







UNIVERSITÉ PARIS XIII – SORBONNE PARIS NORD

École doctorale Sciences, Technologies, Santé Galilée

Effet des conditions de chargement en dihydrogène sur la microstructure et les hydrures des alliages de titane T40 et TA6V ELI

THÈSE DE DOCTORAT Présentée par

Francesco AMENDOLA

pour l'obtention du grade de DOCTEUR en SCIENCES DES MATERIAUX

Soutenance le 06 juin 2024 devant le jury d'examen constitué de :

| Salima BOUVIER, Professeure, Université de Technologie de Compiègne, | . Présidente |
|---|--------------|
| Xavier FEAUGAS, Professeur, La Rochelle Université, | . Rapporteur |
| Jean-Sébastien LECOMTE, Docteur HDR, Université de Lorraine, | .Rapporteur |
| Brigitte BACROIX, DR CNRS, Université Sorbonne Paris Nord, | Examinatrice |
| David TINGAUD, Maître de Conférences, Université Sorbonne Paris Nord, | Examinateur |
| Monique GASPERINI, Professeure, Université Sorbonne Paris Nord, Directr | ice de thèse |



Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux 99 avenue Jean-Baptiste Clément 93430 Villetaneuse, FRANCE

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'aboutissement de cette thèse.

En premier lieu, je remercie chaleureusement les membres du jury, M. Xavier FEAUGAS et M. Jean-Sébastien LECOMTE, pour avoir accepté le rôle de rapporteurs. Je leur suis particulièrement reconnaissant pour leur évaluation rigoureuse de mon travail, leurs remarques constructives et leurs compliments à l'égard de cette étude. Je remercie également Mme Salima BOUVIER pour avoir accepté d'être présidente de ce jury, ainsi que Mme Brigitte BACROIX et M. David TINGAUD pour leur rôle d'examinateurs.

Je suis également reconnaissant d'avoir eu pour directrice de thèse Monique GASPERINI, dont l'encadrement exceptionnel, les précieux conseils et le soutien indéfectible ont été essentiels tout au long de ce parcours.

Monique, ce voyage a débuté avec toi il y a maintenant huit ans, lorsque tu m'as fait confiance lors de mon stage M2. Je n'oublierai jamais l'importance que peuvent avoir les repères, c'est nickel ou plutôt c'est titane. Par la suite, j'ai été embauché en tant qu'ingénieur pour le LabEx SEAM, mais j'ai toujours ressenti ton accompagnement au cours de ces années. Tu m'as vu grandir et mûrir, comme tu me l'as déjà fait remarquer, et je suis fier de te dire que tu as contribué d'une certaine manière à faire de moi la personne que je suis aujourd'hui. Ce fut un immense plaisir de travailler avec toi et de partager ces moments de joie, de rires et de fousrires mémorables. A noté (une des fameuses expressions que tu apprécies tant), je suis tellement fier de t'avoir convaincu pour ces hydrures. Merci pour tout, Monique !

Mes remerciements vont également à mes chers collègues du laboratoire LSPM pour l'ambiance de travail mémorable, les échanges enrichissants et surtout le plaisir de vous retrouver tous les jours. Un merci particulier à Ouafa, Wisline, Amine, Maria, Ayda, Benoit, Kenza, Nathalie, Azziz, David, Adrien, Matthieu, Mathieu, Rémi, Wafa, Flavien, Lucile, Juliette, Benjamin, Jalal, Kanka, Missipsa, Raphael, Sofiane, Houssem, Slim, Hajare, Théo, Nabil, Pascal, Nicolas, Ludovic, Greg, Nassim, Claudia, Mamadou, Michael, Sandrine, Chrystel, Kane, Cristiano, Cristina, Laura, Marie-Charlotte, Yann, Eloi, Martin, Damiano, Salma, Dominique pour leur aide et tous ces bons moments passés ensemble.

Je n'oublie pas les stagiaires et apprenti que j'ai eu l'opportunité de superviser, notamment Emilie, Sarah, Sonia et Flavien, qui ont apporté une perspective nouvelle et un soutien technique non négligeable à ce projet. Thierry, je te suis infiniment reconnaissant ! Sans toi, cette incroyable aventure n'aurait jamais été possible. Tu as su me convaincre, et je te remercie sincèrement pour cela. Là où tu es désormais, j'espère de tout cœur que tu es fier de moi et du chemin parcouru. Tu nous manques énormément !

Je remercie également chaleureusement Sangita, qui a été un soutien précieux tout au long de ces dernières années lors d'événements pour mon travail et surtout le jour de ma soutenance.

Je suis reconnaissant envers mes amis, que je n'ai pas pu voir autant que je l'aurais souhaité au cours de ces dernières années : Tiphaine, Romain, Amanda, Hanifa, Loïc, Denis, Inès, Sofie, Salimata, Charlène, Betty, Yoann, Merveille, Nicolette, Nicolas, Manon, Clément, Valentin, Ludovic, Solange, Paul-Axel, Stéphane, Jintana, Phuc-Huy et Tom pour leur soutien moral et leur patience. Leur encouragement m'a permis de surmonter les moments de doute et de persévérer jusqu'à la fin.

Je remercie également ma famille qui a été ma force depuis le début : mes tantes, mes oncles, mes cousines et mes cousins. À ma sœur et ma nièce adorée qui, malgré un océan qui nous sépare, sont présentes à mes côtés chaque jour. À mes chers parents, sans qui cette aventure aurait été non seulement compliquée mais aussi impossible. Je vous aime plus que tout. Je suis tellement fier de vous avoir dans ma vie et d'être votre fils.

Merci à tous, de tout cœur, pour votre contribution à cette aventure scientifique mais surtout humaine.

Avec toute ma reconnaissance.

PLAN DE THESE

| <u>REN</u> | MERCIEMENTS | I |
|---------------|--|----------|
| | | |
| <u>Pla</u> | N DE THESE | IV |
| | | X |
| <u> IIN I</u> | | <u>X</u> |
| ETU | JDE BIBLIOGRAPHIQUE | 1 |
| | | |
| I. | INTRODUCTION | 1 |
| п. | GENERALITES SUR LE TITANE ET SES ALLIAGES | 2 |
| Α. | . GENERALITES INDUSTRIELLES DU TITANE | 2 |
| Β. | . TITANE PUR | 4 |
| C. | LES ALLIAGES DE TITANE | 6 |
| | 1. Propriétés physico-chimiques du titane et ses alliages | 6 |
| | 2. Généralités métallurgiques du titane et ses alliages | |
| D. | . Comportement mecanique des alliages de titane α et α + β | |
| | 1. Mécanismes de déformation plastique dans le titane | |
| | 2. Texture et anisotropie | |
| | 3. Comportements mécaniques | |
| III. | INTERACTION ENTRE LE TITANE ET L'HYDROGENE | 22 |
| A. | . Mode de chargement en hydrogene | |
| | 1. Chargement par voie électrochimique | |
| | 2. Chargement par voie gazeuse | |
| B. | Generalites sur le systeme TI-H | 27 |
| | 1. Solubilité | |
| | 2. Diffusion | |
| | 3. Hydrures | |
| | 4. Effet des hydrures | |
| IV · | SVNTHESE BIRLIOGRADHIE | 45 |
| | | |
| N // A | | 40 |
| | | <u></u> |

| I. | Materiaux de l'etude | 48 |
|----|----------------------|----|
|----|----------------------|----|

| II. D | ISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE | 50 |
|--------|--|----|
| Α. | METHODE DE PREPARATION DE SURFACE | |
| В. | CARACTERISATIONS | |
| | 1. Microscopies | |
| | 2. Diffraction des rayons X (DRX) | |
| III. D | ISPOSITIFS POUR LE CHARGEMENT EN HYDROGENE GAZEUX | 58 |
| Α. | Essai de disque | |
| В. | DEVELOPPEMENT D'UNE CELLULE DE CHARGEMENT GAZEUX | 61 |
| С. | ANALYSEUR D'HYDROGENE (GALILEO G8) | 65 |
| IV. Es | SSAIS MECANIQUES SOUS AIR | 67 |
| Α. | ESSAIS DE TRACTION | 67 |
| В. | ESSAIS DE CISAILLEMENT SIMPLE | |
| C. | Essais de durete | |

| Ι. | GENERALITES | | 73 |
|------|----------------------------------|---|-----|
| п. | ANALYSE MICROSTRUCTURALE DE L | L'ALLIAGE MONOPHASE $lpha$ - T40 (grade 2) | 76 |
| III. | ANALYSE MICROSTRUCTURALE DE L | L'ALLIAGE BIPHASE (α+β) - TA6V ELI (GRADE 23) | 84 |
| IV. | COMPORTEMENT MECANIQUE | | 92 |
| A | A. ESSAIS DE TRACTION SOUS AIR | | 92 |
| В | B. ESSAIS DE CISAILLEMENT SIMPLE | E SOUS AIR | |
| C | C. ESSAIS DE DISQUE SOUS HELIUM | 1 ET SOUS HYDROGENE | 110 |
| | 1. Courbes flèche-pression | n | 111 |
| | 2. Pression de rupture | | 115 |
| | 3. Analyses post-essais de | es disques | 117 |

