thermodynamiquement, rendant le mécanisme RPH plus crédible et aussi très proche du mécanisme de corrosion active décrit par Ciszak *et al.* [126,156] en présence de vapeur d'eau (Figure I-20). Chapman [158] et Pustode [163] considèrent que TiO_2 est l'espèce qui réagit avec NaCl et la vapeur d'eau atmosphérique pour former HCl ainsi que la phase Na_2TiO_3 observée en DRX (Équation I-11). HCl est une espèce corrosive qui peut attaquer des métaux. Cette espèce étant à l'état gazeux, elle peut donc soit diffuser à travers TiO_2 , soit localement attaquer TiO_2 et le dissoudre. Lorsque HCl parvient à rencontrer le substrat métallique, il y a formation d'hydrogène et de $TiCl_{4(g)}$ selon l'Équation I-12. L'hydrogène ainsi généré peut ensuite diffuser dans le titane et le fragiliser si des quantités importantes sont en jeu.



Tous les éléments d'alliage seraient susceptibles de réagir avec HCl pour former de l'hydrogène d'après Pustode [163]. La réaction correspondante est l'Équation I-13 où M pourrait correspondre à Ti, Al ou Sn.

I.6. Conclusion

Ce travail bibliographique « se veut » exhaustif ; il a permis, dans un premier temps, d'aborder les enjeux stratégiques liés à l'approvisionnement en titane. Il en découle que dans un contexte géostratégique délicat, le développement du recyclage du titane peut permettre aux industries de disposer d'une source d'approvisionnement complémentaire sûre. Des travaux sont en cours dans ce sens, avec notamment en France le lancement en 2015 du projet EcoTitanium qui vise à recycler le titane de qualité aéronautique.

La particularité des alliages de titane est leur microstructure biphasée à température ambiante, qui n'existe pas dans le titane pur. Cette microstructure est le paramètre sur lequel les industriels s'appuient pour développer certaines caractéristiques mécano-chimiques comme la soudabilité, la tenue au fluage, la résistance à la traction ou à la corrosion. Ces paramètres sont pilotés par la composition de l'alliage et les proportions de phases α/β .

Le comportement à haute température du titane pur et des alliages de titane quasi- α et $\alpha+\beta$ a également été étudié. En parallèle de la formation d'une couche d'oxyde TiO_2 , de l'oxygène peut s'insérer dans la maille du titane α jusqu'à une teneur de 34 % at. environ. Ce phénomène, appelé dissolution d'oxygène, est similaire à celui observé sur les alliages de zirconium et conduit à un durcissement du matériau. Par effet « ricochet », son effet est visible sur les propriétés mécaniques du matériau, notamment sur la résistance à la traction et la ductilité de l'alliage [56]. Des fissures perpendiculaires à la surface du matériau peuvent en effet apparaître, sur une profondeur du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la zone de dissolution d'oxygène. De plus, la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante peut avoir un effet important sur la cinétique de prise de masse des alliages de titane ainsi que sur la microstructure des produits de corrosion.

La problématique de corrosion par NaCl se pose dans le milieu de l'aéronautique et de l'aérospatial. Depuis les travaux d'Ashbrook [4], les industriels savent qu'un dépôt solide de NaCl peut se former sur la surface de pièces d'avions commerciaux. Si ces pièces sont exposées à des températures importantes, une dégradation précoce peut avoir lieu. Le phénomène, bien connu pour les aciers, est cependant beaucoup moins étudié sur les alliages de titane.

Malgré le peu de références disponibles sur le sujet de la corrosion à haute température du titane par NaCl, les travaux récents de Ciszak *et al.* proposent une

explication pour le TA6V [126] et le β 21S [156]. L'oxydation active du titane, similaire à celle observée par Grabke sur les aciers [142], semble expliquer pourquoi NaCl a un impact aussi important sur les prises de masse mesurées en présence d'un dépôt solide de NaCl. Si l'environnement contient également de la vapeur d'eau, l'effet est encore plus catastrophique. L'auteur note à ce propos un effet synergique qu'il attribue au rôle de l'espèce corrosive HCl vraisemblablement formée. Les propriétés mécaniques à la suite de ce type de corrosion n'ont jamais été évaluées, alors que des fissures parallèles à la surface de l'échantillon apparaissent dans la profondeur du substrat métallique. La dissolution d'oxygène est également impactée par ce type de corrosion, puisque d'une étude à l'autre, elle peut gagner en importance [173] ou bien être totalement inhibée [126].

Les résultats de Ciszak sont à rapprocher des études réalisées en conditions de corrosion sous contrainte par les sels (« Hot salt stress corrosion cracking » ou HSSCC). En effet, ce type de corrosion intervient sur des pièces sollicitées mécaniquement et thermiquement (température supérieure à 150-200°C) en présence d'oxygène, d'eau et de NaCl [158]. Les différents modèles proposés pour expliquer la HSSCC considèrent que la fragilisation du matériau est due à l'accumulation d'hydrogène dans le titane. Le comportement mécanique présente en effet de grandes similitudes avec les phénomènes observés dans la littérature sur la fragilisation par l'hydrogène d'aciers ou d'alliages de titane. De plus, la perte des propriétés mécaniques est réversible si l'hydrogène est éliminé [171]. Parmi les modèles proposés par la communauté pour expliquer la HSSCC, le modèle initialement proposé par Rideout [172] et récemment repris par Chapman [158], puis par Pustode [163], comporte de très grandes similitudes avec celui proposé par Ciszak en présence de vapeur d'eau (Figure I-20). Dans ce dernier, de l'hydrogène est formé à l'interface interne et pourrait s'échapper dans l'atmosphère ou former une solution solide dans le métal. L'identification d'hydrogène dans le métal apporterait des preuves supplémentaires au mécanisme de Ciszak et permettrait de faire un lien direct entre la corrosion haute température par NaCl et la HSSCC intervenant à plus basse température. La compréhension du rôle des éléments d'alliage reste un des enjeux sur ce mécanisme, car pour le moment, seul TiO_2 est envisagé alors que Al_2O_3 est également observé expérimentalement sur le TA6V.

D'autres sels sont susceptibles de se former sur des pièces situées à proximité des réacteurs et peuvent causer des dommages. C'est le cas de V_2O_5 , formé lors de la combustion, et de Na_2SO_4 , issu de la réaction entre NaCl (déjà déposé) et les résidus de combustion. Na_2SO_4 ne semble pas avoir un impact plus important que NaCl, puisque dans la littérature, les mélanges NaCl+ Na_2SO_4 provoquent des dégâts moins importants [137,138]. En revanche, la combinaison de NaCl avec V_2O_5 , ou des trois composés, a un effet critique [88,137,138]. Des eutectiques entre ces 3 composés peuvent être rencontrés et abaisser la température de fusion du mélange. Dans ce cas, les mécanismes de dégradation changent puisque la corrosion par les sels fondus a un effet encore plus dommageable que la corrosion par les sels solides.

I.7. Références

- [1] Cours matière Titane 99.60% - Investir Les Echos Bourse, <https://investir.lesechos.fr/cours/matiere-premiere-titane-9960pc,wmpcb,titsp,titsp,opid.html#>, 2018.
- [2] G. Lecompte-Boinet, Des alliages plus performants pour les trains d'atterrissage, L'Usine Nouvelle, 2008.
- [3] R.R. Boyer, *Materials Science and Engineering: A* 213 (1996) 103–114.
- [4] R.L. Ashbrook, A survey of salt deposits in compressors of flight gas turbine engines, NASA TN D-4999, 1969.
- [5] J.-M. De Monicault, Issues and progresses in manufacturing of aero titanium parts, Paper presented on Titanium 2008 Conference Proceedings, Caesar's Palace, Las Vegas, Nevada, USA, 2008.
- [6] P. Laheurte, W. Elmay, F. Prima, T. Gloriant, Editions Techniques de l'Ingénieur, M4781 (2014).
- [7] N.A. Khan, M. Arif, *Physica C: Superconductivity* 488 (2013) 35–38.
- [8] J.F. Li, P.X. Zhang, X.H. Liu, J.S. Li, Y. Feng, S.J. Du, T.C. Wang, W.T. Liu, G. Grunblatt, C. Verwaerde, G.K. Hoang, *Physica C: Superconductivity* 468 (2008) 1840–1842.
- [9] L. Bottura, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 10 (2000) 1054–1057.
- [10] Y. Combres, Editions Techniques de l'Ingénieur, M2355 (1997).
- [11] P.F. Louvigné, Le marché du titane métal : veille et enjeux, Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable et de la mer, 2010.
- [12] Du titane russe pour un projet russo-chinois dans l'aviation civile, <https://fr.sputniknews.com/actualite/201207281022439694-avion-chinois-c919-groupe-russe-vsnp-avisma/>, 2012.
- [13] H. Meddah, Les industriels de l'aéronautique craignent pour leurs approvisionnements en titane, L'Usine Nouvelle, 2014.
- [14] B. Liu, J.-B. He, Y.-J. Chen, Y. Wang, N. Deng, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 3130–3136.
- [15] N.M. Kablaoui, S.L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) 6785–6786.
- [16] N. Kashiwa, J. Yoshitake, *Die Makromolekulare Chemie* 185 (1984) 1133–1138.
- [17] J.M. Fraile, J.I. García, J.A. Mayoral, E. Vispe, *Journal of Catalysis* 189 (2000) 40–51.
- [18] D. Emadzadeh, W.J. Lau, T. Matsuura, M. Rahbari-Sisakht, A.F. Ismail, *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 70–80.
- [19] X. Li, Y. Chen, X. Hu, Y. Zhang, L. Hu, *Journal of Membrane Science* 471 (2014) 118–129.
- [20] P. Mobarakabad, A.R. Moghadassi, S.M. Hosseini, *Desalination* 365 (2015) 227–233.
- [21] C. Yacou, S. Smart, J.C. Diniz da Costa, *Separation and Purification Technology* 147 (2015) 166–171.
- [22] H. Abdallah, A.F. Moustafa, A.A. AlAnezi, H.E.M. El-Sayed, *Desalination* 346 (2014) 30–36.
- [23] Y.L. Thuyavan, N. Anantharaman, G. Arthanareeswaran, A.F. Ismail, R.V. Mangalaraja, *Desalination* 365 (2015) 355–364.
- [24] M. Safarpour, A. Khataee, V. Vatanpour, *Journal of Membrane Science* 489 (2015) 43–54.
- [25] C. Kim, J. Lee, S. Kim, J. Yoon, *Desalination* 342 (2014) 70–74.
- [26] F.B. Mainier, L.P. Monteiro, S.S. Tavares, F.R. Leta, J.M. Pardal, *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering* 10 (2013) 66–69.
- [27] E. Efsan, M. Noor, S. Kesahvanveraragu, *Applied Mechanics and Materials* 695 (2015) 684–687.
- [28] Boeing, Orders & deliveries, <http://www.boeing.com/commercial/#/orders-deliveries>, 2018.

- [29] Airbus, A350 XWB - Airbus, a leading aircraft manufacturer, <https://www.airbus.com/aircraft/market/orders-deliveries.html>, 2018.
- [30] C. Leyens, M. Peters, Titanium and titanium alloys, Wiley Online Library, 2003.
- [31] B. De Gélas, M. Armand, L. Séraphin, R. Tricot, Editions Techniques de l'Ingénieur, M557 (1976).
- [32] E. Aeby-Gautier, Les alliages de titane, Cours de l'Ecole des Mines de Nancy, 2006.
- [33] D. Banerjee, J.C. Williams, *Acta Materialia* 61 (2013) 844–879.
- [34] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium: engineering materials and processes, Springer, Verlag Berlin, 2007.
- [35] S. Naka, Thèse de Doctorat, Étude Des Mécanismes de Déformation Plastique à Basse Température de Monocristaux de Titane Alpha, Université de Paris Sud, 1983.
- [36] A.I. Kahveci, G.E. Welsch, *Scripta Metallurgica* 20 (1986) 1287–1290.
- [37] R. Venugopalan, J.J. Weimer, M.A. George, L.C. Lucas, *Biomaterials* 21 (2000) 1669–1677.
- [38] Z. Liu, G. Welsch, *Metallurgical Transactions A* 19 (1988) 527–542.
- [39] Y.T. Lee, G. Welsch, *Materials Science and Engineering: A* 128 (1990) 77–89.
- [40] J.-P. Bars, E. Etchessahar, J. Debuigne, *Journal of the Less Common Metals* 52 (1977) 51–76.
- [41] T. Sakai, M.E. Fine, *Scripta Metallurgica* 8 (1974) 541–544.
- [42] G.T. Gray, G. Luetjering, J.C. Williams, *Metallurgical Transactions A* 21 (1990) 95–105.
- [43] Y. Combres, Editions Techniques de l'Ingénieur, M4780 (2010).
- [44] I. Weiss, S.L. Semiatin, *Materials Science and Engineering: A* 263 (1999) 243–256.
- [45] G. Lütjering, J.C. Williams, A. Gysler, *Microstructure and Properties of Materials* 2 (2000) 1–74.
- [46] N.E. Paton, M.W. Mahoney, *Metallurgical Transactions A* 7 (1976) 1685–1694.
- [47] M. Colombié, Matériaux métalliques-2ème édition, Dunod, 2008.
- [48] Y. Combres, B. Champin, Editions Techniques de l'Ingénieur, M1335 (1991).
- [49] K.S. McReynolds, S. Tamirisakandala, *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011) 1732–1736.
- [50] S. Andersson, B. Collen, U. Kuylenstierna, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand* 11 (1957) 1641–1652.
- [51] P. Kofstad, Elsevier Applied Science Publishers, Crown House, Linton Road, Barking, Essex IG 11 8 JU, UK, 1988. (1988).
- [52] H.A. Porte, J.G. Schnizlein, R.C. Vogel, D.F. Fischer, *Journal of The Electrochemical Society* 107 (1960) 506–515.
- [53] J.L. Murray, H.A. Wriedt, *Journal of Phase Equilibria* 8 (1987) 148–165.
- [54] E.S. Bumps, H.D. Kessler, M. Hansen, *Transactions of the American Society for Metals* 45 (1953) 1008–1028.
- [55] H.R. Ogden, R.I. Jaffee, The Effects of Carbon, Oxygen, and Nitrogen on the Mechanical Properties of Titanium and Titanium Alloys, Battelle Memorial Inst. Titanium Metallurgical Lab., Columbus, Ohio, 1955.
- [56] K.S. Chan, M. Koike, B.W. Johnson, T. Okabe, *Metallurgical and Materials Transactions A* 39 (2007) 171–180.
- [57] C. Leyens, M. Peters, D. Weinem, W.A. Kaysser, *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996) 1709–1717.
- [58] W. Jia, W. Zeng, X. Zhang, Y. Zhou, J. Liu, Q. Wang, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 1351–1358.
- [59] J.E. Shamblen, T.K. Redden, Air contamination and embrittlement of titanium alloys, in the science, technology and application of titanium, Pergamon Press, London, 1968.
- [60] R.N. Shenoy, J. Unnam, R.K. Clark, *Oxidation of Metals* 26 (1986) 105–124.
- [61] A. Rosen, A. Rottem, *Materials Science and Engineering* 22 (1976) 23–29.
- [62] R.W. Evans, R.J. Hull, B. Wilshire, *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996) 492–501.
- [63] A. Dubertret, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Paris, 1970.

- [64] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, *Surface and Coatings Technology* 192 (2005) 164–170.
- [65] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, *Journal of Alloys and Compounds* 472 (2009) 241–246.
- [66] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.L. Antti, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 48 (2013) 1–8.
- [67] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.-L. Antti, *Materials Characterization* 99 (2015) 166–174.
- [68] C.J. Rosa, *Metallurgical Transactions* 1 (1970) 2517–2522.
- [69] P. Kofstad, *Journal of the Less Common Metals* 12 (1967) 449–464.
- [70] A.M. Chaze, C. Coddet, *Journal of the Less Common Metals* 124 (1986) 73–84.
- [71] M. Raffy, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 1981.
- [72] D. David, G. Beranger, E.A. Garcia, *Journal of The Electrochemical Society* 130 (1983) 1423–1426.
- [73] A. Anttila, J. Räisänen, J. Keinonen, *Applied Physics Letters* 42 (1983) 498–500.
- [74] C. Dupressoire, A. Rouaix-Vande Put, P. Emile, C. Archambeau-Mirguet, R. Peraldi, D. Monceau, *Oxidation of Metals* 87 (2017) 343–353.
- [75] A. Kanjer, Thèse de Doctorat, 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, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2017.
- [76] F. Dachille, P.Y. Simons, R. Roy, *Am Mineral* 53 (1968) 1929–1939.
- [77] J. Stringer, *Acta Metallurgica* 8 (1960) 758–766.
- [78] P. Kofstad, K. Hauffe, H. Kjollesdal, *Acta Chemica Scandinavica* 12 (1958) 239–266.
- [79] H.L. Du, P.K. Datta, D.B. Lewis, J.S. Burnell-Gray, *Oxidation of Metals* 45 (1996) 507–527.
- [80] J. Unnam, R.N. Shenoy, R.K. Clark, *Oxidation of Metals* 26 (1986) 231–252.
- [81] P. Kofstad, P.B. Anderson, O.J. Krudtaa, *Journal of the Less Common Metals* 3 (1961) 89–97.
- [82] P. Kofstad, *High temperature oxidation of metals*, Wiley, New York, 1966.
- [83] B. Champin, L. Graff, M. Armand, G. Béranger, C. Coddet, *Journal of the Less Common Metals* 69 (1980) 163–183.
- [84] W. Lu, C.L. Chen, L.L. He, F.H. Wang, J.P. Lin, G.L. Chen, *Corrosion Science* 50 (2008) 978–988.
- [85] R. Siab, G. Bonnet, J.M. Brossard, J. Balmain, J.-F. Dinhut, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3425–3431.
- [86] H.L. Du, P.K. Datta, D.B. Lewis, J.S. Burnell-Gray, *Corrosion Science* 36 (1994) 631–642.
- [87] Y. Balcaen, N. Radutoiu, J. Alexis, J.-D. Beguin, L. Lacroix, D. Samélor, C. Vahlas, *Surface and Coatings Technology* 206 (2011) 1684–1690.
- [88] M. Anuwar, R. Jayaganthan, V.K. Tewari, N. Arivazhagan, *Materials Letters* 61 (2007) 1483–1488.
- [89] S. Wang, Z. Liao, Y. Liu, W. Liu, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 470–477.
- [90] Z.G. Zhang, Y.P. Peng, Y.L. Mao, C.J. Pang, L.Y. Lu, *Corrosion Science* 55 (2012) 187–193.
- [91] J. Baillieux, D. Poquillon, B. Malard, *Journal of Applied Crystallography* 49 (2016) 175–181.
- [92] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science* 53 (2008) 775–837.
- [93] S. Chevalier, J. Favergeon, *French activity on high temperature corrosion in water vapor*, Trans Tech Publications, 2014.
- [94] M. Hänsel, W.J. Quadackers, D.J. Young, *Oxidation of Metals* 59 (2003) 285–301.
- [95] P. Sarrazin, F. Motte, J. Besson, C. Coddet, *Journal of the Less Common Metals* 59 (1978) 111–117.
- [96] F. Motte, C. Coddet, P. Sarrazin, M. Azzopardi, J. Besson, *Oxidation of Metals* 10 (1976) 113–126.
- [97] B. Pieraggi, C. Rolland, P. Bruckel, *Materials at High Temperatures* 22 (2005) 61–68.

- [98] P. Raynaud, F. Nardou, M. Billy, *Materials Chemistry and Physics* 10 (1984) 51–68.
- [99] R.L. Tollman, E.A. Gulbransen, *Journal of The Electrochemical Society* 115 (1968) 770–775.
- [100] A. Galerie, Y. Wouters, J.P. Petit, *Materials Science Forum* 251–254 (1997) 113–118.
- [101] V.I. Dyachkov, *Journal de Chimie Physique* 88 (1991) 233–248.
- [102] A. Galerie, M.R. Nicola, J.P. Pettit, *Microscopy of Oxidation* (1993) 338–346.
- [103] F. Nardou, P. Raynaud, M. Billy, *Journal de chimie physique* 81 (1984) 271–277.
- [104] Y. Wouters, A. Galerie, J.-P. Petit, *Solid State Ionics* 104 (1997) 89–96.
- [105] K. Löhberg, H.W. Schleicher, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* 15 (2011) 223–244.
- [106] J.A. Ruppen, A.J. McEvily, *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* 2 (1979) 63–72.
- [107] M. Göbel, J.D. Sunderkötter, D.I. Mircea, H. Jenett, M.F. Stroosnijder, *Surface and Interface Analysis* 29 (2000) 321–324.
- [108] A. Zeller, F. Dettenwanger, M. Schütze, *Intermetallics* 10 (2002) 59–72.
- [109] M.P. Brady, J.L. Smialek, J. Smith, D.L. Humphrey, *Acta Materialia* 45 (1997) 2357–2369.
- [110] Y. Wouters, Thèse de Doctorat, Oxydation Thermique Des Métaux Dans La Vapeur d'eau : Cas Du Nickel et Du Titane, Université de Grenoble, 1996.
- [111] E.W. Haycock, *Journal of The Electrochemical Society* 106 (1959) 771–775.
- [112] J. Rakowski, D. Monceau, F.S. Pettit, G.H. Meier, R.A. Perkins, *Microscopy of Oxidation* 2 (1993) 476–87.
- [113] A. Von Hippel, J. Kalnajs, W.B. Westphal, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 23 (1962) 779–799.
- [114] J.V. Cathcart, R.A. Perkins, J.B. Bates, L.C. Manley, *Journal of Applied Physics* 50 (1979) 4110–4119.
- [115] J.B. Bates, J.C. Wang, R.A. Perkins, *Physical Review B* 19 (1979) 4130–4139.
- [116] A. Galerie, Y. Wouters, M. Caillet, *Materials Science Forum* 369–372 (2001) 231–238.
- [117] S.R. Morrison, *The chemical physics of surfaces*, Springer US, Boston, MA, 1977.
- [118] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, John Wiley & Sons, New-York, 1996.
- [119] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, *Chimie inorganique*, Larcier, De Boeck, Paris, Bruxelles, 1996.
- [120] P. Dumas, C.S. John, *Oxidation of Metals* 10 (1976) 127–134.
- [121] G. Sanderson, J.C. Scully, *Corrosion Science* 8 (1968) 771–777.
- [122] Z. Yao, M. Marek, *Materials Science and Engineering: A* 192–193, Part 2 (1995) 994–1000.
- [123] M. Hara, M. Inoue, T. Nakagawa, *Journal of the Japan Institute of Metals* 62 (1998) 691–700.
- [124] M. Inoue, M. Hara, T. Nakagawa, Y. Shinata, *Journal of the Japan Institute of Metals* 61 (1997) 511–518.
- [125] J.-D. Béguin, D. Adrian, J.-A. Petit, J.-P. Rivière, C. Vahlas, S. Vaillant, in *Surface Modification Technologies: Proceedings of the 20th International Conference on Surface Modification Technologies*, 25-29 Sept. 2006, ASM International, Vienna, Austria, 2007, p. 59.
- [126] C. Cizak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, *Corrosion Science* 110 (2016) 91–104.
- [127] M.A. DeCrescente, N.S. Bornstein, *Corrosion* 24 (1968) 127–133.
- [128] F. Balbaud, S. Bosonnet, C. Desgranges, C. Duhamel, L. Martinelli, C. Pascal, S. Perrin, F. Rebillat, A. Rouaix-Vande Put, F. Rouillard, M. Tupin, *Corrosion et protection des matériaux à haute température - tome 2*, Transvalor - Presses des Mines, 200-216, 2018.
- [129] L. Antoni, A. Galerie, *Editions Techniques de l'Ingénieur*, M4227 (2003).
- [130] R. Streiff, *Le Journal de Physique IV Colloque* 03 (1993) C9-17-C9-41.
- [131] P. Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier Applied Science, New-York, 1988.

- [132] D.J. Young, High temperature oxidation and corrosion of metals, Elsevier, Oxford, 2008.
- [133] G.Y. Lai, High-temperature corrosion and materials applications, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 2007.
- [134] C.C. Tsaur, Thèse de Doctorat, High Temperature Oxidation and NaCl-Induced Accelerated Corrosion of Hot-Dip Aluminized 9Cr-1Mo and 310 Stainless Steel, Texas A&M University, 2004.
- [135] F. Pettit, Oxidation of Metals 76 (2011) 1–21.
- [136] G.S. Mahobia, N. Paulose, V. Singh, Journal of Materials Engineering and Performance 22 (2013) 2418–2435.
- [137] S. Kumar, K. Chattopadhyay, G.S. Mahobia, V. Singh, Materials & Design 110 (2016) 196–206.
- [138] I. Gurappa, Materials Science and Engineering: A 356 (2003) 372–380.
- [139] L. Fairman, Corrosion Science 2 (1962) 293–296.
- [140] A. Zahs, M. Spiegel, H. Grabke, Materials and Corrosion 50 (1999) 561–578.
- [141] V.A.C. Haanappel, T. Fransen, P.J.. Gellings, High Temperature Materials and Processes 10 (1992) 67–90.
- [142] H.J. Grabke, E. Reese, M. Spiegel, Corrosion Science 37 (1995) 1023–1043.
- [143] L. Antoni, A. Galerie, Editions Techniques de l'Ingénieur, M4226 (2003).
- [144] D.O. Albina, N.J. Themelis, Department of Earth and Environmental Engineering (2005).
- [145] J.-W. Kwon, Y.-Y. Lee, Y.-D. Lee, Materials at High Temperatures 17 (2000) 319–326.
- [146] N. Hiramatsu, Y. Uematsu, T. Tanaka, M. Kinugasa, Materials Science and Engineering: A 120 (1989) 319–328.
- [147] C. Schwalm, M. Schütze, Materials and Corrosion 51 (2000) 34–49.
- [148] C. Schwalm, M. Schütze, Materials and Corrosion 51 (2000) 73–79.
- [149] C. Schwalm, M. Schütze, Materials and Corrosion 51 (2000) 161–172.
- [150] R. Bender, M. Schutze, in Corrosion 2000, NACE International, 26-31st March, Orlando, Florida, USA, 2000.
- [151] R. Prescott, F.H. Stott, P. Elliott, Oxidation of Metals 31 (1989) 145–166.
- [152] C.J. Wang, J.W. Lee, T.H. Twu, Surface and Coatings Technology 163 (2003) 37–43.
- [153] Y. Xiong, S. Zhu, F. Wang, Corrosion Science 50 (2008) 15–22.
- [154] Y. Shu, F. Wang, W. Wu, Oxidation of Metals 52 (1999) 463–473.
- [155] D. Zheng, S. Zhu, F. Wang, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 5859–5864.
- [156] C. Cizsak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, Oxidation of Metals 87 (2017) 729–740.
- [157] C. Yu, S. Zhu, D. Wei, F. Wang, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 7530–7537.
- [158] T.P. Chapman, R.J. Chater, E.A. Saunders, A.M. Walker, T.C. Lindley, D. Dye, Corrosion Science 96 (2015) 87–101.
- [159] R.L. Fowler, A.J. Luzietti, Hot Salt Stress Corrosion Studies, United Technologies Corporation Pratt and Whitney Aircraft Group, USA, 1978.
- [160] M.D. Pustode, V.S. Raja, Metallurgical and Materials Transactions A 46 (2015) 6081–6089.
- [161] T.P. Chapman, V.A. Vorontsov, A. Sankaran, D. Rugg, T.C. Lindley, D. Dye, Metallurgical and Materials Transactions A 47 (2016) 282–292.
- [162] E.A. Saunders, T.P. Chapman, A.R.M. Walker, T.C. Lindley, R.J. Chater, V.A. Vorontsov, D. Rugg, D. Dye, Engineering Failure Analysis 61 (2016) 2–20.
- [163] M.D. Pustode, V.S. Raja, N. Paulose, Corrosion Science 82 (2014) 191–196.
- [164] D.N. Braski, Preliminary Investigation of Effect of Environmental Factors on Salt Stress Corrosion Cracking of Ti8A1-1Mo-1V, NASA, Hampton VA Langley Research Center, 1964.
- [165] H. Logan, M. McBee, C. Bechtoldt, B. Sanderson, G. Ugiansky, Stress Corrosion Cracking of Titanium: ASTM Special Technical Publication 397 (1966) 215–229.

- [166] H.R. Gray, J.R. Johnston, Hot-salt stress-corrosion of a titanium alloy under a simulated turbine-engine compressor environment, NASA TN D-5510, 1969.
- [167] H.R. Gray, Corrosion 25 (1969) 337–341.
- [168] P. Cotterill, Progress in Materials Science 9 (1961) 205–301.
- [169] H.A. Robinson, P.D. Frost, W.M. Parris, Trans. Met. Soc. AIME 212 (1958) 464–469.
- [170] D.N. Williams, Journal of the Institute of Metals 91 (1962) 147–152.
- [171] R.G. Lingwall, E.J. Ripling, NASA CR-88979 (1967).
- [172] S.P. Rideout, M.R. Louthan, C.L. Selby, Amer. Soc. Test. Mater, Spec. Tech 397 (1966) 137–151.
- [173] W.K. Boyd, F.W. Fink, The phenomenon of hot-salt stress-corrosion cracking of titanium alloys, NASA CR-117, 1964.
- [174] C.E. Wicks, F.E. Block, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. (1963).
- [175] I. Gurrappa, Oxidation of Metals 59 (2003) 321–332.

Chapitre II : Techniques expérimentales

II.1. Matériau.....	54
II.2. Tests d'oxydation	56
II.2.1. Démarche adoptée	56
II.2.2. Préparation des échantillons en vue des tests d'oxydation à haute température	57
II.2.3. Tests sous air de laboratoire	57
II.2.4. Tests d'oxydation en présence d'un dépôt solide de sel(s)	58
II.2.5. Tests d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau	59
II.2.6. Cyclage thermique	60
II.3. Essais mécaniques.....	61
II.3.1. Préparation des éprouvettes de traction.....	61
II.3.2. Essais de traction.....	62
II.4. Techniques de caractérisation	63
II.4.1. Diffraction des rayons X	63
II.4.2. Microscopie électronique à balayage	64
II.4.3. Microscopie électronique en transmission.....	64
II.4.4. Spectrométrie de photoélectrons X	64
II.4.5. Microdureté.....	65
II.4.6. Caractérisation des éprouvettes rompues	65
II.5. Références	66

II.1. Matériau

L'alliage sélectionné pour cette étude de vieillissement à haute température sous atmosphères complexes est un alliage de titane répandu dans l'industrie aéronautique pour la fabrication de pièces exposées à des températures de l'ordre de 400 à 560°C : l'alliage Ti6242S. La composition massique théorique de l'alliage est donnée dans le Tableau II-1.

Elément	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Si	C	Fe	O
min (%m.)	Bal.	5,50	1,80	3,60	1,80	0,06	-	-	-
max (%m.)	Bal.	6,50	2,20	4,40	2,20	0,10	0,05	0,25	0,15

Tableau II-1 : Composition massique de l'alliage Ti6242S [1]

L'alliage Ti6242S est un alliage de titane quasi- α . Il présente une microstructure bimodale composée de lamelles α/β et de grains α (Figure II-1). Une analyse de la taille de grains a été réalisée à l'aide du logiciel ImageJ à partir d'une image MEB en électrons rétrodiffusés (Figure II-2). Les grains α se répartissent selon deux formes de tailles différentes. Les grains α globulaires ont un diamètre de $(10,1 \pm 1,7) \mu\text{m}$ et les grains α allongés présentent une longueur de $(24,1 \pm 4,1) \mu\text{m}$ pour une largeur de $(13,8 \pm 2,5) \mu\text{m}$. La largeur des lamelles α/β a également été mesurée à l'aide du logiciel ImageJ. La Figure II-2 montre que les lamelles α ont une largeur de $(1,0 \pm 0,4) \mu\text{m}$, les lamelles β mesurent $(0,2 \pm 0,1) \mu\text{m}$ de largeur.

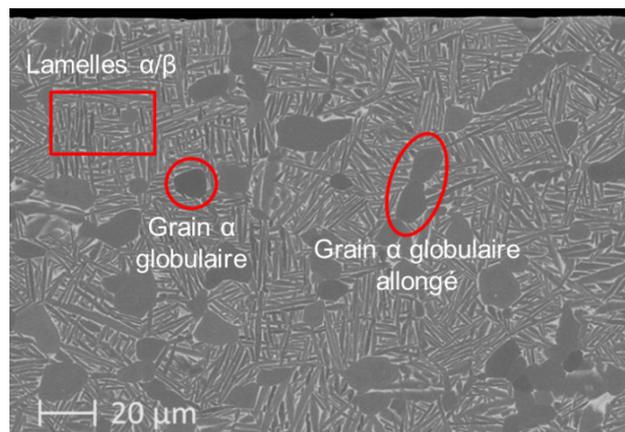


Figure II-1 : Micrographie MEB en électrons rétrodiffusés de l'alliage Ti6242S

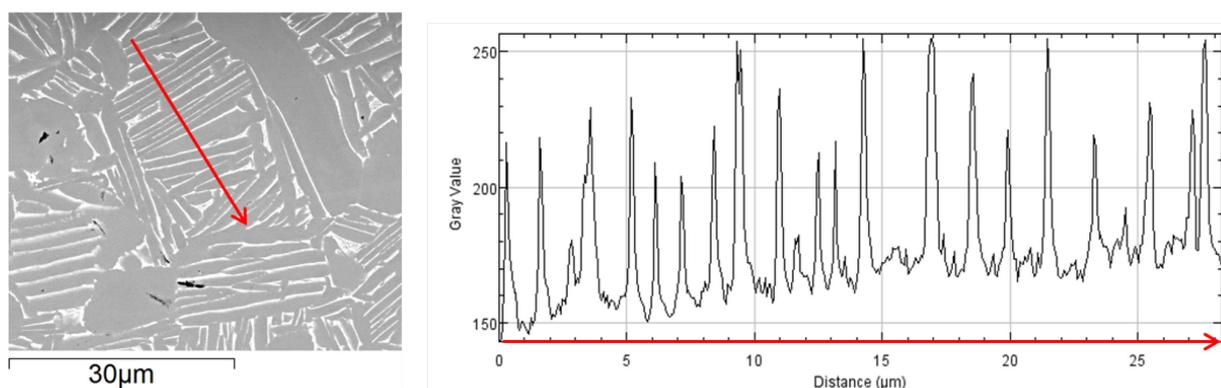


Figure II-2 : Mesure de la largeur des lamelles α et β sur ImageJ

La fraction surfacique de phase β est estimée à 14 % contre 86 % pour la phase α .

Des analyses MEB-EDX ont été pratiquées sur l'alliage ainsi que sur chacune des phases α et β . Les résultats sont donnés dans le Tableau II-2.

Élément	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Si
Alliage Ti6242S (% at.)	84,3	11,1	0,9	2,3	1,0	0,4
Phase α (% at.)	84,2	12,5	0,8	2,0	0,2	0,3
Phase β (% at.)	83,0	6,9	1,1	3,7	5,0	0,3

Tableau II-2 : Analyse EDX de l'échantillon et composition des phases α et β

Les paramètres des mailles α et β de l'alliage Ti6242S ont été déterminées par microscopie électronique en transmission. Plusieurs clichés de diffraction ont été réalisés dans les phases α et β d'un échantillon Ti6242S, puis une valeur moyenne des paramètres de maille a pu être calculée. La Figure II-3 est un exemple de zone sélectionnée pour acquérir les clichés de diffraction correspondants aux phases α et β de l'alliage de titane Ti6242S étudié.

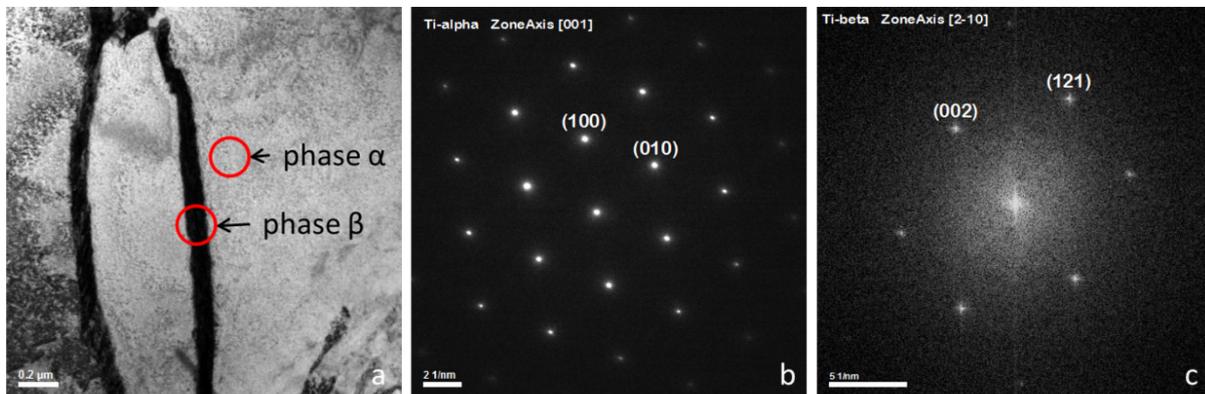


Figure II-3 : (a) Image en champ sombre de l'échantillon et clichés de diffraction correspondants à la phase α (b) et à la phase β (c)

Les paramètres de maille de l'alliage Ti6242S ont aussi été déterminés par affinement Rietveld d'un diagramme de diffraction des rayons X. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont présentés dans le Tableau II-3 et comparés avec les données de la littérature. Les valeurs obtenues sont proches de celles mesurées par Malinov *et al.* [2] sur le même alliage.

		MET	Rietveld	Littérature (Malinov <i>et al.</i> [2])	Titane pur (Pearson [3])
Phase α (HCP)	a (Å)	2,939	2,937	2,937	2,950
	c (Å)	4,674	4,686	4,687	4,683
	c/a	1,590	1,596	1,596	1,587
Phase β (BCC)	a (Å)	3,260	3,261	3,254	3,307

Tableau II-3 : Paramètres de maille mesurés pour l'alliage Ti6242S et comparaison avec la littérature sur le même alliage et sur le titane pur

L'alliage Ti6242S est un alliage conçu pour les applications à haute température. Il présente de bonnes propriétés en traction et est résistant au fluage grâce à l'ajout de silicium qui permet de bloquer les dislocations et de diminuer la déformation plastique [1,4]. Cet alliage est utilisé dans l'aéronautique pour fabriquer les aubes et les disques des moteurs

d'avions ainsi que certains mâts réacteur (ou pylon) [1,5]. C'est également un alliage utilisé pour la fabrication des turbomoteurs d'hélicoptères, notamment du compresseur centrifuge [6]. Ces éléments sont soumis au fluage jusqu'à une température de 560°C.

Les propriétés mécaniques de l'alliage sont présentées dans le Tableau II-4. Cependant, ces valeurs sont susceptibles d'évoluer selon la microstructure et les traitements thermiques appliqués à l'alliage pendant son élaboration.

Transus β :	995 \pm 15 °C
Masse volumique :	4,54 g/cm ³
Module d'Young (E) :	115 GPa
Limite d'élasticité à 0,2% ($R_{p0,2\%}$) :	895 MPa
Contrainte maximum (R_m) :	1000 MPa
Allongement à la rupture ($A_r\%$) :	12%

Tableau II-4 : Propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S (données TIMET [7])

La dureté de l'alliage a été mesurée par microdureté Vickers au centre d'un échantillon de Ti6242S brut de traitement et poli à l'état miroir. La dureté moyenne relevée sur 10 empreintes est de (375 \pm 10) HV. Cette valeur a été mesurée avec une charge de 25 gf, les empreintes présentent une diagonale d'environ 15 μ m. La dureté obtenue correspond donc à une valeur moyenne entre les phases α et β de l'alliage.

II.2. Tests d'oxydation

II.2.1. Démarche adoptée

Les mécanismes d'oxydation des alliages de titane sous air impliquent la formation d'une couche d'oxyde d'une part, ainsi que la dissolution d'oxygène dans la matrice métallique d'autre part. L'azote provenant de l'air pourrait également jouer un rôle sur le processus d'oxydation, comme décrit dans le *Chapitre I*.

L'oxydation isotherme de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire à 560°C a été étudiée sur de longues durées (19 000 heures = 2 ans et 15 semaines) en four à moufle. Pour s'assurer de la reproductivité des expériences, les échantillons oxydés 100, 300, 1 000, 6 000 et 10 000 heures ont été doublés. Une analyse thermogravimétrique sur une durée de 100 heures a également été réalisée afin de préciser la cinétique d'oxydation de l'alliage pour de courtes durées d'exposition. L'influence d'une forte teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère d'exposition de l'alliage Ti6242S a également été prise en compte. Des tests d'oxydation sous air enrichi avec 10 % vol. de vapeur d'eau ont été réalisés à 560°C pour des durées allant jusqu'à 1 000 heures. Les données recueillies ainsi que les caractérisations effectuées sur les échantillons post-vieillessement permettent de connaître précisément le comportement de l'alliage (espèces formées, épaisseur d'oxyde, profondeur de dissolution d'oxygène, constantes cinétiques de formation de la couche d'oxyde et de dissolution d'oxygène) sous air de laboratoire à 560°C.

La suite de l'étude a porté sur l'oxydation de l'alliage Ti6242S en présence d'un dépôt solide de NaCl jusqu'à 19 000 heures. La cinétique d'oxydation de l'alliage a été comparée à

celle obtenue sans dépôt de NaCl. Les échantillons oxydés de courtes durées (1, 2, 4, 16, 24 heures) ont également été doublés. Une analyse approfondie des couches d'oxyde et du substrat a également été réalisée afin de confronter les observations avec le peu de données présentes dans la littérature. Différents paramètres ont été étudiés afin de reproduire au mieux les conditions réelles de fonctionnement, notamment la concentration du dépôt de NaCl (1 et 3,5 mg/cm²), la présence d'humidité dans le milieu, l'effet d'un dépôt mixte NaCl/Na₂SO₄ et enfin l'effet de cycles de chauffages/refroidissement (cyclage thermique). Finalement, l'impact de ces dépôts sur les propriétés mécaniques de l'alliage a été évalué grâce à des essais de traction sur des éprouvettes vieilles avec ou sans dépôts de sel(s).

II.2.2. Préparation des échantillons en vue des tests d'oxydation à haute température

Des échantillons de Ti6242S ont été extraits d'un massif à l'aide d'une tronçonneuse Presi MECATOME T201. Les dimensions des échantillons sont approximativement de 20x10x2 mm. Un polissage aux grades successifs P240, P400 et P600 a été appliqué sur toutes les faces des échantillons, cet état de surface étant similaire à celui des pièces en service. Les échantillons ont été rincés à l'éthanol dans un bac à ultrasons. Les dimensions précises des échantillons ont été mesurées à l'aide d'un pied à coulisse numérique Fischer avec une précision de 0,01 mm afin d'avoir accès à la surface totale de chacun d'entre eux. Enfin, la masse initiale de chaque échantillon a été mesurée à l'aide de la balance Mettler Toledo avec une précision de 0,01 mg.

II.2.3. Tests sous air de laboratoire

L'oxydation de l'alliage de titane Ti6242S sous air de laboratoire a été étudiée à 560°C pour des temps de maintien en température allant jusqu'à 19 000 heures. Ces expériences ont été réalisées dans un four à moufle Carbolite équipé d'un contrôleur Eurotherm (Figure II-4). L'échantillon est maintenu verticalement dans un creuset en alumine déposé au centre du four. A la sortie du four, l'échantillon est refroidi à l'air ambiant puis il est pesé à l'aide de la balance Mettler Toledo avec une précision à 0,01 mg. A chaque échantillon correspond une durée d'oxydation ; la prise de masse correspondante est reportée sur la courbe de prise de masse de l'alliage.

Une thermobalance SETSYS Evolution SETARAM (Figure II-4) a également été utilisée pour effectuer des analyses thermogravimétriques de courte durée à 560°C. Les expériences utilisant cet appareil ont été réalisées sous un flux d'air synthétique (120 mL/min) et avec une rampe en température de 10°C/min sous air.



Figure II-4 : Four Carbolite (à gauche) et thermobalance SETSYS Evolution (à droite) utilisés pour l'oxydation sous air de laboratoire

II.2.4. Tests d'oxydation en présence d'un dépôt solide de sel(s)

La technique de dépôt élaborée au laboratoire consiste à chauffer l'échantillon à une température d'environ 60-70°C et de pulvériser sur celui-ci une solution sursaturée en NaCl ou Na₂SO₄ (Figure II-5). Au fur et à mesure des pulvérisations, l'eau s'évapore, ce qui permet au sel de cristalliser à la surface de l'échantillon. Dans le cas des mélanges de sels NaCl/Na₂SO₄, les concentrations en NaCl et en Na₂SO₄ sont calculées pour que la solution obtenue soit sous-saturée. En effet, la solution ne doit pas être en sursaturation lors du dépôt car la précipitation de l'une ou l'autre des deux espèces changerait les ratios de NaCl et de Na₂SO₄ déposés.

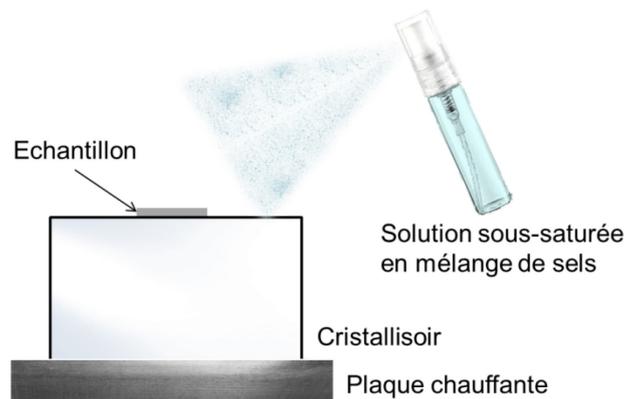


Figure II-5 : Schéma du dispositif de dépôt de sel

Les concentrations des solutions préparées sont données dans le Tableau II-5.

Mélanges de sels (% _{mol})	[NaCl] (g/L)	[Na ₂ SO ₄] (g/L)	Proportion NaCl réelle (% _{mol} .)	Proportion Na ₂ SO ₄ réelle (% _{mol} .)
100% NaCl	358,0	0,0	100,0	0,0
50%NaCl – 50%Na ₂ SO ₄	70,4	149,6	53,4	46,6
100% Na ₂ SO ₄	0,0	192,0	0,0	100,0

Tableau II-5 : Concentrations des différentes solutions préparées pour le dépôt de sel solide

La masse surfacique des dépôts de sels (NaCl, Na₂SO₄ et NaCl/Na₂SO₄) testés dans cette étude est de 3 à 4 mg/cm², correspondant à des dépôts couvrants (75 à 85 % de la surface des échantillons). Des dépôts de NaCl peu couvrants de l'ordre de 1 mg/cm² (30 à 40 % de surface recouverte) ont également été réalisés afin d'étudier l'influence du taux de recouvrement du dépôt de sel. Le protocole de dépôt a été optimisé pour obtenir une bonne

reproductibilité des dépôts réalisés, qui sont systématiquement contrôlés au microscope optique.

Les essais d'oxydation en présence d'un dépôt de sel ont été réalisés dans un second four à moufle Carbolite de la même manière que les essais menés sans dépôt. La masse initiale est considérée comme étant la masse de l'échantillon recouvert de son dépôt de sel. La masse finale de l'échantillon est mesurée à la sortie du four, après refroidissement à température ambiante. La prise de masse calculée est donc uniquement relative à l'évolution de l'échantillon pendant le vieillissement thermique.

II.2.5. Tests d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau

Les tests d'oxydation sans et en présence de dépôt couvrant NaCl ont également été réalisés sous air enrichi avec 10 % vol. de vapeur d'eau. Le montage utilisé est alimenté par une bouteille d'air synthétique (sec). Le gaz circule à travers un ballon (B), qui contient de l'eau portée à ébullition, ce qui permet de saturer l'air en vapeur d'eau (Figure II-6). L'air chargé en vapeur d'eau traverse ensuite le réfrigérant à eau (R) dont la température fixe le point de rosée du mélange air/vapeur d'eau. La régulation de la température du réfrigérant à eau est assurée par un groupe froid (GF). L'eau en excès dans le gaz condense sur les parois du réfrigérant et retombe dans le ballon. A la sortie du réfrigérant, le gaz est enrichi en vapeur d'eau à la concentration souhaitée. Les conduits de circulation (C) sont chauffés jusqu'au four (F) à l'aide d'un cordon chauffant à une température largement supérieure à celle du réfrigérant afin d'éviter toute condensation et perte d'humidité sur des parties froides. Le mélange air/vapeur d'eau traverse le four tubulaire où sont disposés les échantillons.