CHARGEMENT DIHYDROGENE A PRESSION ET TEMPERATURE IMPOSEES 125

| Ι. | Ιντ | ROE | UCTION | |
|----|-----|-----|---|-----|
| П. | ME | тнс | DOLOGIE DE CHARGEMENT EN DIHYDROGENE SUR LES ALLIAGES T40 ET TA6V ELI | 126 |
| Α | ۱. | TES | TS PRELIMINAIRES ET AMELIORATIONS DE LA CELLULE DE CHARGEMENT | |
| | | 1. | Conditions de chargement dans un plan (pression, température) | 128 |
| | | 2. | Evolution de la température et de la pression en fonction du temps | |
| | | 3. | Evolution de la température | |
| В | | Co | NDITIONS DE MAINTIEN SOUS PRESSION ET TEMPERATURE | |
| | | 1. | Echantillons dans la cellule de chargement dihydrogène | |

| | 2. Echantillons après chargement dihydrogène (P, T, t, s) | 135 |
|---------------------------|--|-----|
| | 3. Echantillons après catharométrie | 138 |
| III. C | CONCENTRATIONS D'HYDROGENE MESUREES APRES CHARGEMENT DIHYDROGENE | 139 |
| Α. | INFLUENCE DES CONDITIONS DE CHARGEMENT POUR 3 ET 30 BARS | 139 |
| | 1. Chargements « longs » t _H = 6h | 139 |
| | 2. Influence de la durée de maintien à 450°C | |
| Β. | INFLUENCE DES CONDITIONS DE CHARGEMENT SUR L'ETAT INITIAL POLI | 143 |
| | 1. Alliage T40 (état poli OPS) | 143 |
| | 2. Alliage TA6V ELI (état poli OPS + 10% H ₂ O ₂) | 145 |
| С. | Synthese | 147 |
| 1\71_ | NIVESTIGATIONS MICROSTRI ICTURALES ADRES CHARGEMENT HYDROGENE DES ETATS DOUS | 151 |
| IV. II | WESTIGATIONS MICROSTRUCTORALES AFRES CHARGEMENT HTDROGENE DES ETATS FOLIS | |
| A. | ALLIAGE T40 | |
| A. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) | |
| A. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h | |
| Α. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) | |
| A. B. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) ALLIAGE TA6V ELI | |
| А. В. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) ALLIAGE TA6V ELI 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) | |
| A. B. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) ALLIAGE TA6V ELI 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Etat de surface des échantillons chargés pendant 6h à 3/30/400 bars. | |
| A. B. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) ALLIAGE TA6V ELI 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Etat de surface des échantillons chargés pendant 6h à 3/30/400 bars. 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) | |
| A. B. | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) ALLIAGE TA6V ELI 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Etat de surface des échantillons chargés pendant 6h à 3/30/400 bars. 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) YNTHESE DE L'ANALYSE DES HYDRURES DANS LES ALLIAGES T40 ET TA6V ELI APRES CHARGEN | |
| A. B. V. S DIHYD | ALLIAGE T40 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) ALLIAGE TA6V ELI 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ,2θ) 2. Etat de surface des échantillons chargés pendant 6h à 3/30/400 bars 3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) YNTHESE DE L'ANALYSE DES HYDRURES DANS LES ALLIAGES T40 ET TA6V ELI APRES CHARGEN ROGENE | |

| Ι. | Ιντ | TRODUCTION | 207 |
|------|-----|---|-------|
| ١١. | Co | DMPORTEMENT MECANIQUE APRES CHARGEMENT DIHYDROGENE | 207 |
| A | λ. | TESTS PRELIMINAIRES ET OPTIMISATION DES CONDITIONS DE CHARGEMENT DIHYDROGENE | 208 |
| | | 1. Optimisation du nombre d'éprouvettes chargées simultanément | 208 |
| | | 2. Tests de chargement dihydrogène sur éprouvettes | 209 |
| B | 3. | COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ALLIAGE T40 APRES CHARGEMENT DIHYDROGENE | 212 |
| | | 1. Essais de traction selon DL et DT | 212 |
| | | 2. Essais de cisaillement simple à l'air selon DL et DT | 221 |
| C | 2. | COMPORTEMENT DE L'ALLIAGE TA6V ELI | 224 |
| | | 1. Essais de traction à l'air | 224 |
| III. | INF | FLUENCE D'UNE PREDEFORMATION SUR LA QUANTITE D'HYDROGENE ABSORBEE SUR L'ALLIAGE T40 |) 227 |
| A | ۸. | METHODOLOGIES DE PRE-DEFORMATION AVANT CHARGEMENT DIHYDROGENE | 227 |
| | | 1. Essai de microdureté Vickers | 227 |
| | | 2. Essai de cisaillement simple | 228 |
| B | 3. | CHARGEMENT DIHYDROGENE APRES ESSAI DE MICRODURETE VICKERS | 228 |

| (| Сн | ARGEMENT DIHYDROGENE APRES ESSALDE CISALLEMENT SIMPLE | 230 |
|-----|--------|---|-----|
| | 1. | Quantité d'hydrogène mesurée après chargement dihydrogène | |
| | 2. | Spectres DRX de l'alliage T40 déformé / hydruré | |
| | 3. | Investigations microstructurales | |
| ıv. | Synthi | ESE | 237 |

| ANNEXES | 246 |
|---------|-----|
|---------|-----|

| ANNEXE 1 | 247 |
|---------------|-----|
| ANNEXE 2 | 248 |
| Annexe 3 | 249 |
| Annexe 4 | 250 |
| Annexe 5 | 251 |
| Annexe 6 | 255 |
| Annexe 7 | 257 |
| Annexe 8 | 259 |
| | |
| BIBLIOGRAPHIE | |

INTRODUCTION GENERALE

La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est un risque sévère de rupture prématurée des structures métalliques sous environnement hydrogène. Si le phénomène est connu depuis longtemps, de nombreuses questions restent ouvertes sur la compréhension des mécanismes précurseurs de la rupture, qui dépendent de façon complexe des interactions hydrogène-matériau et des conditions de chargement thermomécanique. Il s'agit en effet d'une problématique pluridisciplinaire (mécanique-matériau-physicochimie), et multi-échelles, depuis l'échelle atomique (interaction de l'atome d'hydrogène avec le réseau cristallin, les défauts ponctuels et les dislocations) jusqu'à l'échelle macroscopique, en passant par l'échelle du polycristal (influence des joints de grains, joints de phases, etc., sur la diffusion, le piégeage de l'hydrogène et l'initiation de microfissurations induite par l'hydrogène). La compréhension et la prévention des mécanismes de FPH dans les alliages de titane est un défi majeur pour la sécurité des structures, notamment dans le domaine aéronautique vu leur intérêt pour l'allégement des structures.

D'après la littérature [1–12], il apparait que la formation d'hydrures est le mécanisme principal de fragilisation des alliages de titane, et que la morphologie de la microstructure, mono ou biphasée, influence fortement les phénomènes de FPH. Les investigations microstructurales menées soit à des échelles très fines, notamment par MET, soit à l'échelle du polycristal ont permis de caractériser de nombreux aspects de la structure des hydrures et de leurs relations avec la matrice, cependant de nombreuses questions subsistent sur les mécanismes statistiquement représentatifs aux échelles supérieures, question clé pour la compréhension de la fissuration induite par l'hydrogène à l'échelle macroscopique. De plus, dans la plupart des travaux, l'apport d'hydrogène dans le matériau résulte d'un chargement cathodique ou d'un chargement gazeux sous très faible pression, et l'effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique et la rupture sont étudiés via des chargements mécaniques limités essentiellement à des sollicitations uniaxiales sur éprouvettes lisses ou entaillées. Ces études concernent majoritairement des teneurs en hydrogène de l'ordre d'une centaine de wppm, correspondant à des situations où l'hydrogène est en solution solide et/ou forme des hydrures qui n'occupent qu'une fraction volumique limitée du matériau.

Le LSPM dispose de « l'essai de disque » sous haute pression d'hydrogène gazeux, qui permet de caractériser la sensibilité à l'hydrogène des tôles minces [13,14] et constitue un cas sévère de chargement simultané en hydrogène et déformation plastique. Il a notamment permis de

INTRODUCTION GENERALE

comparer la FPH de deux alliages de titane d'intérêt industriel [15], et d'appréhender les investigations expérimentales nécessaires pour une meilleure compréhension des mécanismes microstructuraux impliqués dans la FPH des alliages de titane.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'analyser l'impact des conditions de chargement en dihydrogène sur la microstructure et la formation d'hydrures jusqu'à de fortes concentrations en hydrogène, en vue d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation plastique ainsi que les phénomènes d'endommagement induits par l'hydrogène dans les alliages de titane.

L'étude porte sur deux nuances représentatives de tôles laminées d'alliages de titane d'usage commercial (monophasé α et biphasé $\alpha+\beta$). Une attention particulière sera portée à la concentration globale d'hydrogène, à la formation d'hydrures et leur répartition spatiale dans le matériau selon la température (de l'ambiante jusqu'à 500°C), la pression (de 3 à 400 bars) et le chargement (thermo)mécanique considérés. L'analyse à l'échelle MEB-EBSD permettra de mettre en évidence les phénomènes statistiquement représentatifs dans le polycristal.

L'originalité par rapport à la littérature concerne d'une part le mode de chargement, peu étudié pour le couplage hydrogène-plasticité : chargement séquencé ou simultané en dihydrogène, chargement mécanique par cisaillement simple ou mini traction. Les résultats expérimentaux obtenus, permettront également d'enrichir les modélisations du couplage hydrogène-plasticité basées sur les mécanismes microstructuraux.

Le manuscrit est organisé en six chapitres, structuré comme suit :

Le premier chapitre bibliographique a pour objectif de dresser un état des lieux des connaissances générales sur la métallurgie des alliages de titane, en mettant en lumière leurs caractéristiques et leur interaction avec l'hydrogène au sein du matériau.

Le second chapitre, présente les matériaux ainsi que les diverses méthodes et techniques expérimentales employées dans cette étude, tant pour la caractérisation microstructurale que pour les essais de chargement en dihydrogène, la mesure de la quantité d'hydrogène, ainsi que les dispositifs d'essai mécanique.

Le troisième chapitre, constitué deux parties, détaille tout d'abord les analyses microstructurales effectuées par MEB/EBSD et DRX sur l'état initial des deux alliages étudiés. Ensuite, il présente les essais mécaniques réalisés à l'état initial : d'une part, des essais de traction simple et de cisaillement simple sous air à température ambiante, et d'autre part, des essais de disques effectués sous hélium et sous hydrogène.

Le quatrième chapitre, expose les essais de chargement en dihydrogène effectués sous des conditions de pression et de température contrôlées, pendant des durées variables, dans le but

d'analyser l'impact de ces conditions sur la précipitation des hydrures résultant du chargement. L'objectif principal est de maîtriser la création de microstructures présentant une teneur en hydrogène et une distribution d'hydrures contrôlées, afin notamment de produire des éprouvettes pour des essais mécaniques dotées d'une microstructure homogène.

Le cinquième chapitre aborde deux aspects des relations entre les essais mécaniques et le chargement en dihydrogène des matériaux étudiés. Dans un premier temps, sont examinés les effets de l'hydrogène sur le comportement mécanique et l'endommagement à l'aide d'essais de mini-traction et de cisaillement simple, réalisés à température ambiante. La seconde partie de ce chapitre se concentre sur l'impact d'une pré-déformation sur la quantité totale d'hydrogène absorbée par l'alliage et sur les modifications de la microstructure qui en découlent.

Le dernier chapitre synthétise les résultats marquants de la thèse et présente les perspectives ouvertes par ce travail.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction

Ce chapitre bibliographique vise à établir un panorama des connaissances générales sur la métallurgie des alliages de titane, leurs caractéristiques et leur interaction avec l'hydrogène au sein du matériau (coefficient de diffusion, seuil de solubilité et précipitation d'hydrures). Ainsi que les conséquences de la formation des hydrures sur les propriétés mécaniques.

II. Généralités sur le titane et ses alliages

A. Généralités industrielles du titane

Le titane est l'un des éléments métalliques les plus présents sur Terre, il se classe 4^{ème} après le fer, l'aluminium et le magnésium. On le retrouve à l'état naturel au niveau de la croûte terrestre (selon les estimations entre 0,44 à 0,6% de cette couche) et associé à d'autres éléments comme le fer, l'oxygène ou le calcium, il forme des minerais tels que le rutile (TiO₂) et l'ilménite (FeTiO₃). Ce dernier fut découvert en 1791 par Sir William Gregor (pasteur britannique et géologue amateur), mais il fallut attendre les années 1910 pour que sa forme métallique pure soit isolée par Mathew H. Hunter. William J. Kroll, développa quelques années plus tard le procédé Kroll devenu encore de nos jours, le procédé de référence pour la production mondiale du titane. Dans cette filière, le TiO₂ est transformé en TiCl₄ par procédé de chloration puis réduit avec du magnésium (procédé Kroll) afin d'avoir un matériau extrêmement poreux nommé éponge de titane [16–20].

La production de titane implique l'utilisation de matière fondue provenant exclusivement de cette éponge, ou d'un mélange d'éponge et de ferraille (déchets de titane), voire uniquement du scrap (recyclage du titane). À partir de cette étape, des lingots de titane pur ou de l'alliage souhaité sont fabriqués en ajoutant des éléments d'addition tels que l'aluminium et le vanadium. Ces lingots sont généralement soumis à un processus de forgeage à chaud et à l'usinage pour produire des demi-produits sous forme de bloom1, brames2 ou billette3. Ainsi, on génère une diversité de demi-produits plats (tôles) et longs (barres), qui subiront ensuite différentes étapes de transformation telles que le laminage, le forgeage, l'extrusion, l'usinage, etc., pour être convertis en produits finis tels que des feuilles, barres, plaques, tubes, et plus encore [16,17].

Contrairement à d'autres métaux, l'ensemble du processus de fabrication du titane fait de lui un métal assez cher, limitant ainsi son utilisation dans plusieurs applications ces dernières décennies malgré ses excellentes propriétés. Cependant, on observe que l'évolution du cours du titane est en baisse, passant de 14 \$ le kilogramme avant 2008 à moins de 8 \$/kg en moyenne après 2008 (cf. Figure 1), permettant de prévoir un intérêt industriel majeur pour ce matériau.

¹ Lingot transformé, de section carrée, conçue pour les laminoirs

² Lingot transformé, de section rectangulaire, pour concevoir des tôles

³ Lingot transformé, barre pour concevoir des produits longs

Les alliages de titane trouvent principalement leurs applications dans des produits à forte valeur ajoutée. L'aérospatiale et l'aéronautique représentent les secteurs historiques de ce matériau, contribuant à près de la moitié de la consommation mondiale en 2016 (cf. Figure 2). La proportion de titane dans un avion est estimée entre 6 et 9% de sa masse totale. Ce métal est largement utilisé dans les composants mécaniques de la structure, mais également dans les éléments de fixation et certaines parties du moteur, tels que les carters structuraux, les raccords hydrauliques, les aubes de turbine, les rotors et les pales d'hélicoptères, et bien d'autres.

Le reste de la consommation mondiale se répartit entre l'industrie chimique, la pétrochimie et le secteur de l'énergie (traitement des eaux usées, blanchiment de la pâte à papier, dessalement, énergie nucléaire, etc.). En raison de ses performances et de sa légèreté, le titane est privilégié dans diverses applications militaires telles que les porte-avions. Par ailleurs, il trouve également des applications dans le domaine des biens de consommation (horlogerie, articles de sport, architecture, etc.), ainsi que pour sa biocompatibilité dans le domaine médical, offrant d'excellentes perspectives de croissance, notamment pour les prothèses dentaires et les prothèses de genou.



Figure 1 : Prix de l'éponge de titane de 2008 à 2021 [16,17]



Figure 2 : Evolution de la consommation mondiale de titane (en volume) [16,17]

B. Titane pur

Le titane, noté Ti, de numéro atomique 22, est un élément chimique qui appartient au groupe IV-B du tableau de Mendeleïev et possède deux phases thermodynamiquement stables, α et β , respectivement à basse et haute température.

A pression atmosphérique et à température ambiante, le titane ultrapur présente la structure cristalline hexagonale pseudo-compacte (hc), nommée phase α , avec des paramètres de maille a = b = 2,95 Å et c = 4,68 Å (cf. Figure 3a). Le rapport c/a est égale à 1,586, une valeur inférieure à celle théorique (1,6333) pour une structure hexagonale compacte. D'où l'appellation de « pseudo compacte ».

Cependant, au-delà de 882 °C, le titane subit une transformation allotropique et adopte une structure cubique centrée (cc), appelée phase β , avec un paramètre de maille a = b = c = 3,32 Å. Cette température marque le point de transformation allotropique de la phase α à la phase β et inversement, connu sous le nom de transus β et noté T $_{\beta}$. Cette valeur varie en fonction des éléments d'addition et, par conséquent, de la pureté du titane [18].

La transition entre les phases $\alpha \leftrightarrow \beta$, typique d'une transformation martensitique [21,22], suit un mécanisme suggéré par Burgers [23]. Initialement proposé pour le zirconium (hc), ce mécanisme a été ultérieurement validé par Newkirk et al. dans le cas du titane [24]. La Figure 3b démontre la capacité de passer de la structure cubique centrée à la structure hexagonale par un léger déplacement (inférieur à une distance interatomique) et un réarrangement limité des atomes, sans aucune diffusion. Il n'y a qu'un seul plan (0001) dans la maille hexagonale, tandis qu'il existe 6 plans de type {110} dans la maille cubique, chacun possédant deux directions de type <111>. Ces relations d'orientation créent ainsi 12 variants de la phase α pour une même orientation de la phase β .

Les phases α et β présentent des relations d'orientation mutuelle, mises en évidence par les relations de Burgers :

plans : (110)
$$\beta$$
 // (0001) α
directions : [111] β // [11 $\overline{2}$ 0] α (1.II.1)



Figure 3 : (a) Cristallographie du titane [23] et (b) transformation allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$ du titane pur [25,26]

C. Les alliages de titane

1. Propriétés physico-chimiques du titane et ses alliages

Les industries diverses montrent un grand intérêt pour les alliages de titane en raison des propriétés physiques et chimiques remarquables de ce matériau. Outre sa densité relativement basse de 4,51 par rapport aux aciers (entre 7,5 et 8,1), le titane offre une excellente résistance à la corrosion, surtout dans des environnements salins. Ses performances mécaniques, telles que la ductilité, la résistance à la fatigue, permettant la conception de pièces plus minces et légères, font de lui un matériau attrayant avec un fort potentiel de développement. Les propriétés du titane, ainsi que celles de ses alliages, sont synthétisées dans le Tableau 1.

| Propriétés | Valeur |
|---|--|
| Numéro atomique | 22 |
| Masse atomique | 47,9 g |
| Masse volumique | 4,507 g.cm⁻ ³ |
| Transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ (T _{β}) | 882 °C |
| Température de fusion | 1670°C |
| Température d'ébullition | 3535°C |
| Capacité thermique massique | 522,5 J.kg.K ⁻¹ |
| Conductivité thermique | 16,7 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ |
| Résistivité électrique à 20°C | 47,8 x 10 ⁻⁸ Ω.m |
| Coefficient de dilatation linéaire à 25°C | 8,5 x 10 ⁻⁵ K ⁻¹ |
| Susceptibilité magnétique | 3,2x 10-6 cm ³ .g ⁻¹ |
| Module d'élasticité | 110 000 MPa |
| Coefficient de Poisson | 0,33 |

Tableau 1 : Propriétés physique du titane [27]

L'ensemble de ces propriétés peut être amélioré et optimisé en combinant le titane avec d'autres éléments, entraînant ainsi une augmentation significative de sa résistance mécanique, de sa température de transformation allotropique, de son point de fusion, ainsi que sa densité.