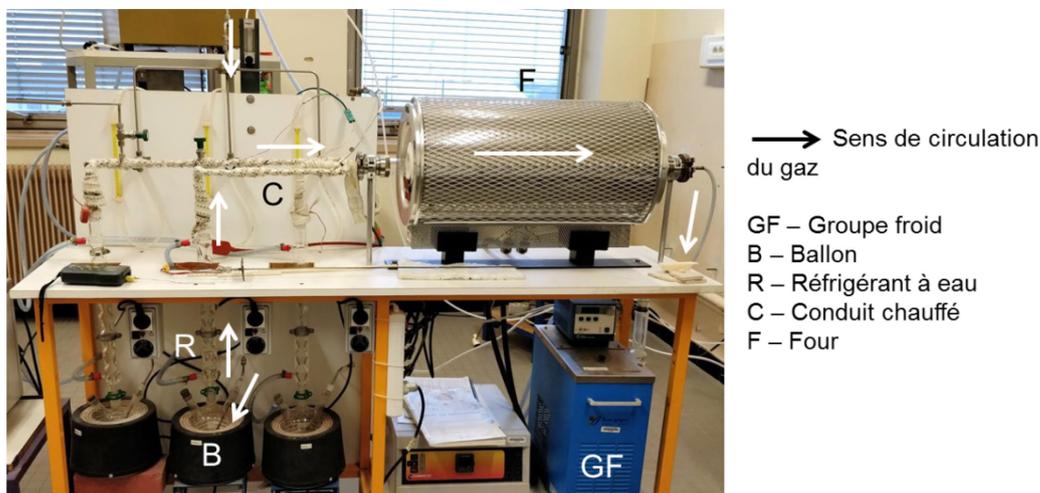


Figure II-6 : Montage d'oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau

Une courbe d'étalonnage de l'hygrométrie en sortie du four en fonction de la température du réfrigérant a été réalisée à l'aide d'un hygromètre. Les tests en oxydation sous air enrichi en vapeur d'eau présentés dans ce manuscrit ont été réalisés avec une hygrométrie absolue fixée à 10 % vol. de vapeur d'eau. Pour cela, l'eau contenue dans le ballon est portée à ébullition et la température du réfrigérant à eau est de 29°C (le système présenté ici ne correspondant pas à des conditions d'équilibre thermodynamique). Les cordons chauffants chauffent la conduite de circulation du gaz à 90°C pour éviter la

condensation. Le flux gazeux lors des expériences est de 10 L/min afin d'assurer une circulation fluide et continue dans le four tubulaire.

II.2.6. Cyclage thermique

L'application de cycles de chauffage/refroidissement aux échantillons génère des déformations thermiques qui sont différentes de celles résultant du refroidissement après oxydation isotherme. Ces déformations sont dues à la différence de coefficient de dilatation entre le métal et son oxyde, et conduisent plus ou moins rapidement, à un écaillage de la couche d'oxyde. Les sollicitations thermiques sont d'autant plus importantes lorsque les cycles thermiques appliqués au matériau sont courts. En effet, une étape isotherme longue permet au matériau de mieux relaxer ses contraintes [8].

Dans cette étude, les chocs thermiques appliqués aux échantillons sont obtenus par le déplacement d'un four tubulaire autour des échantillons. Le dispositif de cyclage thermique est présenté en Figure II-7. Le four tubulaire se déplace sur une vis sans fin actionnée par un moteur électrique. L'opération est réalisée grâce à un automate et aux capteurs de position présents de chaque côté du banc d'essai qui permettent de stopper le moteur lorsque le four entre en butée.

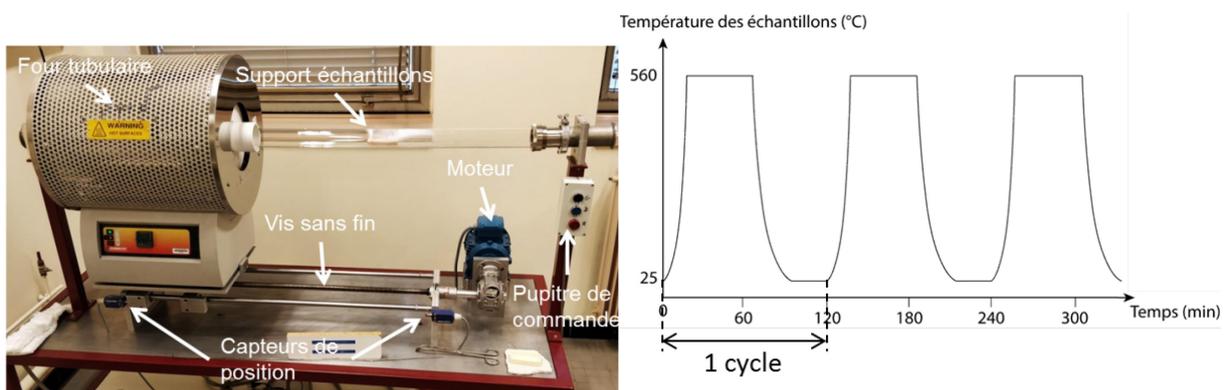


Figure II-7 : Banc de cyclage thermique utilisé pour les expériences en conditions de chauffage/refroidissement (à gauche) et cycle de température correspondant (à droite)

Les cycles mis en place pour cette étude ont une durée de 2 heures comprenant une phase de chauffage à 560°C d'une durée d'une heure, et une phase de refroidissement sous air à température ambiante d'une durée d'une heure également. Les cycles courts permettent une dégradation rapide du matériau et le refroidissement d'une heure permet aux échantillons de refroidir jusqu'à température ambiante malgré l'inertie thermique du tube en quartz utilisé.

La mesure des prises de masse brute et nette s'effectue lorsque les échantillons sont à température ambiante, pendant la phase de refroidissement. La prise de masse brute représente la prise de masse de l'échantillon accompagné des écailles d'oxyde éventuelles. La prise de masse nette est la prise de masse de l'échantillon sans ses écailles. Si un écaillage de la couche d'oxyde intervient, un écart apparaît entre les courbes de prise de masse brute et nette [9].

II.3. Essais mécaniques

II.3.1. Préparation des éprouvettes de traction

Les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S brut, oxydé sous air sans dépôt et en présence de dépôts couvrants de NaCl et NaCl/Na₂SO₄ ont été déterminées par essais de traction.

Une géométrie plate a été retenue pour les éprouvettes de traction pour des raisons de dimensionnement. L'épaisseur de la zone utile des éprouvettes de traction doit être fine pour que les traitements d'oxydation avec ou sans dépôt de sels aient un impact visible sur la tenue mécanique de l'alliage Ti6242S en traction. Une épaisseur de 500 µm a été retenue pour la partie utile, alors que l'épaisseur des têtes est plus importante afin d'assurer un bon maintien de l'éprouvette dans les mors de la machine de traction. Les dimensions des éprouvettes testées en traction sont données en Figure II-8.

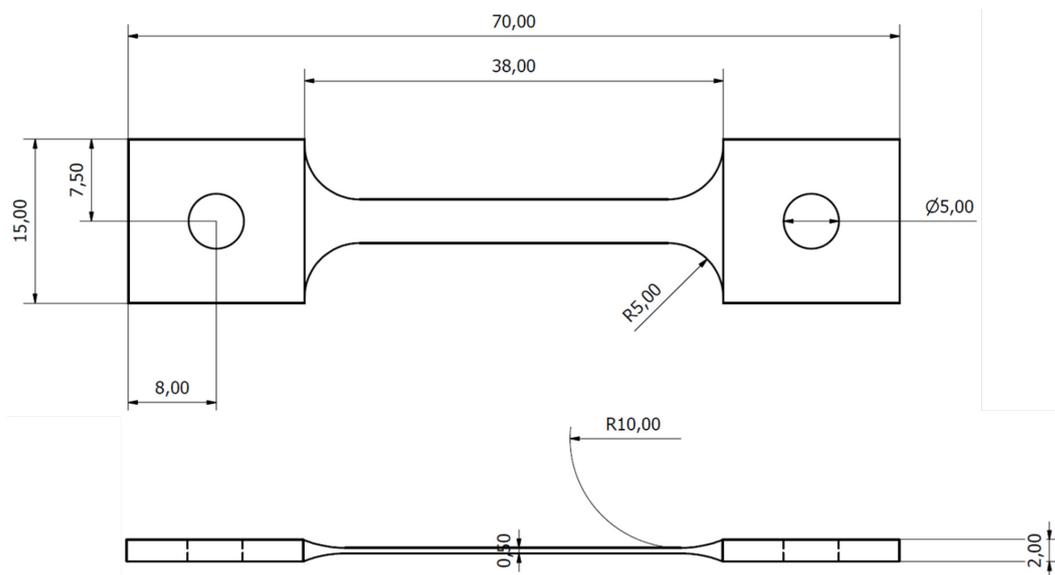


Figure II-8 : Plan des éprouvettes de traction utilisées

La Figure II-9 détaille les différentes étapes suivies pour obtenir une éprouvette de traction. Les découpes ont été réalisées par électroérosion (Plateforme 3D, IUT du Creusot). Cette technique présente l'avantage de ne pas appliquer de contrainte mécanique à la pièce pendant la découpe. En revanche, l'arc électrique provoque une légère oxydation en surface de la pièce découpée. Un polissage au papier SiC P600 a donc été nécessaire pour éliminer cette couche d'environ 50 µm d'épaisseur.

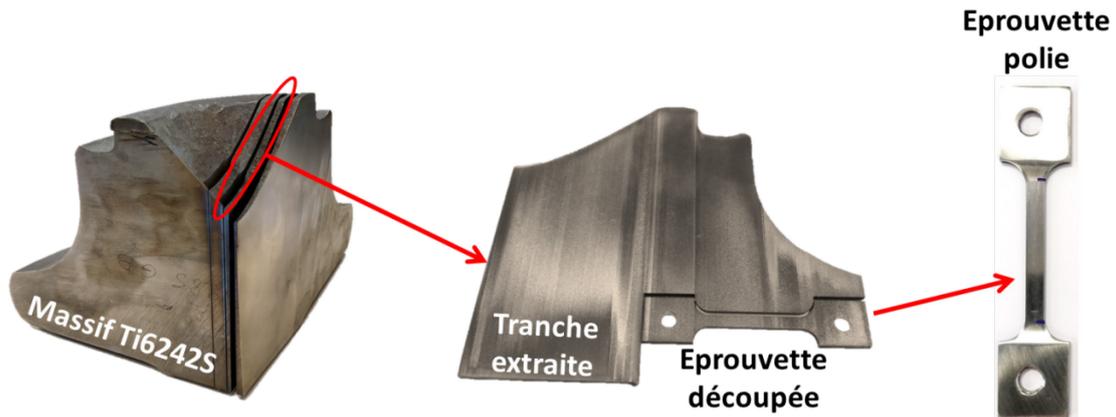


Figure II-9 : Etapes d'obtention d'une éprouvette de traction par électroérosion

A l'issue du polissage, la section initiale des éprouvettes est légèrement elliptique, comme le montre l'observation de la section d'une éprouvette non oxydée sur la Figure II-10. Cette forme non rectangulaire a été prise en compte pour le tracé des courbes de traction (mesure précise de la section au microscope optique après essai).

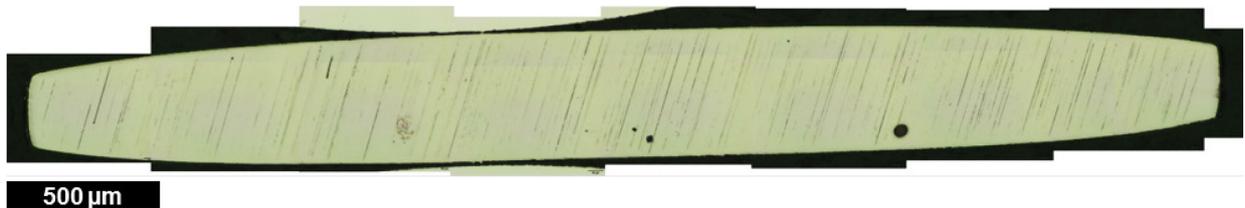


Figure II-10 : Section légèrement ovale d'une éprouvette non oxydée observée au microscope optique

Les dépôts de sel ont été réalisés uniquement sur la zone utile des éprouvettes de traction (Figure II-11) afin de ne pas fragiliser la tête des éprouvettes par le processus d'oxydation très sévère qui a lieu dans ce cas. Le protocole de dépôt décrit dans le paragraphe II.2.4. a été mis en œuvre sur toutes les éprouvettes oxydées avec un dépôt de sel.

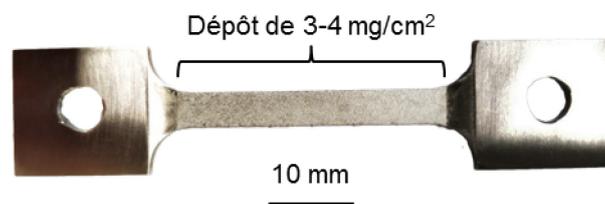


Figure II-11 : Dépôt de NaCl couvrant sur la partie utile d'une éprouvette de traction

II.3.2. Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante après oxydation des éprouvettes. Dans cette étude, seulement 6 éprouvettes de traction ont pu être obtenues. La priorité a été donnée à l'étude de l'évolution du comportement mécanique de l'alliage Ti6242S après oxydation dans différentes conditions (voir Tableau II-6) afin de prendre en

compte la nature des dépôts de sels ainsi que la durée d'oxydation. Des essais de reproductibilité auraient restreint le nombre de conditions testées.

Eprouvette	Condition d'oxydation	Durée d'oxydation (h)	Température d'oxydation (°C)
1	Non oxydée	0	-
2	Air	100	560
3	Air	1000	560
4	Air + NaCl couvrant	100	560
5	Air + NaCl couvrant	1000	560
6	Air + NaCl/Na ₂ SO ₄ couvrant	100	560

Tableau II-6 : Conditions d'oxydation des éprouvettes de traction de Ti6242S testées

Le banc d'essai utilisé est une machine de traction SHIMADZU AGS-X. La vitesse de déplacement imposée à la traverse est de 1 mm/s et un extensomètre est fixé à l'éprouvette lors de l'essai afin de suivre sa déformation. Les données brutes ont été traitées sur le logiciel Origin.

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Diffraction des rayons X

La technique de Diffraction des Rayons X (DRX) a été employée pour caractériser les phases en présence dans le matériau brut et dans les couches de corrosion après traitement d'oxydation. Ces analyses ont été effectuées avec le diffractomètre D8 Advance de Brüker couplé avec un détecteur LYNXE. Le rayonnement X est obtenu avec une cathode de cuivre et a pour longueur d'onde 0,154 nm. Les diffractogrammes des échantillons oxydés sous air ont été obtenus sous un angle d'incidence de 2° qui correspond à une profondeur de pénétration des rayons X dans l'échantillon (couche d'oxyde puis solution solide Ti-O) comprise entre 2 et 3 µm.

Les numéros des fiches ICDD correspondant aux phases indexées lors des différentes caractérisations ne sont pas précisés sur chaque diffractogramme. Les numéros des fiches ICDD et les groupes d'espace des phases identifiées sont résumées en *Annexe*.

La diffraction des rayons X a également permis d'étudier l'évolution des paramètres de la maille α du Ti6242S avec le taux d'oxygène dissous par affinement Rietveld des diffractogrammes enregistrés. Ces analyses ont été effectuées à l'aide du logiciel MAUD [10]. La résolution de l'appareil a été calibrée à l'aide d'une poudre standard LaB₆ NIST. Le modèle proposé par Popa [11] a été utilisé pour représenter les cristallites anisotropiques et les microcontraintes. La texture des échantillons a été prise en compte par l'utilisation d'un modèle harmonique sphérique.

II.4.2. Microscopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a permis d'étudier la morphologie de surface et en coupe transverse des échantillons oxydés dans les différentes conditions testées. La composition des couches d'oxyde a été déterminée par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX). La zone de dissolution d'oxygène dans le substrat est analysée par EDX. Des cartographies élémentaires ont été acquises par EDX sur les coupes transverses des échantillons oxydés en présence d'un dépôt de sel.

L'appareil utilisé est un microscope JEOL JSM-7600F à émission de champ (FEG). Les analyses chimiques ont été faites à l'aide d'un détecteur EDX de Oxford Instruments sous une tension d'accélération de 15 kV. Les données acquises ont été traitées avec le logiciel INCA de Oxford Instruments.

II.4.3. Microscopie électronique en transmission

Un échantillon de l'alliage de Ti6242S non oxydé a été aminci par meulage concave pour être analysé en Microscopie Electronique en Transmission (MET). Plusieurs clichés de diffraction ont été indexés et ont permis de calculer des valeurs moyennes des paramètres des mailles α et β de l'alliage Ti6242S.

Des lames FIB (Focus Ion Beam) ont été extraites d'échantillons oxydés sous air pendant 300 heures sans dépôt de sel et pendant 2 heures avec dépôt couvrant de NaCl dans le but de caractériser plus finement les phénomènes observés au MEB.

L'analyse de ces échantillons a été réalisée au laboratoire ICB à l'aide d'un microscope JEOL 2100F équipé d'un détecteur EDX XFlash® 5030 de Bruker AXS avec une résolution spectrale de 127 eV.

II.4.4. Spectrométrie de photoélectrons X

Cette technique a été utilisée dans ces travaux pour identifier la composition des couches d'oxydes extrêmement fines formées sous air après de courtes périodes d'exposition (100 heures). Comme les profondeurs analysées par XPS sont de l'ordre de quelques nanomètres, les analyses ont été effectuées après des abrasions successives de 1 minute aux ions Ar^+ afin de descendre peu à peu dans la profondeur des oxydes puis du substrat.

La source X utilisée est la raie $\text{K}\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV). Les énergies de liaison des pics ont été calibrées sur la raie de l'orbitale $\text{C}1s$ du carbone (284,8 eV) à la surface de l'échantillon, provenant de la contamination de surface. Dans le métal, les pics ont été calibrés sur l'orbitale $2p$ de l'aluminium située à 72,8 eV. Le diamètre du faisceau incident est de 200 μm et les électrons sont collectés avec un angle d'émergence de 45° .

II.4.5. Microdureté

La microdureté est la technique utilisée pour déterminer les profondeurs de dissolution d'oxygène après oxydation de l'alliage Ti6242S sous air sans dépôt de sels, en complément des profils de concentration en oxygène réalisés par l'EDX. L'oxygène a un effet durcissant sur les alliages de titane, proportionnellement à sa concentration [12]. Des profils de dureté depuis l'interface métal/oxyde des échantillons oxydés sous air, jusqu'à 200 μm de profondeur dans le substrat ont été réalisés afin de suivre la diffusion de l'oxygène dans l'alliage, comme illustré sur la Figure II-12.

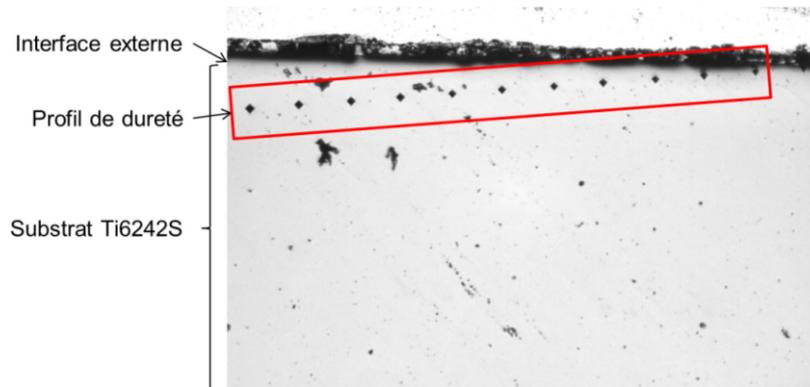


Figure II-12 : Schéma illustrant les profils de microdureté réalisés sur les échantillons oxydés à l'air

L'appareil utilisé est un microduromètre Zwick Roell Indentec en configuration de microdureté Vickers, piloté par ordinateur. La charge appliquée sur l'indenteur en diamant est de 25 grammes pour toutes les mesures réalisées dans cette étude.

II.4.6. Caractérisation des éprouvettes rompues

Les fractographies des éprouvettes rompues ont été observées au MEB. L'analyse de la partie utilisée des éprouvettes en coupe transversale a été réalisée par EDX-MEB après enrobage et polissage de celles-ci. La zone analysée en coupe transversale se situe le plus près possible de la rupture. Les sections des éprouvettes ont été mesurées au microscope optique OLYMPUS BX51 TRF équipé d'une caméra couleur OLYMPUS SC100 et assisté par ordinateur. L'acquisition d'images locales de l'éprouvette au grandissement x20 a permis de reconstruire une image de toute la surface transversale de l'éprouvette avec une résolution optimale. Un exemple de reconstruction de la section d'une éprouvette oxydée 1 000 h sous air après essai de traction et préparation est illustré sur la Figure II-13.



Figure II-13 : Observation post-mortem au microscope optique de la section d'une éprouvette de Ti6242S oxydée 1 000 h sous air

II.5. Références

- [1] R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, *Materials properties handbook: titanium alloys*, ASM International, 1993.
- [2] S. Malinov, W. Sha, Z. Guo, C.C. Tang, A.E. Long, *Materials Characterization* 48 (2002) 279–295.
- [3] W.B. Pearson, *A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon Press, 1958.
- [4] C. Leyens, M. Peters, *Titanium and titanium alloys*, Wiley Online Library, 2003.
- [5] R.R. Boyer, *Materials Science and Engineering: A* 213 (1996) 103–114.
- [6] J.-M. De Monicault, *Issues and progresses in manufacturing of aero titanium parts*, Paper presented on Titanium 2008 Conference Proceedings, Caesar's Palace, Las Vegas, Nevada, USA, 2008.
- [7] TIMET TIMETAL® 6-2-4-2 (Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.08Si) Titanium Alloy, <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=8cac2808180543e59117f97c3942567f&ckck=1>, n.d.
- [8] L. Antoni, A. Galerie, *Editions Techniques de l'Ingénieur*, M4221 (2003).
- [9] S. Chevalier, *Traitements de surface et nouveaux matériaux*, Editions Universitaires de Dijon, 2007.
- [10] L. Lutterotti, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (2010) 334–340.
- [11] N.C. Popa, *Journal of Applied Crystallography* 31 (1998) 176–180.
- [12] J. Baillieux, D. Poquillon, B. Malard, *Philosophical Magazine Letters* 95 (2015) 245–252.

Chapitre III : Oxydation de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire

III.1. Oxydation isotherme de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire	68
III.1.1. Cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S	68
III.1.2. Caractérisation des couches d'oxyde	71
III.1.3. Dissolution d'oxygène dans l'alliage Ti6242S.....	76
III.1.4. Détermination de l'énergie d'activation d'oxydation de l'alliage étudié.....	81
III.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'alliage Ti6242S	82
III.2.1. Cinétique d'oxydation.....	82
III.2.2. Morphologie des couches	83
III.2.3. Dissolution d'oxygène	85
III.3. Oxydation de l'alliage Ti6242S sous air en conditions de cyclage thermique	86
III.4. Conclusion	88
III.5. Références	89

III.1. Oxydation isotherme de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire

III.1.1. Cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S

La cinétique d'oxydation à 560°C de l'alliage Ti6242S a été suivie pour des durées longues (jusqu'à 19 000 h, soit 2 ans et 2 mois) sous air de laboratoire de manière discontinue (Figure III-1). La courbe obéit à un régime cinétique parabolique jusqu'à 10 000 h. Entre, 10 000 et 19 000 h, la prise de masse semble devenir linéaire, suggérant que la limite d'utilisation de l'alliage à 560°C est atteinte. Cependant cette déduction est faite à partir de deux points ; des points intermédiaires auraient été nécessaires afin de la confirmer ou l'infirmer. Il est à noter également que l'oxydation de l'alliage sur une période de 19 000 h n'a pas pu être reproduite en raison de la durée trop importante de l'expérience.

La constante cinétique parabolique k_p calculée en traçant $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ sur une durée d'oxydation de 10 000 h a une valeur de $8,7 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est cohérente avec celle obtenue sur une durée courte (100 h) en thermobalance sous air sec ($k_p = 1,1 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

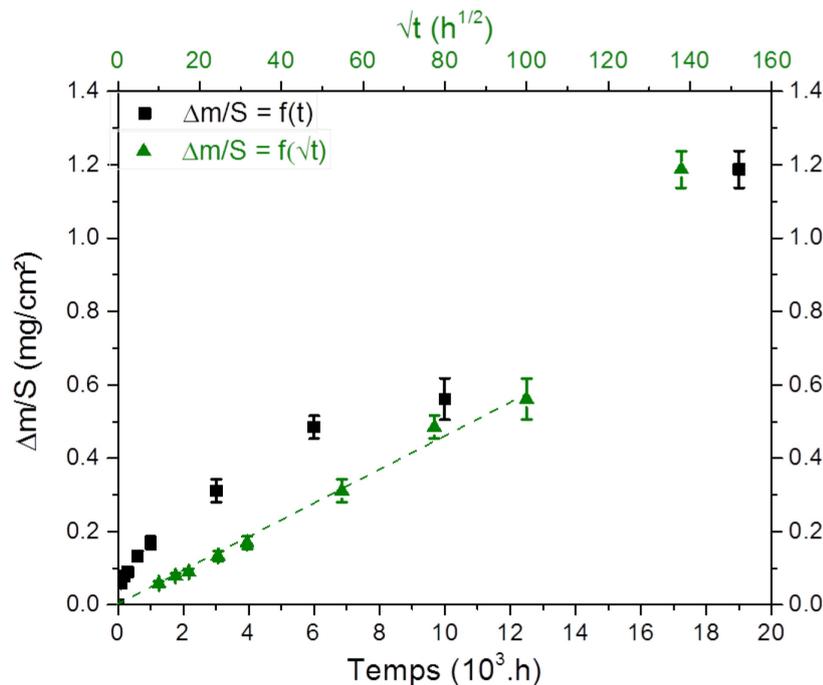
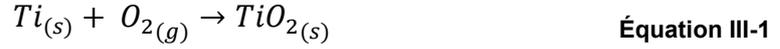


Figure III-1 : Courbe de prise de masse discontinue de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire à 560°C sur 19 000 h et tracé de $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ jusqu'à 10 000 h d'oxydation

Ces constantes cinétiques sont en bon accord avec les données rapportées dans la littérature [1–5]. Gaddam *et al.* [2] rapportent un comportement parabolique de l'alliage Ti6242S sous air à 500°C et à 593°C, les constantes cinétiques mesurées valant $9,34 \times 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ et $7,84 \times 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ respectivement. Dupressoire *et al.* [6] ont étudié le comportement de l'alliage à 650°C sous air synthétique. Ils rapportent également une cinétique parabolique, caractérisée par une constante cinétique égale à $1,9 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les constantes cinétiques précédentes ont été calculées à partir de la prise de masse totale des échantillons. Elles ne permettent pas d'en savoir davantage sur la cinétique de

formation des couches d'oxyde ni sur la cinétique de dissolution d'oxygène. Pour en apprendre plus sur ces grandeurs, il est nécessaire de séparer leurs contributions respectives sur la prise de masse globale mesurée pendant les expériences. Il est possible de montrer que, pour cela, il suffit de connaître l'épaisseur de la couche d'oxyde pour différentes durées d'oxydation. En effet, la réaction d'oxydation de l'alliage conduisant à la formation de TiO_2 et décrite par l'Équation III-1, peut être exprimée sous la forme de l'Équation III-2 en appliquant la loi de conservation de la masse.



$$\frac{m_{TiO_2}}{M_{TiO_2}} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{\Delta m_{O_2(TiO_2)}}{M_{O_2}} \quad \text{Équation III-2}$$

où $\Delta m_{O_2(TiO_2)}$ correspond à la prise de masse en oxygène due à la formation de la couche de TiO_2 .

La connaissance de l'épaisseur de TiO_2 formé permet de calculer la prise de masse en oxygène due à la formation de la couche d'oxyde, en supposant que la couche est dense et que son épaisseur est constante :

$$\Delta m_{O_2(TiO_2)} = \frac{e_{TiO_2} \times \rho_{TiO_2} \times S \times M_{O_2}}{M_{TiO_2}} \quad \text{Équation III-3}$$

où e_{TiO_2} est l'épaisseur de la couche de TiO_2 en cm, ρ_{TiO_2} la masse volumique de TiO_2 (4,23 g/cm³), S la surface de l'échantillon en cm², M_{O_2} et M_{TiO_2} les masses molaires de O_2 et de TiO_2 , respectivement 32,00 g/mol et 79,87 g/mol. De plus, la prise de masse totale peut être écrite comme étant la somme de la prise de masse en oxygène due à la formation de la couche d'oxyde et de la prise de masse due à la dissolution d'oxygène, soit :

$$\Delta m_{tot} = \Delta m_{O_2(TiO_2)} + \Delta m_{O_2(dissolution)} \quad \text{Équation III-4}$$

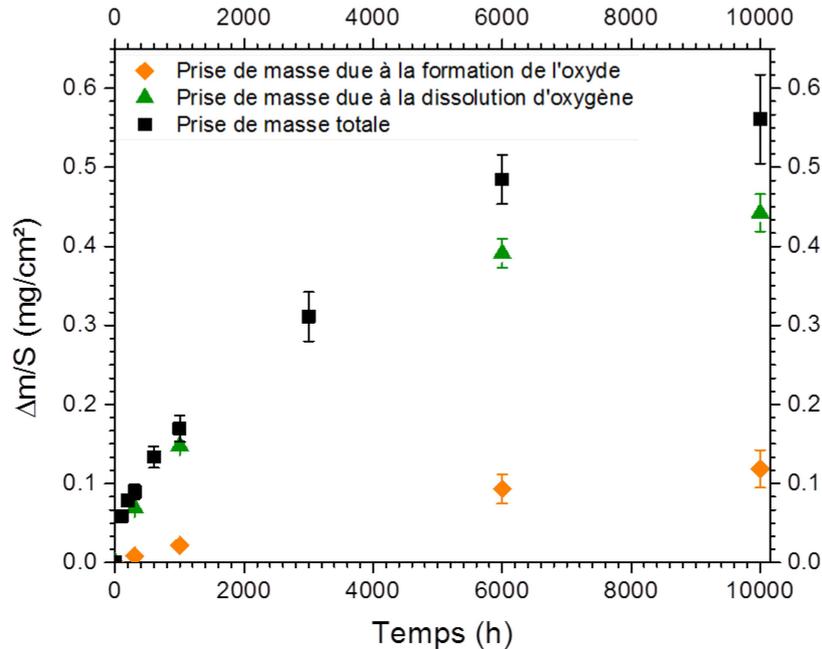
avec Δm_{tot} la prise de masse totale de l'échantillon mesurée expérimentalement, et $\Delta m_{O_2(dissolution)}$ la prise de masse due à la dissolution d'oxygène.

Ceci conduit à l'Équation III-5 qui permet de calculer $\Delta m_{O_2(dissolution)}$.

$$\frac{\Delta m_{O_2(dissolution)}}{S} = \frac{\Delta m_{tot}}{S} - \frac{M_{O_2} \times e_{TiO_2} \times \rho_{TiO_2}}{M_{TiO_2}} \quad \text{Équation III-5}$$

La mesure de e_{TiO_2} permet donc, en première approximation, de calculer les cinétiques de croissance d'oxyde et de dissolution d'oxygène. Grâce aux observations MET et MEB décrites dans le paragraphe III.1.2., les épaisseurs de couches de TiO_2 formées pour différentes durées d'oxydation sous air ont pu être déterminées (voir Tableau III-1). Ces valeurs ont permis de calculer les prises de masse correspondant à la formation de la couche d'oxyde et au processus de dissolution d'oxygène grâce à l'Équation III-3 et à l'Équation III-5, qui ont été tracées dans le graphique présenté en Figure III-2.

Durée d'oxydation (h)	Épaisseur de TiO ₂ (nm)
300	50
1 000	130
6 000	550
10 000	700

 Tableau III-1 : Épaisseurs de TiO₂ mesurées par observations MET et MEB

 Figure III-2 : Prises de masse dues à la formation de TiO₂ et à la dissolution d'oxygène calculées à partir de la prise de masse totale de l'alliage sur différentes durées d'exposition allant jusqu'à 10 000 heures

La cinétique de formation d'oxyde ainsi que la cinétique de dissolution d'oxygène obéissent à une loi cinétique de type parabolique. Deux constantes cinétiques peuvent être déduites de ces données. La constante cinétique parabolique de la formation de TiO₂ est $k_p(\text{TiO}_2) = 3,7 \cdot 10^{-16} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$, celle de la dissolution d'oxygène dans le substrat est $k_p(\text{dissolution}) = 6,0 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$.

Le rapport $\frac{k_p(\text{dissolution})}{k_p(\text{TiO}_2)}$ indique que la dissolution d'oxygène se produit environ 16 fois plus rapidement que la croissance de la couche d'oxyde à 560°C. Les constantes cinétiques $k_p(\text{dissolution})$ et $k_p(\text{TiO}_2)$ représentent respectivement 69 % et 31 % de la constante cinétique parabolique globale.

La dissolution d'oxygène dans le métal est responsable de la plus grande partie de la prise de masse totale. La proportion d'oxygène dissous dans l'alliage est de l'ordre de 89 % après 300 h d'oxydation, alors que la proportion d'oxygène utilisé pour former l'oxyde représente seulement 11 % de la prise de masse totale de l'alliage pour la même durée d'oxydation. Kofstad *et al.* [7] estiment que la prise de masse par dissolution d'oxygène dans le titane pur à 900°C est d'environ 80 % pour de très courtes durées d'oxydation (30 min). Si la proportion d'oxygène dissous reste très importante, la croissance de la couche d'oxyde prend plus d'importance avec la durée d'oxydation, comme le montre le Tableau III-2.

Durée d'oxydation (h)	$\frac{\Delta m_{O_2(\text{dissolution})}}{\Delta m_{tot}}$ (%)	$\frac{\Delta m_{O_2(TiO_2)}}{\Delta m_{tot}}$ (%)
300	89	11
1 000	87	13
6 000	81	19
10 000	79	21

Tableau III-2 : Contribution de la dissolution d'oxygène et de croissance de l'oxyde sur la prise de masse totale de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire à 560°C

III.1.2. Caractérisation des couches d'oxyde

La Figure III-3 présente des images MEB en coupe transverses des échantillons oxydés sous air de laboratoire pour des durées de 1 000, 6 000 et 10 000 heures. Une lame FIB a également été prélevée en surface d'un échantillon oxydé 300 h sous air de laboratoire pour observation au MET de la couche de corrosion de très faible épaisseur.

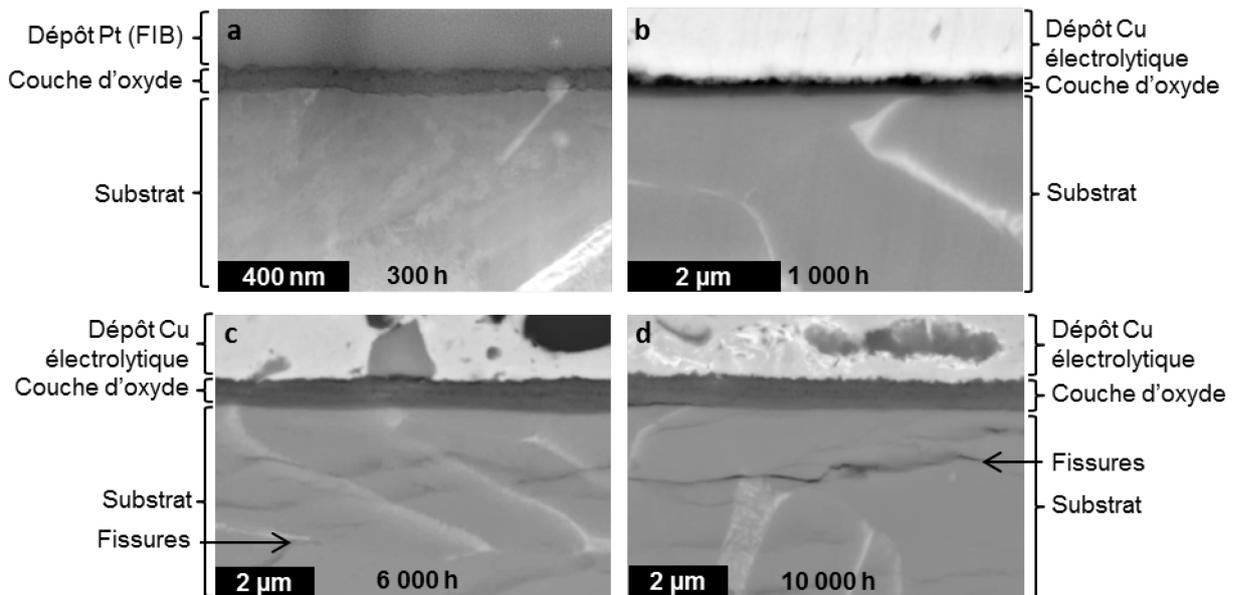


Figure III-3 : Coupes transverses des échantillons oxydés sous air (a) 300 h observée au MET, (b) 1 000 h, (c) 6 000 h et (d) 10 000 h observées au MEB

Les couches d'oxyde sont adhérentes au substrat métallique. Les épaisseurs des couches pour ces différentes durées sont données dans le Tableau III-1 et sont très faibles pour toutes les durées d'oxydation étudiées.

L'observation des couches d'oxyde montre qu'elles sont toutes composées de deux différentes parties. La partie interne représente quasiment toute l'épaisseur de la couche d'oxyde. Elle est composée de Ti et O dans des proportions qui correspondent à TiO_2 . La première sous-couche de TiO_2 située à l'interface métal/oxyde est compacte, alors que d'autres sous-couches de TiO_2 plus poreuses sont observées par-dessus la première. La seconde partie de la couche d'oxyde est visible sous la forme d'un fin liseré plus foncé présentant une morphologie en aiguilles et situé à l'interface avec l'atmosphère. Le contraste chimique indique que cette phase doit être de nature différente de la phase interne.

L'analyse par MEB-EDX n'a cependant pas permis de déterminer la nature de cette phase du fait de sa très faible épaisseur.

En accord avec les observations MEB-EDX, les analyses par DRX montrent que la couche d'oxyde est majoritairement composée de TiO_2 rutile. La phase TiO_2 anatase a également été identifiée pour des durées d'oxydation supérieures à 600 heures et sa proportion dans la couche augmente avec le temps d'oxydation. Cependant, aucune autre phase pouvant correspondre à la partie externe des couches de corrosion n'a été mise en évidence.

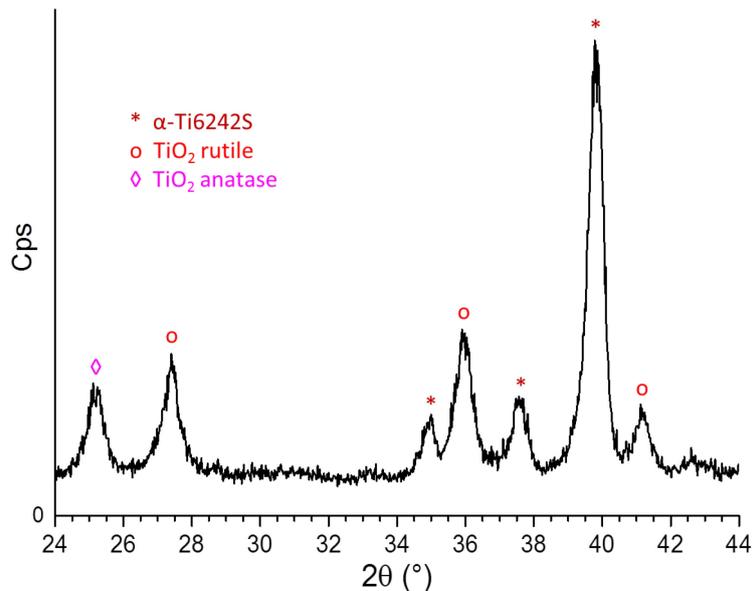


Figure III-4 : Diffractogramme obtenu en incidence rasante sur un échantillon de Ti6242S oxydé sous air de laboratoire à 560°C pendant 10 000 heures

Une analyse plus fine de la couche d'oxyde a été réalisée au MET à partir de la lame FIB extraite en surface de l'échantillon Ti6242S oxydé 300 h. Un profil EDX a été acquis de l'interface externe de l'échantillon jusqu'à environ 1 μm dans la profondeur du substrat. Les résultats présentés sur la Figure III-5 ont été lissés en utilisant l'algorithme de Savitzky-Golay [8] avec pour variables un polynôme de degré 2 et un intervalle de 5 points. Le lissage de la courbe moyenne les concentrations mesurées, mais donne une tendance plus claire sur leur évolution. La concentration en oxygène relevée sur la Figure III-5 a permis de différencier la couche d'oxyde du substrat métallique. Les concentrations en éléments α -gènes et β -gènes ont permis d'identifier les phases α et β de l'alliage, qui sont indiquées sur la Figure III-5.

A l'interface oxyde/atmosphère, les éléments Al, Ti et O sont détectés par EDX (Figure III-5). En pénétrant plus profondément dans la couche d'oxyde, le signal de l'Al disparaît et seuls les éléments Ti et O restent présents. On peut conclure qu'une très fine couche d'alumine est présente au-dessus d'une couche de TiO_2 .

A l'interface métal/oxyde, une concentration importante en azote est détectée, sur une épaisseur très fine mesurant moins de 200 nm. Dans cette région, la concentration en oxygène est faible (< 5 % at.). Il semblerait que la partie externe du substrat métallique soit enrichie en N alors que la zone de dissolution d'oxygène a été repoussée plus en profondeur dans le métal. La concentration en N diminue rapidement dans la profondeur du métal, alors que la concentration en oxygène augmente. Dans la zone de dissolution d'oxygène, la

concentration en oxygène diminue lentement lorsque la distance par rapport à la surface du métal augmente. On remarque également que la concentration en oxygène est quasi-nulle dans les grains β (Figure III-5), en accord avec la faible solubilité de l'oxygène dans la phase β du titane.

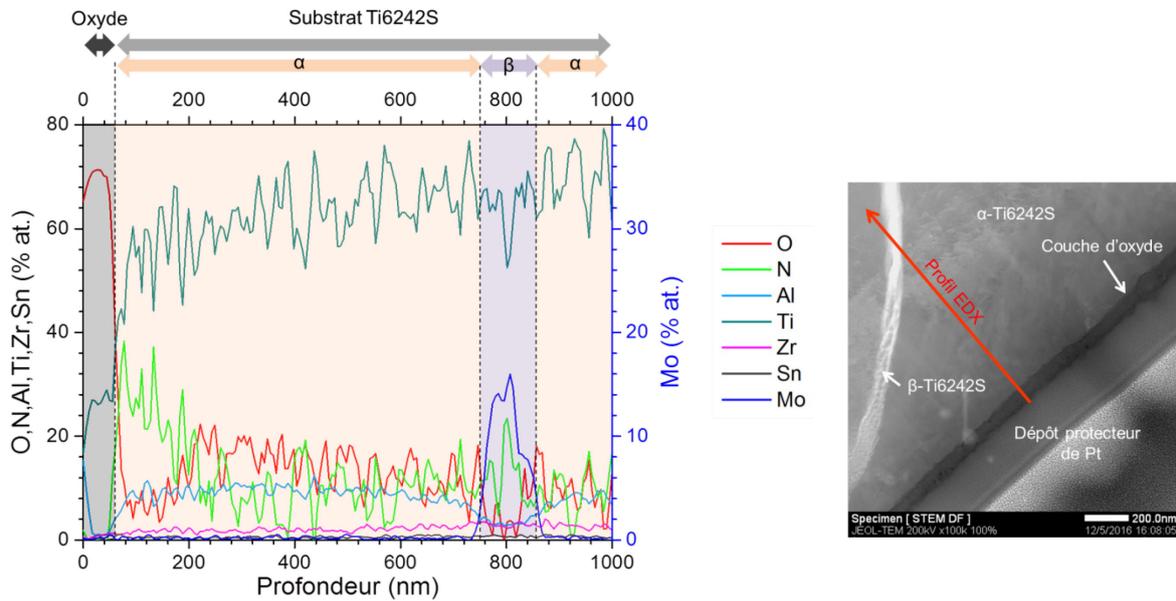


Figure III-5 : Profil EDX réalisé en surface d'une lame FIB d'un échantillon oxydé 300 heures sous air

Dans le but de confirmer la présence d'aluminium dans la partie externe de la couche et la présence d'azote à l'interface métal/oxyde, une analyse XPS dont les résultats sont présentés sur la Figure III-6 a été réalisée sur un échantillon oxydé 100 h sous air. Des abrasions successives ont été réalisées afin de reconstruire un profil chimique de l'interface externe jusqu'au substrat métallique.

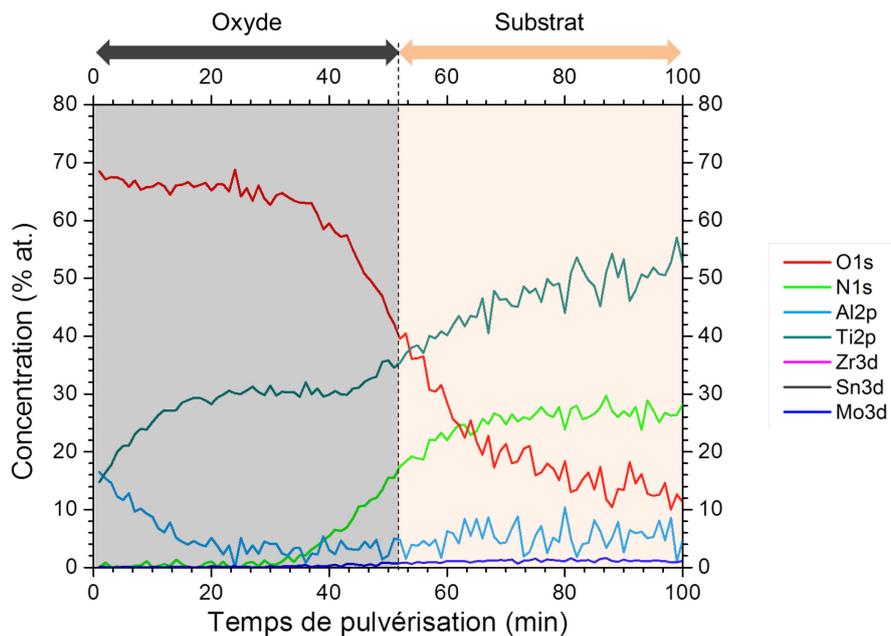


Figure III-6 : Profil XPS réalisé sur un échantillon de Ti6242S oxydé 100 h sous air de laboratoire

La présence d'un oxyde d'aluminium est confirmée par cette analyse qui montre une concentration importante en oxygène et en aluminium à l'interface atmosphère/oxyde. De plus, le pic de la raie 2p de l'aluminium se trouve à une énergie de liaison de 75,25 eV qui correspond à l'oxyde Al_2O_3 [9] (voir Figure III-7), alors que la raie 1s de l'oxygène présente une énergie de liaison de 531,5 eV (voir Figure III-7) correspondant à la phase γ de l'alumine [10]. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par MET-EDX.

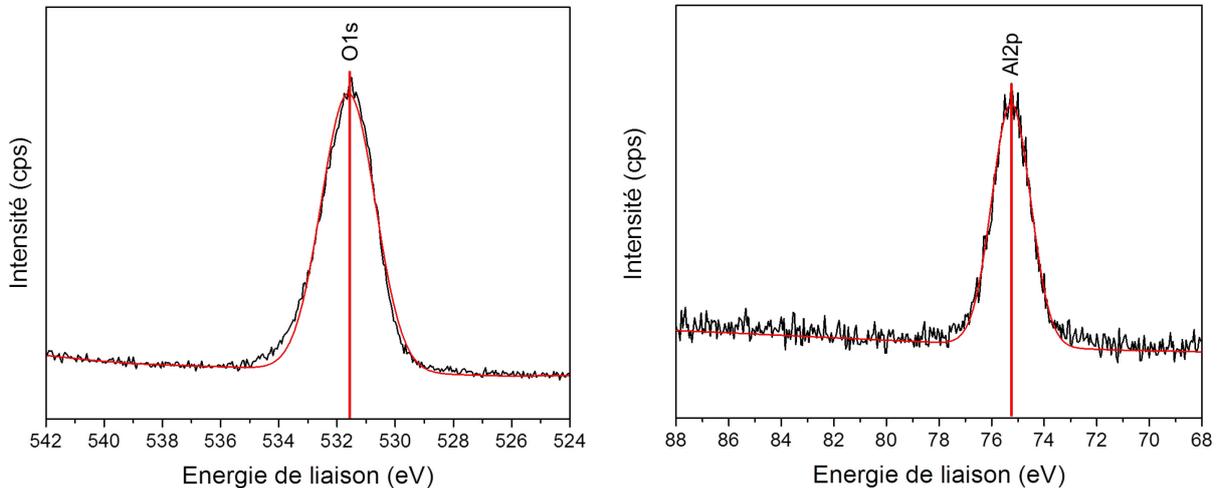


Figure III-7 : Spectres XPS obtenus à la surface de la couche de corrosion autour des pics correspondants aux raies 1s de l'oxygène (gauche) et 2p de l'aluminium (droite)

Des morphologies similaires ont été observées par Dupressoire *et al.* à 650°C sous air synthétique [6]. La structure de la couche d'oxyde peut s'expliquer par le mécanisme proposé par Du *et al.* [11] dans le cas de l'alliage TA6V. Les couches de Al_2O_3 et de TiO_2 croissent par diffusion externe de l'aluminium et interne de l'oxygène. Aux premiers instants de l'oxydation, le titane, très majoritaire dans l'alliage et possédant une forte affinité chimique avec l'oxygène, s'oxyde et forme des îlots de TiO_2 qui croissent latéralement jusqu'à former une fine couche continue. Le diamètre de l'atome d'aluminium étant plus petit que celui de l'atome de titane, la diffusion de Al dans la couche de TiO_2 peut facilement avoir lieu par ségrégation dynamique [12] et permettre la formation d'alumine par-dessus la couche de TiO_2 . La stratification de la couche de TiO_2 en différentes sous-couches (observées au MEB) est en accord avec Stringer [13] et est due à la présence de contraintes mécaniques importantes dans la couche de TiO_2 . Le ratio de Pilling and Bedworth du système Ti/ TiO_2 est en effet élevé ($R_{PB} = 1,76$ [14]) et donc la couche de TiO_2 subit des contraintes de traction. Au-delà d'une valeur critique, une relaxation des contraintes se produit et conduit à une fissuration de la couche de TiO_2 à l'interface Ti/ TiO_2 . Une nouvelle sous-couche de TiO_2 peut alors se former.

Sous la couche d'oxyde, la concentration en azote atteint 28 % at. à l'interface métal/oxyde, ce qui prouve la présence d'azote suggérée par l'analyse MET-EDS. A cette interface et dans toute la profondeur de la lame FIB analysée, la concentration en oxygène est faible (< 12 % at.). La présence des raies $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ du titane dans cette zone obtenues pour des énergies de liaison de 454,6 eV et 460,6 eV respectivement (Figure III-8), ne correspond pas aux énergies de liaison du titane métallique (454,1 eV pour la raie $2p_{3/2}$ [15,16] et 460,8 eV pour la raie $2p_{1/2}$ [15]). La littérature suggère que ces énergies de liaison pourraient correspondre à un nitrure de titane [17,18]. En effet, la raie 1s de l'azote obtenue dans cette étude possède une énergie de liaison de 397,3 eV (Figure III-8), proche de celle

obtenue par Onyiriuka *et al.* pour la phase TiN [19]. De plus, comme la technique d'analyse par pulvérisations successives employée ici est susceptible de pulvériser préférentiellement les atomes d'azote plutôt que les atomes de titane, le rapport Ti/N mesuré expérimentalement peut être artificiellement diminué. Le nitrure de titane pourrait donc en réalité être plus riche en Ti, et correspondre à la phase Ti₂N.

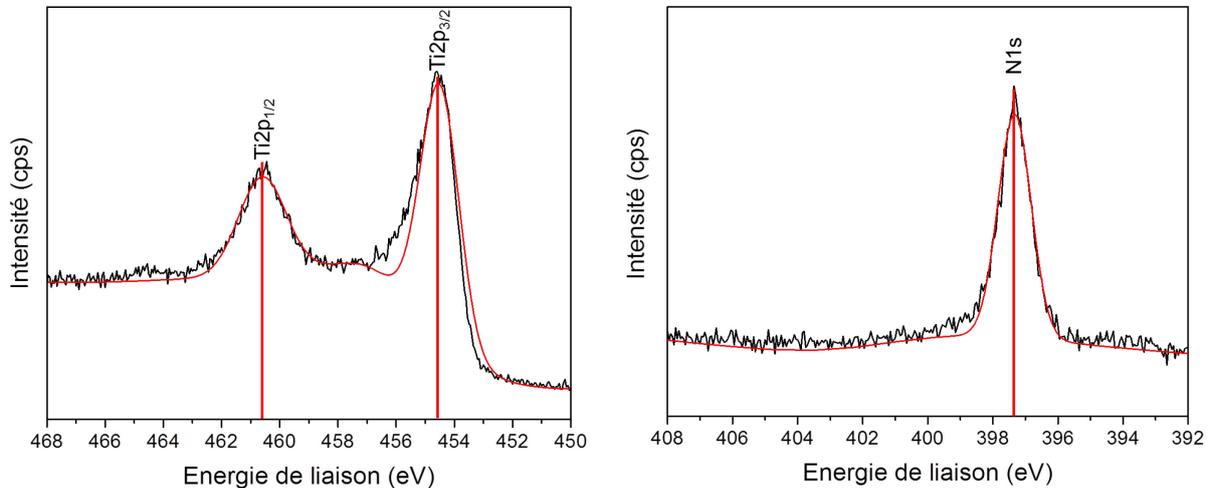


Figure III-8 : Spectres XPS obtenus dans le métal à l'interface métal/oxyde autour des raies 2p_{3/2} et 2p_{1/2} du titane (gauche) et 1s de l'azote (droite)

La dissolution d'azote dans la phase α du titane est possible jusqu'à une concentration de 4 % at. à 560°C. Pour des concentrations d'azote plus élevées, un nitrure de titane Ti₂N peut se former et coexister avec la maille α du titane enrichie en azote jusqu'à une concentration de 33 % at. La dissolution d'azote dans la phase β de l'alliage Ti6242S est également possible puisque celle-ci est stabilisée à température ambiante dans l'alliage (voir le diagramme de phase Ti-N, présenté en Figure III-9).

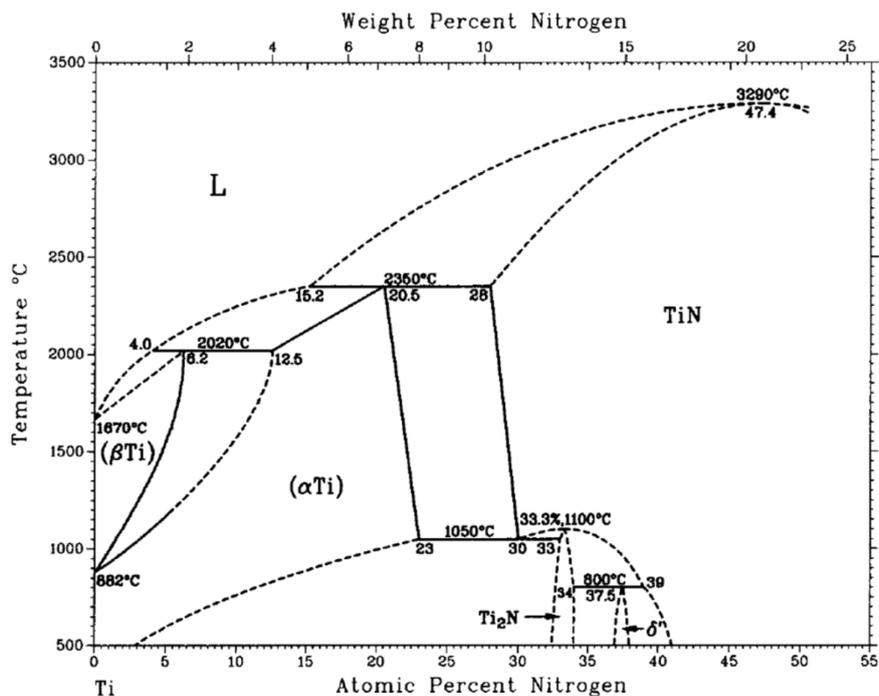


Figure III-9 : Diagramme de phases du système Ti-N [20]

L'azote détecté par EDX et XPS à l'interface métal/oxyde peut correspondre à de la dissolution dans les phases α et β de l'alliage Ti6242S ainsi qu'à l'apparition de la phase Ti_2N à cette interface. L'identification de cette phase n'a pas été possible par DRX du fait du très faible volume de phase présent (épaisseur très faible < 200 nm), ni par micro-diffraction en MET. Il faut noter, de plus, que la technique d'abrasion ionique utilisée durant l'analyse XPS peut conduire à une sous-estimation de la concentration en azote ; même si l'analyse XPS semble prouver la présence d'un nitrure de titane, il devient toutefois impossible de définir s'il s'agit de la phase Ti_2N ou de la phase TiN , plus riche en azote.

L'influence de la présence d'azote dans le milieu oxydant a déjà été étudiée dans la littérature [6,21–25]. Chaze *et al.* [22] ont remarqué l'effet bénéfique de l'azote sur la cinétique d'oxydation des alliages binaires Ti-Al, Ti-Cr et Ti-Si. La morphologie des couches d'oxyde apparaît fortement dépendante de la présence d'azote ou non, à pression partielle d'oxygène constante. Sous O_2 pur, les couches d'oxyde formées à 500 et 700°C sont stratifiées et poreuses, alors que dans le cas de l'oxydation sous air ($O_2 + N_2$), les couches sont plus compactes et fines. L'adhérence des couches est de ce fait meilleure en présence d'azote. D'après les auteurs, la différence entre les coefficients de diffusion de l'azote et de l'oxygène explique l'effet bénéfique de l'azote. Le coefficient de diffusion de N dans TiO_2 est en effet supérieur au coefficient de diffusion de O dans TiO_2 [23], tandis que le coefficient de diffusion de O dans Ti est plus élevé que le coefficient de diffusion de N dans Ti [24,25]. Ceci conduirait à l'accumulation d'azote à l'interface métal/oxyde, mis en évidence dans l'étude par la détection de nitrures de titane TiN à l'interface métal/oxyde de l'alliage Ti-Si [22].

Les travaux récents de Dupressoire *et al.* [6] confirment l'effet bénéfique de l'azote sur la cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S à 650°C. L'épaisseur d'oxyde mesurée dans cette étude après 100 h d'oxydation en l'absence d'azote (atmosphère 20% O_2 -80%Ar) est de 1,5 μm , contre 280 nm en présence d'azote (atmosphère 20% O_2 -80% N_2). La présence d'azote permet également la croissance de couches d'oxyde compactes. Dans le cas de l'oxydation sous une atmosphère dépourvue d'azote, les couches d'oxyde obtenues par les auteurs sont stratifiées, et chaque strate mesure environ 250 nm, pour une épaisseur d'oxyde totale de 1,5 μm .

III.1.3. Dissolution d'oxygène dans l'alliage Ti6242S

Plusieurs études [26–30] ont montré l'intérêt d'utiliser la microdureté pour suivre la dissolution d'oxygène dans les alliages de titane, puisque celle-ci augmente linéairement avec la concentration en oxygène en solution solide dans le Ti- α jusqu'à la composition $Ti_{0,66}O_{0,34}$. Pour cette raison, la dissolution d'oxygène dans le substrat de l'alliage Ti6242S a été suivie par mesures de microdureté réalisées sur les coupes transverses des échantillons oxydés. Des profils en oxygène ont également été réalisés par MEB-EDX en partant de l'interface externe de l'alliage oxydé vers le cœur de l'échantillon. Les profils de microdureté et d'oxygène obtenus sur les échantillons oxydés à 560°C jusqu'à 10 000 h sont présentés sur la Figure III-10. La profondeur de dissolution d'oxygène dans le métal pour les différentes durées d'oxydation a été déterminée à partir de ces profils.

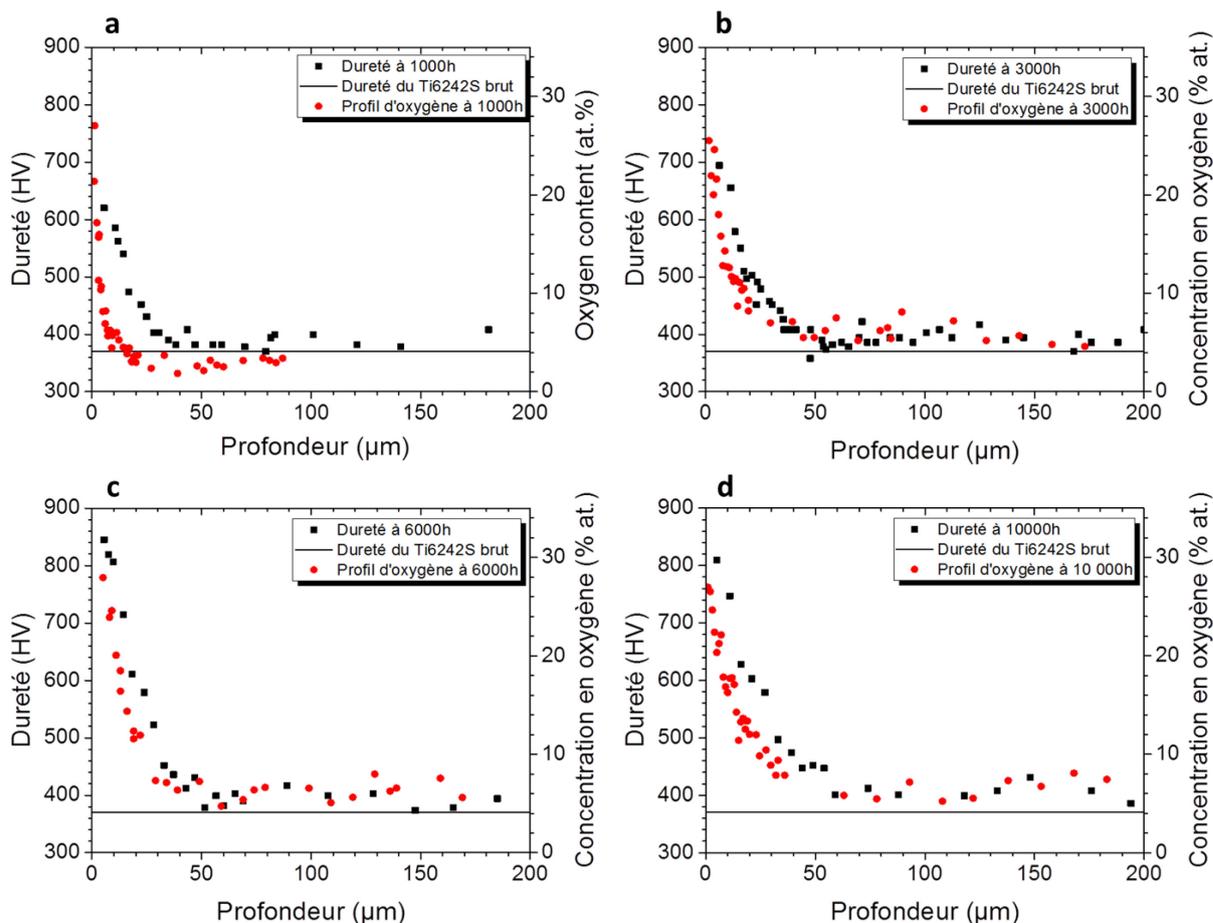


Figure III-10 : Profils de microdureté et d'oxygène après (a) 1 000 h, (b) 3 000 h, (c) 6 000 h et (d) 10 000 h d'oxydation à 560°C sous air de laboratoire

Les valeurs de dureté obtenues proche de l'interface métal/oxyde sont très élevées comparées à la dureté de l'alliage non oxydé. Après 1 000 h d'oxydation, la dureté vaut 620 $HV_{0,025}$ à 5 μm de profondeur, et elle vaut 810 $HV_{0,025}$ à 5 μm de profondeur après 10 000 h d'oxydation. La dureté diminue rapidement dans la profondeur de l'alliage pour toutes les durées d'oxydation étudiées, jusqu'à atteindre un palier qui correspond environ à la dureté de l'alliage Ti6242S non oxydé (375 $HV_{0,025}$). La profondeur pour laquelle ce palier est atteint augmente avec la durée d'oxydation.

La concentration en oxygène évolue de manière similaire avec la profondeur. La concentration maximale mesurée proche de l'interface métal/oxyde est de 27 % at. Cette valeur décroît rapidement dans la profondeur de l'alliage pour atteindre un plateau avec une concentration résiduelle de 4 à 6 % at. selon les profils. Ce taux non nul dans le cœur de l'alliage est dû à une pollution de surface à l'oxygène (adsorption d'oxygène à la surface de l'échantillon à température ambiante, formation de l'oxyde natif de TiO_2) qui conduit à une surévaluation de quelques pourcents atomiques de la teneur en oxygène par EDS. Par conséquent, les valeurs données sur la Figure III-10 sont des valeurs pseudo-quantitatives, qui permettent de montrer que la concentration en oxygène dans les échantillons évolue après oxydation.

La profondeur de dissolution d'oxygène a pu être évaluée en combinant les profils de dureté et de concentration en oxygène pour chaque échantillon. Les résultats sont donnés dans le Tableau III-3.

Durée d'oxydation (h)	Profondeur de dissolution d'oxygène (μm)
1 000	22
3 000	30
6 000	39
10 000	50

Tableau III-3 : Profondeurs de dissolution d'oxygène

Ces valeurs obtenues à 560°C sont comparables à celles obtenues dans d'autres études réalisées sous air. Gaddam *et al.* [1,2] ont mesuré une profondeur de dissolution de 10 μm après 500 h d'oxydation à 500°C et de 30 μm après 500 h d'oxydation à 593°C. Baillieux *et al.* [27] ont mesuré une profondeur de dissolution d'oxygène de 50 μm après oxydation de l'alliage Ti6242S pendant 1 000 h à 600°C.

L'évolution de la profondeur de dissolution semble parabolique avec le temps. Le tracé de $\text{Prof. dissolution} = f(t^{\frac{1}{2}})$ présenté sur la Figure III-11 confirme cette observation. Ces résultats sont cohérents avec la cinétique parabolique de dissolution d'oxygène mise en avant à partir des prises de masse dans la partie III.1.1. (Figure III-2) et sont en accord avec la littérature [1–3,13,29].

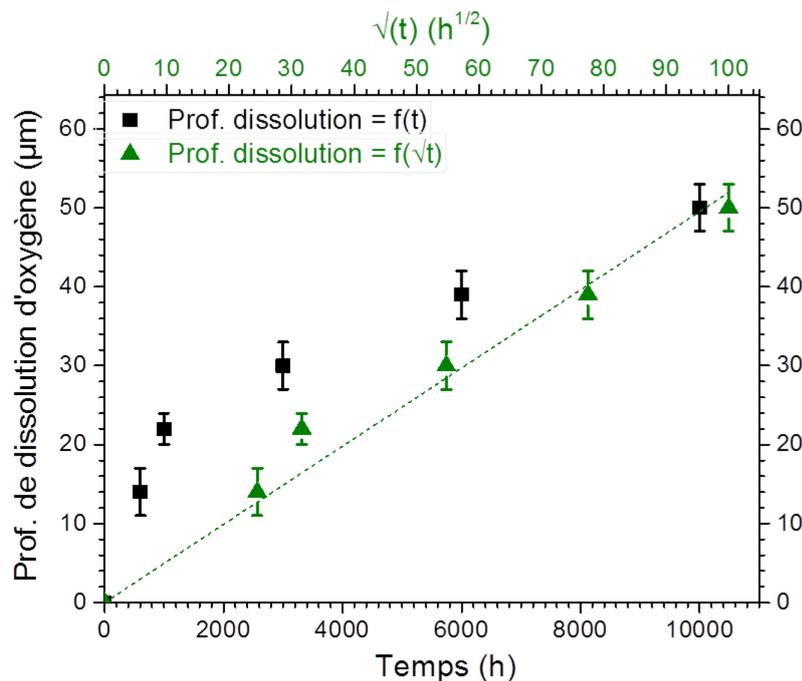


Figure III-11 : Profondeur de dissolution d'oxygène en fonction de la durée d'oxydation et en fonction de la racine carrée du temps d'oxydation

La dissolution d'oxygène a également été mise en évidence par diffraction des rayons X. La Figure III-12 montre les diffractogrammes enregistrés à faible angle d'incidence (2°) sur les échantillons Ti6242S avant oxydation et après oxydation de différentes durées (1 000, 3 000 et 10 000 h) sous air à 560°C.

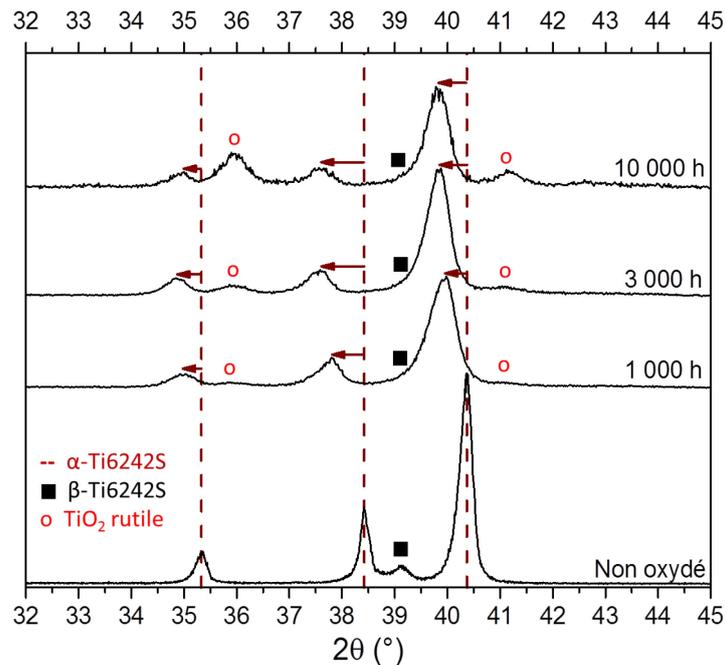


Figure III-12 : Diffractogrammes de l'alliage Ti6242S avant et après oxydation sous air à 560°C pour différents temps de maintien

Un décalage des pics correspondant à la phase α du Ti6242S est observé. Ce déplacement traduit une augmentation du volume de la maille HCP, causée par la dissolution d'oxygène dans le métal. En effet, la dissolution d'oxygène a lieu par insertion dans les sites interstitiels octaédriques de la maille HCP [31–34]. De ce fait, la phase β , toujours présente après oxydation, se retrouve dans le pied du pic de la phase α du Ti6242S après oxydation. De plus, le décalage augmente avec la durée d'oxydation, ce qui suggère que la quantité d'oxygène présente à la surface du métal augmente avec la durée d'oxydation.

La dissolution d'oxygène dans l'alliage et dans le temps a été suivie par la mesure des paramètres des mailles α (HCP) et β (CC) du Ti6242S en fonction de la durée d'oxydation. Une précédente étude de Baillieux *et al.* [31] réalisée par diffraction synchrotron a permis de montrer l'existence d'une relation linéaire entre le rapport c/a de la maille hexagonale du titane et la concentration en oxygène ainsi que la microdureté, pour une température et un temps donnés. L'approche utilisée dans ce travail de thèse apporte des informations complémentaires à celles collectées par Baillieux. L'affinement Rietveld des diffractogrammes obtenus à partir des échantillons oxydés pendant différentes durées jusqu'à 10 000 h a été réalisé à l'aide du logiciel MAUD [35]. La résolution du diffractomètre a été calibrée sur une poudre standard LaB₆ NIST. Le modèle de Popa [36] a été utilisé pour représenter les cristallites anisotropiques et les microcontraintes présentes dans les échantillons. La texture de l'échantillon a été prise en compte en utilisant un modèle aux harmoniques sphériques.

La Figure III-13 représente l'évolution des paramètres a et c de la maille HCP de l'alliage Ti6242S avec le temps. Les deux paramètres augmentent avec la durée d'oxydation. Cependant, la variation du paramètre c est beaucoup plus importante que celle du paramètre a . Cette observation est en accord avec les résultats de Dechamps *et al.* [33] selon lesquels la dissolution d'oxygène dans la phase α du titane pur conduit principalement

à une dilatation du paramètre c . Une variation importante est observée pour les plus courtes durées d'oxydation, inférieure à 1 000 heures, et les valeurs semblent atteindre un palier ensuite.

Comme la solubilité de l'oxygène dans la maille CC du titane β est faible [31,32,34], on peut supposer que la modification de la maille CC est négligeable. L'affinement Rietveld des diffractogrammes précédents n'a montré aucune variation importante du paramètre a de la phase β de l'alliage Ti6242S.

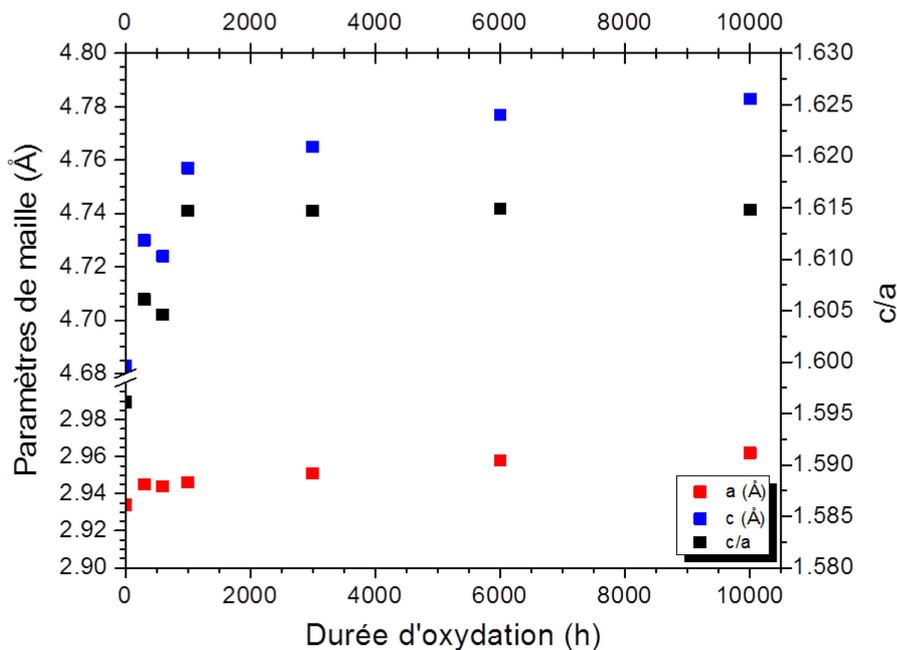


Figure III-13 : Evolution des paramètres de maille moyens de la phase α en surface de l'alliage Ti6242S avec la durée d'oxydation

La technique de diffraction des rayons X utilisée à faible angle d'incidence fournit des informations à la surface de l'alliage, ce qui correspond ici à la partie externe de la zone de dissolution d'oxygène (environ 2 μm). C'est dans cette zone que la concentration en oxygène est la plus élevée. La dilatation de la maille HCP a lieu principalement selon le paramètre c , en accord avec la littérature selon laquelle l'oxygène interstitiel occupe les sites octaédriques disponibles dans la maille α du titane [31–34]. La limite de solubilité de l'oxygène dans le titane α est atteinte lorsque tous les sites octaédriques sont occupés par un atome d'oxygène. Au-delà d'une durée d'oxydation de 1 000 heures, le paramètre c et le rapport c/a n'évoluent plus que très peu à la surface du métal. Cette durée correspond donc à la durée nécessaire pour saturer en oxygène la partie externe de la zone de dissolution d'oxygène, ce qui se traduit par une fragilisation maximale de l'alliage en surface.

De plus, si l'on tient compte du fait que le paramètre c de la phase HCP de l'alliage Ti6242S est très similaire à celui du titane pur (comme montré en II.1.), alors la concentration correspondant à la plus grande valeur de c obtenue sur la Figure III-13 correspond à une concentration à saturation de 25 % at. d'oxygène pour l'alliage Ti6242S, au lieu de 34 % at. pour le titane pur. Cette observation est en accord avec les analyses élémentaires effectuées par EDX-MEB et avec l'étude de Shenoy *et al.* [37] sur l'alliage Ti6242.

III.1.4. Détermination de l'énergie d'activation d'oxydation de l'alliage étudié

L'énergie d'activation (notée E_a) traduit l'évolution de la cinétique d'oxydation en fonction de la température [38]. Elle est calculée à partir d'une loi d'Arrhénius qui s'exprime sous la forme de l'Équation III-6.

$$k_p = k_0 \times \left(\frac{-E_a}{R \times T} \right) \quad \text{Équation III-6}$$

avec k_p les constantes cinétiques paraboliques d'oxydation déterminées à plusieurs températures différentes, k_0 le facteur de fréquence ayant les mêmes unités que k_p , E_a l'énergie d'activation d'Arrhénius en J.mol^{-1} , R la constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) et T la température absolue en K .

Afin de déterminer des constantes cinétiques paraboliques d'oxydation de l'alliage Ti6242S, des échantillons ont été oxydés à 600, 650, 700 et 750°C pendant 25, 50, 115 et 145 heures. Les courbes de prise de masse ont été tracées sur la Figure III-14 en fonction de \sqrt{t} montrent que la cinétique demeure de type parabolique jusqu'à 750°C. Les constantes cinétiques paraboliques calculées pour chacune des températures étudiées sont données dans le Tableau III-4.

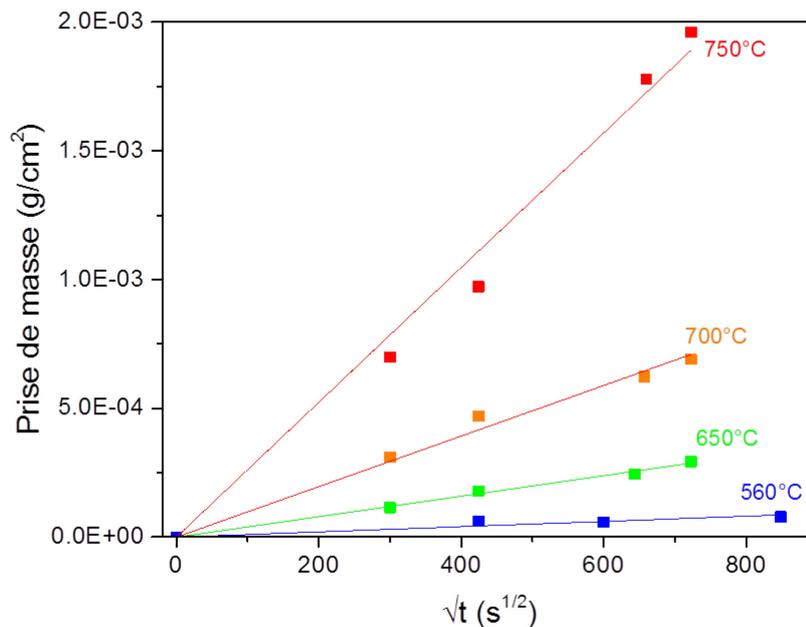


Figure III-14 : Prises de masses de l'alliage Ti6242S en fonction de la racine carrée du temps d'oxydation pour différentes températures

Température (°C)	560	650	700	750
k_p ($\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$)	$1,0.10^{-14}$	$1,6.10^{-13}$	$8,9.10^{-13}$	$7,5.10^{-12}$

Tableau III-4 : Constantes cinétiques paraboliques de l'alliage Ti6242S pour différentes températures étudiées

Le tracé $\ln(k_p) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ présenté en Figure III-15 permet d'obtenir une droite de pente égale à $\frac{-E_a}{R}$ et qui coupe l'axe des ordonnées en k_0 .

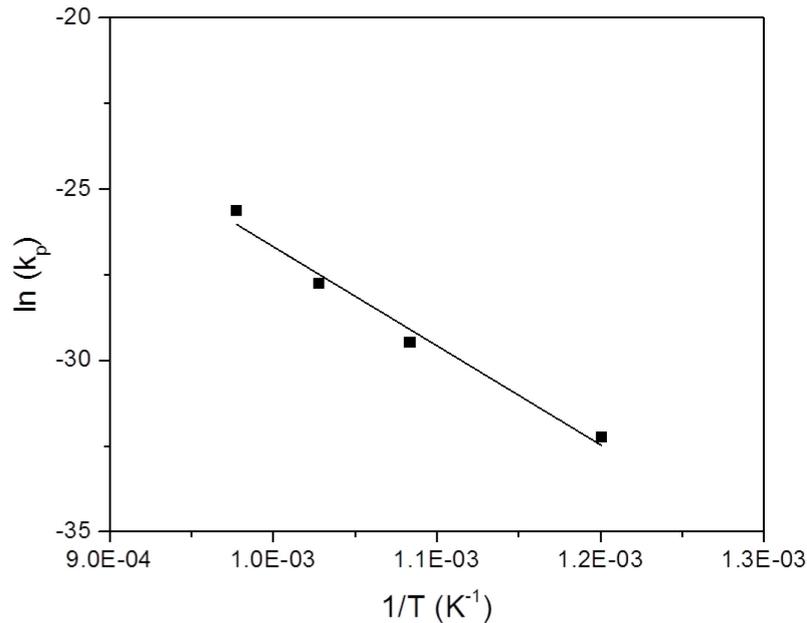


Figure III-15 : Dépendance de la constante cinétique parabolique d'oxydation de l'alliage Ti6242S avec la température

L'énergie d'activation correspondant à l'oxydation sous air de laboratoire de l'alliage Ti6242S est évaluée à 262 kJ.mol^{-1} . Celle-ci est relative à l'ensemble des phénomènes intervenant lors de l'exposition de l'alliage à haute température, donc à la fois à la formation de l'oxyde, à la dissolution d'oxygène et à la nitruration de l'alliage.

Dans la littérature, l'énergie d'activation de l'alliage Ti6242S a été calculée par différents auteurs. Gaddam *et al.* [2] ont déterminé une énergie d'activation de 157 kJ.mol^{-1} . La valeur trouvée dans cette étude est plus élevée que celles rapportées dans la littérature. L'alliage étudié ici possède une microstructure bimodale, différente des microstructures équiaxes étudiées par Gaddam *et al.* La microstructure de l'alliage semble avoir une influence sur la cinétique d'oxydation. Les mesures de prise de masse obtenues dans cette étude sont 2 fois plus faibles que celles mesurées par Cizak et al. sur un alliage Ti6242S équiaxe à la même température [39]. Par conséquent, les constantes cinétiques obtenues avec une microstructure bimodale sont plus faibles que celles obtenues avec une microstructure équiaxe, ce qui se traduit par une énergie d'activation plus élevée. Il est connu que les propriétés des alliages de titane est dépendante de leur microstructure [40], notamment d'un point de vue mécanique [41] et de la résistance à la fatigue [42]. Ces résultats montrent que pour un même alliage, une microstructure bimodale est préférable d'un point de vue de la cinétique d'oxydation sous air de laboratoire.

III.2. Effet de la vapeur d'eau sur l'oxydation de l'alliage Ti6242S

III.2.1. Cinétique d'oxydation

L'effet de la présence de vapeur d'eau sur la cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S a également été pris en compte. La prise de masse sous air synthétique enrichi de 10 % vol. de vapeur d'eau a été mesurée de manière discontinue jusqu'à 1 000 heures d'oxydation. La

courbe de prise de masse correspondant à une allure parabolique, comme le montre la Figure III-16. Les prises de masse sont 2,2 fois plus importantes que sous air de laboratoire pour les mêmes durées d'oxydation.

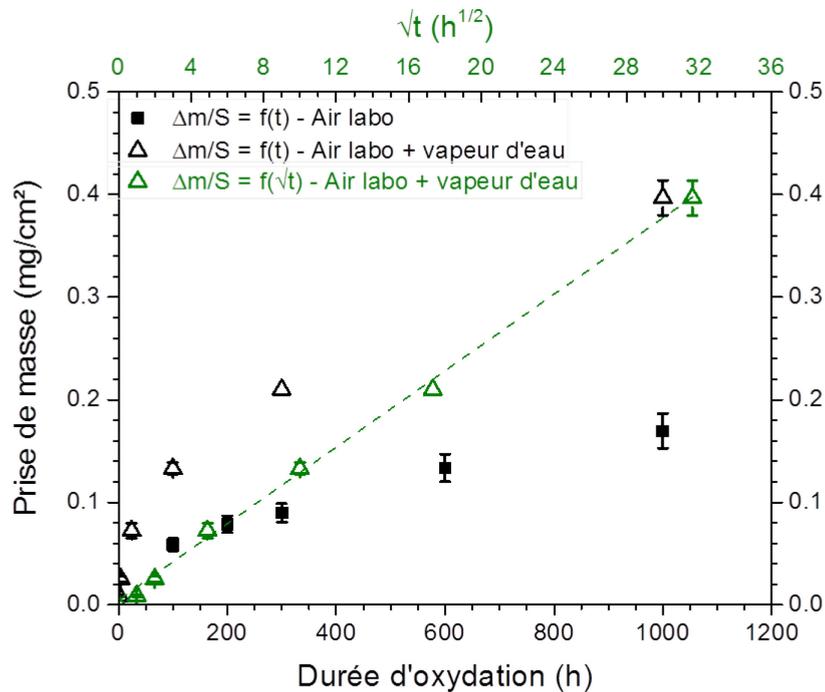


Figure III-16 : Comparaison des cinétiques d'oxydation de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire et sous air enrichi de 10 % vol. de vapeur d'eau (en noir) et tracé de $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ de cette dernière (en vert)

Le tracé de $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ a confirmé le comportement parabolique de l'alliage sous air enrichi en vapeur d'eau (Figure III-16). La constante cinétique parabolique correspondante est $k_{p, H_2O} = 4,5 \cdot 10^{-14} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour rappel, la constante cinétique parabolique sous air de laboratoire à 560°C est $k_{p, \text{air}} = 9,3 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. La cinétique d'oxydation sous air + 10 % vol. de vapeur d'eau est donc environ 4,8 fois plus importante que celle observée sous air de laboratoire.

III.2.2. Morphologie des couches

Une simple observation de surface des échantillons oxydés avec et sans vapeur d'eau suffit à constater une différence en terme de réactivité. Alors que le substrat est toujours visible en électrons rétrodiffusés après oxydation pendant 100 h sous air de laboratoire (Figure III-17-a), ce n'est pas le cas sous air humide (Figure III-17-b), ce qui suggère que la couche d'oxyde obtenue dans ce dernier cas est plus épaisse. De plus, la surface de l'échantillon oxydé 100 h sous air enrichi en vapeur d'eau (Figure III-17-b) est couverte de whiskers, ce qui est souvent rapporté dans le cas de l'oxydation en présence de vapeur d'eau [43].

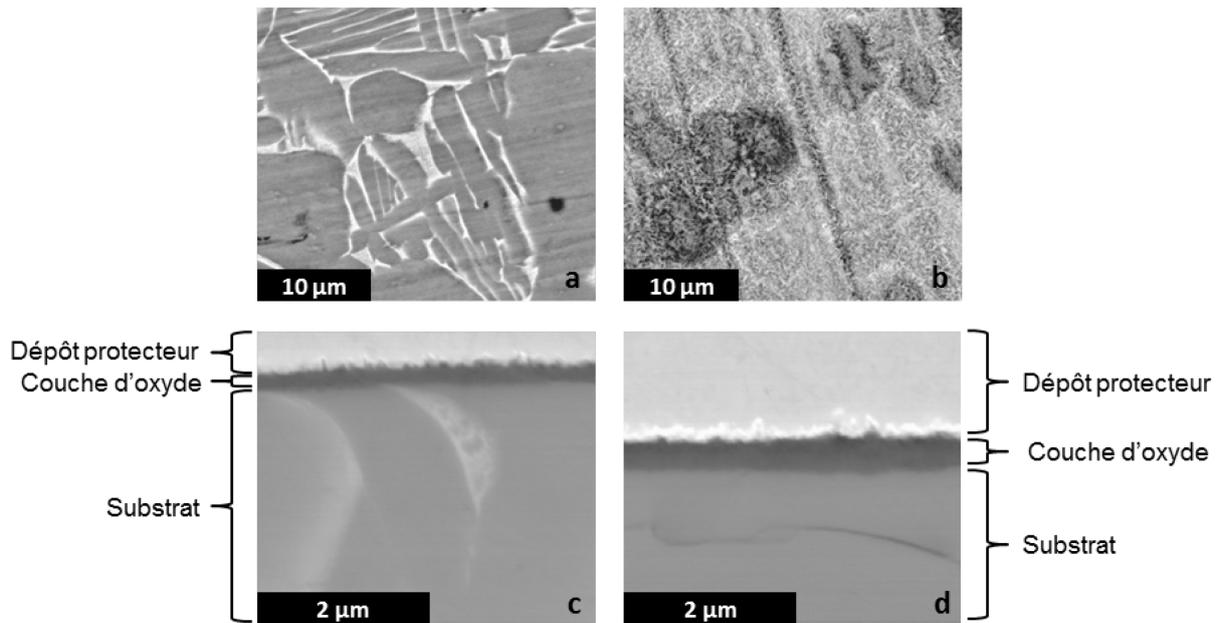


Figure III-17 : Surfaces (a) après oxydation de 100 h sous air de laboratoire, (b) de 100 h sous air enrichi en vapeur d'eau, et coupes transverses après oxydation sous air humide (c) de 100 h et (d) de 1 000 h

Les images en coupe transverse des échantillons oxydés sous air humide pendant 100 h (Figure III-17-c) et 1 000 h (Figure III-17-d) confirment que l'épaisseur d'oxyde est plus importante que dans le cas de l'oxydation sous air de laboratoire. En effet, en présence de vapeur d'eau, la couche d'oxyde mesure environ 190 nm d'épaisseur après 100 h d'oxydation (Figure III-17-c), et 300 nm après 1 000 h (Figure III-17-d). Sous air de laboratoire, l'épaisseur d'oxyde mesurée à 1 000 h est de 130 nm seulement (Figure III-3). Le rapport entre ces deux épaisseurs est de 2,3, ce qui correspond environ au facteur mesuré entre les prises de masse sous air de laboratoire et sous air enrichi en vapeur d'eau après une durée d'oxydation de 1 000 h.

La couche d'oxyde formée est essentiellement composée de TiO_2 rutilé et anatase comme le montre le diffractogramme réalisé sur un échantillon oxydé 1 000 h sous air enrichi avec 10 % vol. de vapeur d'eau (Figure III-18).

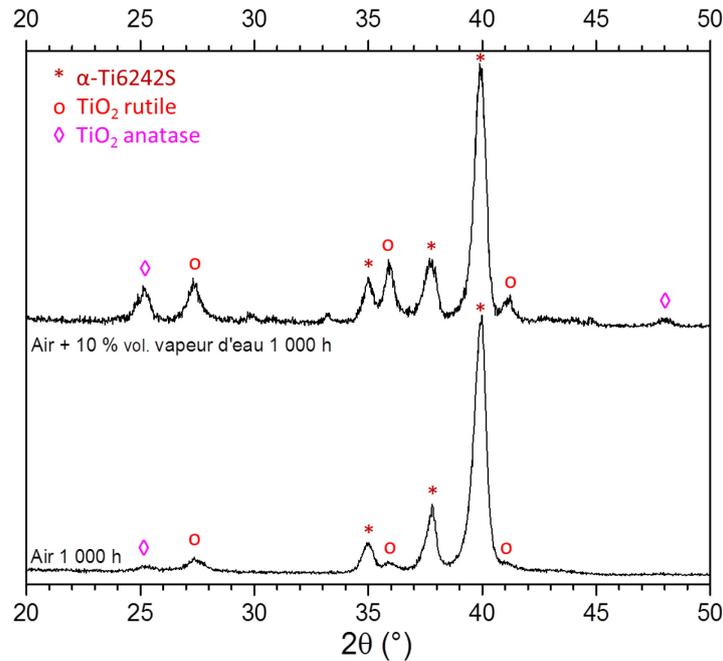


Figure III-18 : Diagrammes de diffraction après 1 000 h sous air et sous air + 10 % vol. de vapeur d'eau

III.2.3. Dissolution d'oxygène

Les profils de dureté et de concentration en oxygène réalisés sur l'échantillon oxydé 1 000 h en présence de vapeur d'eau sont présentés en Figure III-19. A proximité de l'interface oxyde/substrat, une concentration en oxygène supérieure à 20 % at. est mesurée. Au même endroit, la dureté est d'environ 680 HV_{0,025}, ce qui est plus élevé que la dureté du matériau non oxydé. La concentration en oxygène et la dureté de l'alliage diminuent rapidement dans la profondeur du métal. La concentration en oxygène se stabilise autour d'une valeur moyenne de 4 % at. à une profondeur d'environ 25 µm dans l'alliage, qui correspond à un niveau de pollution à l'oxygène atteint lors de la préparation de l'échantillon en coupe transverse. La dureté initiale de l'alliage Ti6242S est atteinte à une profondeur de 28 µm dans l'échantillon oxydé en présence de vapeur d'eau. La dissolution d'oxygène sous air humide a donc lieu sur une profondeur comprise entre 25 et 28 µm, ce qui est proche de la profondeur de dissolution mesurée sur l'échantillon oxydé la même durée sous air de laboratoire (22 µm).

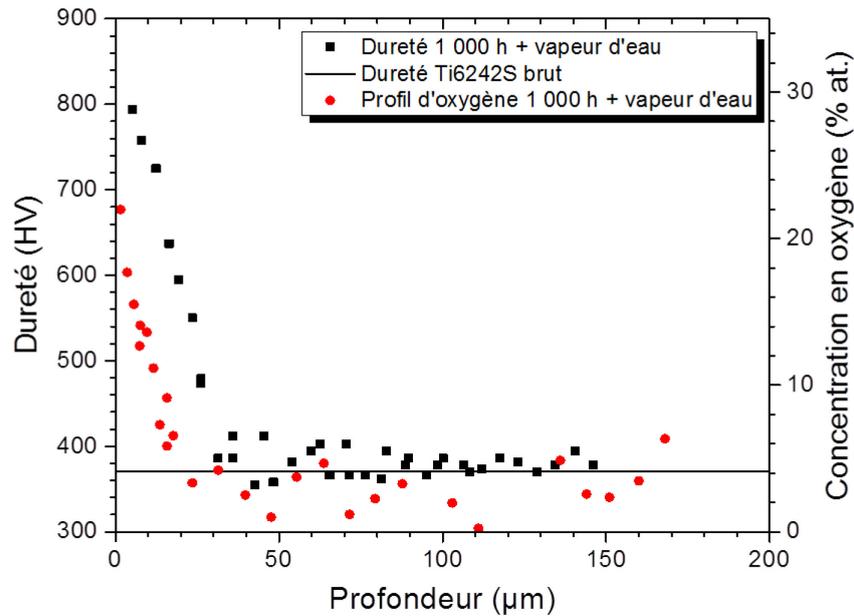


Figure III-19 : Profils de microdureté et de teneur en oxygène en fonction de la distance de l'interface métal/oxyde dans l'échantillon oxydé 1 000 h sous air + 10 % vol. de vapeur d'eau

Sous air + 10 % vol. de vapeur d'eau, l'épaisseur d'oxyde est environ deux fois plus importante que sous air de laboratoire, après oxydation pendant 1 000 h à la même température. En revanche, la présence de vapeur d'eau ne semble pas avoir d'influence sur la profondeur de dissolution d'oxygène dans l'alliage. Cizak *et al.* [44] ont fait la même observation sur l'alliage de titane β 21S à 560°C. Après oxydation sous air de laboratoire pendant 600 heures, les auteurs ont mesuré une profondeur de dissolution de 10 μm , inchangée sous air + 12 % vol. de vapeur d'eau.

III.3. Oxydation de l'alliage Ti6242S sous air en conditions de cyclage thermique

L'effet de cycles thermiques sur la cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S a été étudié. Les cycles thermiques appliqués à l'échantillon ont une durée totale de 2 heures, et sont composés d'une phase de chauffage à 560°C avec un maintien en température pendant 1 heure, puis d'un refroidissement à température ambiante pendant 1 heure. Les courbes de prise de masse brute et nette de l'alliage sont présentées sur la Figure III-20. Elles sont parfaitement superposées, indiquant que l'oxyde formé ne s'est pas écaillé pendant les cycles thermiques réalisés et montrant ainsi la bonne adhérence de la couche d'oxyde sur le substrat.