2. Généralités métallurgiques du titane et ses alliages

Étant un métal de transition, le titane offre la possibilité d'incorporer des éléments d'addition, que ce soit par substitution ou insertion dans son réseau, pour obtenir des solutions solides adaptées aux besoins spécifiques. Cette flexibilité permet de créer une vaste gamme d'alliages diversifiés.

Par la présence de quelques éléments d'addition, la stabilité des phases dans ces alliages peut être favorisée. Dans le cas de phase α des éléments dits alphagènes font augmenter la température de transus T_β et dans la phase β des éléments bêtagènes font diminuer la valeur de T_β. Ainsi, il y aura des modifications sur les domaines d'existence de ces phases et sur les paramètres de maille. Il existe également des éléments qui n'ont pas d'influence sur ces paramètres, ce sont les éléments neutres (cf. Tableau 2).

D'une manière générale, lorsqu'ils forment des solutions solides, les éléments d'addition de faible rayon atomique s'insèrent dans les sites interstitiels du réseau cristallin (O, N, B, C et H) ; tandis que les autres sont des éléments de substitution aux atomes de titane (Al, Mo, V, Fe, ...). Ainsi chaque élément d'addition apporte sur les propriétés de l'alliage des modifications, comme illustré dans le Tableau 3 exposant l'influence spécifique de chaque élément sur les propriétés de l'alliage de titane.

| tère | Alphagàpas | Bêtagènes | | Noutros |
|------------------------|--|--|---|--|
| Carac | Alphagenes | Isomorphes | Eutectoïdes | Neutres |
| Diagramme de phases | $\begin{array}{c} & \beta \\ & \alpha + \beta \\ & \alpha \\ & \alpha \\ & C \\ & \alpha - gène \end{array} \rightarrow$ | β α $\alpha + \beta$ $C \beta - gène isomorphe \rightarrow$ | β α α+β β+TiX α+TiX C β-gène eutectoïde \rightarrow | β $\alpha + \beta$ α C neutre \rightarrow |
| Eléments d 'addition | Insertion : O, C, N, B Substitution : Al | Substitution : Mo, V, Nb, Ta | Insertion : H Substitution : Mn, Fe, Cr, Si, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au | Substitution : Zr, Sn, Hf, Ga |



| Eléments d'addition | Туре | Influence de l'élément dans un alliage de titane | | | |
|--------------------------|--|--|--|--|--|
| Eléments en insertion | | | | | |
| 0 | | -Durcissement de la phase α -Réduction de la ductilité | | | |
| N | α - gène | -Augmentation de la résistance mécanique -Réduction de la ductilité -Influence semblable à celle de l'oxygène | | | |
| С | | -Réduction de la ductilité (quand > 1 000 ppm) -Influence semblable à celles de l'oxygène et l'azote | | | |
| В | | -Amélioration du module d'élasticité | | | |
| н | eta - gène | -Baisse de la ductilité quand il y a précipitation d'hydrures (qui peut être empêchée si H est piégé par une certaine fraction volumique de phase β) | | | |
| Eléments en substitution | | | | | |
| AI | α - gène -Durcissement de la phase α -Augmentation de la résistance mécanique -Réduction de la ductilité -Amélioration de la tenue au fluage -Al < 7% empêche la précipitation locale de phases fragilisantes α (=Ti₃Al) | | | | |
| Мо | β-gène | -Amélioration de la résistance mécanique, du fluage et de la ductilité à température moyenne -Meilleure résistance à la corrosion | | | |
| v | | -Amélioration de la résistance mécanique -Diminution de la tenue à l'oxydation | | | |
| Fe | | -Améliore le compromis résistance mécanique-ductilité-fluage moyenne température -Diminution de la valeur du transus β -Permet de travailler à basses températures | | | |
| Si | | -Précipitation de siliciures améliorant la tenue au fluage <1% limite une réduction trop importante de la ductilité | | | |
| Cr | | -Amélioration la résistance mécanique -Réduction de la ductilité | | | |
| Zr | Neutre | -Durcissement des phases α et β -Amélioration du compromis résistance mécanique-ductilité pour l'ensemble des alliages $\alpha+\beta$ | | | |
| Sn | | -Durcissement de la phase α -Amélioration du fluage et le compromis résistance mécanique-ductilité aux températures cryogéniques | | | |

Tableau 3 : Influence des éléments d'addition sur les propriétés des alliages de titane [27]

- La classification des alliages de titane :

Il existe une variété d'alliages de titane permettant d'obtenir différentes phases et microstructures à température ambiante, regroupées généralement en trois grandes familles :

- Monophasé $\alpha \rightarrow 100 \%$ de phase α
- Monophasé $\beta \rightarrow 100 \%$ de phase β
- Biphasé $\alpha + \beta \rightarrow$ coexistence des 2 phases

La dernière famille étant très large, elle est divisée en trois catégories :

- Alliages quasi $\alpha \rightarrow$ contenant peu de phase β (< 5%)
- Alliages biphasés $\alpha + \beta$ (proprement dit)
- Alliages quasi β (ou β métastables) \rightarrow contenant peu de phase α et proches de la phase β

Pour catégoriser cette diversité d'alliages, on recourt à deux paramètres thermodynamiques appelés aluminium équivalent (Al_{eq}) et molybdène équivalent (Mo_{eq}) (cf. Figure 4). Ces paramètres sont déterminés par les relations suivantes [19,28] :

Aleq (%mass.) = AI +
$$\frac{Sn}{3}$$
 + $\frac{Zr}{6}$ + 10 * O₂ (1.II.2)

-
$$MO_{eq}$$
 (%mass.) = $MO + \frac{V}{1,5} + \frac{Cr}{0,6} + \frac{Fe}{0,35} + \frac{Cu}{1,3} + \frac{Ni}{3,6}$ (1.11.3)



La morphologie microstructurale varie entre le titane ultrapure et ses alliages, ce qui influe en fin de compte sur les propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau (cf. Figure 5). Ainsi, en raison de leur composition chimique variable, les alliages présentent in fine des structures microscopiques distinctes. Cette diversité peut être expliquée par la germination et la croissance des phases, impliquant la diffusion d'espèces [26], pouvant conduire à l'obtention d'une microstructure multiphasée.



Figure 5 : Schématisation des propriétés des alliages de titane en fonction de leur microstructure [23]

- Traitements thermiques

L'introduction d'éléments d'addition n'est pas l'unique facteur influençant les propriétés mécaniques. En réalité, la microstructure des alliages de titane peut subir des modifications considérables en fonction de traitements thermiques spécifiques. En raison des lois de diffusion associées à la transformation de phase $\beta \leftrightarrow \alpha$ dans les alliages, cette diffusion ne se produit pas dans le cas du titane ultrapur [23].

La vitesse de refroidissement est un paramètre important influant directement sur les microstructures et leur morphologie. La Figure 6 présente des exemples illustratifs pour les alliages T40 et TA6V. Par exemple, un refroidissement rapide (environ 175 °C/s – une trempe à l'eau [29]) de la phase β dans le cas d'un alliage de type α ou α + β entraînera la formation

d'une structure aiguillée fine, également connue sous le nom « α aiguillée ». Cependant, si la vitesse de refroidissement est plus lente (environ 1 °C/s [29]), les aiguilles peuvent croître pour former des lamelles de diamètre de plus en plus important, produisant ainsi une morphologie α lamellaire (Cf. Figure 6c). En réalisant un traitement thermomécanique, qui implique une déformation à chaud, les lamelles α peuvent être recristallisées et brisées pour obtenir des nodules sphériques, créant ainsi une morphologie α équiaxe (cf. Figure 6d).

L'existence d'une grande diversité de microstructures dans les alliages de titane conduit à une large gamme de propriétés mécaniques comme la résistance à une sollicitation mécanique en traction (Rm), la ductilité (A%), la capacité à l'écrouissage mais également sur la durabilité vis-à-vis des propagations de fissures. Il est donc indispensable de déterminer les multiples échelles de microstructure concernées et d'analyser l'impact que peu avoir certains éléments microstructuraux sur les propriétés mécaniques du titane.





- Oxydation du titane

Le titane et ses alliages sont réputés pour leur excellente résistance à la corrosion, résultant non seulement d'une bonne résistance à l'oxydation, mais également de la formation spontanée d'une couche d'oxyde initiale d'une épaisseur de 12 à 16 Å dans l'air à température ambiante [32]. Cette couche superficielle est composée de dioxyde de titane, TiO₂, qui se présente sous trois formes : anatase, brookite et rutile, cette dernière étant thermodynamiquement la plus stable à pression atmosphérique. Au niveau de l'interface avec le métal, le film est également constitué de Ti₂O₃ et de TiO [19,23].

Cette couche hautement protectrice et étanche, se forme sur n'importe quel alliage quelle que soit sa microstructure et morphologie, et voit son épaisseur croitre en fonction du temps et de la température [33–39], comme illustré Figure 7. Cette cinétique d'oxydation est plus importante à de hautes températures, mais à pression atmosphérique et température ambiante, cette couche d'oxyde est stable. Ainsi, du premier contact avec l'air à une période de 70 jours, son épaisseur croit jusqu'à \approx 50 Å et peut atteindre 250 Å en 4 ans sur un alliage monophasé α (T40) [32,37]. Pour altérer la stabilité de l'oxyde il faut dépasser les 400°C, l'épaisseur du film augmentant de quelques angströms aux micromètres en un temps réduit. Puis au-delà des 650°C, cette couche devenue épaisse devient fragile.