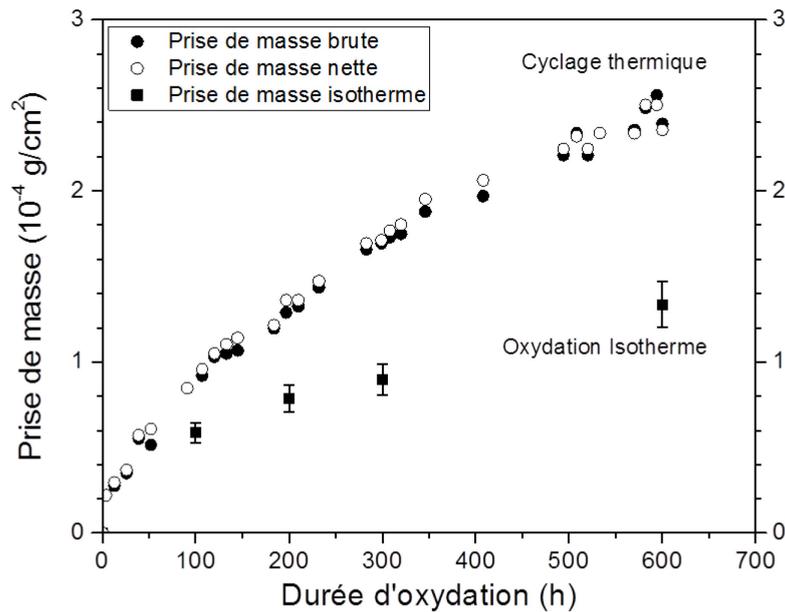


Figure III-20 : Courbes de prise de masse de l'alliage Ti6242S en conditions de cyclage thermique (1 cycle correspond à 1h à 560°C)

L'effet des cycles de chauffage/refroidissement par rapport à l'oxydation isotherme est visible aussi bien sur les valeurs de prise de masse que sur les constantes cinétiques, ce qui traduit une réactivité de l'alliage plus importante en conditions de cyclage thermique.

L'observation en coupe transverse de l'échantillon ayant subi les cycles thermiques (Figure III-21) montre une couche d'oxyde compacte et adhérente au substrat métallique. L'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 560 nm (mesure MEB) après 600 cycles thermiques (soit 600 heures passées à 560°C). Pour rappel, après oxydation isotherme de 1 000 heures, l'épaisseur de la couche d'oxyde est de 130 nm.

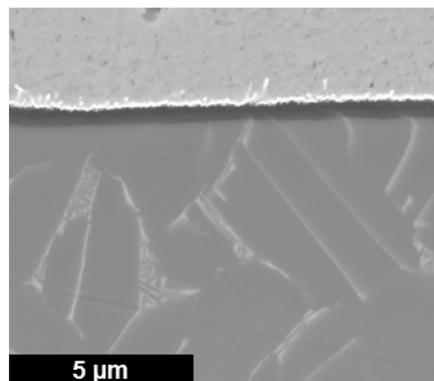


Figure III-21 : Image en coupe transverse au MEB de l'échantillon de Ti6242S après 600 cycles thermiques 1h-1h à 560°C

Les profils de microdureté et d'oxygène réalisés dans le substrat métallique à l'issue des cycles thermiques permettent de suivre la dissolution d'oxygène dans l'alliage. Les profils obtenus sont présentés sur la Figure III-22.

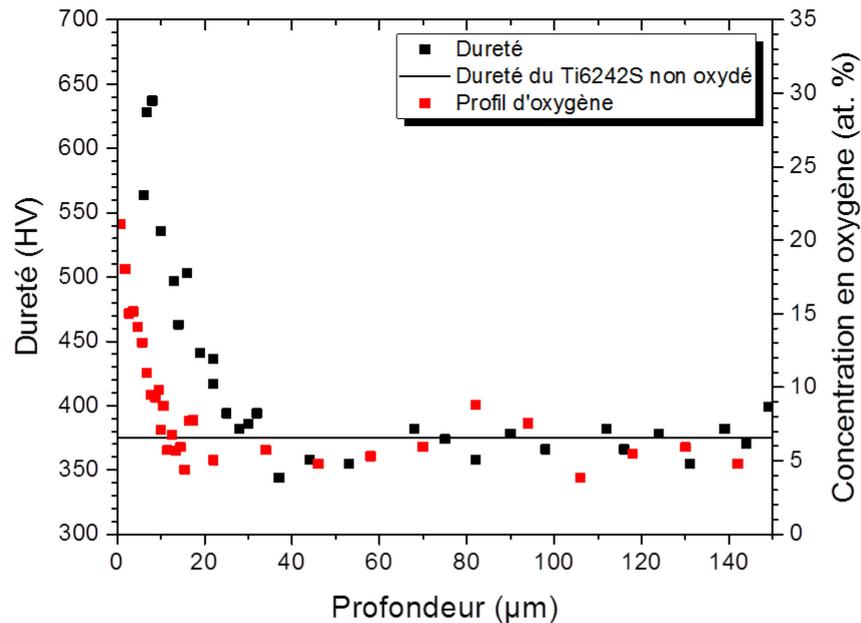


Figure III-22 : Suivi de la dissolution d'oxygène par profils de microdureté et variation du taux d'oxygène dans l'échantillon de Ti6242S ayant subi 600 cycles thermiques

Le profil de microdureté réalisé dans la partie externe de l'échantillon montre des valeurs décroissantes avec la profondeur du substrat. Les valeurs de dureté atteignent 640 HV_{0,025} proche de l'interface métal/oxyde, et se stabilisent autour de la dureté moyenne de l'alliage Ti6242S non oxydé à une profondeur d'environ 25 µm dans l'échantillon. Le profil EDX de l'oxygène évolue de la même manière, et montre une stabilisation autour d'une concentration résiduelle de 6 % at. à une profondeur d'environ 15 µm. Il est difficile d'extraire une profondeur de dissolution d'oxygène de ces mesures, compte-tenu de l'écart important obtenu par deux techniques différentes. La dissolution d'oxygène a lieu sur une profondeur comprise entre 15 et 25 µm dans l'alliage Ti6242S après 600 cycles thermiques à 560°C. La comparaison avec la profondeur d'oxydation en conditions isothermes ne peut être faite, car son estimation a été impossible après 600 heures d'oxydation, probablement en raison d'une plus faible épaisseur.

III.4. Conclusion

L'oxydation de l'alliage Ti6242S à 560°C a été étudiée dans ce chapitre et différents paramètres ont ainsi pu être testés. En conditions isothermes, les couches d'oxyde formées sont relativement fines pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 10 000 h. Elles sont constituées d'une fine couche d'alumine à l'interface externe, sous laquelle se trouvent plusieurs sous-couches de TiO₂. La dissolution d'oxygène dans le métal à cette température représente 80 à 90 % de la prise de masse totale mesurée. Les atomes d'oxygène occupent les sites interstitiels de la maille α du Ti6242S, provoquant sa dilatation principalement selon l'axe *c*. Du fait de la faible solubilité de l'oxygène (élément alphagène) dans la phase β, la maille CC est peu affectée par la dissolution d'oxygène. La présence d'azote à l'interface métal/oxyde a également pu être mise en évidence, sans que nous puissions trancher entre la formation d'une phase Ti₂N ou d'une phase TiN. Son effet bénéfique sur la cinétique d'oxydation de l'alliage est rapporté dans la littérature.

Il a pu être montré que la vapeur d'eau a un impact important sur la cinétique de prise de masse de l'alliage à 560°C. Les couches d'oxydes caractérisées après exposition sous une atmosphère air + 10 % vol. de vapeur d'eau sont environ 2 fois plus épaisses que celles obtenues sous air de laboratoire pour une même durée d'oxydation. En revanche, la dissolution d'oxygène dans l'alliage ne semble pas être affectée.

Enfin, des essais d'oxydation en conditions de cyclage thermique sous air à 560°C ont été réalisés. Dans ces conditions, la prise de masse de l'alliage a été plus importante qu'en conditions isothermes, mais la couche d'oxyde est restée adhérente au substrat et aucun écaillage n'a pu être constaté. Le suivi de la dissolution d'oxygène dans le métal par microdureté et par EDX n'a pas permis de tirer une conclusion quant à l'effet du cyclage thermique sur la dissolution d'oxygène dans l'alliage.

III.5. Références

- [1] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.L. Antti, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 48 (2013) 1–8.
- [2] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.-L. Antti, Materials Characterization 99 (2015) 166–174.
- [3] K.S. McReynolds, S. Tamirisakandala, Metallurgical and Materials Transactions A 42 (2011) 1732–1736.
- [4] J.P. Rivière, L. Pichon, M. Drouet, A. Galdikas, D. Poquillon, Surface and Coatings Technology 200 (2006) 5498–5504.
- [5] B. Sefer, Thèse de Doctorat, Oxidation and Alpha-Case Phenomena in Titanium Alloys Used in Aerospace Industry: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V, Luleå Tekniska Universitet, 2014.
- [6] C. Dupressoire, A. Rouaix-Vande Put, P. Emile, C. Archambeau-Mirguet, R. Peraldi, D. Monceau, Oxidation of Metals 87 (2017) 343–353.
- [7] P. Kofstad, P.B. Anderson, O.J. Krudtaa, Journal of the Less Common Metals 3 (1961) 89–97.
- [8] A. Savitzky, M.J. Golay, Analytical Chemistry 36 (1964) 1627–1639.
- [9] A. Nylund, I. Olefjord, Surface and Interface Analysis 21 (1994) 283–289.
- [10] S. Thomas, P.M.A. Sherwood, Analytical Chemistry 64 (1992) 2488–2495.
- [11] H.L. Du, P.K. Datta, D.B. Lewis, J.S. Burnell-Gray, Corrosion Science 36 (1994) 631–642.
- [12] J. Rakowski, D. Monceau, F.S. Pettit, G.H. Meier, R.A. Perkins, Microscopy of Oxidation 2 (1993) 476–87.
- [13] J. Stringer, Acta Metallurgica 8 (1960) 758–766.
- [14] S.P. Albu, P. Schmuki, Electrochimica Acta 91 (2013) 90–95.
- [15] J. Chastain, R.C. King, J.F. Moulder, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of xps data, Physical Electronics Eden Prairie, MN, 1995.
- [16] L. Vandenbulcke, D. Rats, M.I. De Barros, R. Benoît, R. Erre, P. Andreazza, Applied Physics Letters 72 (1998) 501–503.
- [17] P.-Y. Jouan, M.-C. Peignon, C. Cardinaud, G. Lempérière, Applied Surface Science 68 (1993) 595–603.
- [18] I.I. Strydom, S. Hofmann, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 56 (1991) 85–103.
- [19] E.C. Onyiriuka, Applied Spectroscopy 47 (1993) 35–37.
- [20] H.A. Wriedt, J.L. Murray, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8 (1987) 378–388.
- [21] A. Kanjer, Thèse de Doctorat, 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, Université de Bourgogne Franche-Comté, 2017.
- [22] A.M. Chaze, C. Coddet, Journal of the Less Common Metals 124 (1986) 73–84.
- [23] M. Raffy, Thèse de Doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 1981.
- [24] D. David, G. Beranger, E.A. Garcia, Journal of The Electrochemical Society 130 (1983) 1423–1426.
- [25] A. Anttila, J. Räsänen, J. Keinonen, Applied Physics Letters 42 (1983) 498–500.

- [26] A. Dubertret, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Paris, 1970.
- [27] J. Baillieux, D. Poquillon, B. Malard, *Journal of Applied Crystallography* 49 (2016) 175–181.
- [28] K.E. Wiedemann, R.N. Shenoy, J. Unnam, *Metallurgical Transactions A* 18 (1987) 1503–1510.
- [29] D. David, E.A. Garcia, X. Lucas, G. Beranger, *Journal of the Less Common Metals* 65 (1979) 51–69.
- [30] M. Göbel, V.A.C. Haanappel, M.F. Stroosnijder, *Oxidation of Metals* 55 (2001) 137–151.
- [31] J. Baillieux, D. Poquillon, B. Malard, *Philosophical Magazine Letters* 95 (2015) 245–252.
- [32] M.A. Hongyan, M. Wang, W. Wu, *J. Mater. Sci. Technol* (2004) 719–723.
- [33] M. Dechamps, A. Quivy, G. Baur, P. Lehr, *Scripta Metallurgica* 11 (1977) 941–945.
- [34] S. Malinov, W. Sha, Z. Guo, C.C. Tang, A.E. Long, *Materials Characterization* 48 (2002) 279–295.
- [35] L. Lutterotti, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 268 (2010) 334–340.
- [36] N.C. Popa, *Journal of Applied Crystallography* 31 (1998) 176–180.
- [37] R.N. Shenoy, J. Unnam, R.K. Clark, *Oxidation of Metals* 26 (1986) 105–124.
- [38] A. Galerie, J. Fouletier, P. Sarrazin, *Les mécanismes de la corrosion sèche : une approche cinétique*, EDP sciences, 2012.
- [39] C. Ciszak, Stage de Master 2, Etude du comportement d'alliages de Ti à haute température en présence de sels et de vapeur d'eau : applications aéronautiques, Laboratoire ICB - Université de Bourgogne, Dijon, 2014.
- [40] E. Aeby-Gautier, *Les alliages de titane*, Cours de l'Ecole des Mines de Nancy, 2006.
- [41] R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, *Materials properties handbook: titanium alloys*, ASM International, 1993.
- [42] H. Burte, *Titanium science and technology*, Springer, 1973.
- [43] S.R.J. Saunders, M. Monteiro, F. Rizzo, *Progress in Materials Science* 53 (2008) 775–837.
- [44] C. Ciszak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, *Oxidation of Metals* 87 (2017) 729–740.

Chapitre IV : Oxydation de l'alliage Ti6242S en présence de dépôts de sel(s)

IV.1. Oxydation de l'alliage Ti6242S avec un dépôt couvrant de NaCl sous air de laboratoire.....	92
IV.1.1. Cinétique d'oxydation en présence d'un dépôt couvrant de NaCl	92
IV.1.2. Morphologie et analyse des produits de corrosion en présence d'un dépôt couvrant de NaCl	93
IV.1.3. Mécanisme d'oxydation de l'alliage Ti6242S recouvert d'un dépôt de NaCl.....	105
IV.1.4. Mise en évidence de la sublimation de NaCl à 560°C.....	109
IV.2. Effet synergique de la présence combinée du dépôt de NaCl et de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante	110
IV.2.1. Cinétiques d'oxydation.....	110
IV.2.2. Caractérisations des couches obtenues	111
IV.2.3. Mécanisme réactionnel.....	113
IV.2.4. Mise en évidence du dégagement de HCl	114
IV.3. Influence de la quantité de NaCl.....	114
IV.3.1. Oxydation de l'alliage Ti6242S en présence d'un dépôt de NaCl non couvrant...	114
IV.3.2. Oxydation de l'alliage Ti6242S sous flux d'air et de NaCl _(g)	119
IV.4. Influence de la présence de Na₂SO₄ dans le dépôt de NaCl.....	121
IV.5. Oxydation d'échantillons de Ti6242S recouverts de dépôts NaCl, NaCl/Na₂SO₄ ou Na₂SO₄ en condition de cyclage thermique.....	123
IV.6. Conclusions.....	125
IV.7. Références.....	126

IV.1. Oxydation de l'alliage Ti6242S avec un dépôt couvrant de NaCl sous air de laboratoire

IV.1.1. Cinétique d'oxydation en présence d'un dépôt couvrant de NaCl

L'effet d'un dépôt couvrant (3 à 4 mg/cm²) de NaCl sur l'oxydation de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire a été étudié. Une telle quantité correspond à un dépôt couvrant 75 à 85 % de la surface de l'échantillon, comme le montre l'image présentée en Figure IV-1 réalisée au microscope optique.



Figure IV-1 : Observation au microscope optique d'un dépôt couvrant de NaCl

La cinétique de prise de masse de l'alliage Ti6242S couvert d'un dépôt de 3 à 4 mg/cm² de NaCl a été suivie de manière discontinue jusqu'à une durée maximale de 19 000 heures et comparée à la cinétique de l'alliage sous air sans dépôt de sel (Figure IV-2). La présence du dépôt de NaCl à la surface des échantillons a un effet important sur la prise de masse mesurée. En effet, elle est 16, 23 et 13 fois plus importante qu'en absence du dépôt de sel après 1 000 h, 10 000 h et 19 000 h d'oxydation.

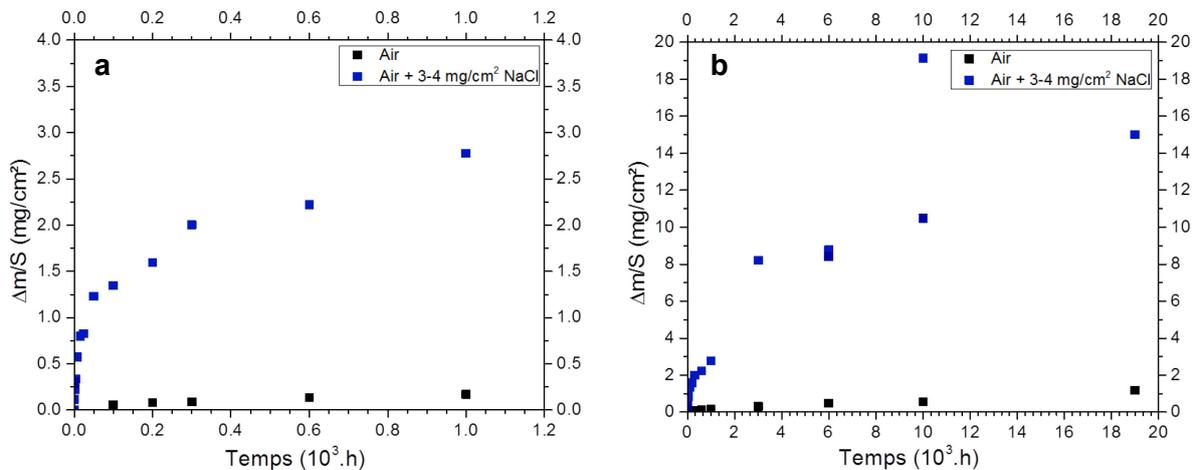


Figure IV-2 : Prise de masse de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire avec dépôt de 3 à 4 mg/cm² de NaCl et sans dépôt sur 1 000 h (a), évolution au long terme sur 19 000 h (b)

Pour des durées d'oxydation inférieures à 1 000 h, la cinétique de prise de masse de l'alliage se rapproche d'une cinétique de type parabolique (Figure IV-2-a). Comme décrit dans le *Chapitre I*, l'oxydation active ayant lieu en présence de dépôts solides de NaCl implique un transport à l'état gazeux de chlorures volatiles. Il n'est donc pas possible de comparer ce régime à un régime purement diffusionnel à l'état solide correspondant au modèle de Wagner. En revanche, il est possible de calculer une constante cinétique parabolique sans sens physique qui pourra être comparée à la constante cinétique obtenue sous air sans dépôt de NaCl. L'approximation de $\frac{\Delta m}{S} = f(\sqrt{t})$ par une fonction linéaire sur les mille premières heures d'oxydation a conduit à une constante cinétique parabolique qui vaut $k_{p\ 3-4NaCl} = 2,8 \cdot 10^{-12} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ($R^2 = 0,951$). Cette constante cinétique est 3 ordres de

grandeur plus grande que celle obtenue sous air de laboratoire sans dépôt de NaCl ($8,7 \cdot 10^{-15} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour des durées d'oxydation supérieures à 1 000 h, la prise de masse augmente plus rapidement et la comparaison avec un modèle cinétique parabolique n'est plus appropriée pour décrire le comportement de l'alliage recouvert de NaCl. En effet, les expériences dédoublées pour 6 000 et 10 000 h d'oxydation (Figure IV-2-b) montrent que le comportement à haute température des échantillons recouverts de NaCl est aléatoire. Les deux échantillons oxydés pendant 6 000 h ont une prise de masse très similaire. Par contre, les deux échantillons oxydés 10 000 h ont une prise de masse très différente l'un de l'autre. Ces différences pourraient être dues au dépôt de NaCl lui-même. Même si un soin particulier a été apporté à la réalisation des dépôts, afin qu'ils soient le plus reproductibles possible, de nombreux paramètres peuvent influencer la taille et la distribution des cristaux déposés : distance de pulvérisation, angle d'incidence, température de la pièce, hygrométrie, pour ne citer que les principaux.

IV.1.2. Morphologie et analyse des produits de corrosion en présence d'un dépôt couvrant de NaCl

La surface des échantillons oxydés avec un dépôt couvrant de NaCl a été observée au MEB. Dès les premiers instants d'oxydation, des pores font leur apparition dans les cristaux de NaCl, comme cela peut être observé après seulement 4 h d'oxydation sur la Figure IV-3-a. Localement, là où le métal n'est pas recouvert par le dépôt de NaCl, un oxyde de titane est identifié par EDX. La Figure IV-3-b montre la surface d'un échantillon oxydé 16 h avec dépôt couvrant de NaCl. Il semblerait que la formation des pores prenne de plus en plus d'importance lorsque la durée d'oxydation augmente.

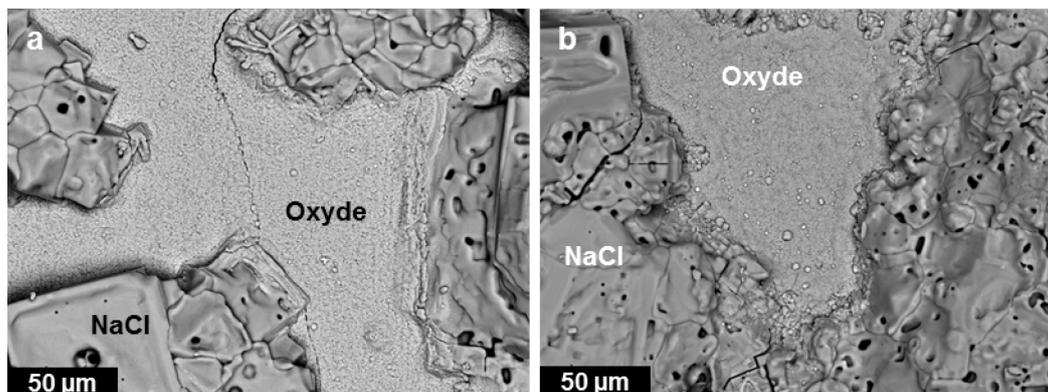


Figure IV-3 : Clichés MEB en mode électrons rétrodiffusés de la surface d'échantillons de Ti6242S couverts d'un dépôt de NaCl et oxydés (a) 4 h et (b) 16 h sans rinçage

Après oxydation, un rinçage des échantillons à l'eau distillée permet d'éliminer les cristaux de NaCl par simple dissolution. Il ne reste alors plus que l'oxyde à la surface du métal. Une image MEB obtenue en mode électrons rétrodiffusés est présentée sur la Figure IV-4-a et permet d'identifier les zones de métal non recouvertes de sel pendant l'exposition à haute température. Après seulement 2 h d'oxydation, la couche d'oxyde semble peu adhérente au substrat, comme le montre la Figure IV-4-b sur laquelle un espace est visible entre la couche d'oxyde et le substrat.

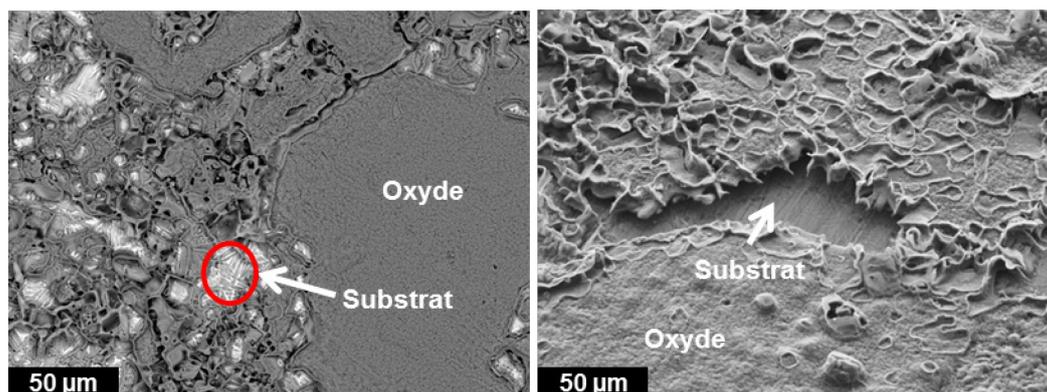


Figure IV-4 : Clichés MEB de la surface d'échantillons de Ti6242S couverts d'un dépôt de NaCl, oxydés (a) 4 h (mode électrons rétrodiffusés) et (b) 2 h (vue inclinée en mode électrons secondaires) après rinçage à l'eau distillée

Une première analyse par DRX sur un échantillon oxydé avec un dépôt couvrant de NaCl pendant 4 h et non rincé n'a révélé que la présence de cristaux de NaCl à la surface de l'échantillon. Un rinçage à l'eau distillée a été nécessaire pour caractériser les produits de corrosion obtenus avec un dépôt de NaCl. Pour cette raison, les échantillons oxydés avec un dépôt couvrant de NaCl ont tous été rincés avant d'être caractérisés. La diffractogramme obtenu après rinçage sur l'échantillon oxydé 4 h est présenté sur la Figure IV-5. Le substrat n'est presque plus visible (phase α -Ti6242S), ce qui signifie que l'épaisseur de la couche d'oxyde est déjà importante. Les principaux oxydes formés pour cette durée d'oxydation sont le rutile TiO_2 , ainsi que les phases Ti_6O_{11} et $\text{Ti}_{1,86}\text{O}_3$. Les oxydes mixtes $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ont également été identifiés.

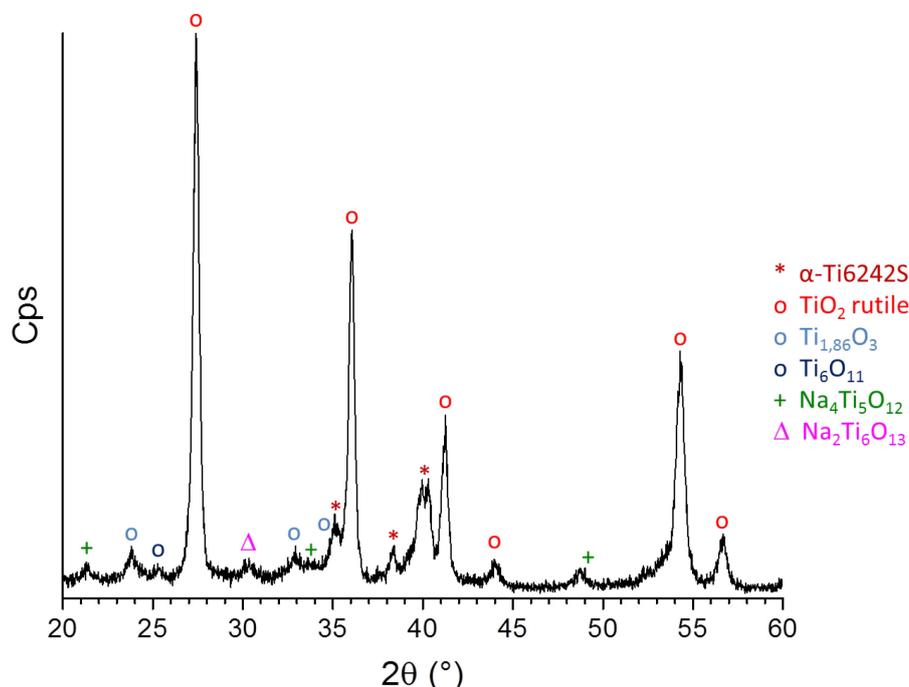


Figure IV-5 : Diffractogramme de l'échantillon oxydé 4 h avec un dépôt couvrant de NaCl

La coupe transverse de l'échantillon oxydé 2 h à 560°C avec un dépôt de NaCl est présentée en Figure IV-6. L'épaisseur de la couche d'oxyde est d'environ 5 μm alors qu'elle mesure seulement 700 nm après oxydation pendant 10 000 h sans dépôt de NaCl. Le

substrat métallique est affecté durant l'oxydation. Des « peignes » de différentes orientations apparaissent dans les grains α proches de l'interface métal/oxyde.

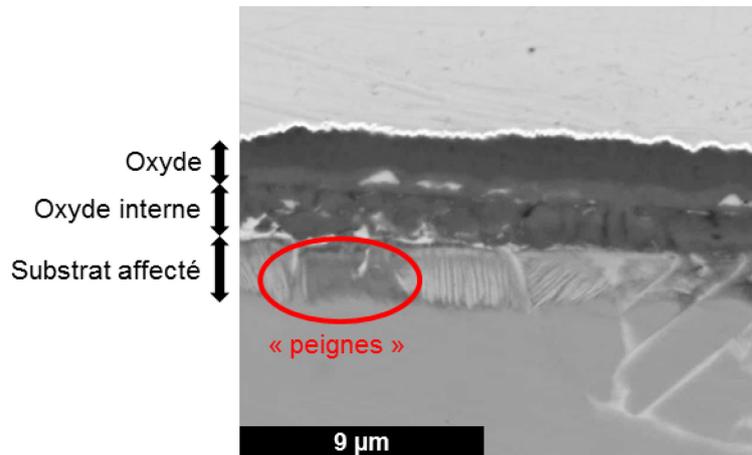


Figure IV-6 : Coupe transversale d'un échantillon oxydé 2 h avec un dépôt couvrant de NaCl

Une caractérisation plus fine des phénomènes mis en jeu pendant les premiers instants d'oxydation a été réalisée au MET. Une première lame FIB (en vert sur la Figure IV-7) a été prélevée dans la couche d'oxyde d'un échantillon oxydé 2 h avec dépôt de NaCl. Elle contient l'intégralité de la couche d'oxyde (couche TiO_2 + mélange d'oxydes Ti-Al-Zr ; voir Figure IV-8-a). Une seconde lame FIB (en bleu sur la Figure IV-7) a été prélevée afin de caractériser l'interface métal/oxyde et plus particulièrement les « peignes » observés dans le métal en coupe transversale au MEB. Une vue agrandie de cette lame est donnée en Figure IV-8-b.

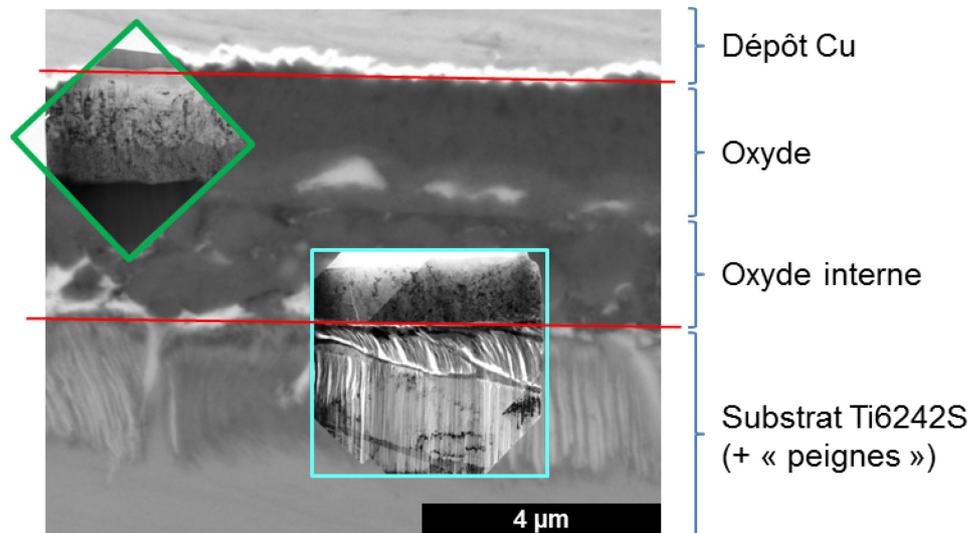


Figure IV-7 : Coupe transversale de l'échantillon oxydé 2 h avec dépôt de NaCl et localisation des lames FIB extraites d'un échantillon oxydé dans les mêmes conditions

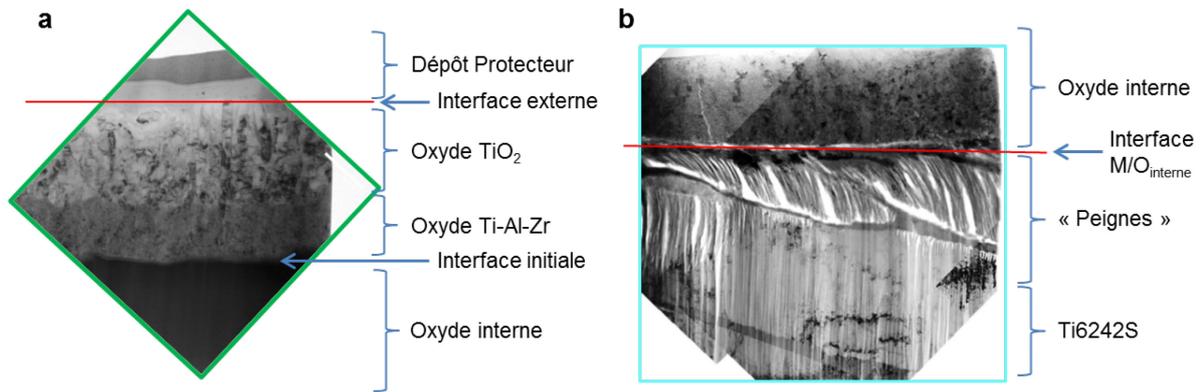


Figure IV-8 : Lames FIB extraites dans l'échantillon oxydé 2 h avec dépôt de NaCl (a) dans la couche d'oxyde et (b) à l'interface métal/oxyde

Une cartographie X de la première lame FIB est présentée en Figure IV-9. Une première sous-couche d'oxyde se trouvant à l'interface externe est visible. Celle-ci est constituée de grains colonnaires de longueur proche de $1\ \mu\text{m}$ visibles sur la Figure IV-10-a. Le cliché de diffraction réalisé sur un des grains colonnaires est présenté en Figure IV-10-b. L'indexation des tâches de diffraction montre que les grains colonnaires correspondent à du TiO_2 rutile. La présence de Na en surface et de Na et Al entre ces grains semble indiquer l'existence de deux autres phases. Les deux phases ont été analysées en mode haute résolution du MET ; l'image présentée en Figure IV-10-c avec un grandissement plus important correspond à l'interface entre deux grains de TiO_2 adjacents. Le calcul de la transformée de Fourier appliquée sur une fenêtre de ces phases inconnues montre qu'il ne s'agit pas de phases cristallines mais de composés amorphes. Les analyses EDX effectuées sur ces deux composés amorphes sont présentées dans le Tableau IV-1. La présence des éléments O, Ti, Na avec un taux d'oxygène supérieur à 50 % at. fait penser aux phases $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ identifiées par DRX après 4 h d'oxydation, mais qui ne seraient pas encore cristallisées après seulement 2 h d'oxydation.

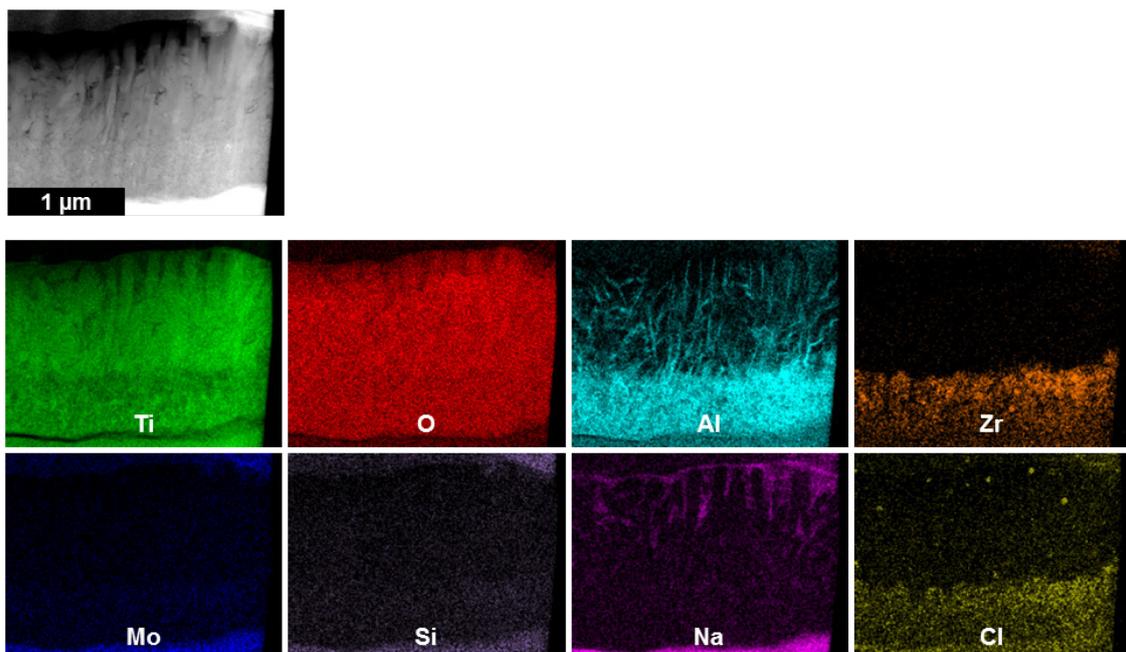


Figure IV-9 : Cartographie X de la couche d'oxyde obtenue par EDX-MET

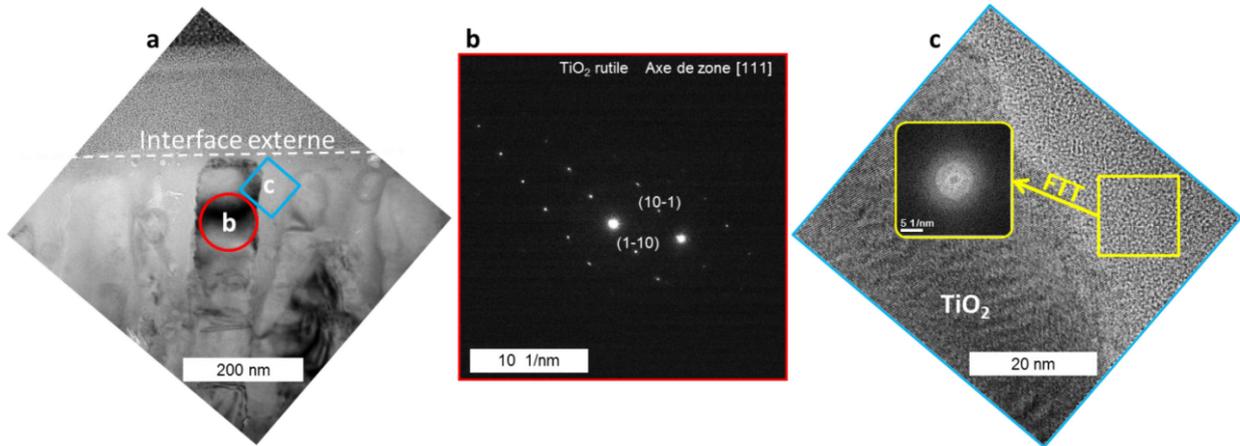


Figure IV-10 : Interface externe de l'échantillon oxydé 2 h avec un dépôt de NaCl (a) observée au MET, (b) cliché de diffraction d'un grain colonnaire, (c) grandissement au joint d'un grain colonnaire

Analyse	Ti (% at.)	O (% at.)	Al (% at.)	Zr (% at.)	Mo (% at.)	Si (% at.)	Na (% at.)	Cl (% at.)
Interface externe	31,5	54,6	-	0,3	-	1,8	11,8	-
Joints de grains TiO ₂	30,1	58,3	3,3	-	-	1,4	6,9	-

Tableau IV-1 : Résultats de l'analyse EDX effectuée dans les composés amorphes

Plus en profondeur dans la couche d'oxyde, une deuxième sous-couche d'oxyde est présente à l'interface métal/oxyde, visible sur la cartographie X présentée en Figure IV-9. La morphologie de cette couche est différente de celle située à l'interface externe. La sous-couche d'oxyde contient les éléments Ti, O, Al, Zr et Cl. Le Tableau IV-2 donne la composition moyenne obtenue par EDX.

La cartographie EDX du Cl (Figure IV-9) permet d'identifier l'interface à laquelle la transformation de chlorures volatiles en oxydes se produit dans le mécanisme de corrosion active décrit dans la littérature ([1,2], voir *Chapitre I*).

Élément	Ti	O	Al	Zr	Mo	Si	Sn	Na	Cl
Teneur (% at.)	37,8	40,4	12,5	7,0	0,1	1,5	0,1	0,1	0,7

Tableau IV-2 : Composition de la sous-couche d'oxyde mesurée par EDX-MET

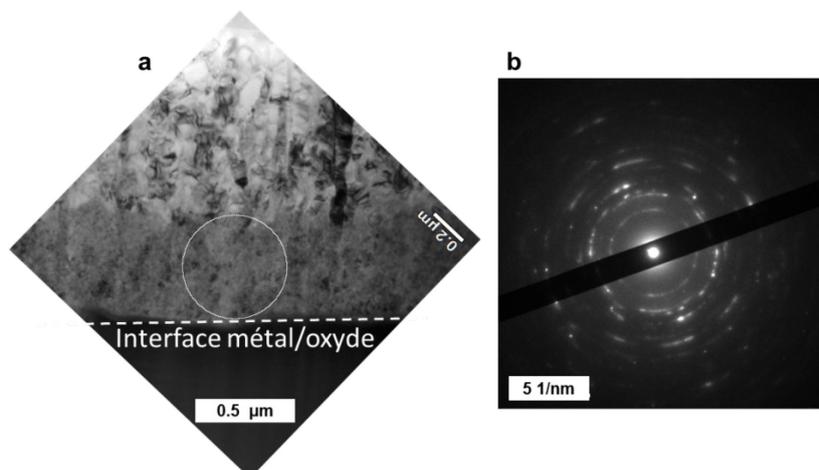


Figure IV-11 : (a) Sous-couche d'oxyde et (b) cliché de diffraction associé

Le cliché de diffraction obtenu dans cette partie de la couche d'oxyde est présenté en Figure IV-11-b. Il s'agit d'une zone polyphasée dont les phases n'ont pas pu être indexées jusqu'à présent car les distances interréticulaires mesurées ne correspondaient pas aux phases identifiées par DRX. Il peut être supposé qu'il s'agit d'un mélange d'oxydes d'aluminium, de titane et de zirconium.

Les « peignes » présents dans le métal ont été observés sur la seconde lame FIB extraite d'un échantillon oxydé 2 h avec dépôt de NaCl. La cartographie X réalisée à l'interface métal/oxyde interne est présentée en Figure IV-12.

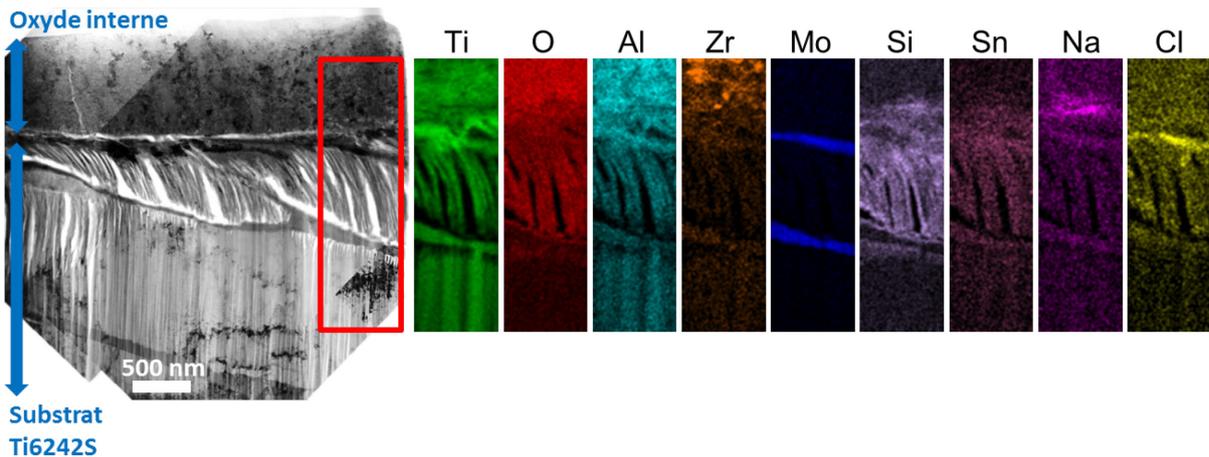


Figure IV-12 : Lame FIB de l'interface métal/oxyde d'un échantillon oxydé 2 h avec dépôt de NaCl et cartographie X de l'oxyde et du substrat Ti6242S

La présence de la phase β est mise en évidence par la cartographie de l'élément bétagène Mo. Les « peignes » sont visibles dans les grains α de l'alliage à l'interface métal/oxyde interne et correspondent aux zones des cartographies où aucun élément chimique n'apparaît : il s'agit de trous. Une image à plus grand grossissement a été prise dans les « peignes » et est présentée sur la Figure IV-13-a. Le cliché de diffraction obtenu dans la matière restante, présenté sur la Figure IV-13-b, confirme qu'il s'agit bien de la phase α de l'alliage Ti6242S mais avec des paramètres de mailles modifiés par l'insertion d'oxygène, en accord avec la cartographie de l'élément O sur la Figure IV-12.

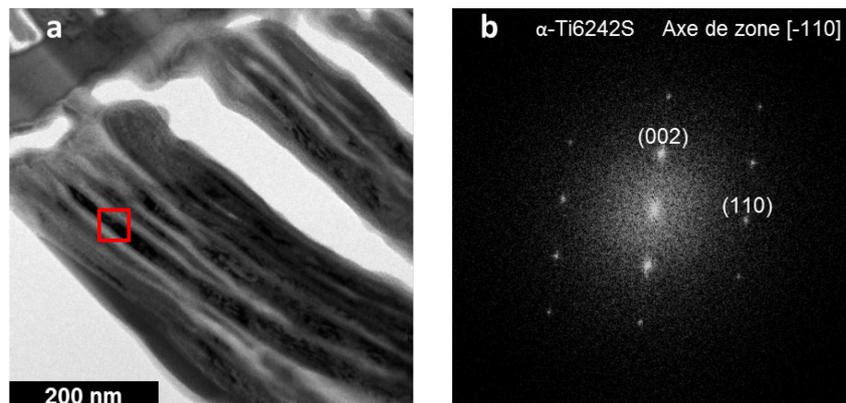


Figure IV-13 : (a) Image haute résolution dans les « peignes » et (b) cliché de diffraction de la phase associée

L'apparition de tels trous dans la phase α après seulement 2 h d'oxydation montre que celle-ci est consommée très rapidement pendant l'oxydation en présence du dépôt de NaCl.

Une consommation si rapide du métal est peu cohérente avec des processus diffusionnels à l'état solide à la température de 560°C. La formation de chlorures volatiles et le transport à l'état gazeux sont des mécanismes permettant des réactions très rapides, qui appuient le mécanisme de corrosion active [3] adapté aux alliages de titane par Ciszak *et al.* [1]. De plus, il semblerait que la phase β de l'alliage ne soit pas attaquée comme cela est visible sur la Figure IV-12. On observe que deux grains α sont consommés alors que la phase β se trouvant entre les deux phases reste intacte.

Pour des durées d'oxydation plus importantes, les diffractogrammes des échantillons oxydés présentés sur la Figure IV-14 montrent que le dépôt NaCl est encore présent à la surface des échantillons jusqu'à une durée d'oxydation de 10 000 h. La couche d'oxyde est composée majoritairement de TiO_2 rutile. Les oxydes TiO_2 sous-stœchiométriques observés après 4 h d'oxydation ne sont plus visible sur le diffractogramme. Un oxyde mixte Na-Ti-O est systématiquement identifié, en accord avec les analyses EDX-MET effectuées à l'interface externe de l'échantillon oxydé. Pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 10 000 h, celui-ci se trouve principalement sous la forme $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. L'oxyde $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ est également présent dans des proportions plus faibles. Ces observations sont en accord avec le diffractogramme obtenu pour une durée d'oxydation de 4 h (Figure IV-5). Le seul oxyde mixte Na-Ti-O identifié après 19 000 h d'oxydation est la phase NaTi_4O_8 . Cette phase est également observée sur le diffractogramme de l'échantillon oxydé 10 000 h, mais en plus faible quantité.

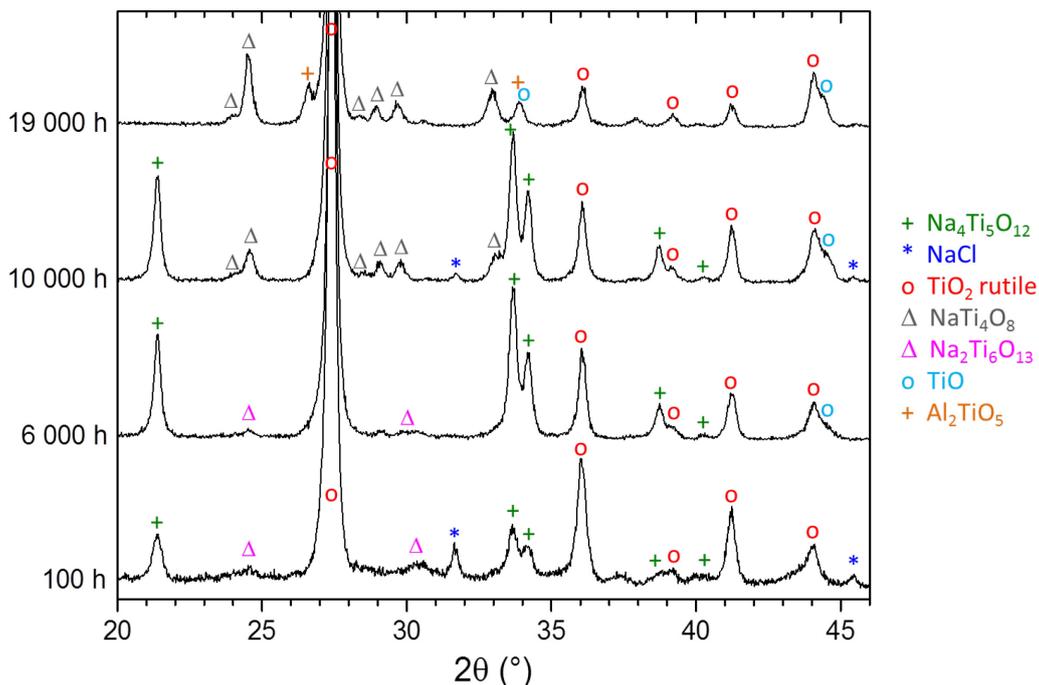


Figure IV-14 : Diffractogrammes de rayons X obtenus sur les échantillons oxydés 100, 6 000, 10 000 et 19 000 heures

La phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est remplacée par la phase NaTi_4O_8 (moins riche en Na) à partir de 10 000 h d'oxydation. Cette observation peut s'expliquer par un épuisement de la source de NaCl. En effet, alors qu'à 10 000 h d'oxydation, il reste du NaCl à la surface de l'échantillon, le diffractogramme de l'échantillon oxydé 19 000 h n'en montre plus la présence. L'hypothèse que toute la quantité de NaCl déposée initialement sur l'échantillon a

été consommée au-delà de 10 000 h d'oxydation implique que l'oxyde mixte $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ne peut plus se former. En revanche, une possible réaction entre cet oxyde et TiO_2 présent dans la couche sous-jacente peut conduire à la formation de la phase NaTi_4O_8 , moins riche en Na.

Dans le cas de l'oxydation d'alliages de titane en présence de NaCl, les mécanismes proposés dans la littérature impliquent la décomposition de $\text{NaCl}_{(g)}$ par réaction avec l'oxyde TiO_2 natif et O_2 pour former un oxyde mixte Na-Ti-O ainsi que du dichlore gazeux [4–7]. L'oxyde mixte souvent mentionné est la phase Na_2TiO_3 . Les travaux de Ciszak *et al.* effectués sur les alliages TA6V [1] et β 21S [2] en présence d'un dépôt solide de NaCl ont permis d'identifier la phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par DRX dans les deux cas, pour une durée d'oxydation de 600h à 560°C. Aucune étude n'a cependant été menée sur des durées d'oxydation de 19 000 h susceptibles de consommer la totalité du dépôt de NaCl initial.

L'identification des oxydes d'aluminium et de zirconium observés au MET dans la couche d'oxyde a été possible par l'analyse DRX de la face interne d'une écaille de la couche d'oxyde résultant après 19 000 h de traitement. Le diffractogramme correspondant, présenté sur la Figure IV-15, est fortement bruité en raison de la non planéité de l'écaille analysée. Les phases ZrO_2 et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont pu être identifiées à l'interface interne de la couche d'oxyde. Ces phases correspondent aux oxydes qui n'avaient pas pu être identifiées sur le cliché de diffraction présenté en Figure IV-11 après oxydation de 2 h avec le dépôt de NaCl.

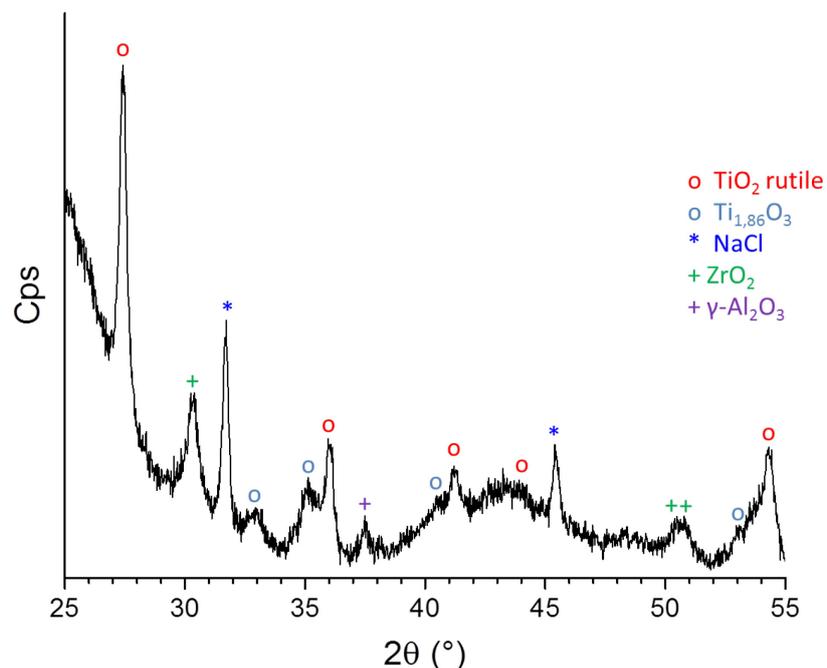


Figure IV-15 : Diffractogramme de la face interne d'une écaille d'oxyde prélevée sur un échantillon oxydé 50 h avec un dépôt couvrant de NaCl

Les coupes transverses des échantillons oxydés jusqu'à 10 000 h en présence du dépôt de NaCl sont présentées sur la Figure IV-16. Les couches d'oxyde mesurent en moyenne 16, 40, 42 et 48 μm (Figure IV-16-a-b-c) après 300, 1 000, 3 000 et 10 000 h d'oxydation respectivement. Dans certaines zones des échantillons, la couche d'oxyde est partiellement écaillée (échantillon oxydé 10 000 h sur la Figure IV-16-d), ce qui montre la fragilité des couches et leur faible adhérence au substrat. La profondeur d'oxydation interne

du métal croît avec la durée d'oxydation. Les profondeurs moyennes mesurées sont de 9, 27, 34 et 48 μm (Figure IV-16-a-b-c-d) après 300, 1 000, 3 000 et 10 000 h d'oxydation. A partir de 1 000 h d'oxydation, des fissures apparaissent dans le substrat métallique, en-dessous de l'oxyde interne. Ces fissures peuvent atteindre des profondeurs très importantes dans le métal, notamment après 3 000 et 10 000 h d'oxydation, où la profondeur de métal impacté peut atteindre localement 160 à 220 μm .

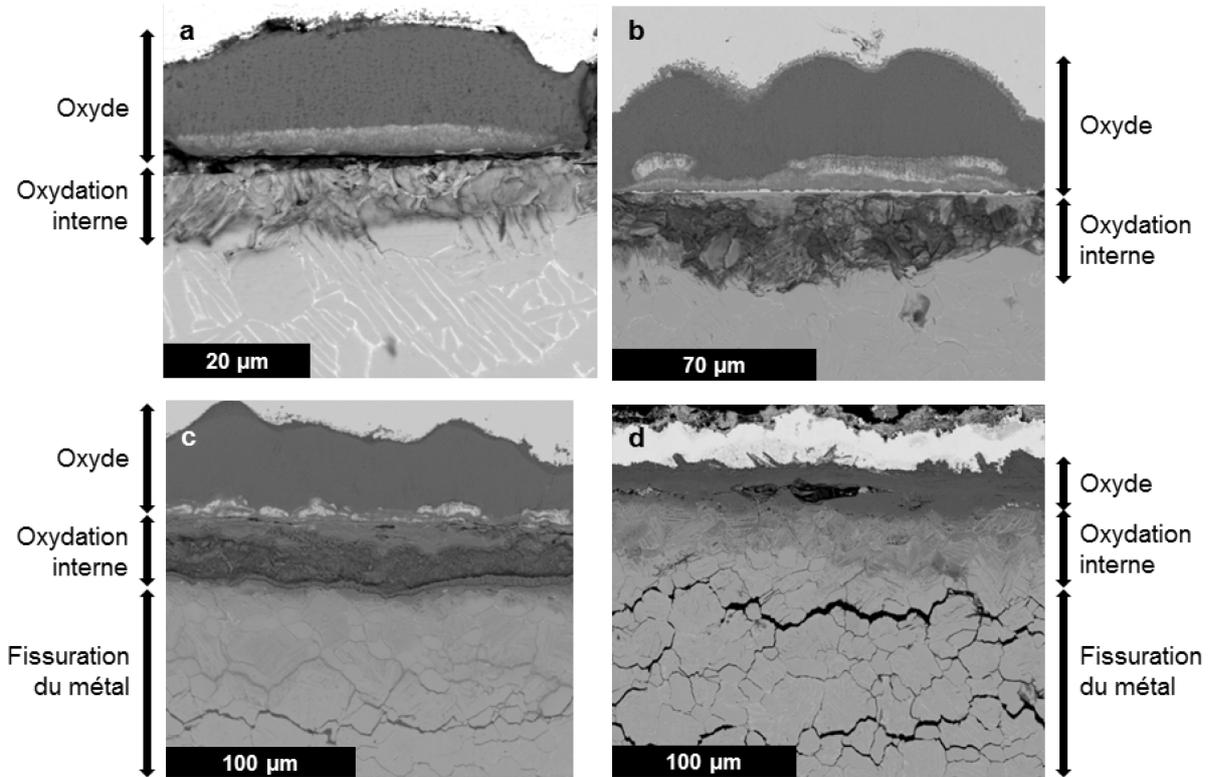


Figure IV-16 : Coupes transverses au MEB des échantillons de Ti6242S oxydé avec dépôt de NaCl (a) 300 h, (b) 1 000 h, (c) 3 000 h et (d) 10 000 h

La Figure IV-17 présente la cartographie EDX réalisée sur l'échantillon oxydé pendant 300 h. Elle montre la présence de Na, Ti et O à l'interface externe, en accord avec les analyses MET aux tout premiers instants d'oxydation. D'après les résultats obtenus par DRX, cette fine couche correspond à la phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ identifiée jusqu'à 10 000 h d'oxydation. Sous cette première couche d'oxyde, une épaisse couche de TiO_2 est identifiée. Enfin, la sous-couche se trouvant à l'interface métal/oxyde est similaire à celle observée au MET et contient les éléments Ti, Al, Zr et O.

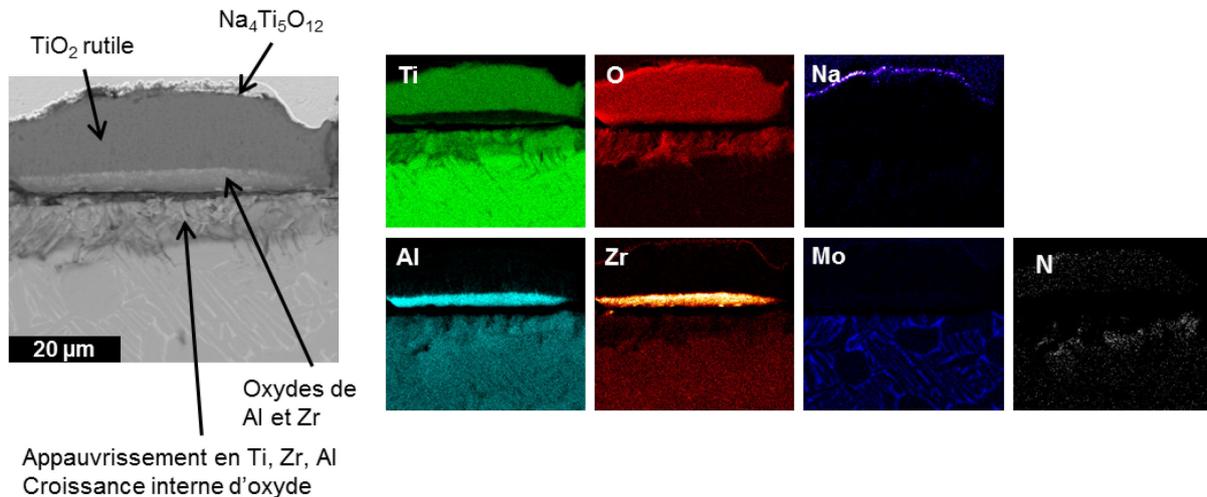


Figure IV-17 : Cartographie aux rayons X de l'échantillon oxydé 300 h avec dépôt de NaCl

La partie externe du substrat métallique est affectée durant l'oxydation. Une fragilisation est mise en évidence par la décohésion des grains du métal en surface de l'alliage. Ces derniers ont été arrachés pendant la préparation de l'échantillon pour observation en coupe transversale. La cartographie EDX montre une importante déplétion en Ti dans la partie externe du substrat métallique (73,7 at. % au lieu de 84,3 at. % pour l'alliage brut), qui confirme la présence du phénomène d'oxydation active. De plus, de l'azote semble présent dans les zones appauvries en titane. La cartographie X montre également la présence d'oxygène dans cette zone du métal, à hauteur de 55 % at. Une telle concentration en oxygène est trop importante pour être assimilée à de la dissolution d'oxygène, mais correspond à la composition d'un oxyde. L'oxydation interne du métal semble donc avoir lieu en présence du dépôt NaCl, en parallèle du phénomène de corrosion active. L'oxydation interne du métal a été mise en évidence à l'aide de cartographies EDX pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 19 000 h, qui ne seront pas montrées dans ce manuscrit.

Le profil de dureté réalisé sur un échantillon oxydé 1 000 h avec dépôt NaCl et présenté en Figure IV-18, confirme que la dissolution d'oxygène dans le métal ne se produit pas puisque sa dureté dans la zone d'oxydation interne est inférieure à celle du métal brut. La dureté dans la zone de métal fragilisé par l'oxydation interne diminue jusqu'à 314 HV_{0,025} alors que la dureté de l'alliage non affecté est de 375 HV_{0,025}. Les propriétés mécaniques de l'alliage sont affectées par l'appauvrissement en Ti du substrat métallique.

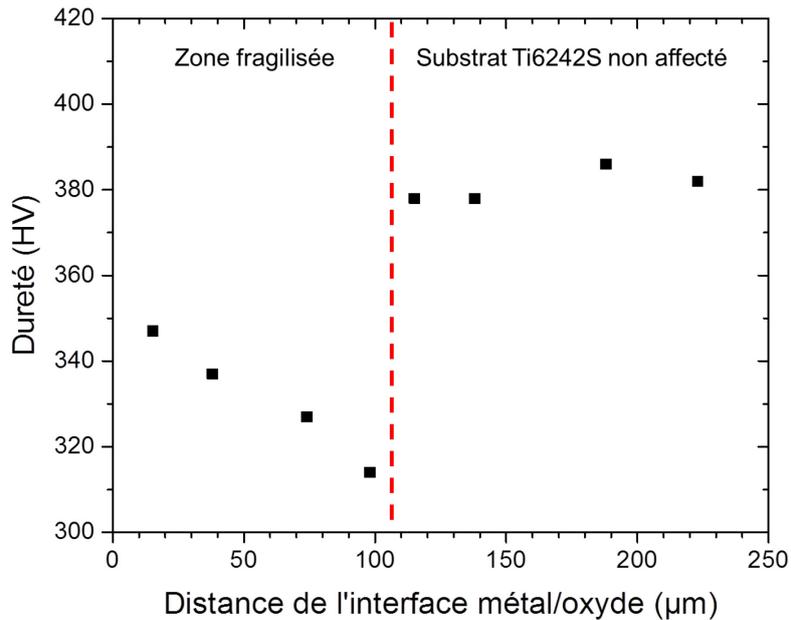


Figure IV-18 : Profil de dureté en surface d'un échantillon oxydé 1 000 h avec un dépôt de 3 à 4 mg/cm² de NaCl

En-dessous de l'épaisseur correspondant au phénomène d'oxydation interne, le substrat métallique semble être également affecté. En effet, la Figure IV-19 montre un changement de la microstructure du métal en surface. Un contraste sombre est visible en mode électrons rétrodiffusés, soit au niveau des joints des grains α , soit au niveau des lattes de phase α/β dont certaines semblent ne plus être présentes. Ces zones en contraste sombre peuvent apparaître suite à l'attaque du métal par le chlore gazeux conduisant à un appauvrissement local en Ti.

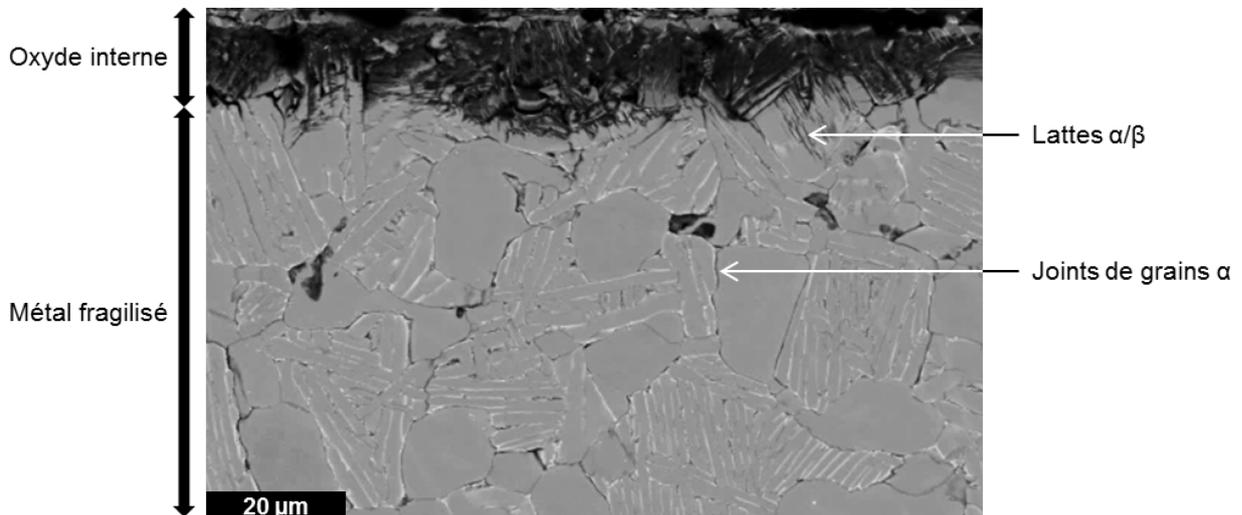


Figure IV-19 : Cliché MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon oxydé 300 h avec dépôt couvrant de NaCl

Les images en coupe transverse des échantillons oxydés pendant de plus longues durées, obtenues après 3 000 h (Figure IV-16-c) et 10 000 h (Figure IV-16-d) d'oxydation, révèlent une fissuration importante du métal sous la couche d'oxyde interne. Les fissures sont parallèles à la surface du métal et atteignent 110 µm de profondeur après 3 000 h et pratiquement 200 µm de profondeur après 10 000 h.

La cartographie EDX de l'échantillon oxydé 10 000 h avec le dépôt de NaCl est présentée en Figure IV-20. L'oxyde mixte $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est visible à l'interface externe, une couche épaisse de TiO_2 se trouve en dessous de celle-ci. La présence de chlore associée à de l'oxygène, du titane et de l'azote dans le métal oxydé est une preuve de la formation de chlorures pendant l'oxydation. En revanche, il est impossible de préciser quelle était la nature de l'espèce chlorée présente pendant l'oxydation à 560°C car le refroidissement à température ambiante et la préparation de la coupe transverse à l'eau ont transformé l'espèce initialement présente en un composé solide stable à basse température.

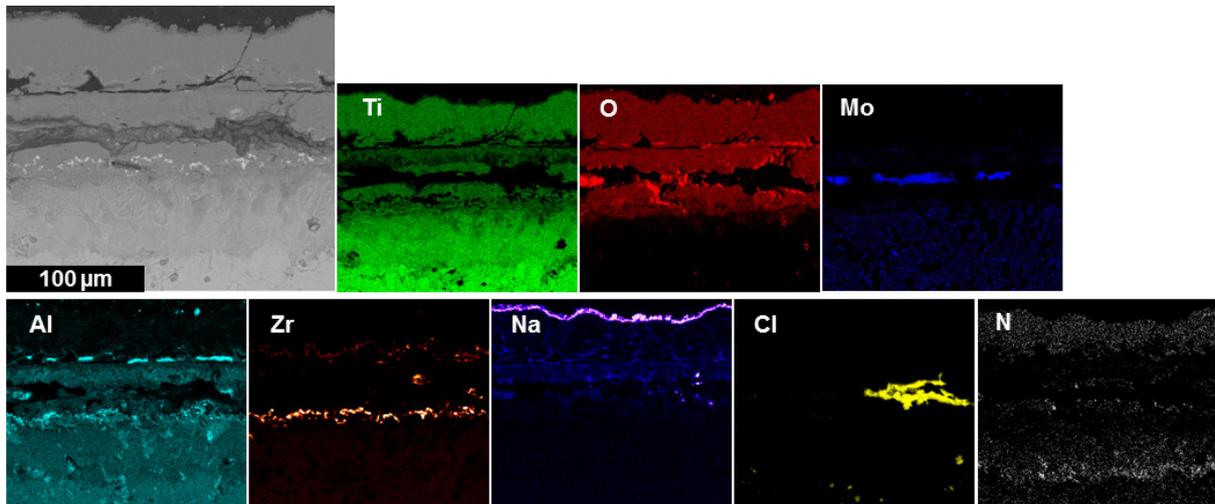


Figure IV-20 : Cartographie X de l'échantillon oxydé 10 000 h avec un dépôt couvrant de NaCl

L'ensemble de ces analyses en coupe transverse au MEB permet de mesurer les épaisseurs d'oxyde, d'oxydation interne et de métal endommagé pour les différentes durées d'oxydation étudiées. Les valeurs moyennes sont représentées sur la Figure IV-21. Les barres d'erreur représentent l'écart-type des mesures. Dans le cas de l'oxydation active, ces mesures sont complémentaires aux mesures de prise de masse qui ne prennent pas en compte le dégagement d'espèces gazeuses, et donc la perte de masse associée.

L'épaisseur de la couche d'oxyde croît jusqu'à 1 000 h d'oxydation avant de se stabiliser vers une épaisseur d'environ $55\ \mu\text{m}$ pour des durées d'oxydation plus importantes. Cette stabilisation est très probablement liée à la consommation de plus en plus importante du NaCl initialement déposé, conduisant à un ralentissement du phénomène de corrosion active pour les durées d'exposition les plus importantes. La profondeur d'oxydation interne et la profondeur de métal fissuré sous l'oxyde interne augmentent avec la durée d'oxydation. L'importance de l'écart-type sur presque toutes les mesures montre à quel point la morphologie des produits de corrosion est hétérogène sur chacun des échantillons. La profondeur de fissuration mesurée sur l'échantillon oxydé 19 000 h semble relativement faible comparé aux mesures faites sur les échantillons oxydés pour des durées d'oxydation comprises entre 3 000 h et 10 000 h. Il n'y a pour l'instant pas d'explication à ce résultat, cependant la valeur indiquée en Figure IV-21 a été obtenue en faisant la moyenne sur un nombre d'observations équivalent au nombre de mesures réalisées sur les échantillons oxydés de 3 000 h à 10 000 h. Les épaisseurs d'oxyde ont été mesurées sur les différents échantillons là où la couche d'oxyde ne s'est pas écaillée (présence de la phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en surface).

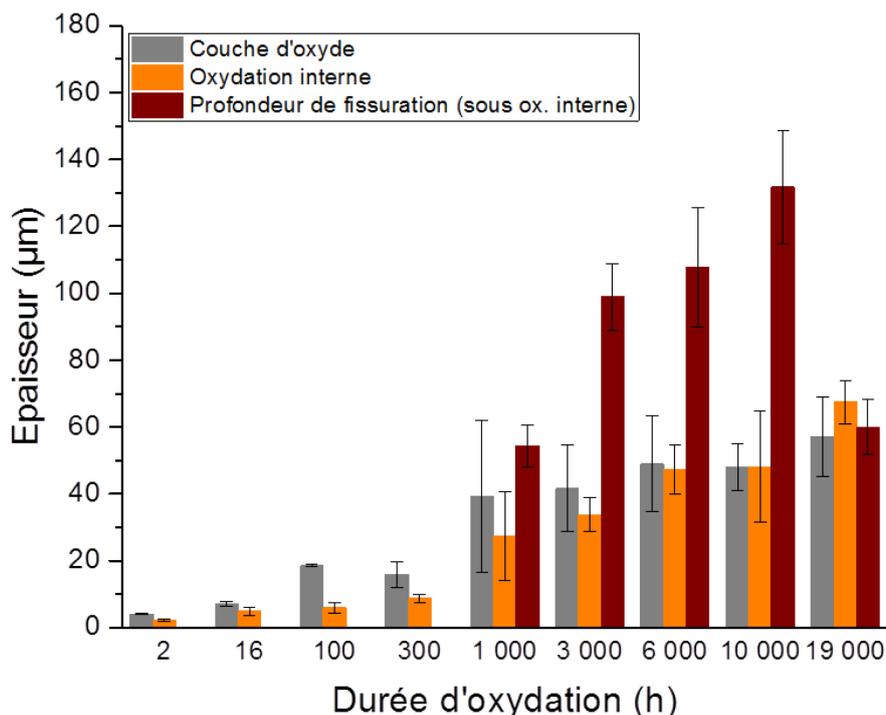


Figure IV-21 : Synthèse des épaisseurs moyennes d'oxyde, d'oxydation interne et de substrat fissuré pour les différentes durées d'oxydation étudiées

IV.1.3. Mécanisme d'oxydation de l'alliage Ti6242S recouvert d'un dépôt de NaCl

Les travaux de Ciszak *et al.* [1] proposent un mécanisme d'oxydation de l'alliage TA6V recouvert d'un dépôt de NaCl. Sur la base de l'ensemble des observations et caractérisations réalisées dans ce chapitre, ainsi que le mécanisme proposé par Ciszak *et al.*, le mécanisme d'oxydation suivant est proposé pour l'alliage Ti6242S à microstructure bimodale.

Au début de l'oxydation, l'amorçage de la corrosion active se fait par la réaction entre NaCl gazeux (la pression de vapeur saturante est de l'ordre de 10^{-7} bar à 560°C [1]) et le film d'oxyde natif TiO_2 présent à la surface de l'alliage (voir Figure IV-22). L'oxyde mixte $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ observé par DRX est alors formé, avec dégagement de dichlore gazeux $\text{Cl}_{2(g)}$. La littérature montre que la réaction entre NaCl et TiO_2 est thermodynamiquement possible avec NaCl à l'état gazeux mais ce n'est pas le cas avec NaCl à l'état solide [1,8] (voir *Chapitre I*). Ces calculs ont été faits dans le cas de réactions permettant la formation de la phase à l'équilibre Na_2TiO_3 . On peut supposer qu'il en est de même avec la phase hors équilibre $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, dont les données thermodynamiques ne sont pas disponibles.

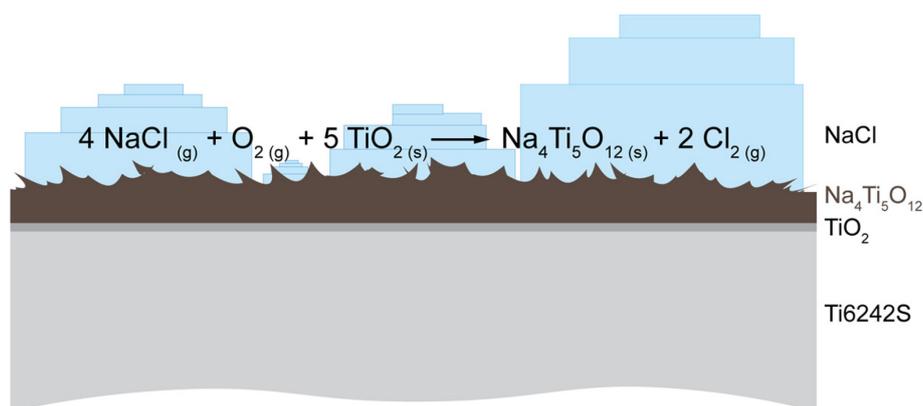


Figure IV-22 : Schéma de l'étape d'amorçage de la corrosion active en présence d'un dépôt couvrant de NaCl

Comme une certaine partie du dichlore dégagé se trouve piégé entre la nouvelle phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ formée et le substrat métallique, il réagit avec le titane métallique après avoir été transporté à l'état gazeux dans l'oxyde TiO_2 poreux. La réaction entre Ti et Cl_2 conduit à la formation de chlorures de titane TiCl_4 volatiles, qui sont à leur tour transportés à l'état gazeux à travers la couche d'oxyde (vers l'atmosphère) jusqu'à ce que la pression partielle en O_2 soit suffisamment importante pour que TiCl_4 ne soit plus stable thermodynamiquement. TiCl_4 se transforme alors en TiO_2 et Cl_2 . Ce dernier peut à nouveau diffuser vers le substrat métallique et réagir avec celui-ci, en créant ainsi un cycle auto-entretenu. Le titane du substrat est rapidement consommé, comme montré par la cartographie EDX présentée en Figure IV-17, ce qui permet de former rapidement les épaisseurs d'oxyde observées pour de courtes durées d'oxydation. La diffusion du Cl dans la maille α du titane pourrait se produire de manière préférentielle selon certaines directions cristallographiques en lien avec la formation des « peignes » dans le substrat. Ce mécanisme cyclique est décrit par le schéma présenté sur la Figure IV-23.

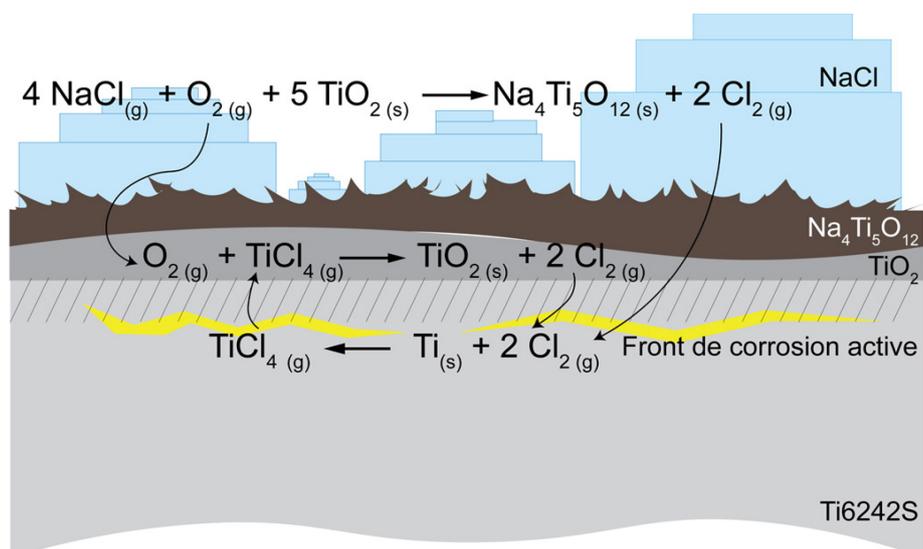


Figure IV-23 : Schéma de la formation de chlorures volatiles et consommation rapide du titane après la phase d'initialisation de la corrosion active

Lorsqu'une grande partie du titane présent dans la partie externe du substrat a été consommée, des chlorures peuvent être formés à partir des éléments d'addition disponibles dans le substrat. Les enthalpies libres standard de formation des chlorures d'aluminium et de

zirconium sont proches de celle de formation du $TiCl_4$ tout en étant légèrement inférieures à cette dernière (voir Tableau IV-3). Suivant le même mécanisme que les chlorures de titane, les chlorures d'aluminium et de zirconium sont transportés dans la couche d'oxyde à l'état gazeux et se décomposent pour former des oxydes d'aluminium et de zirconium observés expérimentalement dans la couche d'oxyde au-delà d'un rapport p_{O_2}/p_{Cl_2} critique (Figure IV-24). La position finale des oxydes les uns par rapport aux autres dépend donc de leur stabilité à p_{Cl_2} et p_{O_2} . D'après Ciszak *et al.* [9], la séquence théoriquement observée est TiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3 . Cette séquence est la même que celle observée expérimentalement dans cette étude.

Les chlorures d'étain, de molybdène et de silicium possèdent une enthalpie libre standard plus élevée, en lien avec une plus faible teneur de ces éléments dans le substrat, ce qui permet d'expliquer pourquoi les oxydes de Mo, Sn et Si ne sont pas observés dans la couche d'oxyde.

A ce stade du mécanisme, le substrat métallique se trouvant à l'interface métal/oxyde est devenu très poreux du fait de l'accumulation des lacunes de Ti, Al et Zr. La faible pression partielle d'oxygène à cette interface suffit à oxyder le métal, ce qui explique l'oxydation interne de l'alliage constatée sur les coupes transverses au MEB (voir Figure IV-20).

Réaction de chloration	ΔG^0_{833K} (kJ.mol ⁻¹)
$\frac{1}{2}Ti_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}TiCl_{4(g)}$	-331,26
$\frac{2}{3}Al_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{2}{3}AlCl_{3(g)}$	-362,05
$\frac{1}{2}Zr_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}ZrCl_{4(g)}$	-387,03
$Sn_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow SnCl_{2(g)}$	-219,81
$\frac{1}{2}Sn_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}SnCl_{4(g)}$	-190,68
$\frac{1}{2}Mo_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}MoCl_{4(g)}$	-150,68
$\frac{1}{2}Si_{(s)} + Cl_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2}SiCl_{4(g)}$	-276,25

Tableau IV-3 : Réactions de chloration et enthalpies libres standard à 560°C correspondantes (calculées avec FactSage 6.4 à l'aide du module de réaction et les bases de données FactPS/FT Oxid et FTSalt [10])

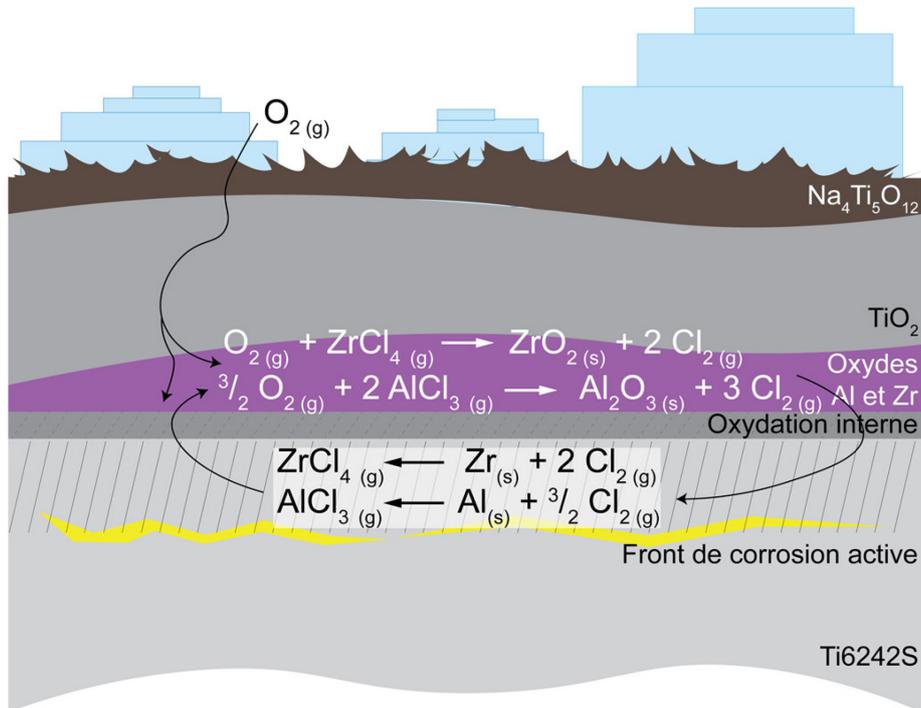


Figure IV-24 : Schéma de la formation des chlorures d'aluminium et de zirconium en parallèle de l'oxydation interne du métal

Les réactions décrites précédemment continuent à se produire simultanément à l'avant du front d'oxydation interne où les éléments Ti, Al et Zr sont disponibles en quantité suffisante. Comme montré en Figure IV-19, l'attaque du substrat métallique par le chlore gazeux se fait d'abord au niveau des joints de grains. La perte de matière à ce niveau conduit au déchaussement des grains observé en Figure IV-17 ; ce phénomène peut conduire aux importantes fissures observées en Figure IV-16, notamment après les plus longues durées d'exposition. L'alliage voit ainsi ses propriétés mécaniques amoindries. Le schéma présenté sur la Figure IV-25 donne une vision du mécanisme d'oxydation global qui vient d'être proposé.

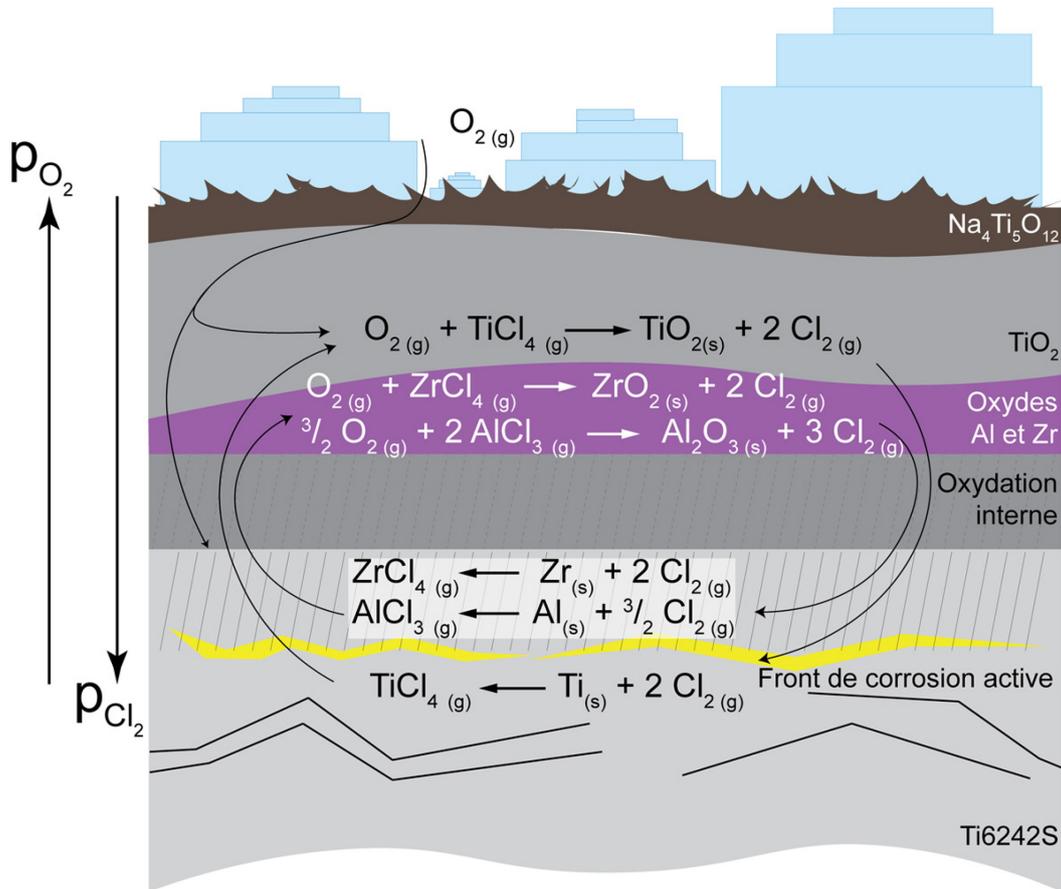
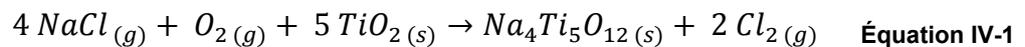


Figure IV-25 : Schéma du mécanisme global d'oxydation de l'alliage Ti6242S en présence d'un dépôt couvrant de NaCl

IV.1.4. Mise en évidence de la sublimation de NaCl à 560°C

Le mécanisme de corrosion active proposé précédemment suppose une réaction initiale donnée dans l'Équation IV-1 entre NaCl gazeux, TiO_2 et O_2 pour former les espèces $Na_4Ti_5O_{12}$ et Cl_2 qui permettent d'amorcer le mécanisme d'oxydation active.



La réaction directe entre le dépôt solide de NaCl et le titane métallique n'étant thermodynamiquement pas favorisée ($\Delta_r G^0 > 0$), Ciszak *et al.* [1] ont estimé la pression de vapeur saturante de NaCl à 560°C. Celle-ci n'est pas négligeable et vaut $3,1 \cdot 10^{-7}$ bar.

Dans le but d'apporter une preuve expérimentale à la présence de NaCl à l'état gazeux, la sublimation de NaCl à 560°C a été mesurée. Pour cela, deux masses différentes de NaCl ont été déposées dans deux creusets en alumine comme illustré par la Figure IV-26. Les creusets ont été portés à 560°C dans un four à moufle pendant 12 000 h. La masse de NaCl a été suivie de manière discontinue par pesée des creusets à différents temps.

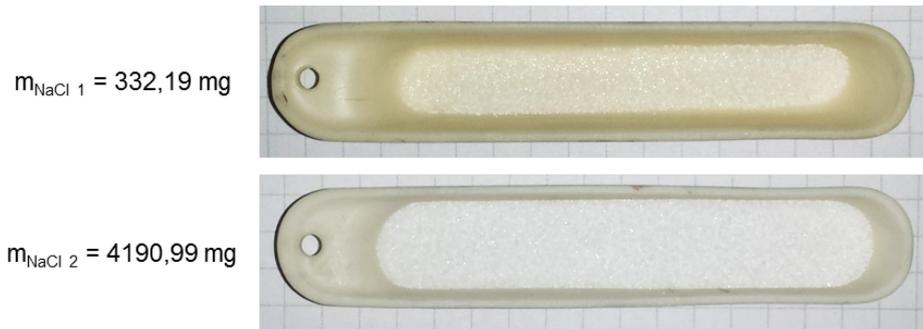


Figure IV-26 : Photographie des creusets contenant deux masses de NaCl différentes

L'évolution de la perte de masse de NaCl rapportée à la surface du dépôt est donnée en Figure IV-27 en fonction du temps pour chacun des deux creusets.

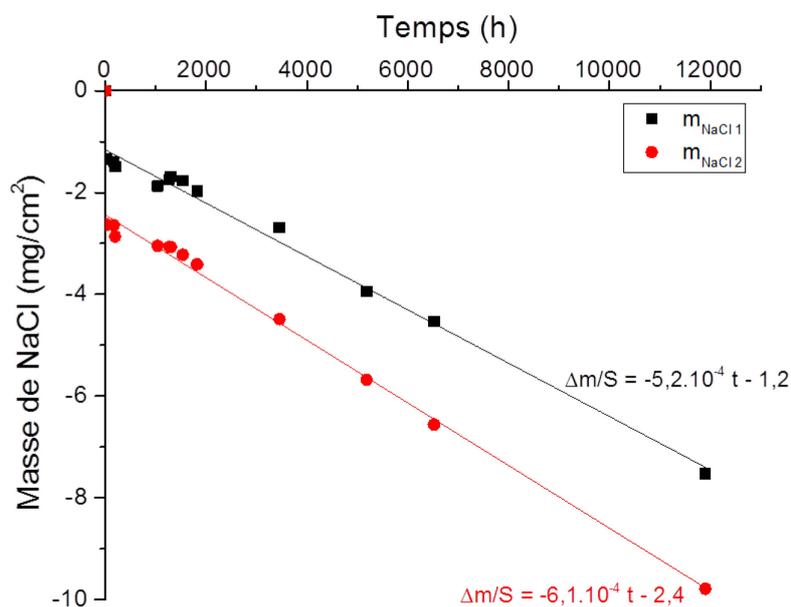


Figure IV-27 : Suivi de la perte de masse de NaCl contenu dans les creusets à 560°C

Tout de suite après le début de l'expérience, une perte de masse importante est mesurée. Cette perte de masse correspond à l'évaporation de l'eau contenue dans les cristaux de NaCl qui sont hydrophiles. Par la suite, la perte de masse surfacique de NaCl est linéaire avec la durée de chauffage et ne dépend pas de la masse de NaCl initiale : la pente de la droite est sensiblement la même. La cinétique d'évaporation de NaCl a ainsi pu être estimée à $5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$.

IV.2. Effet synergique de la présence combinée du dépôt de NaCl et de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante

IV.2.1. Cinétiques d'oxydation

La cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S en présence d'un dépôt de 3 à 4 mg/cm² de NaCl et de 10 % vol. de vapeur d'eau a été étudiée à 560°C. La Figure IV-28 compare les

cinétiques de prise de masse discontinue de l'alliage Ti6242S sous air et sous air enrichi en vapeur d'eau avec et sans dépôt de NaCl jusqu'à 1 000 h d'oxydation.

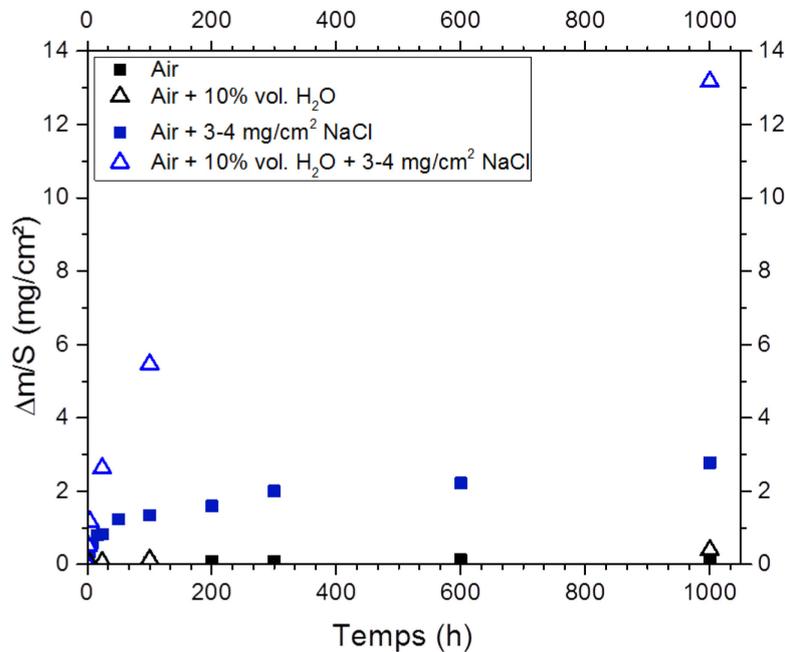


Figure IV-28 : Courbes de prise de masse sous air enrichi en vapeur d'eau avec et sans dépôt de NaCl

Avec un dépôt de NaCl de 3 à 4 mg/cm², la prise de masse de l'alliage est beaucoup plus grande lorsque l'air est enrichi de 10 % vol. de vapeur d'eau. Le rapport des prises de masse après 1 000 h d'oxydation est de 4,7. Une constante cinétique parabolique (sans sens physique) a été calculée de façon analogue aux précédents essais en présence de NaCl. La constante cinétique parabolique obtenue est $k_{p, \text{H}_2\text{O} \text{ 3-4NaCl}} = 6,2 \cdot 10^{-11} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur est 3 ordres de grandeur plus grande que celle obtenue sans dépôt de NaCl sous air enrichi en vapeur d'eau, 4 ordres de grandeur plus grande que celle obtenue sans NaCl sous air de laboratoire, et 1 ordre de grandeur plus grande que celle obtenue sous air de laboratoire avec le dépôt de NaCl. L'effet synergique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère d'exposition couplée à la présence du dépôt de NaCl a déjà été observé par Ciszak *et al.* [1,2] lors de l'oxydation des alliages de titane TA6V et β 21S.