Figure 7 : Evolution de la couche d'oxyde d'alliage de titane (a) T40 pendant 500 h (i) à 538°C ; (ii) à 649°C [37] et (b) TA6V de 538°C à 721°C pendant plusieurs heures [37–39]

- D. Comportement mécanique des alliages de titane α et α + β
 - 1. Mécanismes de déformation plastique dans le titane

Deux mécanismes principaux sont à l'origine de la déformation plastique des matériaux métalliques : le mouvement des dislocations (glissement et/ou montée) et le phénomène de maclage.

a. Systèmes de glissement

Une dislocation est définie par la direction de sa ligne et par un vecteur appelé vecteur de Burgers, dont la norme représente l'amplitude de la distorsion élémentaire qu'elle induit. Lorsque la température est largement inférieure à la température de fusion T_f du matériau (typiquement 0,2 T_f) le mouvement prédominant des dislocations est le glissement des dislocations selon des plans et directions particulières de la structure cristalline. Les plans de glissement les directions denses - pour réduire la friction de réseau - et les directions de glissement les directions denses du réseau cristallin, pour réduire l'énergie de déformation. A l'échelle mésoscopique, le glissement peut se décrire à l'aide des « systèmes de glissement » caractérisés par la normale au plan de glissement et la direction de glissement. Le déplacement simultané d'un grand nombre de dislocations dans un même type de plans cristallographiques produit des lignes ou bandes de glissement observables à la surface polie d'un échantillon déformé.

L'activation des systèmes de glissement obéit à loi de Schmid : sous l'effet d'un état de contrainte (défini par le tenseur σ) la déformation s'initie sur un système de glissement (k), défini par sa normale au plan de glissement \mathbf{n}^k et sa direction de glissement \mathbf{m}^k , lorsque la cission résolue $\tau^{(k)}$ sur ce système atteint la cission résolue critique $\tau_{CRSS}^{(k)}$ (Critical Resolved Shear Stress) de ce système. La cission résolue représente la contrainte de cisaillement qui agit dans le plan de glissement dans la direction de glissement, elle se calcule par la projection dans la direction de glissement qui s'exerce dans le plan de glissement : $\tau^{(k)} = \mathbf{m}^k \cdot \sigma \mathbf{n}^k = \mathbf{m}_i^k \cdot \sigma_{ij} \cdot \mathbf{n}_j^k$. Lorsqu'il existe plusieurs systèmes de glissement susceptibles d'être activés, celui (ou ceux) dont la cission résolue critique est atteinte en premier déclenchera la déformation.

Dans le cas particulier d'une force de traction F sur un barreau homogène de section droite S₀, la cission résolue sur un système de glissement défini par les angles θ et χ (cf. Figure 8) que font respectivement la direction de glissement et la normale au plan de glissement avec la direction de traction s'écrit :

$$\tau = (F / S_0) \cos\theta \cos\chi \qquad (1.1.4)$$

où σ est la contrainte de traction et f_s = cos θ cos χ le facteur de Schmid [40], du système considéré. Il en résulte, si les cissions résolues critiques sont identiques pour tous les systèmes de glissement potentiels, que le(s) premier(s) systèmes activés lors d'un essai de traction est celui (ceux) dont le facteur de Schmid est le plus élevé.



Figure 8 : Illustration du lien entre l'orientation d'un système de glissement et l'axe de sollicitation dans le cas d'un essai de traction

- Systèmes de glissement du titane α

Les systèmes de glissement rencontrés dans les matériaux de structure hexagonale sont synthétisés dans le Tableau 4 et schématisés sur la Figure 9. Il existe 4 types de plans de glissement : le plan basal (0001), les plans prismatiques {10-10}, les plans pyramidaux de 1^{ère} espèce {10-11} et de 2^{ème} espèce {11-21}, et deux types de directions de glissement : selon les directions <a> (<1-210>) et <c+a> (<11-23>), qui forment 4 familles de systèmes de glissement. On distingue ainsi les systèmes de glissement prismatique P {10-10} <1-210>, basal B (0001) <1-210>, pyramidal π 1 {10-11}<1-210> ou {10-11}<11-23>, pyramidal π 2 {10-22}<11-23>. Les valeurs de cissions résolues critiques pour ces différentes familles de systèmes ne sont pas identiques, et la hiérarchie des systèmes « faciles » dépend des matériaux. En général, le système basal est le plus facile dans les matériaux au rapport c/a > 1,633 tandis que c'est le système prismatique dans le cas des matériaux au rapport c/a <1,633 comme le titane ou le zirconium.

D'après les études de la littérature, les mécanismes de déformation des polycristaux de titane α confirment la prévalence du glissement prismatique P [41–44], en cohérence avec les observations de Legrand et al. sur des monocristaux de phase α [45].

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| Plans | Directions | Nombre de systèmes |
|---------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| Basal (0001) | Type <a> <1-210> | 3 |
| Prismatique (10-10) | Type < <i>a</i> > <1-210> | 3 |
| Pyramidal π1 (10-11) | Type < <i>a</i> > <1-210> | 6 |
| Pyramidal π1 (10-11) | Type < <i>c</i> + <i>a</i> > <11-23> | 6 |
| Pyramidal $\pi 2$ (11-22) | Type < <i>c</i> + <i>a</i> > <11-23> | 6 |

Tableau 4 : Systèmes de glissement dans les structures hexagonales (α)



Figure 9 : Familles des systèmes de glissement dans les structures hexagonales d'après [46]

- Systèmes de glissement du titane β

Dans les matériaux de structure cubique centrée, les systèmes de glissement principaux, comme indiqué dans le Tableau 5 et schématisés sur la Figure 10, impliquent la direction la plus dense <111>. Les dislocations auront une propension à se déplacer sur le plan le plus dense {110}. Cependant, les plans {112} et {123} sont également reconnus comme des candidats potentiels pour le déplacement des dislocations. [47,48].

| Plans de glissement | Vecteurs de Burgers |
|---------------------|---------------------|
| {110} | <111> |
| {112} | <111> |
| {123} | <111> |

Tableau 5 : Systèmes de glissement dans les matériaux de structure cubique centrée



Figure 10 : Systèmes de glissement dans les structures cubique centrée [49]

La déformation principale de la phase β du titane s'effectue principalement selon le système {110}<111> (12 systèmes de glissement). Cependant, la déformation peut également s'effectuer sur les systèmes {112}<111> (12 systèmes de glissement) et {123}<111> (24 systèmes de glissement).

Pour un alliage $\alpha + \beta$, les systèmes de glissements (0-10)[111], {132} <111> peuvent être activés au niveau des interfaces, ainsi que {11-2}<111> pour la phase β . Ces activations sont hautement conditionnées par les incompatibilités de déformation existant entre les deux phases [50].

b. Système de maclage

Lorsque les conditions d'activation des systèmes de glissement est difficile (nombre limité de systèmes de glissement et/ou orientation défavorable à l'activation des systèmes de glissement faciles) un autre mécanisme, le maclage, peut intervenir pour accommoder la déformation. C'est notamment le cas d'accommodation d'une déformation dans la direction <c> dans les matériaux de structure hexagonale dont les systèmes de glissement faciles sont les systèmes prismatiques. Le processus de maclage entraîne le cisaillement d'une portion du cristal, délimitée par deux plans qui agissent comme interfaces avec la partie non déformée. La structure maclée présente une orientation cristallographique en miroir par rapport à celle de la structure parente, en référence à un plan de symétrie dénommé plan de macle [51,52]. Ainsi, le maclage entraîne une séparation du cristal en deux cristaux distincts issus du même grain, mais qui présentent des propriétés différentes [49,53]. Les différentes étapes de ce processus sont illustrées dans la Figure 11 [54].

Pour les hexagonaux, il est possible d'activer divers types de maclage. En règle générale, à mesure que le rapport c/a diminue, la variété des maclages augmente. Dans le titane pur, les systèmes de maclage les plus fréquents sont les maclages de tension {10-12} <10-11> et {11-21} <-1-126>, ainsi que les maclages de compression {11-22}<-1-123> et {10-01}<-1012>. Ils

correspondent respectivement aux macles observées lors d'un essai de traction et d'un essai de compression selon l'axe \vec{c} de la maille hexagonale d'où cette appellation, cf. Figure 12.

Selon Schmid et Boas [55], l'activation des maclages {10-12}<10-11> est favorisée par une tension dans une direction proche de l'axe \vec{c} ou une compression normale à cette direction. En revanche, une traction normale à l'axe \vec{c} ou une compression parallèle à l'axe \vec{c} favorise respectivement les maclages de types {11-21} et {11-22} [56].



Figure 11 : Processus de déformation plastique par maclage impliquant le basculement d'une portion du réseau cristallin vers une position symétrique [54]



Figure 12 : Macles principales de "tension" et de "compression" [57,58]

2. Texture et anisotropie

Les textures de laminage des métaux hexagonaux peuvent être réparties de manière schématique en trois groupes en fonction du rapport c/a [57,59], illustrées en Figure 13a. Les métaux ayant ce rapport supérieur à la valeur idéale de 1,633 (tels que le zinc et le cadmium) ont leurs axes \vec{c} inclinés de 15 à 25° par rapport à la direction de compression DN dans le plan (DN, DL), avec leurs directions <11 $\overline{2}$ 0> alignées parallèlement à la direction de laminage DL. En revanche, les métaux ayant un rapport c/a au voisinage de 1,633 (comme le magnésium et le cobalt) ont leurs pôles {0002} répartis autour de la direction de compression DN, montrant une distribution aléatoire des pôles (donnant lieu à une texture de fibre). Enfin, les métaux ayant un rapport c/a inférieur à la valeur idéale (comme le titane et le zirconium) présentent des orientations préférentielles ont leurs axes \vec{c} inclinés d'environ 30° par rapport à DN dans le plan (DN, DT), avec leurs directions <10 $\overline{1}$ 0> alignées parallèlement à la direction de laminage.

Les textures des alliages de titane de pureté commerciale présentées dans plusieurs études de la littérature [5,7,59–63] correspondant bien à ces caractéristiques, (cf. Figure 13 b et c).





CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La présence de la phase β , telle que dans l'alliage Ti-6Al-4V, peut induire quelques modifications de texture, qui peuvent présenter des textures variés selon le traitement thermomécanique [65–67]. Au sein d'une microstructure lamellaire, des colonies présentant des orientations très proches peuvent se regrouper pour former une macrostructure dans le matériau. Ces agencements peuvent aussi être constatés dans le cas de grains α de structure équiaxe. Dans les deux cas, on fait référence à ces regroupements en tant que macro zones, tel illustré en Figure 14(a,b,c). La présence de ces macro zones, pouvant atteindre plusieurs mm², est très certainement liés au traitement de recristallisation effectué [68]. Dans une étude menée par Biavant et al. sur un alliage TA6V [69], l'examen des macro zones a permis de conclure que ces zones à orientation préférentielle proviendraient des ex-grains β . Les nodules issus d'un même grain β peuvent avoir préservé une orientation cristallographique partiellement proche, en particulier si leur précipitation a débuté avant l'application d'un niveau de déformation trop élevé pendant le forgeage.

Britton et al. [70] ont constaté que les macro zones contiennent une quantité double de dislocations géométriquement nécessaires par rapport aux régions dépourvues de macro zones. Ces dernières exercent une influence significative sur les propriétés mécaniques, et la présence de ces macro zones peut avoir un effet notable sur le faciès de rupture obtenus, que ce soit lors d'essais Charpy [71], de tests de fatigue [72], ou de tests de traction simple [73].







Figure 14 : Analyses ESBD de macro zones en EBSD sur des alliages de TA6V, montrant une microstructure de type (a) lamellaire ; (b) équiaxe [68]. Des cartographies (c) IPF ; (d) KAM ainsi que des figures de pôles (e) dans la macro zone (f) à l'exclusion de la macro zone [70]

3. Comportements mécaniques

En règle générale, les alliages biphasés $\alpha + \beta$ présentent une résistance mécanique supérieure par rapport aux alliages monophasés α . Cette caractéristique est attribuable en grande partie à la dureté accrue de la phase β par rapport à la phase α , considérée plutôt « molle ».

U. Bathini et al. [73], ont étudié en traction sous air à température ambiante le comportement en déformation d'un titane α CP et d'un l'alliage de titane TA6V. La Figure 15 montre les courbes obtenues pour les deux matériaux, mettant en évidence une résistance mécanique supérieure pour l'alliage TA6V et soulignant l'impact de la direction de sollicitation (longitudinale vs transverse).



Figure 15 : Courbes contrainte (σ) - déformation (ϵ) en traction réalisés à 10⁻⁴ s⁻¹ et à T_{amb}, selon DL et DT de l'alliage (a) α CP-Grade 2 (b) TA6V [73]

S. Nemat-Nasser et al. [74] ont étudié le comportement d'un alliage α CP en fonction de la température pour différentes vitesses de déformation, où celle effectuée à $10^{-3}s^{-1}$ est illustré en Figure 16(a). J.S. Lecomte et al. [65,66], ont quant a eu analysé le comportement mécanique en traction d'un alliage de titane TA6V selon différentes directions de sollicitation (à 0°/DL, 45°/DL et 90°/DL) dans une gamme de température allant de 25 à 800°C. La Figure 16(b) illustre l'évolution de la limite élastique avec la température.



Figure 16 : Effet de la température sur le comportement mécanique en traction, pour des essais réalisés à 10^{-3} s⁻¹ de l'alliage (a) α CP [74] et (b) TA6V [65]
III. Interaction entre le titane et l'hydrogène

L'introduction de l'hydrogène dans un métal découle de son exposition à un milieu hydrogéné, sous environnement liquide, gazeux ou plasma. Différentes interactions interviennent entre le milieu et la surface du métal avant son absorption en volume : adsorption de molécules H₂, décharge de protons ou d'espèces chargées issues d'un électrolyte ou d'un plasma, décomposition d'espèces hydrogénées à la surface du métal. Après absorption, l'hydrogène peut diffuser en volume via les sites interstitiels de la structure cristalline, être piégé par des défauts microstructuraux (lacunes, dislocations, joints de grains, précipités, …), ou, comme dans le cas du titane selon les conditions de solubilité, former des hydrures.

A. Mode de chargement en hydrogène

1. Chargement par voie électrochimique

Le chargement en hydrogène se fait par voie électrochimique en milieu liquide. On impose soit un courant cathodique ou une différence de potentiel, soit avec un couplage galvanique avec un métal différent comme par exemple le zinc ou l'aluminium. Ainsi une réduction cathodique, de H₂O ou H₃O⁺ en solution donne lieu en surface du métal à l'adsorption de l'hydrogène.

Dans le cas d'un milieu acide, une réaction de réduction de H_3O^+ se forme à la surface du matériau métallique (réaction de Volmer) :

$$H_{3}O^{+} + e^{-} \rightarrow H_{2}O + H_{(adsorbé)}$$
(1.III.1)

Dans le cas d'un milieu alcalin, on a plutôt la molécule H_2O qui se dissocie :

$$H_2O + e^- \rightarrow HO^- + H_{(adsorbé)}$$
(1.III.2)

Après cette étape d'adsorption se produit, soit la réaction de Heyrovsky, soit l'absorption d'un atome d'hydrogène au sein même du titane.

La réaction de Heyrovsky repose sur la recombinaison d'un atome $H_{absorbé}$ avec un proton H^+ en solution, qui peuvent former la molécule de dihydrogène H_2 .

$$H_{(adsorbé)} + H^{+} + e^{-} \rightarrow H_{2}$$
(1.III.3)

La combinaison des équations (1.III.1) et (1.III.3) correspond dans le titane au mécanisme de Volmer-Heyrovsky, c'est-à-dire à une réaction électrochimique. Par conséquent, la vitesse de

réaction sera proportionnelle à la teneur en élément H⁺ présent dans la solution et sera plus importante dans le cas d'une solution acide .

L'absorption d'un atome hydrogène peut se faire par deux mécanismes. Dans le premier cas, les atomes d'hydrogène absorbés vont pénétrer dans le matériau par le biais des sites interstitiels du réseau cristallographique.

$$H_{(adsorbé)} \leftrightarrow H_{(absorbé)}$$
(1.11.4)

Dans le second cas, l'entrée du proton H⁺ se fait directement au niveau de l'interface pour s'introduire au sein du matériau en solution solide.

$$H^{+}_{(en \text{ solution})} + e^{-} \leftrightarrow H_{(métal)}$$
(1.11.5)

L'ensemble de ces réactions est illustré sur la Figure 17.



Figure 17 : Schéma d'équilibre des mécanismes entrainant l'absorption par voie électrochimique d'après [75,76]

2. Chargement par voie gazeuse

Dans le cas d'un chargement par voie gazeuse, l'absorption d'hydrogène se fait en différentes étapes [77]. Une faible interaction de type Van der Waals s'établit tout d'abord entre les molécules gazeuses de dihydrogène et au niveau de la surface, où s'effectue une dissociation de H_2 en deux atomes d'hydrogène :

$$H_{2 (gazeux)} \leftrightarrow 2 H_{(adsorbé)}$$
(1.III.6)

- L'adsorption, qui représente le phénomène où des atomes de gaz se fixent à la surface d'un solide, est généralement décrite en trois étapes [78] :
 - physisorption entre la molécule H₂ et les atomes situés à la surface du solide (liaisons de Van Der Waals);
 - dissociation de la molécule de H₂;
 - chimisorption en surface du solide des atomes d'hydrogène (mise en commun du seul électron de l'hydrogène avec le nuage d'électron du solide métallique).

L'équation suivante schématise l'adsorption de l'hydrogène [79] :

$$2M + H_2 \rightarrow 2MH_{ads} + Q \tag{1.11.7}$$

Où : M correspond au métal ; H_{ads} correspond à l'hydrogène qui a été retenu à la surface du métal et Q correspond à la quantité de chaleur (la nature du signe donne le caractère exothermique ou endothermique de la réaction).

Dans le cas du titane cette réaction est exothermique [80], comme montré par exemple par J.F. Fernandez et al. [81], qui ont observé sur deux alliages de titane CP α , après un maintien en température à 350, 500 et 800°C, puis à une pression de 6 bars, de manière simultanée une diminution de la pression et une augmentation de la température.

Comme dans le cas précédent, les atomes adsorbés au sein du matériau peuvent se recombiner pour reformer la molécule H₂, ou être absorbés par les sites interstitiels du réseau métallique. L'équilibre thermodynamique entre les flux d'atomes adsorbés et désorbés d'une part, et les flux absorbés et désorbés d'autre part conduit à exprimer la concentration d'hydrogène en surface c_0 (en rapport volumique d'hydrogène et de métal) par [78] :

$$c_0 = \frac{\gamma}{\beta} \sqrt{\frac{k_{ads}}{k_{des}}} \sqrt{\frac{P}{P_0}}$$
(1.11.8)

où k_{ads} et k_{des} (en m. s⁻¹) sont respectivement les constantes cinétiques de la réaction d'adsorption de la molécule H₂ (en m³_H.m⁻².s⁻¹=m. s⁻¹) et de désorption, γ et β (en m. s⁻¹) sont respectivement les paramètres d'absorption et de désorption des atomes d'hydrogène depuis les sites interstitiels des premières couches atomiques du matériau, P la pression de dihydrogène (qui gouverne le nombre de collisions par secondes entre les molécules du gaz et la surface du métal), P₀ la pression de référence. L'ensemble de ces réactions est illustré sur la Figure 18.