IV.2.2. Caractérisations des couches obtenues

La Figure IV-29 présente les images en coupe transverse des échantillons oxydés 300 h (Figure IV-29-a-b) et 1 000 h (Figure IV-29-c-d) avec un dépôt de NaCl sous air + 10 % vol. de vapeur d'eau. Les couches d'oxyde obtenues dans ces conditions présentent des épaisseurs irrégulières. Elles semblent également très fragiles, comme le suggèrent les cavités observées sur la Figure IV-29 aux interfaces oxyde/substrat.

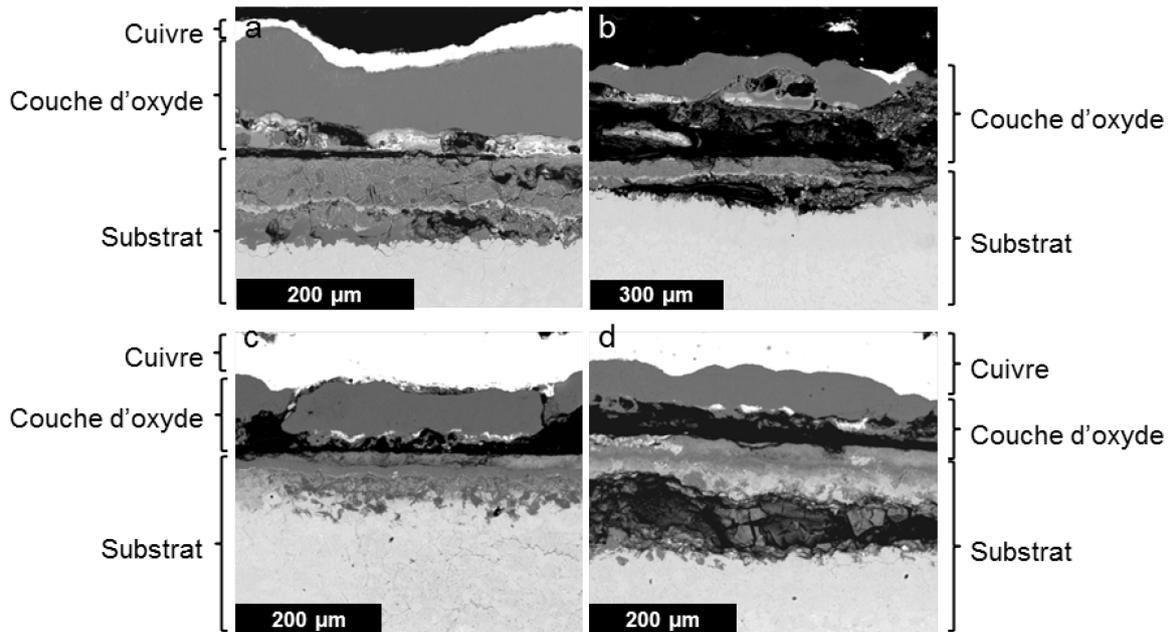


Figure IV-29 : Observations MEB en coupe transverse des échantillons oxydés 300 h (a) et (b), 1 000 h (c) et (d) avec un dépôt de 3 à 4 mg/cm² de NaCl sous air enrichi en vapeur d'eau

L'agencement des couches est similaire à celui observé avec un dépôt de NaCl après oxydation sous air de laboratoire. La couche d'oxyde est majoritairement composée de TiO₂ rutile, comme le confirme l'analyse par DRX présentée en Figure IV-30. De plus, les oxydes mixtes Na₄Ti₅O₁₂ et Na₂Ti₆O₁₃ présents en surface sont les mêmes que ceux rencontrés après oxydation sans enrichissement en vapeur d'eau de l'atmosphère oxydante. Dans la partie interne, les oxydes de Al et Zr sont de nouveau visibles par cartographie EDX (non montrée ici).

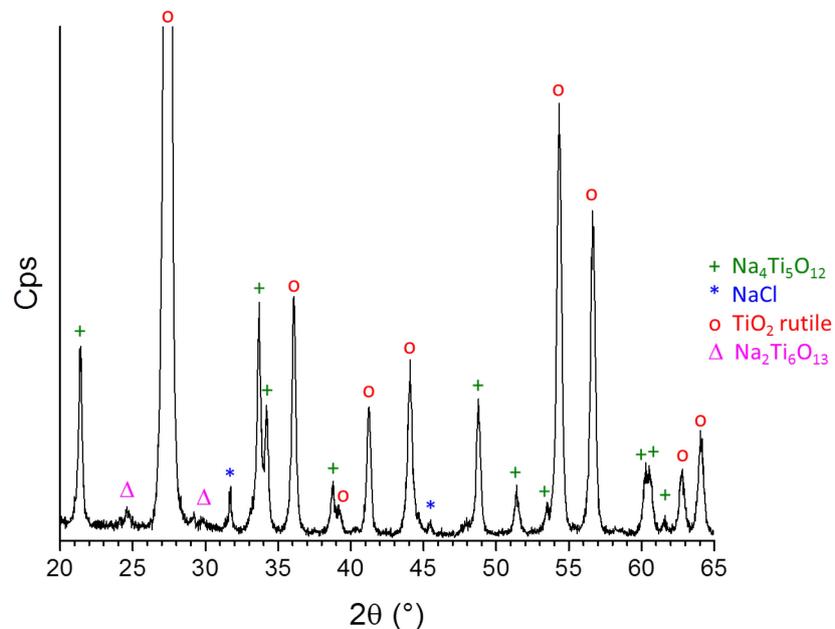
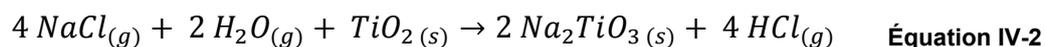


Figure IV-30 : Diffractogramme de l'échantillon oxydé 1 000 h sous air + 10 % vol. de vapeur d'eau en présence d'un dépôt de 3 à 4 mg/cm² de NaCl

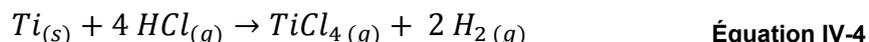
IV.2.3. Mécanisme réactionnel

L'agencement des produits de réaction, les phases en présence, l'absence de dissolution d'oxygène dans le métal et l'oxydation interne de l'alliage sont observés dans le cas de l'oxydation en présence d'un dépôt de NaCl sous atmosphère sèche et sous atmosphère humide. Face à ces similarités, on peut supposer que le mécanisme décrit précédemment sous air sans vapeur d'eau reste valide, mais que la présence de vapeur d'eau apporte une contribution supplémentaire. Cette contribution se traduit par des prises de masses plus élevées et donc une dégradation plus rapide de l'alliage.

Xiong *et al.* [8] ont montré que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère pouvait conduire à la formation des espèces HCl et H₂ particulièrement dommageables. De plus, les calculs thermodynamiques de Ciszak *et al.* [1] montrent que HCl est dégagé en plus grande quantité que Cl₂ à 560°C lors de la réaction entre de l'air humide, TiO₂ et NaCl. Cette réaction (décrite par l'Équation IV-2) conduit à la formation de Na₂TiO₃ ($\Delta G^0_{833K} = -64,06 \text{ kJ.mol}^{-1}$) en condition d'équilibre thermodynamique, avec dégagement de HCl gazeux. Hors équilibre, une réaction équivalente (Équation IV-3) conduit à la formation de Na₄Ti₅O₁₂, phase identifiée expérimentalement par DRX.



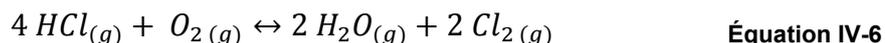
HCl est ensuite transporté à l'état gazeux jusqu'au substrat métallique où il y a formation de chlorures de titane et dégagement de dihydrogène (Équation IV-4 dont l'enthalpie libre standard vaut -263,89 kJ.mol⁻¹ à 560°C [1]). Le dihydrogène dégagé par cette réaction pourrait ensuite être relâché dans l'atmosphère par transport à l'état gazeux à travers les pores de l'oxyde, ou bien diffuser dans l'alliage. Dans le second cas, la formation d'hydrures de titane est possible au-delà de la solubilité de H dans les phases α et β du titane. Le dégagement d'hydrogène dans le substrat métallique peut ainsi conduire à une fragilisation par l'hydrogène de l'alliage de titane, comme dans le cas de la fissuration par la corrosion sous contrainte en présence de sels chauds (HSSCC) évoquée dans le *Chapitre I*.



Les chlorures de titane formés sont transportés à l'état gazeux par les pores de la couche d'oxyde jusqu'à ce que la pression partielle en O₂ permette leur transformation en TiO₂ avec dégagement de Cl_{2(g)} (Équation IV-5). Le chlore ainsi libéré peut diffuser vers le substrat métallique et former des chlorures de Ti (Équation IV-4), le mécanisme cyclique de corrosion active est ainsi de nouveau établi.



De plus, un équilibre de Deacon (Équation IV-6), favorisé dans le sens de la formation de Cl₂ à 560°C [1], contribue au mécanisme de corrosion active en présence de vapeur d'eau : une grande partie de HCl peut être convertie en Cl₂, qui est connu comme étant plus réactif que HCl dans les conditions d'oxydation active [11].



Les calculs thermodynamiques effectués par Ciszak *et al.* [1] ont montré que la quantité de HCl dégagée par la réaction d'initiation du mécanisme de corrosion active (Équation IV-3) en présence de vapeur d'eau est 10 000 fois supérieure à celle de Cl₂ formé lors de la réaction équivalente en absence de vapeur d'eau. La dégradation plus sévère de l'alliage constatée en présence de vapeur d'eau peut donc être expliquée par la conversion de HCl en Cl₂, via l'équilibre de Deacon, avec dégazage d'une quantité de Cl₂ nettement plus importante qu'en absence de vapeur d'eau.

IV.2.4. Mise en évidence du dégagement de HCl

Le mécanisme de corrosion active sous air enrichi en vapeur d'eau permet d'expliquer l'effet synergique de la présence de vapeur d'eau combinée au dépôt de NaCl par un important dégagement de HCl lors de la réaction d'initiation de ce mécanisme. Afin de confirmer expérimentalement le dégagement de HCl sous air humide, l'oxydation d'un échantillon sans dépôt de NaCl dans un flux de gaz enrichi en vapeur d'eau (10 % vol. de vapeur d'eau) a été réalisée après avoir déposé en amont de l'échantillon dans le flux gazeux un creuset contenant du NaCl. Du papier pH a été disposé à la sortie du four afin de détecter une acidification éventuelle liée au dégagement de HCl (voir schéma sur la Figure IV-31). La durée de l'expérience est de 192 heures (soit 8 jours).

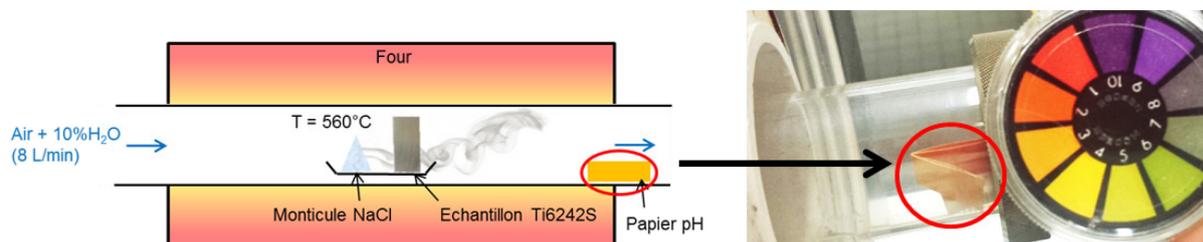


Figure IV-31 : Schéma de l'expérience d'oxydation d'un échantillon de Ti6242S à 560°C sous air enrichi en vapeur d'eau sans dépôt de NaCl sous flux de gaz

Une heure seulement après le lancement de l'expérience, le papier pH se trouvant dans le flux gazeux a changé de couleur. La teinte orangée/rouge a indiqué un pH très acide compris entre 1 et 2 prouvant l'acidification de la vapeur d'eau circulant dans le four tubulaire. La seule source d'acidification possible est le dégagement de HCl produit par la réaction décrite par l'Équation IV-3.

IV.3. Influence de la quantité de NaCl

IV.3.1. Oxydation de l'alliage Ti6242S en présence d'un dépôt de NaCl non couvrant

La teneur en sel pouvant être présente sur l'alliage de titane en conditions réelles d'utilisation étant inconnue, des essais supplémentaires en présence d'un dépôt de NaCl moins couvrant ont été réalisés afin d'étudier l'influence de la quantité de NaCl déposée sur

la cinétique d'oxydation de l'alliage Ti6242S. Le second dépôt testé est un dépôt de masse surfacique 1 mg/cm^2 couvrant entre 30 et 40 % de la surface du métal, comme le montre la Figure IV-32.



Figure IV-32 : Observation au microscope optique d'un dépôt de 1 mg/cm^2 de NaCl

Dans ces conditions, la cinétique d'oxydation de l'alliage a pu être suivie de manière discrète pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 19 000 h à 560°C sous air de laboratoire. Les résultats de ces mesures montrent que pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 1 000 h (Figure IV-33-a), la cinétique de prise de masse avec un dépôt de 1 mg/cm^2 semble globalement plus importante que la cinétique de prise de masse avec un dépôt de 3 à 4 mg/cm^2 . Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'un dépôt plus faible recouvre moins le métal, ce qui laisse plus de surface en contact direct avec l'espèce oxydante $\text{O}_{2(g)}$. Les valeurs de prise de masse sont toutefois dispersées et deux tendances semblent se dégager des courbes de prise de masses présentées en Figure IV-33-a et Figure IV-33-b. Le seul paramètre pouvant expliquer cette différence de réactivité est le dépôt de NaCl. Malgré tous les efforts réalisés pour que le dépôt soit reproductible, une légère différence de surface recouverte ou de taille de cristaux pourrait jouer un rôle important sur la réactivité de l'échantillon avec le dépôt de NaCl.

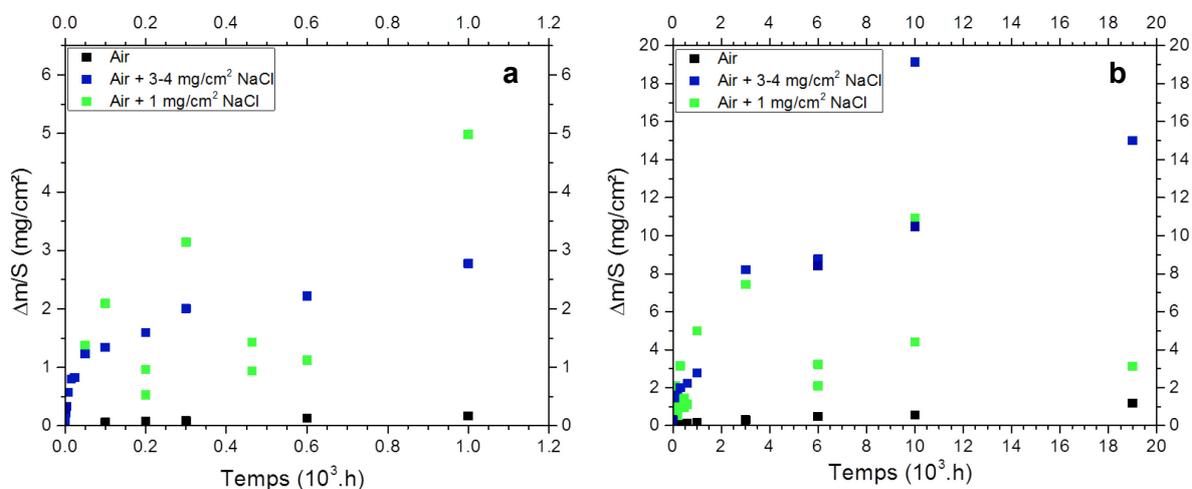


Figure IV-33 : Comparaison des cinétiques d'oxydation de l'alliage Ti6242S sous air de laboratoire sans dépôt de NaCl, avec dépôt de 3 à 4 mg/cm^2 de NaCl et avec dépôt de 1 mg/cm^2 de NaCl (a) jusqu'à 1 000 h d'oxydation et (b) jusqu'à 19 000 h d'oxydation

Afin de conserver les chlorures et/ou les restes de NaCl présents, compte-tenu du caractère hydrophile de ces espèces, la préparation des coupes transverses des échantillons oxydés avec un dépôt de 1 mg/cm^2 de NaCl a été faite sans que les échantillons ne soient mis en contact avec de l'eau liquide, et le moins possible avec de l'humidité. Ces échantillons ont donc été mis en résine tout de suite après leur sortie du four, et le polissage a été effectué selon un protocole de polissage à sec sur papier SiC jusqu'au grade P4000.

La cartographie X présentée sur la Figure IV-34 correspond à l'échantillon oxydé 10 000 h avec le dépôt de 1 mg/cm^2 de NaCl. Une superposition des cartographies des éléments Ti, Al, O, Na et Cl permettant de mieux visualiser l'agencement des produits de corrosion est présentée sur la Figure IV-35.

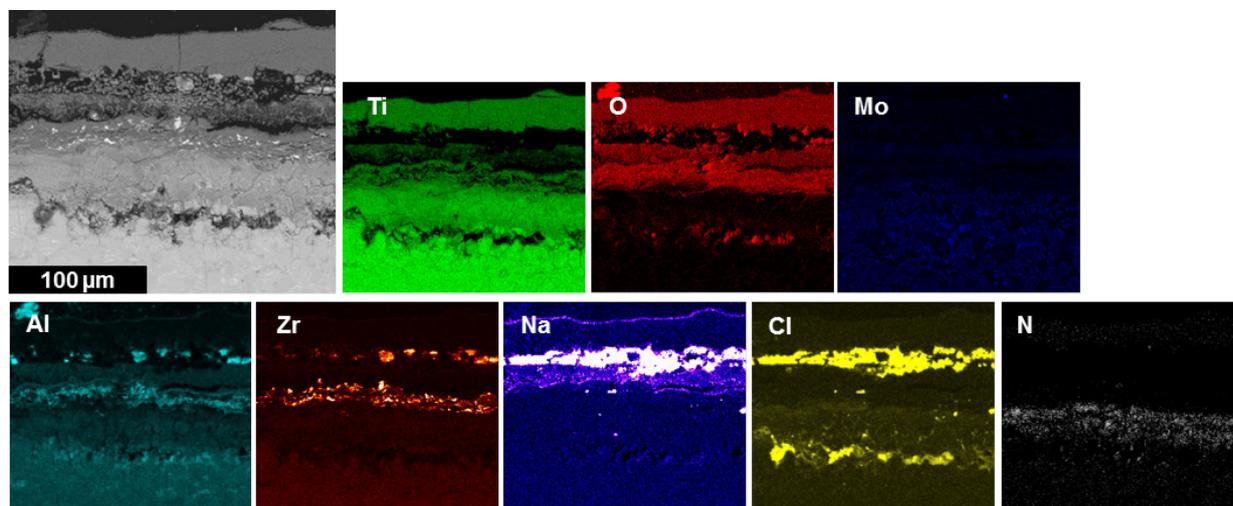


Figure IV-34 : Cartographie X en coupe transverse de l'échantillon oxydé 10 000 h avec un dépôt de 1 mg/cm^2 de NaCl

A l'interface externe, une fine couche contenant les éléments Na, Ti et O est visible sur la cartographie de l'échantillon. La phase NaTi_4O_8 a pu être identifiée par DRX (en remplacement de la phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ observée pour des oxydations allant jusqu'à 6 000 h). Une épaisse couche de TiO_2 est présente en dessous de la phase précédente. Plus en profondeur dans la couche, la présence de cristaux de NaCl a été confirmée par EDX. La préparation de l'échantillon dépourvue d'eau a bien permis de les conserver. Ces résultats montrent que le réservoir de Na et Cl est suffisamment important pour ne pas être totalement consommé après oxydation de 10 000 h. De petits grains d'oxyde d'aluminium et de zirconium forment des îlots dispersés dans les cristaux de NaCl.

L'interface initiale métal/dépôt NaCl est visible sur la cartographie en dessous des cristaux de NaCl. Plus en profondeur dans le métal oxydé, un oxyde mixte Na-Ti-Al-O est présent, mais celui-ci n'a pas pu être identifié par DRX car cet oxyde se trouve trop en profondeur dans l'échantillon. Sous la couche précédente, des oxydes d'aluminium et de zirconium sont à nouveau identifiés. Ils forment cette fois-ci une couche quasi-continue. Plus en profondeur dans le métal, la Figure IV-34 révèle un enrichissement en azote, alors que cette partie de l'échantillon semble ne pas contenir d'oxygène. Un appauvrissement en Ti, Al et Zr est également visible. A l'interface zone appauvrie/substrat intact, des traces de chlorures sont révélées, indiquant la profondeur d'avancement du front de corrosion active.

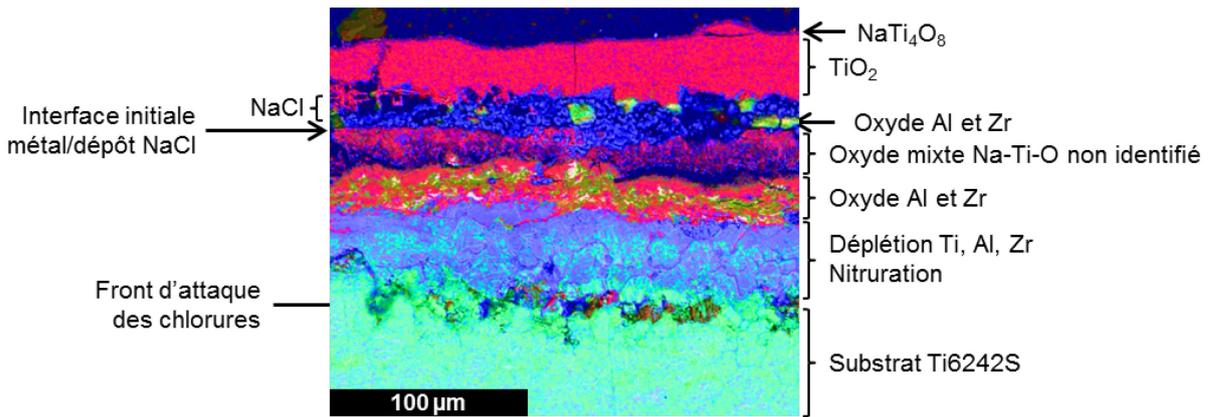


Figure IV-35 : Superposition des cartographies X des éléments Ti, Al, O, Na et Cl

Une expérience supplémentaire a été réalisée afin d'identifier la croissance de l'oxyde par rapport aux cristaux de NaCl. Un dépôt de 1 mg/cm^2 de NaCl a été réalisé sur un échantillon de Ti6242S et observé au MEB sans oxydation. Ensuite, l'échantillon a été oxydé 100 h à 560°C , puis la même zone a de nouveau été observé au MEB. La Figure IV-36 montre les images obtenues avant et après oxydation.

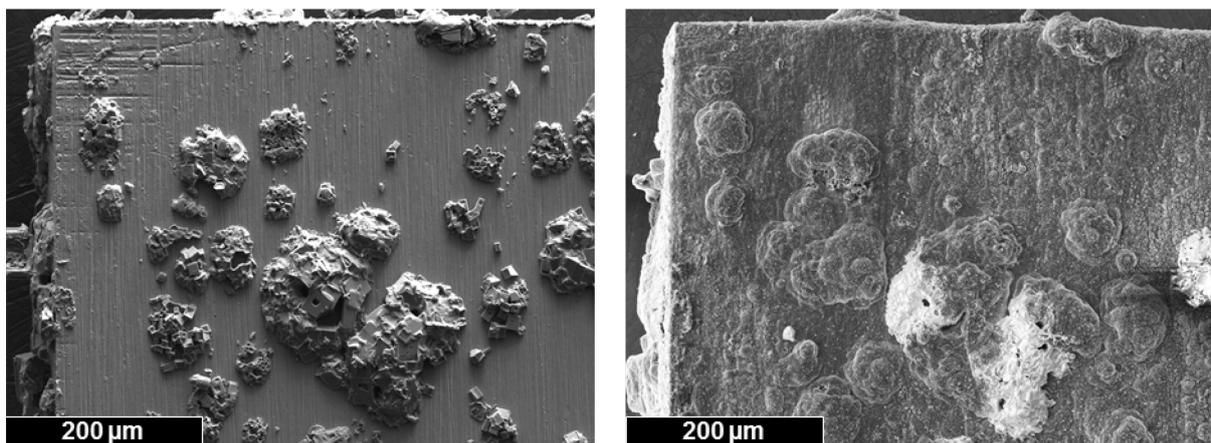


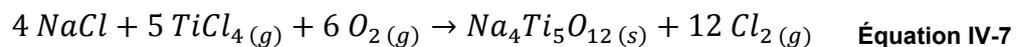
Figure IV-36 : Dépôt de NaCl sur l'échantillon de Ti6242S avant oxydation (à gauche) et après oxydation de 100 h (à droite)

Avant oxydation, le dépôt de NaCl n'est pas homogène à la surface du métal. Certaines zones de métal ne sont pas du tout couvertes par les cristaux de NaCl, alors que dans d'autres zones, de gros cristaux sont présents. Après l'oxydation de 100 h, une couche d'oxyde recouvre la totalité de la surface du métal directement exposé à l'atmosphère. Cette couche est plus épaisse que la couche de TiO_2 qui croît dans le cas de l'oxydation sans dépôt de NaCl, puisque les rayures de polissage ne sont plus visibles ici. Les plus petits cristaux de NaCl sont recouverts par l'oxyde qui forme une sorte de « chou-fleur » à leur surface. Les cristaux dont l'épaisseur est très importante ne sont que partiellement recouverts d'oxyde et ressortent en blanc sur la Figure IV-36 du fait de leur faible conductivité électrique. L'image montre bien que l'interface oxyde/atmosphère n'est pas plane.

Pour expliquer les observations précédentes, on peut d'abord supposer que les réactions chimiques proposées dans le cas d'un dépôt couvrant sont toujours valables, puisque la température et les espèces présentes restent inchangées. Comme la surface du

métal n'est pas totalement recouverte par le dépôt de NaCl, la vapeur saturante de $\text{NaCl}_{(g)}$ est présente sur toute la surface de l'échantillon et « contamine » le métal à nu. Aux premiers instants de l'oxydation, la réaction entre $\text{NaCl}_{(g)}$, l'oxyde de titane natif et $\text{O}_{2(g)}$ conduit à la formation de la phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ observée par DRX et au dichlore $\text{Cl}_{2(g)}$. La phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se forme sous les grains de sel aux endroits où ils sont présents ou à l'interface avec les gaz dans les zones non recouvertes. Après transport à l'état gazeux, le dichlore réagit avec le titane métallique pour former des chlorures de titane $\text{TiCl}_{4(g)}$ très volatiles qui remontent vers la surface. Au-delà d'une p_{O_2} critique, le chlorure de titane n'est plus stable et réagit avec O_2 pour former TiO_2 et $\text{Cl}_{2(g)}$. Dans les zones non recouvertes de NaCl, la p_{O_2} critique est vite atteinte et l'oxyde croît rapidement (plus rapidement que lors de l'oxydation sans dépôt de NaCl qui implique uniquement des phénomènes de diffusion lents et plus rapidement que dans les zones recouvertes de NaCl). Pour être en accord avec les observations précédentes (Figure IV-34), la formation de TiO_2 dans les zones de métal recouvertes par NaCl doit avoir lieu au-dessus des cristaux de NaCl. Les éléments présentés dans ce travail de thèse ne permettent pas d'expliquer comment ce phénomène se produit, mais plusieurs hypothèses peuvent être considérées :

- la croissance de TiO_2 entre les cristaux de NaCl proches les uns des autres est facilitée car l'interface oxyde/atmosphère est libre. La croissance d'un oxyde y est donc plus facile. La couche de TiO_2 s'épaissit de cette façon et croît latéralement par-dessus les cristaux de NaCl au fur et à mesure de son épaissement. Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la présence de la couche continue de $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ observée expérimentalement à partir d'îlots correspondant aux zones de métal initialement non recouvertes de sel.
- l'aspect cinétique de la transformation de $\text{TiCl}_{4(g)}$ en $\text{TiO}_{2(s)}$ pourrait expliquer la formation de l'oxyde mixte $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par-dessus les cristaux de NaCl. Si la vitesse de volatilisation de $\text{TiCl}_{4(g)}$ est plus importante que la vitesse de transformation de $\text{TiCl}_{4(g)}$ en $\text{TiO}_{2(s)}$, alors $\text{TiCl}_{4(g)}$ pourrait atteindre l'interface $\text{NaCl}_{(s)}/\text{atmosphère}$. La phase $\text{Na}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pourrait alors être formée par-dessus le cristal de NaCl, selon la réaction décrite par l'Équation IV-7. Cette hypothèse ne permet pas d'expliquer la formation de TiO_2 au-dessus des cristaux de NaCl, l'hypothèse précédente doit être prise en compte en parallèle.



- la présence de pores dans les cristaux de NaCl ou leur apparition suite à la consommation des cristaux de NaCl pour conserver l'équilibre de pression de vapeur saturante en $\text{NaCl}_{(g)}$, pourrait causer l'apparition de canaux dans les cristaux de NaCl et faciliter le transport des espèces gazeuses à travers NaCl. En revanche, $\text{TiCl}_{4(g)}$ n'est stable que si p_{O_2} est faible, donc ces canaux seraient rapidement rebouchés par la formation de $\text{TiO}_{2(s)}$.
- la diffusion des ions métalliques Ti^{4+} à travers les cristaux de NaCl jusqu'à l'interface $\text{NaCl}_{(s)}/\text{atmosphère}$ peut permettre la formation de $\text{TiO}_{2(s)}$ au-dessus des cristaux de NaCl de faible épaisseur dans le cas du dépôt non couvrant. Ce mécanisme a été proposé par Yao *et al.* [12] pour expliquer la croissance d'oxydes de Ti et d'Al à 750°C à la surface d'un monocristal de NaCl déposé à la surface d'un alliage

intermétallique TiAl. Comme tout processus de diffusion, c'est un processus thermiquement activé qui doit donc être assez lent à 560°C.

Il paraît évident que le mécanisme d'oxydation de l'alliage Ti6242S en présence d'un dépôt de NaCl non couvrant est très complexe et que des expériences supplémentaires combinées à des calculs thermodynamiques sont nécessaires pour comprendre totalement les processus impliqués.

IV.3.2. Oxydation de l'alliage Ti6242S sous flux d'air et de $\text{NaCl}_{(g)}$

Afin de prendre en compte une teneur en sel encore plus faible à la surface de l'échantillon Ti6242S, une expérience a été effectuée sous flux d'air enrichi en sel. Un échantillon de Ti6242S sans dépôt de NaCl a été déposé dans un four tubulaire chauffé à 560°C. Un flux d'air sec traverse le four avec un débit volumique de 8 L/min. Un creuset contenant du NaCl est déposé en amont de l'échantillon dans le flux de gaz pour que $\text{NaCl}_{(g)}$ soit transporté jusqu'à l'échantillon par le gaz. La Figure IV-37 illustre le montage utilisé. L'expérience s'est déroulée sur une durée de 100 h.

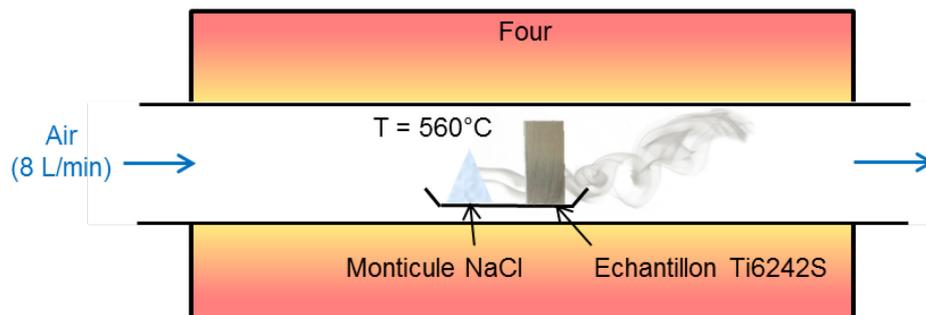


Figure IV-37 : Schéma de l'expérience d'oxydation d'un échantillon de Ti6242S à 560°C sans dépôt de NaCl sous flux de gaz

La prise de masse de l'échantillon oxydé dans ces conditions a été calculée et comparée aux prises de masse des échantillons oxydés 100 h sous air de laboratoire avec et sans dépôt de NaCl sur la Figure IV-38. La prise de masse est presque aussi élevée que celle mesurée sur un échantillon recouvert d'un dépôt de 3 à 4 mg/cm^2 de NaCl, alors qu'aucun contact physique n'a eu lieu entre les cristaux de NaCl et l'échantillon.

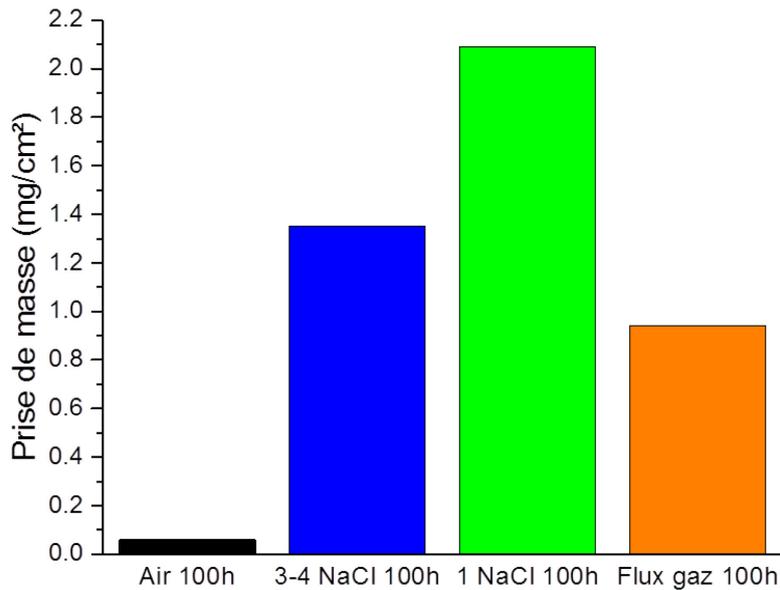


Figure IV-38 : Comparaison des prises de masse des échantillons oxydés avec/sans dépôt de NaCl à l'échantillon oxydé dans un flux d'air + NaCl_(g)

L'analyse EDX-MEB en surface de l'échantillon oxydé dans ces conditions est donnée dans le Tableau IV-4 et est comparée à la composition de l'oxyde obtenue sur l'échantillon oxydé la même durée avec un dépôt couvrant de NaCl. De faibles quantités de Na sont identifiées à la surface de l'échantillon. La composition de cet oxyde est très proche de celui s'étant formé à la surface de l'échantillon oxydé en présence d'un dépôt solide couvrant de NaCl pendant 100 h.

Elément	Ti	O	Al	Zr	Na
Flux de NaCl _(g) (% at.)	22,7	70,7	3,6	0,3	2,7
Dépôt couvrant de NaCl (% at.)	23,0	73,5	0,4	0,0	3,1

Tableau IV-4 : Analyse élémentaire de surface de l'échantillon oxydé avec un monticule de NaCl en amont dans le flux d'air sec

Cette expérience montre qu'un dépôt couvrant de NaCl limite l'accessibilité de O₂ au substrat alors qu'un dépôt non couvrant permet un apport en O₂ plus important, ce qui provoque une dégradation plus importante. Les résultats obtenus confirment également que le mécanisme d'oxydation active en présence de dépôts couvrants de NaCl proposé par Ciszak *et al.* pour les alliages de titane TA6V [1] et β21S [2] est responsable de la prise de masse très importante des échantillons par réaction avec NaCl_(g). Lors de l'oxydation sous flux d'air contenant Cl₂, la dégradation semble plus modérée car le passage du gaz contenant Cl_{2(g)} est rapide et empêche le confinement des espèces réactives à la surface de l'échantillon. Ces résultats peuvent être mis en relation avec les travaux de Hara *et al.* [4] qui montrent que la cinétique d'oxydation de l'alliage TA6V sous O₂ pur augmente avec la pression partielle de NaCl à 750°C.

Il faut retenir ici qu'un flux de gaz chargé en sel peut être tout autant agressif qu'un dépôt couvrant de NaCl.

IV.4. Influence de la présence de Na_2SO_4 dans le dépôt de NaCl

Comme évoqué dans le *Chapitre I*, l'effet de dépôts de sels constitués d'un mélange $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ peut provoquer une dégradation extrêmement rapide des alliages métalliques en conditions de « hot corrosion ». L'évolution des dépôts de NaCl à la surface des pièces, par exemple par réaction avec des gaz de combustion, peut conduire à la formation d'un dépôt mixte $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ sur celles-ci.

Pour étudier l'effet de ce mélange de sels, un dépôt équimolaire d'un mélange $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ a été réalisé à la surface d'échantillons de Ti6242S, ainsi qu'un dépôt de Na_2SO_4 pur servant de référence. Ces dépôts couvrants ($3\text{-}4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) ont été réalisés de la même façon que les dépôts correspondants de NaCl précédemment considérés. La Figure IV-39 donne les prises de masse obtenues dans ces différentes conditions après une exposition de 1 000 h à 560°C .

La prise de masse de l'échantillon recouvert d'un dépôt mixte $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ est moins importante que la prise de masse de l'échantillon recouvert d'un dépôt de NaCl pur. Il a été constaté lors de la sortie du four que le dépôt de Na_2SO_4 s'écaillait facilement sous la forme de plaquettes. La perte de masse mesurée sur l'échantillon recouvert d'un dépôt de Na_2SO_4 pur est donc due à l'écaillage du dépôt lors de la sortie du four de l'échantillon.

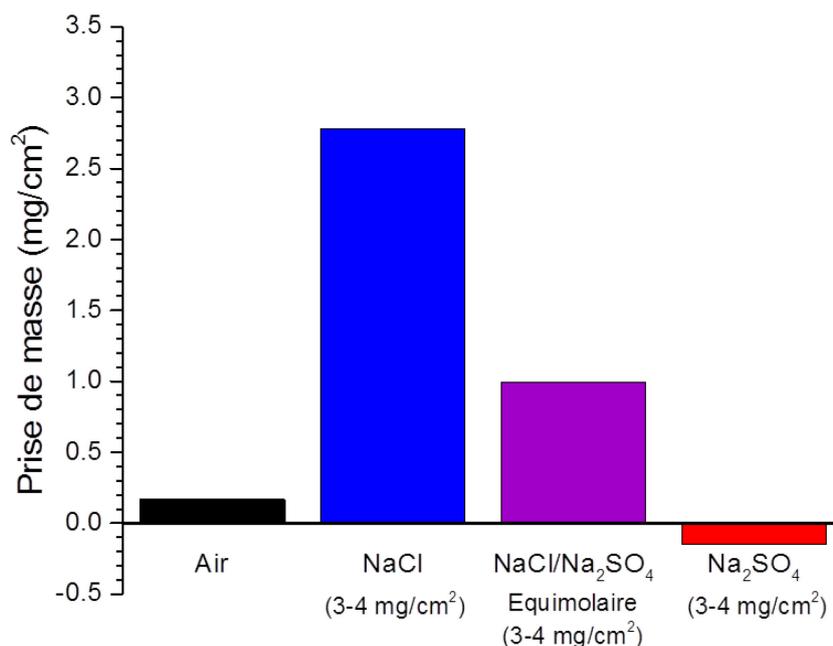


Figure IV-39 : Comparaison des prises de masse après 1 000 h d'oxydation sans dépôt de sel, avec un dépôt couvrant de NaCl, d'un mélange équimolaire $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$, de Na_2SO_4

L'observation de ces échantillons en coupe transverse au MEB après une préparation sans eau est présentée sur la Figure IV-40. Les épaisseurs d'oxyde correspondant aux différents échantillons sont en accord avec les mesures de prise de masse précédentes.

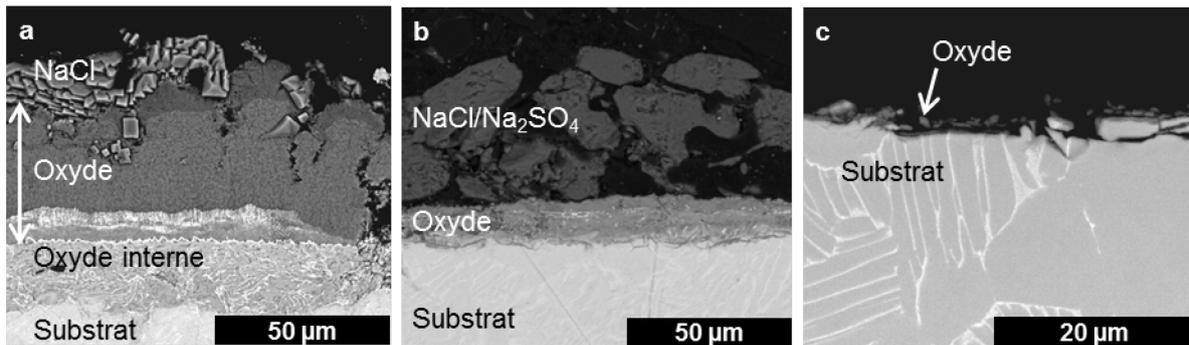


Figure IV-40 : Observation en coupe transverse au MEB des échantillons oxydés 1 000 h avec un dépôt couvrant (a) de NaCl, (b) de mélange NaCl/Na₂SO₄ et (c) de Na₂SO₄

Les cristaux de NaCl sont présents par-dessus la couche d'oxyde de l'échantillon oxydé avec un dépôt de NaCl seul (voir Figure IV-40-a). La couche d'oxyde mesure entre 20 et 60 μm d'épaisseur, l'oxydation interne du métal a lieu sur environ 25 μm de profondeur.

L'échantillon oxydé avec un dépôt NaCl/Na₂SO₄, visible sur la Figure IV-40-b, présente une couche d'oxyde d'environ 12 μm d'épaisseur difficilement discernable de l'oxydation interne du métal. Le dépôt de sels est encore présent à la surface de l'échantillon. La prise de masse plus faible de cet échantillon pourrait s'expliquer par le fait qu'une quantité moindre de dichlore est dégagée et que le sel Na₂SO₄ (solide à cette température, donc ne pouvant pas entraîner le fluxage rencontré en « hot corrosion » [13]) joue le rôle de barrière de protection en empêchant ou en ralentissant l'accès de Cl₂ au métal. L'oxydation aurait donc lieu à vitesse plus réduite que dans le cas de l'oxydation avec un dépôt de NaCl seul grâce à la présence de Na₂SO₄.

Une autre explication permettant de justifier l'effet bénéfique de Na₂SO₄ est la formation d'une couche de sulfure protectrice à l'interface métal/oxyde. Observée dans le cas de l'oxydation des aciers en présence d'un mélange NaCl/Na₂SO₄ [10,14–16], la couche de sulfure de métal inhibe la formation des chlorures métalliques en bloquant l'apport de dichlore dégagé par la corrosion active jusqu'au métal [17,18]. Dans cette étude sur l'alliage de titane Ti6242S, les analyses MEB-EDX réalisées n'ont pas permis d'identifier la présence de tels sulfures dans la couche d'oxyde. Des analyses supplémentaires par DRX pourraient permettre leur détection, s'ils existent.

L'expérience menée avec un dépôt couvrant de Na₂SO₄ seul, tend à confirmer l'hypothèse précédente. La Figure IV-40-c montre en effet qu'un tel dépôt a peu d'effet sur l'oxydation de l'alliage étudié à 560°C. La couche d'oxyde formée n'est pas intacte, ce qui laisse penser que l'écaillage du dépôt de Na₂SO₄ au refroidissement de l'échantillon a endommagé la couche. De plus, il semblerait que la couche était fine avant sa détérioration. Le profil EDX réalisé à la surface de l'échantillon est présenté en Figure IV-41. Contrairement à l'oxydation de l'alliage sous air, cette analyse montre que la présence du dépôt couvrant de Na₂SO₄ empêche la dissolution d'oxygène dans l'alliage. La concentration en oxygène varie autour de la valeur de 4 % at. comme c'est le cas dans l'alliage oxydé sous air sans dépôt de NaCl en dessous de la zone de dissolution d'oxygène (voir *Chapitre III*).

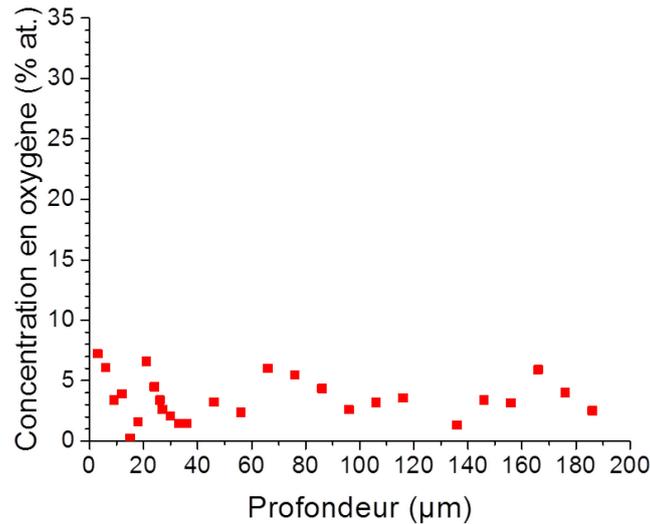


Figure IV-41 : Profil d'oxygène réalisé par EDX dans l'échantillon oxydé 1 000 h à 560°C avec un dépôt couvrant de Na_2SO_4

IV.5. Oxydation d'échantillons de Ti6242S recouverts de dépôts NaCl, NaCl/ Na_2SO_4 ou Na_2SO_4 en condition de cyclage thermique

L'alliage Ti6242S a été testé en condition de cyclage thermique à 560°C avec des dépôts de 3 à 4 mg/cm^2 de NaCl et d'un mélange NaCl/ Na_2SO_4 équimolaire. 1 000 cycles thermiques ont été appliqués aux échantillons, chaque cycle étant constitué d'une phase d'une heure de chauffage à 560°C et d'une phase d'une heure de maintien à température ambiante. Les courbes de prise de masse brute et nette correspondantes sont tracées sur la Figure IV-42 et comparées au cyclage thermique dans les mêmes conditions de l'alliage Ti6242S dépourvu de dépôt de sel.

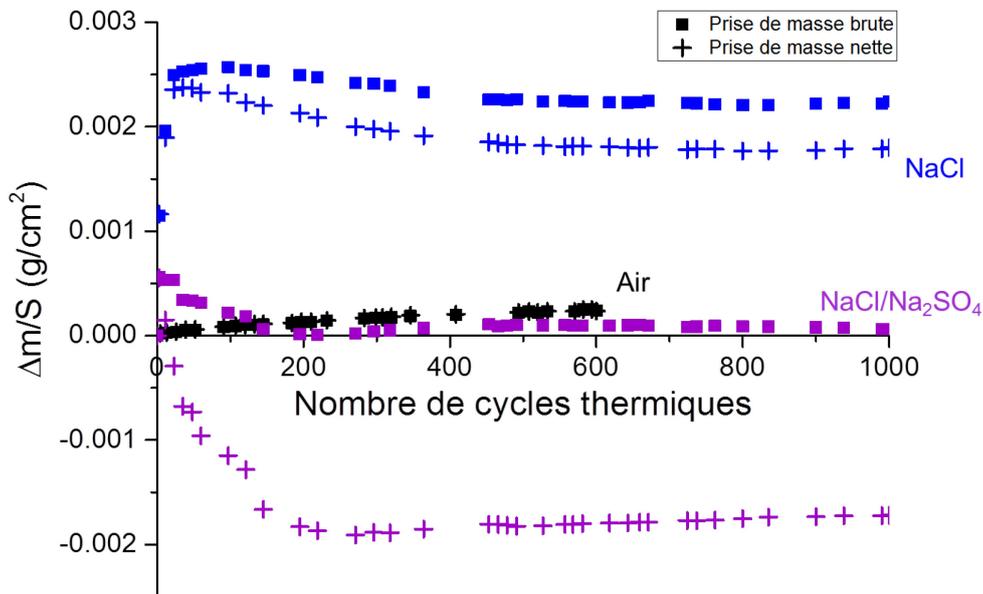


Figure IV-42 : Courbes de prise de masse brute (carrés pleins) et nette (symbole +) des échantillons de Ti6242S recouverts de NaCl ou d'un mélange NaCl/ Na_2SO_4 équimolaire

L'échantillon recouvert d'un dépôt de NaCl présente un gain de masse important lors des premiers cycles thermiques. Durant cette phase, il n'y a pas d'écaillage de la couche

d'oxyde ou du dépôt puisque les points de prise de masse brute et nette sont confondus. Après les premiers cycles thermiques, la prise de masse brute de l'échantillon se stabilise et diminue légèrement jusqu'à 1 000 cycles. La prise de masse nette obéit à la même tendance avec une perte de masse plus marquée jusqu'à 1 000 cycles. L'échantillon a été caractérisé au MEB en coupe transverse (voir Figure IV-43-a). La fissuration majoritairement parallèle à la surface de l'échantillon, et dans une moindre mesure perpendiculaire à celle-ci, pourrait expliquer pourquoi la prise de masse de l'échantillon n'augmente plus après les premiers cycles. Si ces fissures apparaissent dans la couche d'oxyde et dans le métal à cause des sollicitations thermiques subies lors des cycles de chauffage/refroidissement, les espèces gazeuses produites par l'oxydation active peuvent s'échapper librement dans l'atmosphère et entraînent une perte de masse de l'échantillon. De plus, une fissuration de la couche d'oxyde conduit très probablement à un écaillage partiel de la couche, permettant d'expliquer pourquoi les courbes de prise de masse brute et nette de l'échantillon divergent.