Figure 18 : Schéma d'équilibre des mécanismes entrainant l'absorption par voie gazeuse d'après [76]

En supposant que la concentration d'hydrogène en surface soit égale à la solubilité de l'hydrogène, c'est-à-dire à la concentration maximale d'hydrogène qui peut être introduite dans le réseau cristallographique du métal, l'équation 1.III.9 permet de faire le lien avec la loi dite de Sieverts, qui stipule que la solubilité de l'hydrogène est thermiquement activée et est proportionnelle à la racine carrée de la pression d'hydrogène.

Dans le cas du titane, K. Watanabe [82], a montré que la racine carrée de la pression d'équilibre est proportionnelle à la solubilité de l'hydrogène pour les phases α et β du titane ainsi que du zirconium cf. Figure 19a. La loi de Sieverts est alors exprimée de la manière suivante :

$$C = K \cdot \sqrt{P_{H2}}$$
(1.11.9)

où C est la concentration exprimée en rapport atomique (X=H/Ti, « atomic ratio »), K la constante de Sieverts en atomic ratio x $Pa^{-1/2}$ et P la pression d'équilibre en Pa.

La constante de Sieverts K dépend de la température (cf. Figure 19b) ainsi que du gaz et elle peut être obtenue par la relation :

$$\ln(K) = a + b(\frac{10^3}{RT})$$
(1.111.10)

où R = 8.314 J.mol ⁻¹.K⁻¹ et T est la température en Kelvin. Dans le cas du titane α , entre 426-838°C, a = -11,568 ± 0,06 et b = 44,51 ± 0,42. Pour la phase β , entre 897-971°C, a = -11,283 ± 0,48 et b = 46,59 ± 4,80 [82].

Le comportement du titane et des métaux du groupe IVA diffère de celui des autres métaux. Par exemple, d'après les travaux de K. Watanabe et A.D McQuillan et al. [82,83], la valeur de K à pression fixée croît avec l'abaissement de la température, alors qu'elle diminue dans le cas du fer [84]. En revanche, à des températures et pressions importantes, le seuil de solubilité théorique en hydrogène d'un acier trempé et revenu à haute température peut être estimée à l'aide de la loi de Sievert [84]. Dans ce cas, la solubilité ou la constante de Sieverts augmente avec l'augmentation de la température.



Figure 19 : (a) Diagramme de Sieverts (pression *vs* composition) pour le système α -Ti-H et (b) Graphiques d'Arrhenius des constantes de Sieverts pour α -Ti, β -Ti α -Zr, β -Zr, α -Hf [82]

La température et la pression sont des paramètres expérimentaux qui ont une forte importance, tout comme l'état de surface, la présence de couche d'oxyde, ou encore la microstructure de l'alliage. Ces éléments favorisent différents mécanismes impliqués dans la pénétration de l'hydrogène au sein du matériau.

Les travaux menés par A. López-Suárez et al. [85–87] sur deux alliages de titane (CP α et TA6V) ont révélé l'impact de la température (variant de 150 à 750 °C) et de la rugosité de surface

initiale (allant de 20,4 à 193 nm) sur l'évolution de la concentration en hydrogène, lors d'un chargement gazeux sous une pression de 1 atm (50 % H2 + 50 % Ar) pendant 2 heures.

Une surface plus rugueuse accroîtrait la surface spécifique du métal en contact avec le gaz, et par conséquent, la zone d'adsorption. En revanche, une couche d'oxyde réduirait considérablement la capacité d'adsorption, en fonction de son épaisseur et de sa structure [88–90].

- Diffusion en volume, vers les sites interstitiels des premières couches atomiques du solide métallique. On parle d'hydrogène absorbé :

$$\mathsf{MH}_{\mathsf{ads}} \to \mathsf{MH}_{\mathsf{abs}} \tag{1.11.11}$$

Après cette étape d'absorption, l'atome d'hydrogène va être diffusé et interagir avec le réseau cristallin du titane, dans le cas où il reste en solution solide, ou bien il va former de nouvelles phases, les hydrures.

- B. Généralités sur le système Ti-H
 - 1. Solubilité

En raison de sa petite taille atomique (0,46 Å), l'atome d'hydrogène a la faculté d'être soluble dans de nombreux métaux car il peut s'insérer facilement dans les sites interstitiels du réseau cristallin et possède également la particularité d'établir des interactions électroniques significatives avec les atomes environnants. Mais dès qu'il atteint la limite de solubilité dans le matériau, l'hydrogène peut réagir avec le métal et créer un composé chimique distinct appelé "hydrure". Cette particularité est observée dans divers métaux tels que le vanadium, le zirconium, le tantale et le titane.

La phase α du titane, de structure hexagonale compacte, la maille primitive comprend 4 sites interstitiels tétraédriques et 2 sites octaédriques, comme illustré en Figure 20, dont ces sites sont propices à la diffusion interstitielle de l'hydrogène [1,7,8,91]. Quant à la phase β , de structure cubique, il existe 12 sites tétraédriques et 6 sites octaédriques [78,92], soit trois fois plus élevé que la phase α . En raison de la quasi-similarité de leurs rayons, l'hydrogène a une propension à occuper les sites tétraédriques de la phase β . Cette même phase démontre une cohésion plus étroite entre l'hydrogène et les sites tétraédriques par rapport à la phase α . Cela pourrait expliquer une solubilité accrue de l'hydrogène dans la phase β par rapport à la phase α [93].



Figure 20 : Sites interstitiels des phases α et β du titane (a) position capables de piéger l'hydrogène [7] et (b) rayons (r_T : site tétraédrique ; r₀ : site octaédrique) [7,8,21]

Dans le titane, la limite de solubilité de l'hydrogène en solution solide est influencée par divers facteurs tels que la nature de l'alliage, la température, la pression et les contraintes appliquées. De plus, le ratio de phase α et/ou β , joue un rôle crucial sur la solubilité de l'hydrogène dans le matériau.

La Figure 21 présente la variation des seuils de solubilité de l'hydrogène dans les deux phases en fonction de la température, basée sur les informations de la littérature et compilées par Polini et al. [7].

A pression atmosphérique et à température ambiante, la limite de solubilité de l'hydrogène dans le titane α est faible et est comprise entre 21 et 100 wppm (soit ~ 0,1 %at.) pour atteindre à 500°C plus de 4000 wppm (soit~ 16,1 %at.) [1,7,76,91,94–97]. Dans des conditions d'équilibre, cette limite de solubilité suit une loi d'Arrhenius [91] :

$$LS = LS_0 \times exp [-Q/RT]$$
(1.III.12)

Où Q = 20, 7 kJmol⁻¹ et $LS_0 = 1,07 \times 10^5$ wppm (dans le titane) ; la constante des gaz parfaits : R = 8,314 J/(mol. K) et T la température (K)

Il est important de faire la distinction entre la limite de solubilité lors du chauffage, qui correspond à la mise en solution du dernier hydrure (LSd), et la limite de solubilité lors du refroidissement, qui représente la précipitation du premier hydrure (LSg). En général, la première est souvent plus élevée que la seconde [91,98,99].

A noter, qu'au-delà de 300°C, les données rassemblées dans la Figure 21 s'accordent sur l'absence de formation de phases hydrurées, laissant ainsi la possibilité à la phase β de se former en raison de la nature bêtagène de l'hydrogène. Cependant, la concordance entre les différentes sources concernant la solubilité de l'hydrogène diminue lorsque la température descend en dessous de 300°C. Certains suggèrent que, sous cette température, l'hydrure δ pourrait précipiter et d'autres évoquent à une possible formation de l'hydrure γ sous 160°C [100]. Mueller et al., quant à eux, signalent l'existence de l'hydrure ϵ à aux températures négatives de -90°C [101].



Figure 21 : Seuil de solubilité de l'hydrogène dans les phases α et β du titane en fonction de la température [7]

L'hydrogène absorbé a des répercussions sur la structure cristallographique de la phase α , induisant une variation anisotrope de ses paramètres de maille et, par conséquent, de son volume. Plusieurs études soulignent une augmentation du rapport c/a des paramètres de maille de la phase α en fonction de la teneur en hydrogène [91,102–104]. Tal-Gutelmacher et al. ont constaté une croissance de 0,9 % du volume de la phase α dans un alliage lamellaire TA6V, entre l'état non chargé qui comptait initialement 58 wppm d'hydrogène et un état avec une teneur en hydrogène mesurée à 517 wppm [103].

Pour la phase β , cette valeur de seuil de solubilité est significativement plus élevée, dépassant 5000 à 10000 wppm (environ 19,4 à 32,6 %at.) uniquement à température ambiante [96,100,101,105–107] et pouvant même atteindre 20000 wppm (soit 50 %at.) à des températures dépassant 600 °C [108].