Dans le cas de l'échantillon recouvert du dépôt mixte NaCl/Na₂SO₄, la tendance est similaire. L'échantillon commence par prendre de la masse au début du cyclage thermique. Rapidement, la prise de masse brute cesse de croître et diminue pour se stabiliser après environ 200 cycles thermiques. La prise de masse nette de l'échantillon est négative, ce qui indique une perte de masse au niveau de l'échantillon. Celle-ci peut être due à un écaillage important du dépôt de sel et/ou de l'oxyde. La Figure IV-43-b montre que la couche d'oxyde (ou au moins une partie de cette couche) est encore présente à la surface de l'échantillon. Des microfissures sont également observées dans la couche d'oxyde de cet échantillon. La perte de masse nette mesurée serait donc due à la fois à l'écaillage du dépôt de sel pendant le cyclage thermique, ainsi qu'à la formation de ces fissures qui permettent aux espèces gazeuses entretenant le phénomène de corrosion active de s'échapper.

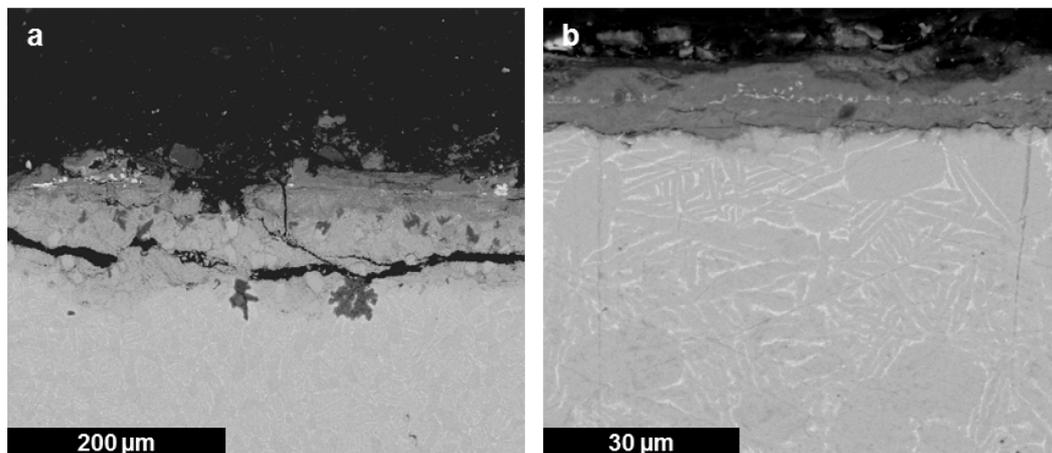


Figure IV-43 : Coupes transverses des échantillons recouverts d'un dépôt (a) de NaCl et (b) d'un mélange NaCl/Na₂SO₄ après 1 000 cycles thermiques

Les dépôts testés n'ont pas le même impact sur l'alliage Ti6242S en conditions de cyclage thermique. Le dépôt le plus dommageable est le dépôt de NaCl seul puisque la prise de masse brute de l'échantillon devient importante dès les premiers cycles thermiques effectués et qu'une macro-fissuration est observée à l'issue de l'expérience. Le dépôt NaCl/Na₂SO₄ présente une sévérité moindre puisque la couche d'oxyde formée est plus compacte et semble plus adhérente au métal. Godlewska *et al.* [19] ont constaté qu'un dépôt

de 1 mg/cm² de NaCl est plus dommageable lors de cycles thermiques à 700 et 800°C qu'un dépôt NaCl/Na₂SO₄ sur l'alliage intermétallique Ti-46Al-8Ta. D'après eux, l'effet d'un dépôt de Na₂SO₄ seul est encore moins important. Ces résultats montrent l'effet bénéfique de la présence de Na₂SO₄ dans le dépôt de sel en cyclage thermique.

Les phénomènes apparaissent complexes et difficiles à expliquer. Cependant, deux hypothèses peuvent être avancées pour comprendre les allures « étranges » des courbes de prise de masse lorsqu'elles atteignent leur plateau :

- l'écaillage des produits de corrosion peut conduire à la perte des dépôts initiaux de sels, conduisant ainsi à un effet moindre de leur part au fil des cycles,
- l'écaillage initial et/ou les chocs thermiques peuvent provoquer des fissures ouvertes conduisant à l'évaporation des espèces chlorées et ne permettant plus de phénomène de corrosion active.

Il est clair qu'il faudrait de plus amples investigations afin d'apporter une explication plus convaincante des phénomènes observés dans le cas des cyclages thermiques.

IV.6. Conclusions

L'oxydation de l'alliage Ti6242S en présence de dépôts de NaCl a été étudiée à 560°C pour des durées d'oxydation allant jusqu'à 19 000 h. Plusieurs paramètres ont été pris en compte, comme la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante, la quantité de NaCl déposée, la présence de Na₂SO₄ dans le dépôt et enfin l'effet de cycles thermiques sur l'oxydation de l'alliage recouvert de dépôts de sels. Les nombreuses caractérisations réalisées de l'échelle macrométrique à l'échelle nanométrique ont permis une approche des mécanismes réactionnels dans ces différentes conditions.

La présence de NaCl à l'état gazeux a pu être démontrée dans le cas de l'oxydation sous air avec un dépôt de NaCl, appuyant le mécanisme de corrosion active proposé. D'une façon générale, la présence de NaCl augmente fortement les prises de masse de l'alliage à 560°C et provoque une dégradation importante du substrat métallique par oxydation interne et appauvrissement en éléments métalliques. Une fissuration importante du substrat a été observée pour des durées d'oxydation supérieures à 1 000 h. La quantité de NaCl déposée ne change pas les phénomènes en jeu lors de l'oxydation, mais a une influence sur la cinétique de l'oxydation. Un dépôt de NaCl non couvrant peut en effet conduire à une cinétique plus élevée au début de l'oxydation car il laisse une surface métallique libre plus importante et donc un accès plus facile des espèces oxydantes. De plus, la réactivité de l'alliage en présence de NaCl est très dépendante du dépôt de NaCl (taux de recouvrement, tailles des cristaux). La présence d'un dépôt solide n'est pas nécessaire pour amorcer la corrosion active. Il a pu être montré que la pression de vapeur saturante de NaCl transportée par un gaz oxydant pouvait suffire à amorcer l'oxydation active et causer une dégradation accélérée de l'alliage.

La présence de vapeur d'eau combinée au dépôt de NaCl a un effet encore plus catastrophique sur l'alliage Ti6242S. Les prises de masses sont plus importantes que sous atmosphère sèche, et les épaisseurs des produits de corrosion et d'oxydation interne sont

également plus importantes. L'apparition de fissures dans les couches et à la surface de l'alliage pour des durées d'oxydation courtes (300 et 1 000 h) indique également une dégradation plus importante de l'alliage.

Un mélange de sels NaCl/Na₂SO₄ équimolaire a une incidence moins importante sur la dégradation de l'alliage Ti6242S à 560°C qu'un dépôt de NaCl seul. Le dépôt couvrant de Na₂SO₄ n'a pas dégradé l'alliage et a même permis d'éviter la formation d'une zone de dissolution d'oxygène dans le métal. Il est probable que le dépôt couvrant de Na₂SO₄ empêche l'atmosphère oxydante d'entrer en contact avec l'échantillon métallique, ce qui ralentit l'oxydation. Ces résultats montrent aussi qu'une température de 560°C n'est pas suffisante pour induire des phénomènes dits de « hot corrosion ».

Enfin, le cyclage thermique a permis de tester le comportement en oxydation de l'alliage Ti6242S en présence de dépôts de sels dans des conditions plus proches de la réalité industrielle. Les résultats de prise de masse et les caractérisations effectuées ont pu être interprétés comme étant dus aux sollicitations thermiques (contraintes de dilatation) qui provoquent une fissuration rapide des produits de corrosion. Ces fissures permettent au dichlore de s'échapper librement dans l'atmosphère et arrêtent le mécanisme de corrosion active mis en place. Le substrat métallique est également apparu fissuré en surface dans le cas des échantillons oxydés avec un dépôt couvrant de NaCl.

IV.7. Références

- [1] C. Ciszak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, *Corrosion Science* 110 (2016) 91–104.
- [2] C. Ciszak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, *Oxidation of Metals* 87 (2017) 729–740.
- [3] L. Antoni, A. Galerie, Editions Techniques de l'Ingénieur, M4226 (2003).
- [4] M. Hara, M. Inoue, T. Nakagawa, *Journal of the Japan Institute of Metals* 62 (1998) 691–700.
- [5] M. Hara, Y. Kitagawa, *Oxidation of Metals* 52 (1999) 77–94.
- [6] M. Hara, K. Sankawa, Y. Kitagawa, *Journal of the Japan Institute of Metals* 64 (2000) 1196–1205.
- [7] D. Zheng, S. Zhu, F. Wang, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 5859–5864.
- [8] Y. Xiong, S. Zhu, F. Wang, *Corrosion Science* 50 (2008) 15–22.
- [9] C. Ciszak, I. Popa, J.-M. Brossard, D. Monceau, S. Chevalier, *En Cours de Soumission à Corrosion Science* (2018).
- [10] I. Popa, *High Temperature Reactivity of Metallic Materials: From X-Ray Diffraction to Corrosion*, Habilitation à Diriger des Recherches - Université de Bourgogne, 2018.
- [11] A. Ruh, M. Spiegel, *Materials and Corrosion* 57 (2006) 237–243.
- [12] Z. Yao, M. Marek, *Materials Science and Engineering: A* 192–193, Part 2 (1995) 994–1000.
- [13] L. Antoni, A. Galerie, Editions Techniques de l'Ingénieur, M4227 (2003).
- [14] C.-C. Tsaur, J.C. Rock, C.-J. Wang, Y.-H. Su, *Materials Chemistry and Physics* 89 (2005) 445–453.
- [15] A. Tellier, Stage de Master 2, *Dégradation d'acier chromino-formeur en présence de sel chloré et/ou soufré à haute température*, Université de Bourgogne, 2017.
- [16] A. Curnis, Stage de Master 1, *Etude de la dégradation d'alliages métalliques à haute température après exposition sous NaCl et/ou Na₂SO₄*, Université de Bourgogne, 2018.
- [17] M. Spiegel, H.J. Grabke, *Werkstoffe Und Korrosion(Germany)* 46 (1995) 121–131.
- [18] S. Środa, S. Tuurna, K. Penttilä, L. Heikinheimo, in *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, Switzerland, 2004, p. 981–988.
- [19] E. Godlewska, M. Mitoraj, K. Leszczynska, *Corrosion Science* 78 (2014) 63–70.

Chapitre V : Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation

V.1. Généralités.....	128
V.1.1. Géométrie des éprouvettes.....	128
V.1.2. Définition de la proportion de section affectée	128
V.2. Comportement mécanique en traction de l'alliage Ti6242S à microstructure bimodale.....	129
V.3. Impact de la dissolution d'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S en traction.....	130
V.4. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation en présence de dépôts de sels	134
V.4.1. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage avec un dépôt couvrant de NaCl	134
V.4.2. Influence de la présence de Na ₂ SO ₄ dans le dépôt couvrant de sels sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation	142
V.5. Conclusion.....	146
V.6. Références.....	147

V.1. Généralités

V.1.1. Géométrie des éprouvettes

Les éprouvettes utilisées dans cette partie ont une géométrie plate à double congé (voir *Chapitre II*). La zone utile de l'éprouvette a une épaisseur suffisamment fine pour que les traitements d'oxydation appliqués ultérieurement aient un effet suffisamment important (rapport section de métal affecté/section totale important) sur le comportement global du matériau. Pour cette raison, l'épaisseur de la zone utile des éprouvettes obtenues par électroérosion est de 500 μm . Les éprouvettes ont été polies avant d'être oxydées, donc leur épaisseur initiale avant essai de traction est légèrement inférieure. Les sections initiales S_0 des éprouvettes ont été mesurées après essai de traction au microscope optique loin de la zone déformée.

V.1.2. Définition de la proportion de section affectée

Les traitements d'oxydation appliqués aux éprouvettes avant essai de traction ont une incidence sur la microstructure de l'alliage. Il a été montré dans le *Chapitre III* que l'oxydation sous air a pour conséquence de former une zone de dissolution d'oxygène dans le métal, qui peut représenter jusqu'à 80 % de la prise de masse totale mesurée. Dans le cas de dépôts de sels contenant du NaCl, la corrosion active de l'alliage, étudiée dans le *Chapitre IV*, affecte la cohésion des grains du métal.

L'introduction d'un paramètre permettant de décrire la proportion de section de l'éprouvette affectée par ces différents types de dégradation est nécessaire. Ce paramètre est appelé proportion de section affectée. Il s'exprime sous la forme d'un pourcentage en calculant le rapport entre la section de l'éprouvette affectée par l'oxydation $S_{\text{affectée}}$ et la section initiale de l'éprouvette S_0 (Équation V-1). Une illustration de sa signification physique est schématisée sur la Figure V-1.

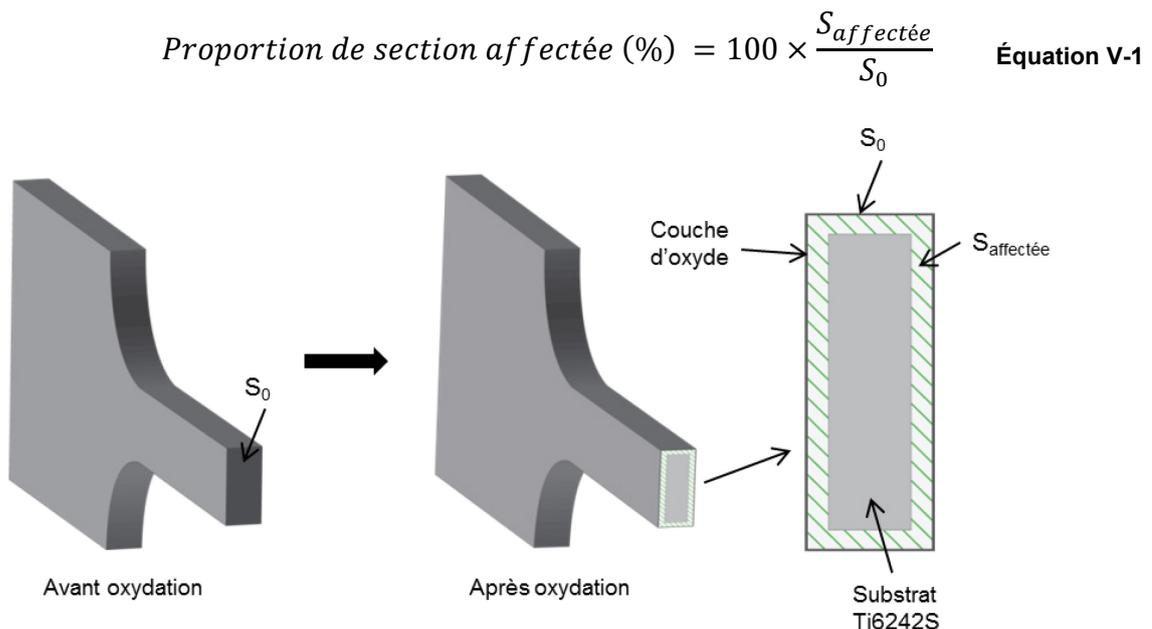


Figure V-1 : Schéma d'une éprouvette de traction montrant la section au niveau de la zone utile de l'éprouvette affectée par l'oxydation

L'aire affectée a été déterminée en considérant la limite maximale de dissolution d'oxygène dans l'alliage (analyse EDX et microdureté) après oxydation sous air ou en prenant en compte la profondeur impactée par les fissures (observée par MEB) dans le cas des traitements avec dépôts de sel.

V.2. Comportement mécanique en traction de l'alliage Ti6242S à microstructure bimodale

Les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S ont été évaluées par un essai de traction réalisé sur une éprouvette non oxydée. La courbe de traction conventionnelle obtenue est présentée sur la Figure V-2. Le Tableau V-1 résume les différentes grandeurs mesurées.

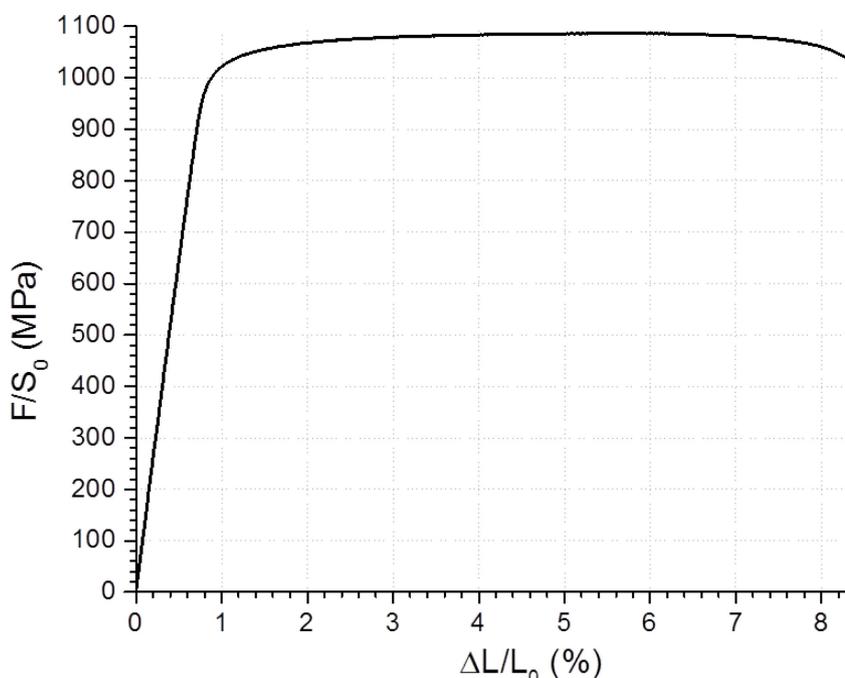


Figure V-2 : Courbe de traction de l'alliage Ti6242S à vitesse de déformation imposée de 1 mm/s

Propriété mécanique		Valeur
Module élastique	E	128 GPa
Limite d'élasticité à 0,2%	R_{p0,2%}	1021 MPa
Résistance mécanique	R_m	1086 MPa
Allongement à la rupture	A_r	8,3 %

Tableau V-1 : Propriétés mécaniques en traction de l'alliage de titane Ti6242S

La courbe de traction présente un domaine élastique qui s'étend jusqu'à un allongement de 0,8 % environ. Le module d'élasticité associé est estimé à 128 GPa lors du chargement de l'éprouvette. Le domaine plastique étendu ainsi que la valeur élevée de l'allongement à la rupture (8,3 %) traduisent le comportement ductile en traction de l'alliage non oxydé. La résistance mécanique de l'alliage est de 1086 MPa.

Les valeurs de module élastique et de limite d'élasticité à 0,2 % obtenues sont légèrement supérieures à celles rapportées dans la littérature [1]. En effet, les propriétés mécaniques des alliages de titane sont connues pour être fortement dépendantes des traitements thermiques appliqués aux alliages pendant leur fabrication, ainsi que de leur microstructure [2].

De nombreuses cupules sont observées sur la fractographie de l'éprouvette rompue (voir Figure V-3). Ce faciès de rupture correspond à un faciès de rupture ductile, en accord avec la courbe de traction obtenue.

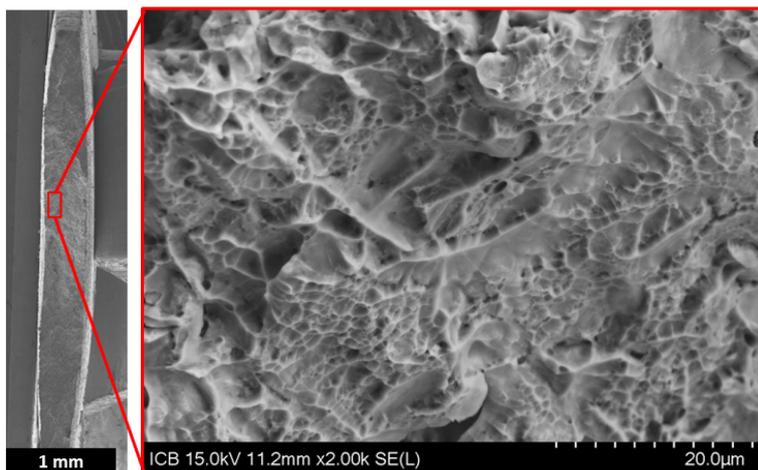


Figure V-3 : Fractographies MEB de l'éprouvette rompue

V.3. Impact de la dissolution d'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S en traction

Deux éprouvettes de traction ont été oxydées à 560°C sous air de laboratoire afin d'étudier l'impact de la dissolution d'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage. La première a été oxydée pendant une durée de 100 h et la seconde a été oxydée pendant 1 000 h. Les courbes de traction obtenues après oxydation des éprouvettes en prenant en compte la section initiale S_0 de l'éprouvette sont tracées sur la Figure V-4. Ces courbes sont comparées à la courbe de traction de l'alliage non oxydé.

Ces courbes montrent l'effet de la dissolution d'oxygène sur le comportement mécanique de l'alliage en traction. Le module élastique et la limite élastique augmentent avec la durée d'oxydation, alors que la contrainte est calculée avec la section initiale S_0 de l'éprouvette. En revanche, la ductilité des éprouvettes testées diminue avec la durée d'oxydation, ce qui montre que le rôle de renfort apporté par l'oxygène en solution solide dans le métal a pour conséquence une fragilisation du matériau. L'ensemble de ces valeurs est présenté dans le Tableau V-2.

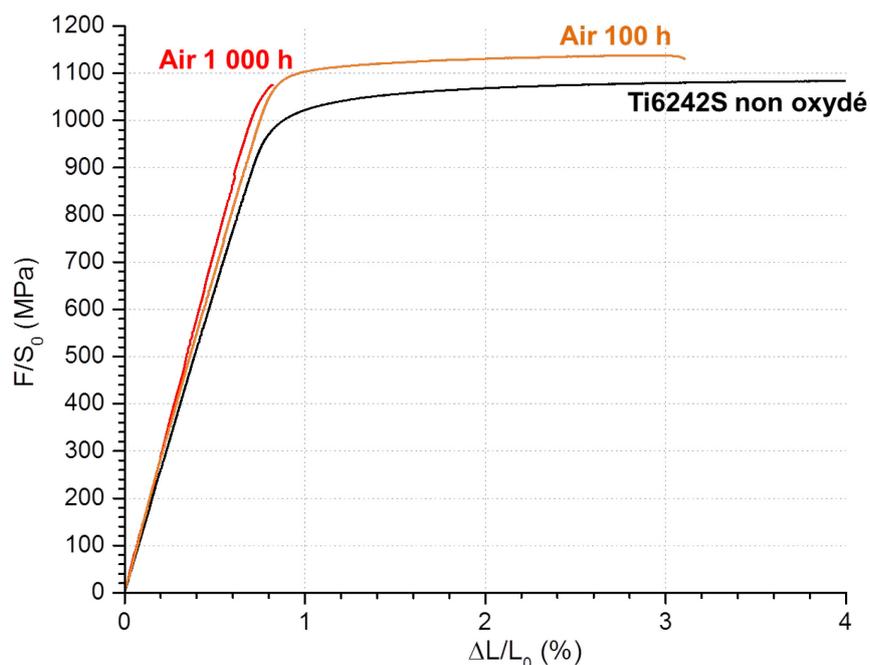


Figure V-4 : Courbes de traction de l'alliage Ti6242S après oxydation de 100 h et de 1 000 h sous air à 560°C en prenant en compte la section initiale S_0 des éprouvettes

Propriété mécanique	Non oxydé	Oxydation sous air	
		100 h	1 000 h
E (GPa)	128	135	146
R_{p0,2%} (MPa)	1021	1103	-
R_m (MPa)	1086	1137	1075
A_r (%)	8,3	3,1	0,8

Tableau V-2 : Propriétés mécaniques après oxydation de 100 h et de 1 000 h sous air obtenues en considérant la section initiale S_0 des éprouvettes

La rupture de l'éprouvette oxydée 100 h intervient dans le domaine ductile après une déformation de 3,1 %. Dans le cas de l'éprouvette oxydée 1 000 h, la rupture de l'éprouvette intervient à la limite élastique pour une déformation de 0,8 %.

Ces résultats sont en accord avec la littérature, puisque la dissolution d'oxygène est connue pour provoquer une diminution importante de la ductilité des alliages de titane [3–14]. Une baisse de ductilité de l'alliage Ti6242S mesurée sur des éprouvettes de 80 μm d'épaisseur a été constatée pour des durées d'oxydation de seulement 12 heures à 650°C par Shenoy *et al.* [8]. De plus, de très faibles concentrations en oxygène suffisent à avoir un effet mesurable sur les propriétés mécaniques des alliages de titane. Liu *et al.* [4] ont mesuré une diminution de la ductilité des alliages Ti-6Al-2V et Ti-2Al-16V contenant moins de 1 % massique d'oxygène dans tout le volume de l'éprouvette. Si la durée d'oxydation de l'alliage augmente, la quantité d'oxygène dissoute dans le métal augmente aussi, et une perte quasi-totale de ductilité du matériau peut être observée. C'est le cas de l'éprouvette oxydée 1 000 h sous air de laboratoire dans cette étude, qui rompt au niveau de la limite élastique (Figure V-4). Ce résultat peut être corrélé avec les résultats obtenus dans le *Chapitre III* où il a été montré que la limite de solubilité de l'oxygène dans la phase α du titane était atteinte dans la partie externe du substrat métallique après 1 000 h de traitement à l'air.

L'analyse des fractographies des éprouvettes (Figure V-5) fait apparaître deux morphologies différentes. A la surface de l'alliage, une zone fragile semble présente jusqu'à une profondeur de l'ordre de $18\ \mu\text{m}$ dans l'éprouvette oxydée 100 h et $30\ \mu\text{m}$ dans l'éprouvette oxydée 1 000 h. Plus en profondeur, le faciès de rupture correspond à celui de l'éprouvette non oxydée observé dans la partie V.2. Ces résultats sont en accord avec les observations de Chan *et al.* [11] qui ont observé une zone fragile en surface révélée dans leur cas par la présence de fissures perpendiculaires à la surface des éprouvettes de titane oxydées sous air. Dans leur étude, la profondeur de ces fissures est proche de la profondeur de dissolution d'oxygène.

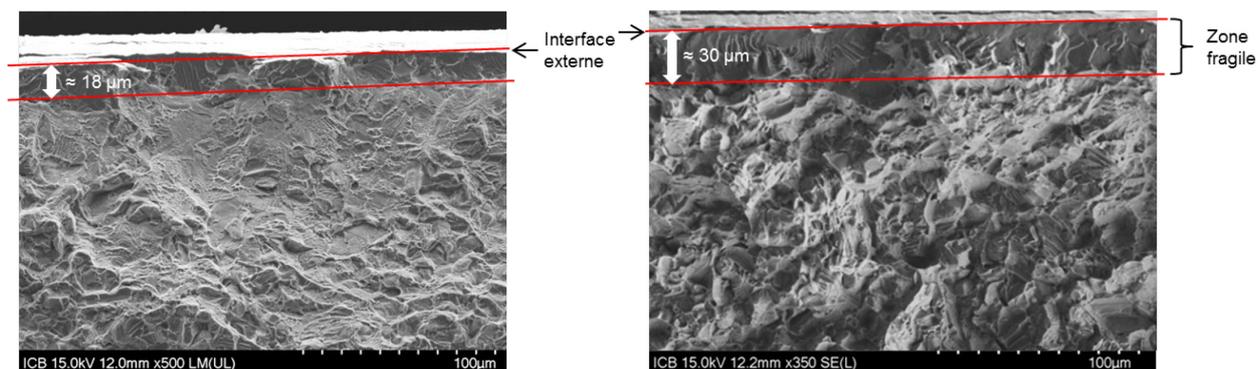


Figure V-5 : Fractographies MEB des éprouvettes oxydées 100 h (à gauche) et 1 000 h (à droite) à 560°C sous air de laboratoire

Les profils d'oxygène réalisés par MEB-EDX dans les deux éprouvettes (Figure V-6) montrent la présence d'une zone de dissolution d'oxygène de $4\ \mu\text{m}$ dans l'éprouvette oxydée 100 h et de $25\ \mu\text{m}$ dans l'éprouvette oxydée 1 000 h, en accord avec la profondeur de dissolution mesurée dans le *Chapitre III* sur un échantillon massif de Ti6242S oxydé 1 000 h en four à moufle à 560°C . En pratique, il est difficile de trouver une concentration d'oxygène limite entre le comportement fragile et le comportement ductile, puisque les profondeurs de dissolution d'oxygène trouvées par EDX sont inférieures aux étendues des faciès de rupture fragiles observés sur la Figure V-5. La profondeur de métal affectée peut être assimilée à la profondeur de dissolution d'oxygène mesurée par EDX. En considérant que l'épaisseur de métal affecté par la dissolution d'oxygène est homogène dans les deux éprouvettes, les proportions de section affectée correspondantes sont d'environ 3 % pour l'éprouvette oxydée 100 h et de 13 % pour l'éprouvette oxydée 1 000 h.

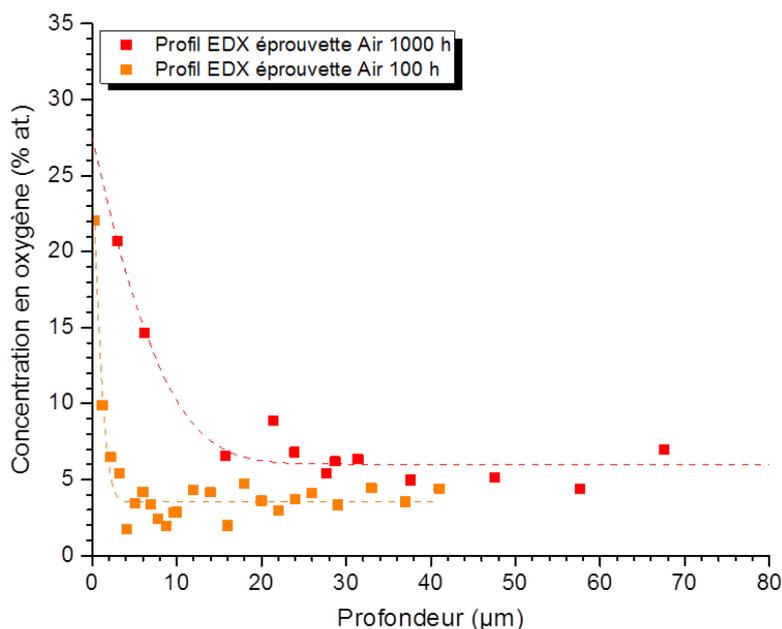


Figure V-6 : Profils d'oxygène réalisés par MEB-EDX dans les éprouvettes de traction oxydées 100 h et 1 000 h

Baillieux *et al.* [15] ont montré que le module élastique moyen (obtenu à partir de S_0) d'éprouvettes minces de Ti6242S oxydées à 600°C est proportionnel à la proportion de section affectée, donc à la profondeur de dissolution d'oxygène dans le métal.

Comme le module élastique déterminé en considérant la section initiale S_0 de l'éprouvette est en réalité une valeur moyenne du matériau oxydé, une approche multi-matériaux peut être réalisée.

La dissolution d'oxygène dans les éprouvettes de Ti6242S pendant leur oxydation sous air change localement la nature du matériau. Après oxydation, les éprouvettes peuvent être considérées comme un matériau composite constitué d'un cœur en Ti6242S entouré d'une couche de Ti6242S enrichie en oxygène dont la composition et les propriétés mécaniques sont différentes. Le comportement mécanique global de l'éprouvette, mesuré en considérant la section initiale S_0 , dépend du volume de métal modifié par la dissolution d'oxygène, et du volume de Ti6242S non affecté qui conserve ses propriétés élastiques initiales. Dans ces conditions, un module élastique correspondant à la zone de dissolution d'oxygène peut être calculé en utilisant une loi des mélanges donnée par l'Équation V-2. Celle-ci permet d'exprimer le module d'élasticité global de l'éprouvette mesuré lors de l'essai (E_{global}) en fonction des fractions volumiques de Ti6242S ($c_{Ti6242S}$), de Ti6242S affecté par la dissolution d'oxygène ($c_{dissol.O}$) (avec $c_{Ti6242S} + c_{dissol.O} = 1$), et des modules d'élasticité correspondants ($E_{Ti6242S}$ et $E_{dissol.O}$).

$$E_{global} = E_{Ti6242S} \times (c_{Ti6242S}) + E_{dissol.O} \times (c_{dissol.O}) \quad \text{Équation V-2}$$

La fraction volumique de matériau affecté est directement déduite de la proportion de section affectée par l'oxydation. En effet, la fraction volumique de matériau affecté représente le volume de la zone utile de l'éprouvette dans lequel il y a eu dissolution d'oxygène pendant le traitement d'oxydation à l'air. La proportion de section affectée représente le rapport entre la section affectée et la section initiale de l'éprouvette. Le

passage de la proportion de section affectée à la fraction volumique de l'éprouvette affectée revient donc à intégrer la proportion de section affectée sur toute la longueur de la zone utile de l'éprouvette. Comme la dissolution d'oxygène est la même dans toute la longueur de l'éprouvette, la fraction de Ti6242S affecté par la dissolution d'oxygène est égale à la proportion de section affectée. Les résultats obtenus en appliquant la loi des mélanges aux éprouvettes oxydées 100 h et 1 000 h sous air sont donnés dans le Tableau V-3.

Durée d'oxydation	E_{global} (GPa)	E_{Ti6242S} (GPa)	$C_{\text{dissol.O}}$ (%)	C_{Ti6242S} (%)	$E_{\text{dissol.O}}$ (GPa)
100 h	135	128	3	97	361
1 000 h	146	128	13	87	266

Tableau V-3 : Grandeurs utilisées dans la loi des mélanges et résultats obtenus

Compte-tenu de l'hétérogénéité de la zone de dissolution d'oxygène, en lien avec le gradient d'oxygène dans la profondeur du métal, le module élastique $E_{\text{dissol.O}}$ correspond à une valeur moyenne de module élastique dans la zone de dissolution d'oxygène pour chacune des éprouvettes oxydées. Il n'est pas représentatif du comportement local dans un point précis de la zone de dissolution d'oxygène.

Le module élastique moyen de la zone de dissolution d'oxygène après 100 h d'oxydation est supérieur au module moyen déterminé pour la zone de dissolution d'oxygène après 1 000 h d'oxydation. Cette variation suggère que la zone de dissolution d'oxygène devient plus élastique lorsque la durée d'oxydation augmente et donc lorsque la quantité d'oxygène dissoute augmente. Ces résultats sont en contradiction avec l'évolution des duretés mesurées dans le *Chapitre III* qui montraient que la dureté de l'alliage en surface augmente avec la durée d'oxydation. L'estimation de la fraction volumique de Ti6242S affecté par la dissolution d'oxygène dans le cas de l'éprouvette oxydée 100 h pourrait expliquer les résultats obtenus. La profondeur de dissolution d'oxygène déterminée pour cette éprouvette est en effet très faible (4 μm) et une incertitude importante y est donc associée. De ce fait, la valeur du module élastique de la zone de dissolution d'oxygène $E_{\text{dissol.O}}$ obtenue pour l'éprouvette oxydée 100 h à l'air pourrait être surévaluée.

V.4. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation en présence de dépôts de sels

V.4.1. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage avec un dépôt couvrant de NaCl

Deux éprouvettes de traction de Ti6242S ont été oxydées à 560°C avec un dépôt couvrant de NaCl pendant les mêmes durées que les éprouvettes oxydées sous air (100 h et 1 000 h) afin d'étudier l'influence du dépôt de NaCl sur les propriétés mécaniques de l'alliage.

L'éprouvette oxydée 1 000 h avec le dépôt couvrant de NaCl a rompu pendant son stockage dans une boîte à échantillon sous air (Figure V-7) avant de pouvoir être testée sur

le banc de traction, ce qui montre ainsi l'effet catastrophique de NaCl sur le comportement mécanique de l'alliage après oxydation.

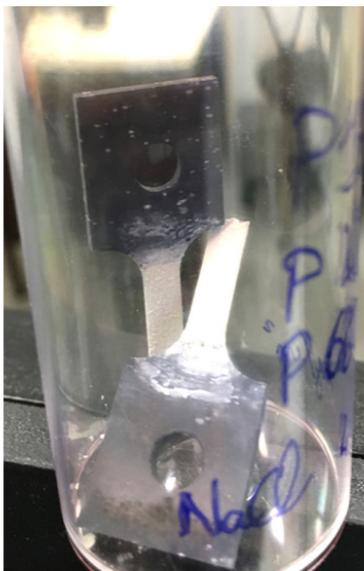


Figure V-7 : Eprouvette oxydée 1 000 h avec le dépôt de NaCl

Ceci est confirmé par la fractographie de l'éprouvette (Figure V-8) qui montre que la couche d'oxyde est peu adhérente au substrat métallique. De plus, des fissures parallèles à la surface du métal sont clairement visibles sur tout le périmètre de l'éprouvette. Cette observation est en accord avec les résultats du *Chapitre IV* qui ont montré que l'oxydation en présence du dépôt de NaCl provoquait l'oxydation interne du métal ainsi qu'un appauvrissement important du métal en éléments métalliques. La cohésion des grains du métal est alors impactée et des fissures apparaissent dans la profondeur du métal, ce qui peut avoir pour effet de diminuer la section de l'éprouvette porteuse de la charge.

Dans le cas présent, on peut estimer que la proportion de section de l'éprouvette affectée par la dégradation (microfissures et oxydation interne) représente 57 % de la section initiale de l'éprouvette, si l'on considère que la fissure observée sur tout le périmètre de l'éprouvette permet en première approximation de délimiter la zone affectée. Des caractérisations plus poussées pourraient révéler la présence de microfissures plus au cœur du métal et donc permettre d'affiner la proportion de section affectée. Avec une proportion de section affectée au moins égale à 57 %, on comprend mieux pourquoi l'éprouvette a rompu si facilement.

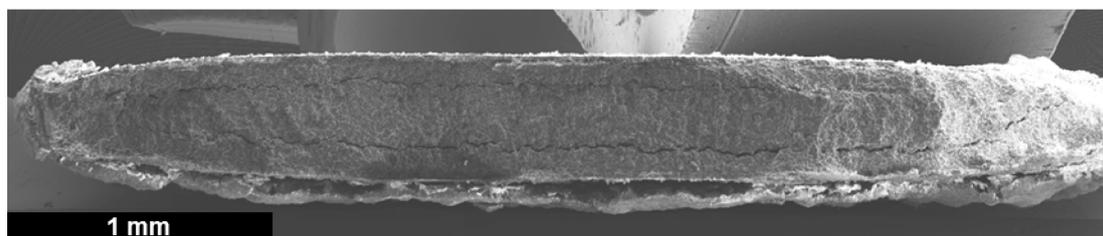


Figure V-8 : Fractographie de l'éprouvette oxydée 1 000 h avec un dépôt couvrant de NaCl

Les observations réalisées sur l'éprouvette oxydée 1 000 h avec le dépôt de NaCl ont guidé le dépouillement des données obtenues lors de l'essai de traction réalisé sur l'éprouvette oxydée 100 h avec le dépôt de NaCl. L'observation de la coupe transverse de

cette seconde éprouvette au microscope optique (Figure V-9) et au MEB (Figure V-10) à l'endroit précis où la rupture a eu lieu permet de mettre en évidence plusieurs points :

- la couche d'oxyde n'est pas adhérente au métal,
- la section initiale S_0 de l'éprouvette représentée en bleu clair sur la Figure V-9 inclut des zones où le métal n'est plus présent,
- la microstructure de l'éprouvette est impactée sur une profondeur d'environ $45 \mu\text{m}$ dans le métal (Figure V-10) par l'oxydation interne et l'apparition de microfissures entre les grains α de l'alliage Ti6242S. En considérant la géométrie de l'éprouvette, cette profondeur correspond à une proportion de section affectée de 27 %.



Figure V-9 : Observation au microscope optique de la section rompue de l'éprouvette oxydée 100 h avec dépôt de NaCl

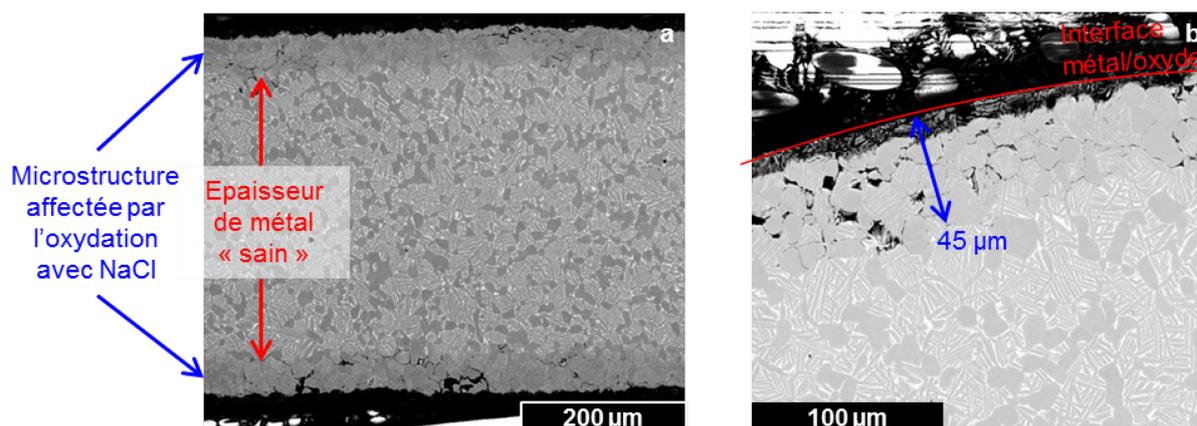


Figure V-10 : Observation au MEB en coupe transverse (a) de toute l'épaisseur et (b) avec un plus grand grandissement de l'éprouvette oxydée 100 h avec un dépôt couvrant de NaCl à l'endroit de la rupture

Trois approches ont été nécessaires pour interpréter au mieux le comportement mécanique en traction de l'éprouvette oxydée 100 h en présence du dépôt de NaCl. La première approche a consisté à considérer la section initiale S_0 de l'éprouvette, ce qui permet d'étudier le comportement de l'éprouvette telle qu'elle a été dimensionnée. Cette approche surestime la section de matériau après l'essai de traction, car des zones où le métal n'est plus présent sont prises en compte dans S_0 (Figure V-9). Par conséquent, une seconde approche a été prise en compte considérant que la section de matériau endommagée par l'oxydation n'est pas porteuse de la charge appliquée à l'éprouvette pendant l'essai de traction. Pour cela, la section de métal non affectée de l'éprouvette, c'est-à-dire la section de métal qui n'a été affectée ni par l'oxydation interne, ni par la microfissuration, a été mesurée et utilisée pour calculer la contrainte. Cette approche a permis de déterminer si le volume de matériau impacté par l'oxydation participe à la tenue mécanique globale de l'éprouvette. Enfin, la dernière approche a été intermédiaire entre les deux approches précédentes et a visé à mieux estimer la section de l'éprouvette porteuse de

la charge S_{porteuse} lors de l'essai. Cette approche a permis de déterminer les propriétés mécaniques de l'éprouvette après oxydation de 100 h en présence du dépôt solide de NaCl.

1^{ère} approche : comportement mécanique global de l'éprouvette oxydée 100 h avec le dépôt couvrant de NaCl en considérant la section initiale S_0

La section initiale S_0 de l'éprouvette utilisée pour cette approche est représentée en bleu clair sur la Figure V-9. La courbe de traction obtenue en considérant cette section pour calculer la contrainte appliquée à l'éprouvette est présentée sur la Figure V-11, où elle est comparée à la courbe de traction obtenue dans le cas de l'alliage non oxydé.

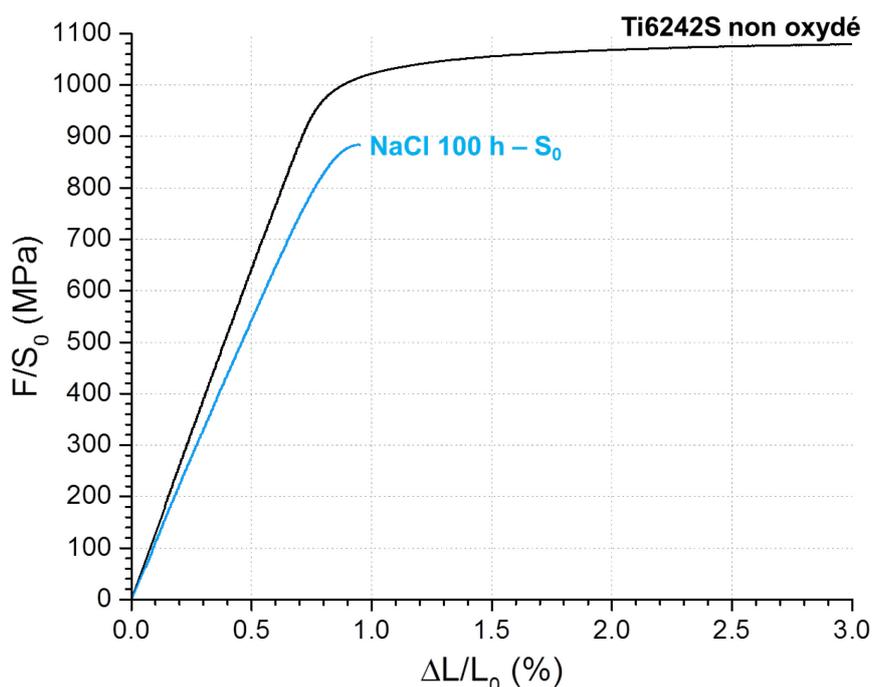


Figure V-11 : Courbe de traction l'éprouvette oxydée avec un dépôt couvrant de NaCl en considérant la section initiale S_0 de l'éprouvette

La courbe de traction montre que l'oxydation en présence de NaCl a un impact important sur les propriétés mécaniques de l'alliage. La ductilité de l'éprouvette est fortement diminuée puisque la rupture intervient à la sortie du domaine élastique pour une déformation de 0,9 %. De plus, le module de Young, la limite élastique et la résistance mécanique sont diminués par rapport à l'alliage brut, indiquant que la section initiale S_0 considérée dans cette première approche surestime la section réelle porteuse de la charge pendant l'essai de traction.

En effet, la section S_0 de l'éprouvette inclut des zones périphériques où des grains de métal sont manquants en raison du fort endommagement du matériau par l'oxydation interne qui a lieu en présence de NaCl (Figure V-9). Cette observation confirme que la section de l'éprouvette porteuse de la charge pendant l'essai de traction est surévaluée en la considérant égale à la section initiale S_0 . Il résulte que la section porteuse de la charge doit être mieux estimée afin de prendre en compte la section de métal endommagé par l'oxydation en présence de NaCl.

2^{ème} approche : comportement mécanique du matériau non affecté par l'oxydation de 100 h en présence du dépôt solide NaCl en considérant la section de métal non endommagée $S_{Ti6242S \text{ non affectée}}$

Dans cette approche, seule la section de l'éprouvette où le métal n'a pas été affecté par l'oxydation interne et la microfissuration est considérée, dans l'hypothèse où la zone endommagée ne participe pas à la tenue mécanique du matériau. L'intérêt est donc porté sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S initial. La section de Ti6242S non affectée $S_{Ti6242S \text{ non affectée}}$ est représentée en violet sur la Figure V-12, et représente à $0,73 \times S_0$.



Figure V-12 : Représentation de la section de métal non affectée par l'oxydation avec NaCl
 $S_{Ti6242S \text{ non affectée}}$

Le calcul de la contrainte appliquée à l'éprouvette en considérant cette section permet d'obtenir la courbe de traction présentée sur la Figure V-13.

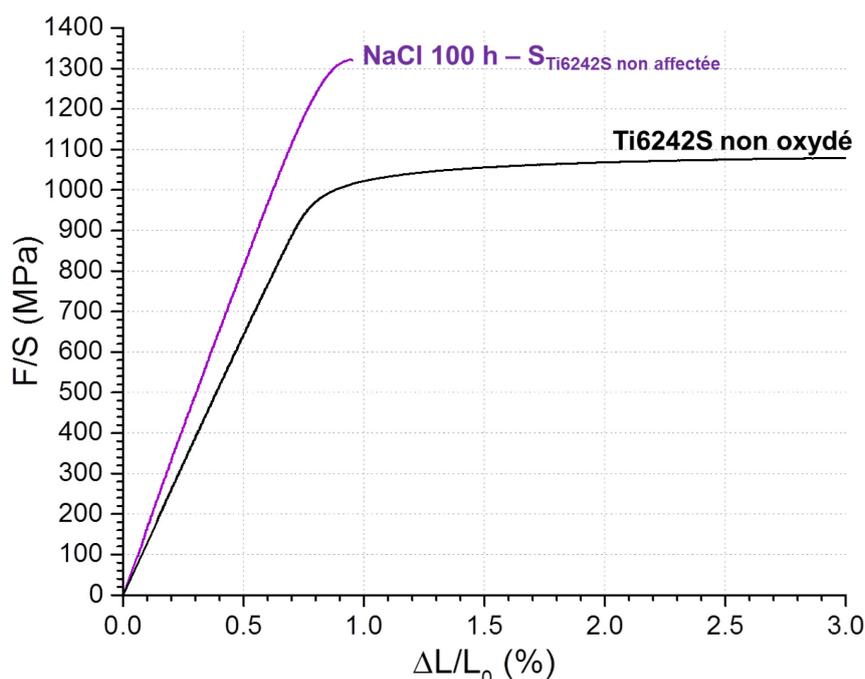


Figure V-13 : Courbe de traction de l'éprouvette oxydée 10 h avec le dépôt de NaCl en considérant $S_{Ti6242S \text{ non affectée}}$

La courbe montre que le métal non endommagé est plus résistant mécaniquement que l'alliage Ti6242S de départ (non oxydé). Ce résultat indique que l'hypothèse selon laquelle la zone fissurée ne participe pas à la tenue mécanique du matériau est fautive. L'aire de la section retirée en considérant seulement $S_{Ti6242S \text{ non affectée}}$ contribue à porter la charge appliquée à l'éprouvette. Une partie de la surface retirée est donc porteuse de la charge malgré la présence des microfissures. La section porteuse de la charge est donc en réalité un compromis entre S_0 et $S_{Ti6242S \text{ non affectée}}$.

3^{ème} approche : comportement mécanique de l'éprouvette oxydée 100 h en estimant la section porteuse de la charge S_{porteuse}

Les résultats obtenus jusqu'ici permettent d'affirmer que la zone périphérique du métal, endommagée par l'oxydation en présence de NaCl, contribue à la tenue mécanique globale de l'éprouvette. Une troisième approche vise à estimer le plus précisément possible la section réellement porteuse S_{porteuse} de la charge appliquée à l'éprouvette pendant l'essai de traction afin de décrire le comportement réel de l'éprouvette pendant l'essai.

Pour estimer au plus juste la section porteuse de la charge S_{porteuse} , la surface de métal encore présente après l'essai de traction a été mesurée au microscope optique. Les zones où le métal est manquant n'ont pas été prises en compte car elles ne sont pas porteuses de la charge. La section porteuse mesurée est représentée en bleu marine sur la Figure V-14.

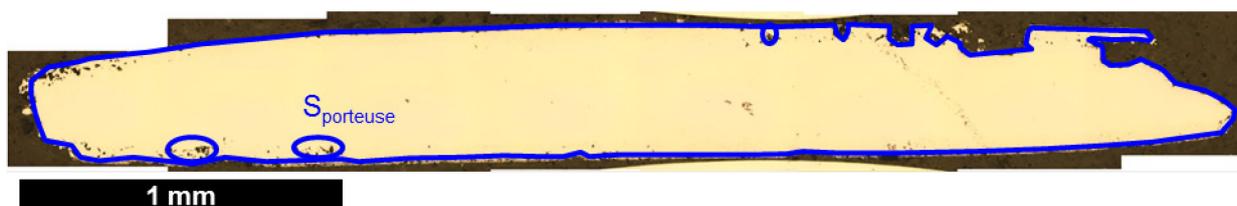


Figure V-14 : Représentation de la section de métal porteuse de la charge S_{porteuse}

La courbe de traction obtenue à partir de cette nouvelle surface est présentée sur la Figure V-15.

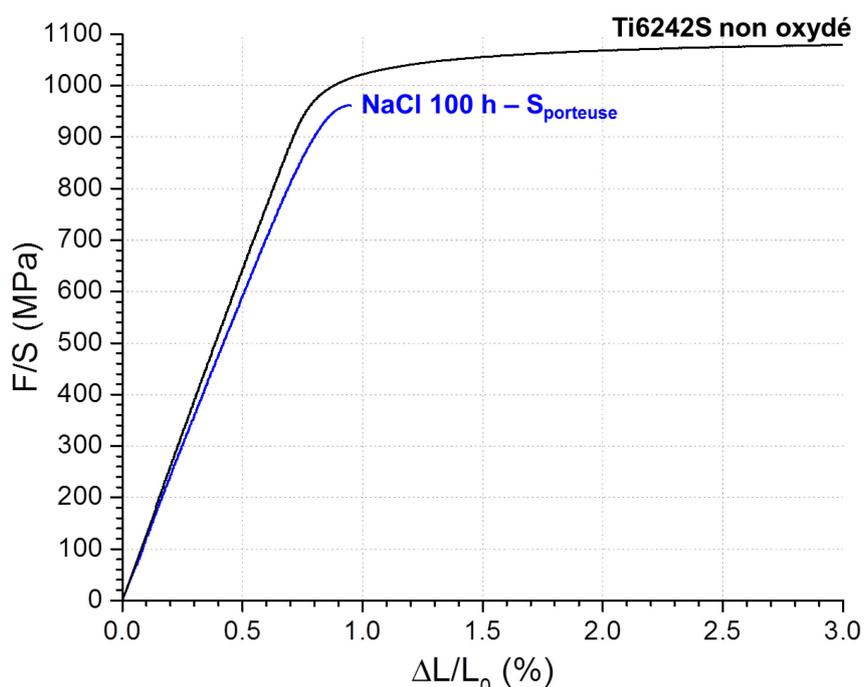


Figure V-15 : Courbe de traction de l'éprouvette oxydée avec un dépôt couvrant de NaCl en prenant en compte la section réellement porteuse de la charge S_{porteuse}

Les propriétés mécaniques (limite élastique, module élastique, résistance à la traction et allongement à la rupture) du matériau oxydé en présence d'un dépôt solide de NaCl sont inférieures aux propriétés mécaniques de l'alliage non oxydé (Tableau V-4).

Ces résultats permettent de montrer que le métal fissuré participe à la tenue mécanique de l'éprouvette mais que les propriétés mécaniques dans cette zone sont affaiblies par rapport au matériau initial. Les valeurs indiquées dans le Tableau V-4 sont relatives au comportement global de l'éprouvette comprenant le métal non affecté et le métal affecté par le mécanisme de corrosion active.

Propriété mécanique	Non oxydé	NaCl 100 h (Sporteuse)
E (GPa)	128	118
R_{p0,2%} (MPa)	1021	-
R_m (MPa)	1086	961
A_r (%)	8,3	0,9

Tableau V-4 : Evolution des propriétés mécaniques globales de l'éprouvette de traction après oxydation de 100 h avec un dépôt couvrant de NaCl

De plus, une observation en surface de l'éprouvette rompue au microscope optique, présentée sur la Figure V-16, montre la présence de fissures sur toute la largeur de la zone utile de l'éprouvette. La couche d'oxyde est également fissurée et s'est écaillée, laissant apparaître le métal sous-jacent. La présence de fissures perpendiculaires à la surface du métal indique que l'endommagement en surface du métal (causé par la corrosion active du métal en présence de NaCl) permet l'amorçage rapide de la fissuration du matériau pendant l'essai de traction, ce qui justifie la diminution très importante de ductilité mesurée.

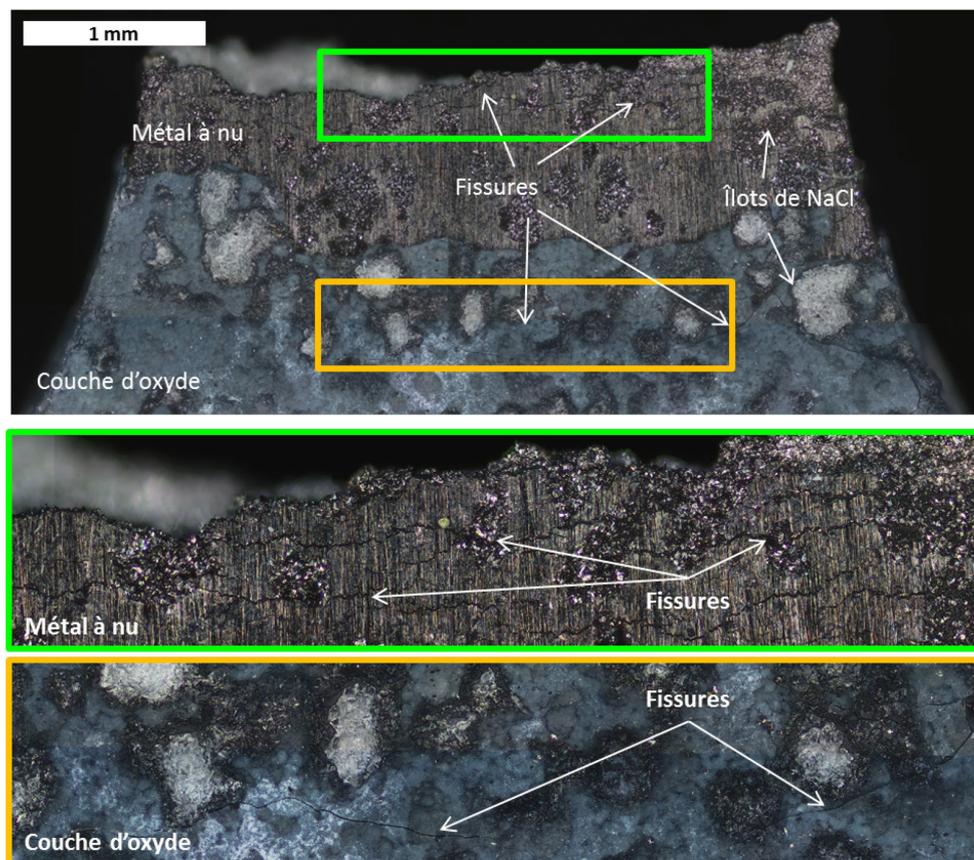


Figure V-16 : Micrographie de la zone proche du faciès de rupture de l'éprouvette oxydée 100 h avec dépôt de NaCl

Une approche multi-matériaux peut de nouveau être faite à partir des résultats précédents afin d'estimer le module élastique moyen du volume de métal affecté par l'oxydation en présence du dépôt de NaCl. Dans ce but, une loi des mélanges a été appliquée. En considérant l'éprouvette comme un matériau composite constitué d'un cœur en Ti6242S entouré d'un matériau Ti6242S dégradé (comprenant l'oxydation interne de l'alliage et la décohésion des grains du métal sous-jacent), cette loi s'exprime sous la forme de l'Équation V-3.

$$E_{global} = E_{Ti6242S} \times (c_{Ti6242S}) + E_{Ti6242S \text{ dégradé}} \times (c_{Ti6242S \text{ dégradé}}) \quad \text{Équation V-3}$$

où E_{global} est le module élastique de la structure globale, $E_{Ti6242S}$ le module élastique de l'alliage Ti6242S non oxydé, $c_{Ti6242S}$ la fraction volumique de Ti6242S non dégradé, $E_{Ti6242S \text{ dégradé}}$ le module élastique moyen de la zone dégradée et $c_{Ti6242S \text{ dégradé}}$ la fraction volumique de l'éprouvette dégradée.

Comme dans le cas des éprouvettes oxydées sous air, la proportion de section affectée de l'éprouvette a été considérée représentative de tout le volume de la zone utile de l'éprouvette. Dans ces conditions, la fraction volumique de métal dégradé correspond à la proportion de section affectée, soit 27 %. Les résultats obtenus par application de la loi des mélanges précédente sont présentés dans le Tableau V-5.

Condition d'oxydation	$E_{Ti6242S}$ (GPa)	E_{global} (GPa)	$c_{Ti6242S \text{ dégradé}}$ (%)	$c_{Ti6242S}$ (%)	$E_{Ti6242S \text{ dégradé}}$ (GPa)
100 h recouvert de NaCl	128	118	27	73	91

Tableau V-5 : Grandeurs utilisées dans la loi des mélanges et résultat obtenu

D'après ces calculs, le métal dégradé présente un module élastique de 91 GPa, soit 30 % inférieur à celui de l'alliage non oxydé. Cependant, comme la dégradation est hétérogène dans le volume du métal dégradé (oxydation interne et décohésion des grains du métal), cette valeur représente les propriétés mécaniques moyennes globales du volume de métal affecté par l'oxydation.

Résumé des résultats obtenus par les trois approches pour décrire le comportement de l'éprouvette oxydée 100 h avec NaCl

Pour résumer, les différentes approches envisagées dans cette partie permettent d'adopter des points de vue différents. En prenant en compte la section initiale S_0 , les propriétés mécaniques de l'éprouvette paraissent fortement abaissées par rapport à l'alliage non oxydé puisqu'on considère qu'une section qui n'est pas porteuse de la charge participe à la tenue mécanique de l'éprouvette. Le second point de vue adopté (section de métal non affectée $S_{Ti6242S \text{ non affectée}}$) permet de montrer que la zone fissurée dans le métal contribue tout de même à la tenue mécanique globale de l'éprouvette. Le dernier point de vue adopté permet de mieux estimer la section réellement porteuse de la charge et d'estimer les propriétés mécaniques de la zone affectée par l'oxydation active en présence de NaCl. Il peut également être affirmé que la couche d'oxyde n'est pas porteuse de la charge puisqu'elle s'est écaillée pendant l'essai de traction du fait de sa faible adhérence au métal.

La littérature concernant l'évolution des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation en présence de NaCl, donc après dégradation, est très pauvre et ne permet pas à ce stade de comparaison fiable.

L'oxydation en présence d'un dépôt de NaCl a un impact très important sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S : toutes les propriétés mécaniques (module élastique, limite élastique, résistance à la traction, ductilité) sont diminuées. De plus, la perte de ductilité observée après oxydation de 100 h avec NaCl équivaut à celle observée après oxydation sous air de 1 000 h.

Le comportement fragile de l'éprouvette est certainement dû à la présence de microfissures dans l'alliage après oxydation avec un dépôt de NaCl, qui peuvent se propager facilement dans le reste du matériau. Des analyses à plus petite échelle permettraient de vérifier ce point. La réalisation de tests de traction in-situ semble également nécessaire.

Les résultats présentés dans cette partie ne permettent en revanche pas d'établir quelles conditions d'oxydation (air ou NaCl) sont les plus dommageables pour les propriétés mécaniques de l'alliage, puisque les proportions de section affectée obtenues sous air et en présence de NaCl à durée d'oxydation égale sont différentes.

V.4.2. Influence de la présence de Na_2SO_4 dans le dépôt couvrant de sels sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation

L'influence de la présence d'un dépôt de NaCl/ Na_2SO_4 sur les propriétés mécaniques de l'alliage après oxydation à 560°C a également été étudiée. Pour cela, une éprouvette de traction recouverte d'un mélange de sels NaCl/ Na_2SO_4 dans des proportions équimolaires a été oxydée à 560°C sous air pendant 100 h.

L'observation de la coupe transverse de l'éprouvette au microscope optique (Figure V-16) et au MEB (Figure V-17) dans la zone de la rupture après l'essai de traction montre plusieurs points importants :

- la couche d'oxyde n'est pas adhérente au métal et ne participe donc pas à la tenue mécanique de l'éprouvette,
- la sévérité de l'attaque par le dépôt de NaCl/ Na_2SO_4 est très faible comparée au dépôt de NaCl seul, en accord avec les observations réalisées dans le *Chapitre IV*,
- l'oxydation interne du métal a lieu sur une profondeur d'environ 2 à 3 μm , des microfissures sont visibles sur la Figure V-17, mais celles-ci ne s'étendent pas très en profondeur dans le métal (5 à 6 μm). Cette épaisseur correspond à une proportion de métal affectée de 4 % seulement.

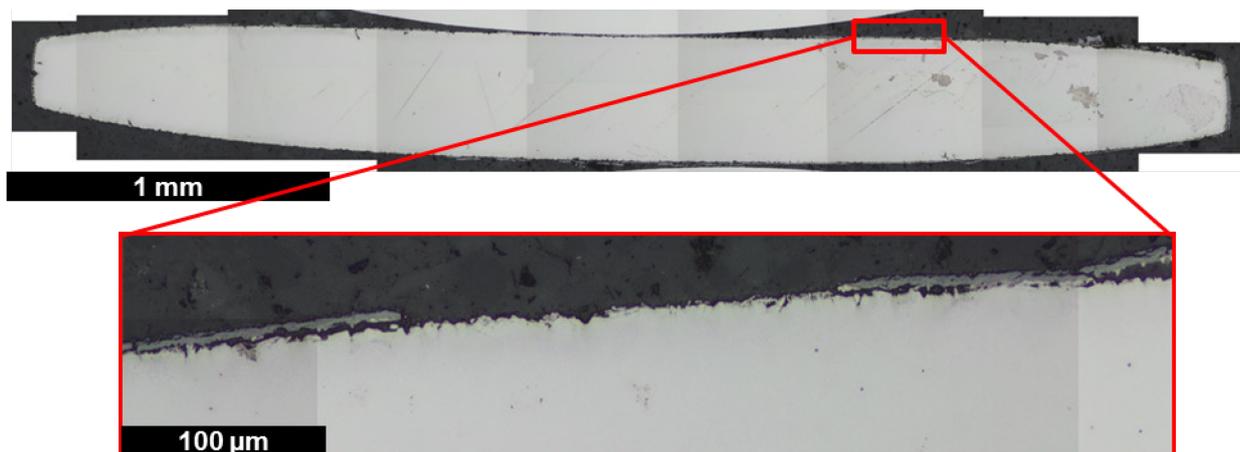


Figure V-17 : Coupe transverse de l'éprouvette oxydée 100 h avec un dépôt NaCl/Na₂SO₄ observée au microscope optique

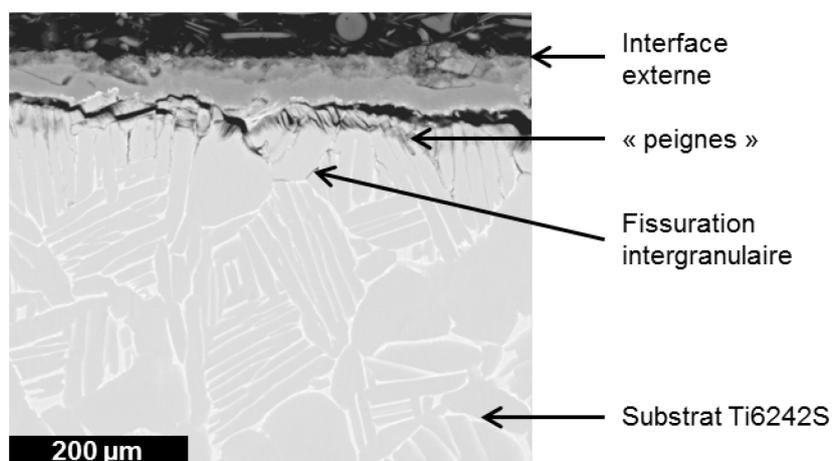


Figure V-18 : Observation au MEB de la coupe transverse de l'éprouvette rompue

Les caractérisations de l'éprouvette après le test de traction (de la Figure V-16 à la Figure V-19) montrent que la zone impactée mécaniquement est faible ; cela est démontré par :

- la proportion de section affectée qui est de seulement 4 %,
- la fractographie de l'éprouvette (Figure V-19) qui montre un faciès de rupture uniforme sur toute la section de l'éprouvette. Le faciès de rupture est similaire à celui observé sur l'éprouvette non oxydée,
- le profil d'oxygène sous la zone corrodée qui ne montre pas de dissolution d'oxygène dans l'alliage (Figure V-20).

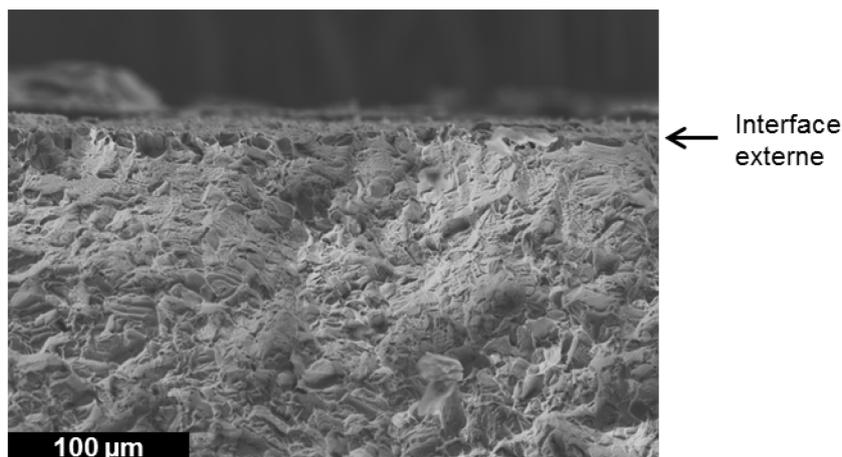


Figure V-19 : Fractographie de l'éprouvette oxydée 100 h avec un dépôt couvrant de $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

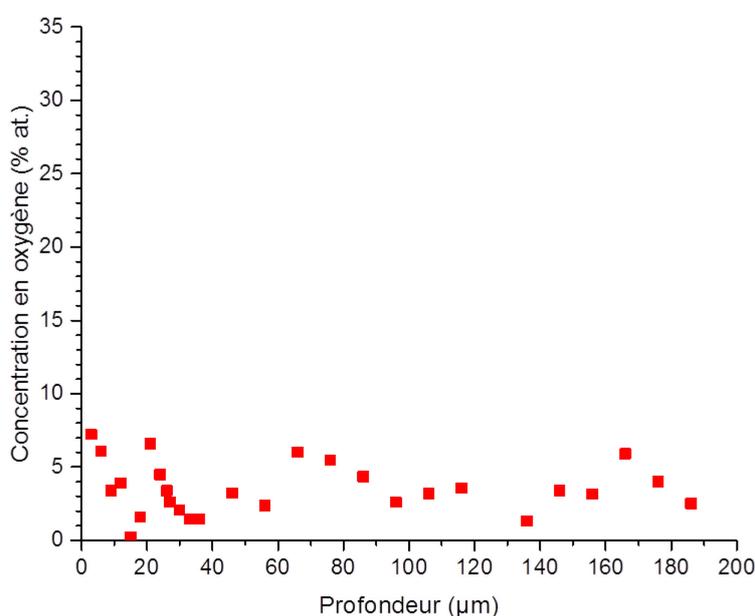


Figure V-20 : Profil EDX réalisé sur la coupe transverse de l'éprouvette oxydée 100 h avec le dépôt de $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

La démarche adoptée a donc pris en compte la section initiale S_0 de l'éprouvette (Figure V-21) car la section initiale correspond à la section porteuse de la charge (pas de grains de métal manquants).



Figure V-21 : Représentation de la section initiale S_0 de l'éprouvette oxydée 100 h avec le dépôt $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$

La courbe de traction obtenue en utilisant S_0 pour calculer la contrainte appliquée à l'éprouvette est présentée sur la Figure V-22.

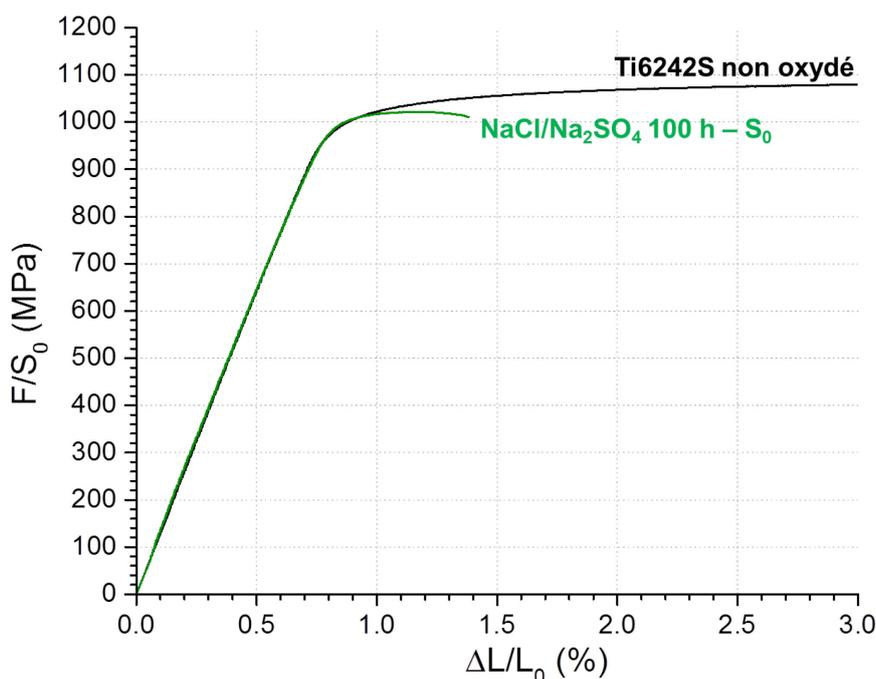


Figure V-22 : Courbe de traction obtenue en considérant la section initiale S_0 de l'éprouvette

Le module élastique estimé pendant la charge de l'éprouvette vaut 128 GPa, il est égal à celui de l'alliage non oxydé. La limite élastique à 0,2 % ainsi que la résistance à la traction sont similaires aux valeurs mesurées sur l'alliage Ti6242S non oxydé (Tableau V-6).

Propriété mécanique	Non oxydé	NaCl/Na ₂ SO ₄ 100 h
E (GPa)	128	128
R_{p0,2%} (MPa)	1021	1000
R_m (MPa)	1086	1021
A_r (%)	8,3	1,4

Tableau V-6 : Propriétés mécaniques de l'éprouvette oxydée 100 h avec un dépôt couvrant de NaCl/Na₂SO₄ déterminées en considérant S_0

Le comportement mécanique de l'éprouvette oxydée avec un dépôt NaCl/Na₂SO₄ est très proche du comportement de l'alliage non oxydé. Une perte de ductilité notable est cependant observée.

La comparaison des dépôts de NaCl/Na₂SO₄ avec ceux de NaCl montre que le dépôt mixte est moins « néfaste » que le dépôt de NaCl seul. Pour confirmer cette tendance, il serait nécessaire de réaliser des essais de traction complémentaires avec le dépôt NaCl/Na₂SO₄ après oxydation de 1 000 h, ce qui n'a pas été possible dans cette étude.

V.5. Conclusion

Les essais réalisés dans ce chapitre avaient pour but de comparer les effets des différentes conditions d'oxydation étudiées dans ce travail de thèse sur les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S. Les performances de l'alliage dans ces différentes conditions sont résumées dans la Figure V-23.

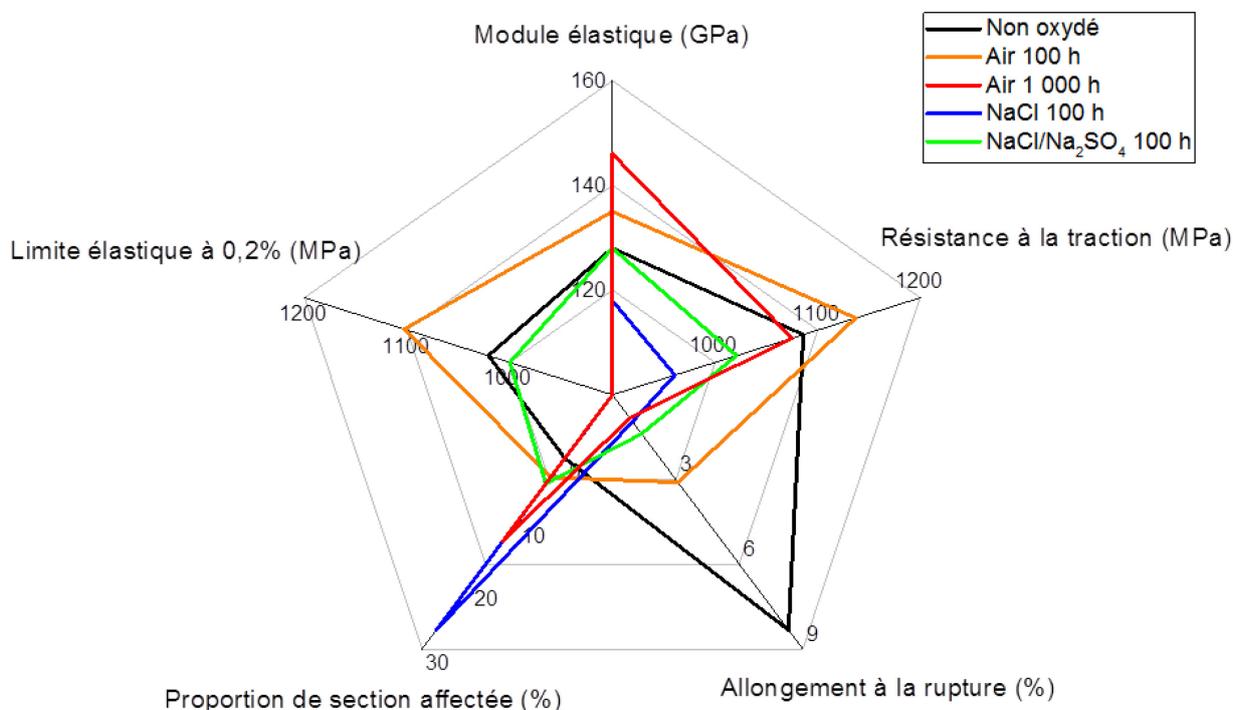


Figure V-23 : Diagramme de Kiviat des propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S après oxydation dans différentes conditions

L'oxydation de l'alliage Ti6242S sous air entraîne la formation d'une zone de dissolution d'oxygène dans l'épaisseur du métal qui augmente avec le temps d'oxydation. Il a été montré que de très faibles profondeurs de dissolution peuvent avoir un effet important sur la ductilité de l'alliage après 100 h d'oxydation. Pour une durée d'oxydation de 1 000 h, une perte quasi-totale de ductilité du matériau a été observée. La rupture se produit juste après le domaine élastique. Cet effet de la dissolution d'oxygène était connu dans la littérature et plutôt bien étudié [3–14]. Une loi des mélanges a été utilisée dans ce cas pour déterminer le module élastique moyen de la zone de métal affectée par la dissolution d'oxygène.

L'effet de l'oxydation des alliages de titane en présence de dépôts de sels sur les propriétés mécaniques des alliages est en revanche beaucoup moins étudié. Les résultats obtenus après oxydation de 100 h avec un dépôt couvrant de NaCl montrent une diminution de l'ensemble des propriétés mécaniques de l'éprouvette. La ductilité de l'éprouvette devient presque nulle et la structure perd une fraction de sa section porteuse à cause de la dégradation de l'alliage par le mécanisme de corrosion active. Les propriétés mécaniques moyennes du métal dégradé ont pu être estimées à l'aide d'une loi des mélanges. Le module élastique de cette zone poreuse et partiellement oxydée vaut 91 GPa, soit un module élastique abaissé de 30 % par rapport à celui de l'alliage non oxydé. L'effet du dépôt de NaCl sur les propriétés mécaniques de l'alliage devient même catastrophique pour des

durées d'oxydation plus longues. Après oxydation de 1 000 h à 560°C en présence d'un dépôt couvrant de NaCl, la section utile porteuse de charge de l'éprouvette est réduite de près de 57 %. Le métal attaqué par le mécanisme de corrosion active n'a presque plus aucune tenue mécanique du fait de l'apparition de profondes fissures observées dans le *Chapitre IV*. Ces résultats montrent que le dimensionnement des pièces de Ti6242S exposées à des températures élevées doit prendre en compte le fait qu'une possible réaction avec NaCl diminue fortement les propriétés mécaniques des pièces.

Toutefois, un dépôt couvrant d'un mélange de sels NaCl/Na₂SO₄ a un effet moins dommageable pour les propriétés mécaniques de l'alliage Ti6242S qu'un dépôt de NaCl seul. S'il est couvrant, le dépôt semble empêcher la dissolution d'oxygène dans l'alliage. Mais une diminution de la ductilité du matériau a toujours lieu puisque la présence de Na₂SO₄ permet seulement de ralentir le phénomène de corrosion active, qui provoque un effondrement de la ductilité.

V.6. Références

- [1] R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, *Materials Properties handbook: Titanium Alloys*, ASM International, 1993, p. 338.
- [2] B. Sefer, Thèse de Doctorat, *Oxidation and Alpha-Case Phenomena in Titanium Alloys Used in Aerospace Industry: Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo and Ti-6Al-4V*, Luleå Tekniska Universitet, 2014.
- [3] A. Dubertret, Thèse de Doctorat, *Faculté des Sciences, Paris*, 1970.
- [4] Z. Liu, G. Welsch, *Metallurgical Transactions A* 19 (1988) 527–542.
- [5] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M.L. Antti, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 48 (2013) 1–8.
- [6] R. Gaddam, M.-L. Antti, R. Pederson, *Materials Science and Engineering: A* 599 (2014) 51–56.
- [7] J. Baillieux, C. Archambeau, P. Emile, D. Poquillon, in *AFM, Association Française de Mécanique*, Lyon, 2015.
- [8] R.N. Shenoy, J. Unnam, R.K. Clark, *Oxidation of Metals* 26 (1986) 105–124.
- [9] C. Leyens, M. Peters, D. Weinem, W.A. Kaysser, *Metallurgical and Materials Transactions A* 27 (1996) 1709–1717.
- [10] W. Jia, W. Zeng, X. Zhang, Y. Zhou, J. Liu, Q. Wang, *Journal of Materials Science* 46 (2011) 1351–1358.
- [11] K.S. Chan, M. Koike, B.W. Johnson, T. Okabe, *Metallurgical and Materials Transactions A* 39 (2007) 171–180.
- [12] J.E. Shamblen, T.K. Redden, *Air contamination and embrittlement of titanium alloys*, in *The Science, Technology and Application of Titanium*, Pergamon Press, London, 1968.
- [13] A. Rosen, A. Rottem, *Materials Science and Engineering* 22 (1976) 23–29.
- [14] R.W. Evans, R.J. Hull, B. Wilshire, *Journal of Materials Processing Technology* 56 (1996) 492–501.
- [15] J. Baillieux, C. Archambeau, P. Emile, D. Poquillon, in *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*, Wiley-Blackwell, 2016, 1613–1618.

Conclusion générale et perspectives

L'influence d'un dépôt solide de sel (NaCl et/ou Na_2SO_4) sur l'oxydation de l'alliage Ti6242S à microstructure bimodale a été étudiée à 560°C sous diverses atmosphères.

Sous air, il est apparu qu'une importante dissolution d'oxygène a lieu dans le métal. Bien connu de la littérature, celle-ci peut représenter jusqu'à 90 % de la prise de masse mesurée expérimentalement. Il a été observé que la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère augmente légèrement la prise de masse de l'alliage mais ne modifie pas la profondeur de dissolution d'oxygène. Les essais de traction mécanique réalisés sur des éprouvettes de Ti6242S oxydées sous air ont confirmé l'effet fragilisant de la présence d'une zone de dissolution d'oxygène dans le métal, qui peut conduire à une perte totale de ductilité après 1 000 h. Enfin, la couche d'oxyde est restée adhérente au substrat de Ti6242S pendant les 600 cycles thermiques appliqués à l'échantillon, ce qui montre que l'alliage Ti6242S étudié possède un bon comportement en conditions de cyclage thermique à 560°C .

Le comportement de l'alliage en présence de dépôts de sels a été caractérisé et interprété. Ces travaux novateurs ont montré qu'un dépôt couvrant de NaCl augmentait de manière importante la cinétique de prise de masse de l'alliage et empêche la dissolution d'oxygène dans le métal. L'alliage n'en est pas moins impacté car les observations réalisées ont permis de mettre en évidence que le substrat subissait un appauvrissement important en éléments métalliques. Il en résulte une oxydation interne de l'alliage dès les plus courtes durées d'oxydation, et l'apparition de fissures dans la profondeur du métal pour des durées d'oxydation supérieures à 1 000 h. Dans ces conditions, les propriétés mécaniques du matériau sont abaissées après une durée d'oxydation de seulement 100 h. Une partie de la section de l'éprouvette n'est plus porteuse tandis que la section restante possède des propriétés mécaniques hétérogènes : au cœur de l'éprouvette, une section de métal non affectée peut être distinguée d'une section en surface aux propriétés mécaniques amoindries par l'oxydation interne et la décohésion des grains de métal.

La dégradation de l'alliage lors de l'oxydation est attribuée au mécanisme de corrosion active induit par la présence du dépôt de NaCl . L'existence d'une pression de vapeur saturante de $\text{NaCl}_{(g)}$ a pu être prouvée en mesurant la perte de masse d'un creuset en alumine contenant des cristaux de $\text{NaCl}_{(s)}$ sur une durée de 12 000 h. De plus, un dépôt solide de NaCl n'est pas obligatoire pour provoquer les effets décrits précédemment. En effet, l'alliage non recouvert d'un dépôt de NaCl peut réagir avec $\text{NaCl}_{(g)}$ contenu dans un flux d'air. La prise de masse de l'alliage est alors quasiment équivalente à celle mesurée lorsque l'échantillon est recouvert d'un dépôt couvrant de NaCl .

D'autres paramètres comme la présence de vapeur d'eau dans l'atmosphère oxydante et la quantité de NaCl déposée ont été testés. La vapeur d'eau, couplée au dépôt de NaCl à la surface de l'échantillon, a un effet synergique sur la corrosion de l'alliage Ti6242S. Les prises de masse mesurées ainsi que la dégradation de l'alliage ont été plus marquées encore que dans le cas de l'oxydation sans vapeur d'eau. Il a également pu être constaté que la quantité de NaCl déposée à la surface de l'échantillon joue un rôle important sur la cinétique de prise de masse de l'alliage au début de l'oxydation. Les phénomènes observés

dans ces conditions restent complexes et nécessiteraient des études plus poussées pour être totalement expliqués.

La présence de Na_2SO_4 dans le dépôt de sel a un effet bénéfique qui limite les effets de l'espèce NaCl . La couche d'oxyde obtenue après oxydation de 1 000 h avec un dépôt de $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ équimolaire est plus fine que celle obtenue avec un dépôt de NaCl seul. La présence de Na_2SO_4 pourrait permettre de ralentir la formation des chlorures métalliques en ralentissant la propagation du dichlore vers le métal. Il a en effet été montré que l'alliage était très peu réactif avec Na_2SO_4 seul, à 560°C . Une autre explication possible est la formation de sulfures de titane protecteurs à l'interface métal/oxyde, observée dans des conditions d'oxydation similaires sur des aciers, mais pas mis en évidence dans le cas de l'alliage de titane utilisé dans cette étude. L'oxydation de 100 h avec un dépôt $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ a eu un faible impact sur les propriétés mécaniques du matériau. La résistance mécanique et le module élastique n'ont pas été modifiés par rapport aux caractéristiques de l'alliage non oxydé, mais une perte de ductilité a été mesurée. Celle-ci est tout de même moins importante que la perte de ductilité observée après oxydation de 100 h avec un dépôt de NaCl seul.

Les oxydations réalisées avec ces différents dépôts de sels en conditions de cyclage thermique ont donné des résultats intéressants. Les cycles de chauffage/refroidissement appliqués aux échantillons recouverts de dépôts de NaCl ou de $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ provoquent une prise de masse importante lors des premiers cycles, mais rapidement, la masse des échantillons n'évolue plus. L'écaillage des produits de corrosion peut conduire à la perte des dépôts initiaux et donc à leur effet néfaste. Les chocs thermiques peuvent aussi faire apparaître des fissures ouvertes dans les échantillons, permettant aux espèces chlorées de s'échapper. Dans ce cas, le phénomène de corrosion active pourrait s'inhiber.

La réactivité de l'alliage Ti6242S a été étudiée en prenant en compte de nombreux paramètres pouvant influencer les phénomènes physico-chimiques en jeu. Les effets d'un dépôt de NaCl sur l'oxydation de l'alliage à 560°C sont maintenant bien connus. Cependant, plusieurs perspectives se dégagent de ces conclusions :

- S'assurer de la reproductivité des essais de traction post-oxydation réalisés dans ce chapitre.
- Réaliser des essais mécaniques similaires mais avec une même section de l'éprouvette affectée par les phénomènes. En effet, les essais mécaniques ont été réalisés après des oxydations isothermes de durées comparables mais qui n'affectent pas les éprouvettes au même degré (proportion de section affectée différente). Pour pouvoir déterminer quel type de dépôt est le plus dommageable pour l'alliage, les propriétés mécaniques à proportion de section affectée équivalentes doivent être comparées.
- Effectuer des essais mécaniques après cyclage thermique des éprouvettes recouvertes de dépôts de sels. Si les cycles de chauffage/refroidissement écaillent l'oxyde et font apparaître des fissures ouvertes dans les échantillons, l'effet des cycles thermiques sur les propriétés mécaniques de l'alliage oxydé en présence de sels pourrait être moins marqué que celui d'une oxydation isotherme.

- S'intéresser aux propriétés mécaniques de l'alliage recouvert de dépôts de sels in-situ. En conditions d'utilisation, les pièces constituées de l'alliage Ti6242S sont soumises à la fois à des températures élevées, mais aussi à des sollicitations mécaniques.
- Enfin, une perspective plus ambitieuse concernerait les solutions à apporter afin de « contrer » l'effet néfaste des dépôts de sels (éléments d'alliage ?, revêtements ?, procédés d'élaboration ?, ...).

Annexe : Phases indexées par DRX

Les différentes phases identifiées par Diffraction des Rayons X dans ce manuscrit sont regroupées par ordre d'apparition dans le tableau suivant. Le numéro des fiches ICDD et les groupes d'espace des phases y sont également précisés.

Phase	ICDD n°	GE	Pages d'apparition
α -Ti	00-044-1294	P63/mmc	68, 75, 81, 91
TiO ₂ rutile	00-021-1276	P42/mnm	68,75, 81, 91, 96, 97,109
TiO ₂ anatase	01-075-2545	I41/amd	68, 81
β -Ti	01-077-3482	Im $\bar{3}m$	75
Ti _{1,86} O ₃	01-071-0147	R $\bar{3}c$	91, 97
Ti ₆ O ₁₁	01-070-4500	C2/m	91
Na ₄ Ti ₅ O ₁₂	00-052-1814	P3	91, 96, 109
Na ₂ Ti ₆ O ₁₃	01-077-9461	C2/m	91, 96, 109
NaTi ₄ O ₈	04-020-2897	C12/m1	96
NaCl	01-080-3939	Fm $\bar{3}m$	96, 97, 109
TiO	04-007-4073	P $\bar{6}m2$	96
Al ₂ TiO ₅	00-041-0258	Cmcm	96
ZrO ₂	00-050-1089	P42/nmc	97
γ -Al ₂ O ₃	00-047-1292	Fd $\bar{3}m$	97

Titre : Etude du comportement de l'alliage de titane Ti6242S à haute température sous atmosphères complexes : applications aéronautiques.

Mots clés : alliage de titane, corrosion à haute température, dépôts de sels solide, NaCl, Na₂SO₄, Ti6242S

Résumé : L'utilisation des alliages de titane dans de nombreuses applications (transport, énergie, chimie,...) permet des gains de masse importants en tirant profit du rapport propriétés mécaniques/masse volumique qui est avantageux pour ce type de matériaux. L'utilisation de ces alliages dans des environnements à hautes températures (T>500°C) nécessite de se préoccuper de leur comportement et de comprendre les mécanismes de dégradation dans ces conditions sévères. Certains facteurs peuvent influencer le comportement des alliages de titane en oxydation, comme l'application de cycles de chauffage/refroidissement, la présence de vapeur d'eau ou la présence de sels, selon les conditions d'utilisation.

Ce travail de thèse s'est attaché à comprendre les mécanismes d'oxydation d'un alliage de titane utilisé dans l'aéronautique : l'alliage Ti6242S. Il a été étudié à 560°C sous air, sous air humide et en présence de dépôts solides de sel(s) de type NaCl et/ou Na₂SO₄. Pour cela, des oxydations de longues durées avec et sans dépôts solides de sels ont été réalisées.

Les résultats obtenus montrent que la présence de NaCl provoque une dégradation importante du comportement en oxydation des échantillons. La dissolution d'oxygène dans le métal observée sous air ne se produit plus en présence de dépôts de sels.

En revanche, une oxydation interne de l'alliage a lieu et des fissures apparaissent dans la profondeur du substrat métallique. La dégradation du matériau est attribuée à la présence de dichlore et à la formation de chlorures métalliques volatiles. Un mécanisme réactionnel a été proposé afin d'expliquer l'effet néfaste des dépôts de NaCl. L'effet d'un dépôt de sels mixte NaCl/Na₂SO₄ sur l'oxydation de l'alliage Ti6242S est cependant moins marqué.

L'oxydation sous air provoque une diminution importante de la ductilité du matériau à cause de la zone de dissolution d'oxygène formée pendant l'oxydation. En présence d'un dépôt de NaCl, la perte de ductilité est encore plus importante. La présence d'un dépôt mixte NaCl/Na₂SO₄ pendant l'oxydation a un effet moins marqué, en accord avec la plus faible réactivité de l'alliage avec ce type de dépôt.

Title : Study of the high temperature behaviour of titanium alloy Ti6242S under complex atmospheres: aeronautical applications.

Keywords : titanium alloy, high temperature corrosion, salt deposits, NaCl, Na₂SO₄, Ti6242S

Abstract : The use of titanium alloys in many applications (transport, energy, chemistry,...) allows significant weight savings in relation to the good mechanical properties/density ratio of these materials. Since titanium alloys are employed at high temperatures (T>500°C), their behavior has to be studied in severe conditions in order to understand degradation mechanisms. Moreover, some specific conditions, known to influence oxidation behavior of titanium alloys, can be met during application, like thermal cycling, water vapour or presence of salts.

In this thesis work, oxidation behavior of an aeronautics titanium alloy (Ti6242S) has been studied in air and moist air at 560°C. The effect of solid salt deposits (NaCl and/or Na₂SO₄) on the oxidation behavior of Ti6242S alloy has also been taken into account. Ti6242S samples were oxidized at 560°C for oxidation times up to 19 000 hours with or without solid salt deposits. NaCl deposit resulted in an important deterioration of Ti6242S alloy behavior at this temperature. Oxygen dissolution in the metal was no longer observed compared to ageing in air, but internal oxidation of the alloy could be

evidenced, and cracks were observed deeply into the metallic substrate after oxidation.

The corrosion resistance decrease in such conditions was attributed to the presence of chlorine and formation of volatile metallic chlorides due to the presence of NaCl. A degradation mechanism based on active oxidation of Ti6242S alloy exposed to NaCl salt was proposed. The second salt deposit tested consisted in a mixed NaCl/Na₂SO₄ salt deposit.

The harmful effect of this salt deposit on the oxidation behavior of Ti6242S alloy was lower than that of a simple NaCl deposit.

Mechanical properties of Ti6242S alloy exposed to solid salt deposits at 560°C were then studied. The oxidation in air without salt deposit resulted in an important loss of ductility of the tested samples due to the presence of oxygen solid solution into the metal. The same oxidation in presence of NaCl deposits caused an even more important loss of ductility. Mixed NaCl/Na₂SO₄ deposit exhibited a lower impact on the mechanical properties of the oxidized Ti6242S sample, in accordance with the lower reactivity of Ti6242S alloy with this type of salt deposit.