De manière similaire à la phase α , l'assimilation d'hydrogène entraîne une dilatation du paramètre de maille de la phase β , affectant ainsi son volume. Eliezer et al. ont constaté dans un alliage Beta-21S pour une teneur en hydrogène de 600 wppm une variation maximale de 0,6 % du paramètre de maille de la phase β par rapport à son état initial [97]. Dans une autre étude, Tal-Gutelmacher et al. [103] ont constaté sur deux alliages de TA6V différentes, une élévation des paramètres de maille de la phase β de 0,5 % avec 517 wppm de deutérium pour l'alliage entièrement lamellaire, tandis qu'une augmentation négligeable pour l'alliage duplex ayant absorbé 312 wppm. Sachant que les concentrations d'hydrogène fournies sont des moyennes sur l'ensemble de l'échantillon et ne se cantonnent pas à la phase β , cette dernière pourrait vraisemblablement en renfermer davantage en raison de ses caractéristiques spécifiques avec l'hydrogène.

2. Diffusion

La diffusion de l'hydrogène au sein du matériau s'effectue par le biais d'un mécanisme de migration exclusivement interstitielle. Par le biais de sa petite taille, l'atome d'hydrogène se déplace par des sauts de site interstitiel à l'autre. Ces déplacements qui nécessitent une énergie d'activation Δ Hm (en J.mol⁻¹), peuvent être obtenus grâce à un champ de contrainte ou d'un gradient de température. La diffusion de l'hydrogène suit une loi de Fick, qui est impactée par divers paramètres tels que les gradients de température, de potentiel chimique, de contrainte, et de dislocation. Dans la plage de températures de 20 à 500 °C, le coefficient de diffusion de l'hydrogène, noté D (m²·s⁻¹), suit une loi d'Arrhenius :

$$D = Do^* Exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right)$$
(1.111.13)

où Ea représente l'énergie d'activation (kJ mol) ; R la constante des gaz parfaits (J/mol. K) et T la température (K)

Selon Feaugas et al. [91], il y existe une anisotropie des propriétés de diffusion au sein du cristal hexagonal, où l'hydrogène se diffuse plus facilement selon la direction \vec{a} que dans la direction de \vec{c} . Cette observation peut être qualitativement expliquée par des variations de compacité entre les plans (0001) et {1010}.

Les défauts des matériaux peuvent agir pour l'hydrogène comme des courts-circuits de diffusion ou des pièges. Les joints de grains, zones où la structure cristalline est

particulièrement altérée, a un rôle crucial dans les mécanismes de diffusion. Ces zones doivent être prises en considération. Il ne serait pas surprenant de trouver une concentration significative d'hydrogène au niveau des joints de grains que dans les grains, ce qui signifie que les seuils de solubilité pourraient être atteints plus rapidement dans ces régions.

Phillips et al. [109] ont réussi à déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène avec un titane α (pureté de 99,8%) sur une plage de température de 25 à 100°C, les échantillons ayant été chargés en hydrogène par un chargement cathodique. Les coefficients ont été déterminés à partir de l'équation :

$$X = 2 \gamma \sqrt{Dt}$$
(1.111.14)

où X représente l'épaisseur de la couche d'hydrure au fil du temps t, et γ est une constante estimée à partir des concentrations d'hydrogène à la surface externe de l'hydrure et à l'interface hydrure/métal. L'épaisseur de la couche d'hydrure a été mesurée par méthode optique.

Papazoglou et Hepworth [110] ont déterminé les coefficients de diffusion de la phase α et β du titane en utilisant la méthode d'absorption directe d'hydrogène gazeux à basse pression. Ils ont exposé des cylindres de titane à une pureté de 99,9 % à une faible pression constante d'hydrogène gazeux à une température spécifique. La concentration d'hydrogène dans l'échantillon a été calculée en fonction de la variation de la pression au fil du temps.

Dans la littérature on trouve ainsi à température ambiante différentes valeurs du coefficient de diffusion pour la phase α , comprises entre 10⁻¹⁴ à 10⁻¹⁸ m²/s et entre 10⁻⁹ et 10⁻¹³ m²/s pour la phase β [12,90,91,93,95,109–118].

Cet écart dans les valeurs pour les deux phases est la conséquence de la variation des alliages considérés, la composition et la microstructure induisant des propriétés différentes qui influent in fine sur la valeur de ce coefficient. Une moyenne a été déterminée, pour le cas de la phase α : $D_{\alpha} = 3.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ et pour la phase β : $D_{\beta} = 2.51 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$.

D'après Abdul-Hamid O.S et al. [119], le coefficient de diffusion de l'hydrogène à température ambiante au sein des joints de grain a été estimé dans le cas d'un titane commercial à 9,1 x 10⁻⁹ m²/s.

3. Hydrures

a. Stabilité des hydrures

Les éléments du tableau périodique peuvent être classés en deux groupes distincts : ceux qui forment des hydrures stables (groupe A) et ceux qui forment des hydrures instables (groupe B).

Cette classification thermodynamique des éléments est représentée de manière graphique dans la Figure 22.

Les éléments de la catégorie A, indiqués en rouge, présentent une enthalpie de formation d'hydrure fortement négative dans les conditions de température et de pression ambiante. Cela indique, dans ces paramètres expérimentaux, une stabilité considérable de l'hydrure précipité. Pour désorber l'hydrure du matériau, il est nécessaire de se trouver dans des conditions où la pression est basse et/ou à une température élevée. On observe principalement cette caractéristique chez des éléments tels que les terres rares, le Zr, le La, le Ti, etc.

En revanche, les éléments de la catégorie B, indiqués en bleu, présentent une enthalpie de formation d'hydrure positive, ce qui les rend instables dans des conditions standard. L'absorption de l'atome d'hydrogène par ces éléments nécessite des conditions élevées en pression et en température. On observe principalement cette propriété chez les métaux de transition tels que le fer (Fe), le nickel (Ni) et les éléments post-transition comme l'étain (Sn).



Figure 22 : Répartition des éléments en adéquation de leur enthalpie de formation de leur hydrure (Eléments A en rouge et B en bleu) [120]

b. Hydrures de titane

Le diagramme d'équilibre binaire Ti-H en Figure 23, reflète la nature bêtagène de l'hydrogène dans le titane, montrant une solubilité significativement plus élevée dans la phase β que dans la phase α . Ce diagramme d'équilibre indique que l'incorporation d'hydrogène par le titane entraîne une réduction de la température de transus T $_{\beta}$ et la formation d'hydrures pour des températures en dessous de 300°C.



Figure 23 : Diagrammes d'équilibre Ti-H (a) [100,102] et (b) d'après [7]

L'accumulation d'hydrogène au sein des alliages de titane peut conduire rapidement à des concentrations dépassant la limite de solubilité. Cette condition entraîne un affaiblissement de l'alliage, associé à la formation de trois types d'hydrures : principalement le γ -TiH et le δ -TiH_{2-x}, puis à des concentrations élevées, le ϵ -TiH₂, cf. Tableau 6. La structure et la morphologie de ces précipités varient en fonction de concentration en hydrogène. En général, la formation de ces hydrures se présente sous la forme de fines aiguilles, parfois également lenticulaires ou en plaquettes [91,121].

L'hydrure γ a une structure cristalline quadratique faces centrées (q.f.c) avec un rapport c/a> 1 et de nature métastable. Il se forme à de faible teneur en hydrogène et précipite sous l'aspect de fines et longues lamelles. L'hydrogène va se localiser dans les sites tétraédriques du réseau dans un plan {110}. La précipitation de cet hydrure suit un mécanisme de cisaillement de la phase α de l'alliage, accompagné d'une migration simultanée d'atomes d'hydrogène [122]. Le processus de transition $\delta \rightarrow \gamma$ semble impliquer un mécanisme similaire [123].

L'hydrure δ qui est plutôt stable, a une structure cristalline cubique à faces centrées (c.f.c.), l'hydrogène va se situer de manière aléatoire dans le réseau. Le mécanisme de formation de cette phase depuis la phase α de l'alliage provient d'une transformation de type martensitique.

L'hydrure ε a quant à lui une structure cristallographique quadratique à face centrée (q.f.c) avec un rapport c/a < 1 [91]. La formation de cet hydrure est le résultat d'une transformation martensitique de la phase δ [124].

| Hydrure | Métal | Composition | Paramètres cristallins (nm) | Plan d'habitat | Relation d'orientation (OR) | Dilatation volumique | |
|------------|-------|--|--------------------------------|--|-----------------------------------|-------------------------|--|
| γ (q.f.c.) | Ti-α | TiH | a=0,420 | {01 <u>1</u> 0} | OR1 | 12,5 à | |
| | | | c=0,470 | $\{10\overline{1}3\}, \{02\overline{2}I\}$ | OR2 | 14% | |
| δ (c.f.c.) | Ti-α | TiHx 1,5 <x<1,972< td=""><td rowspan="4">a=0,440</td><td>{01<u>1</u>0}</td><td>OR1</td><td colspan="2"></td></x<1,972<> | a=0,440 | {01 <u>1</u> 0} | OR1 | | |
| | | | | (0001) | OR2 | 21 à 200/ | |
| | | | | $\{01\overline{1}0\}$, | OR3 | 21 d 29% | |
| | | | | {10 <u>1</u> 2} | OR4 | | |
| ε (q.f.c.) | Ti-α | TiHx | a= 0,447 | | OR5 | 3 à 14,1% | |
| | | 1,8 <x 2<="" td="" ≤=""><td>c=0,440</td><td></td><td>OR6</td></x> | c=0,440 | | OR6 | | |

Avec : **OR1** (type I) : (0001) //(001) et $[2\overline{1}\ \overline{1}\ 0]$ //[110] , **OR2** (type II) : (0001) //($\overline{1}$ 11) (angle de 4°) et $[2\overline{1}\ \overline{1}\ 0]$ //[110] , **OR3** : (10 $\overline{1}$ 0) //(1 $\overline{1}\overline{1}$) et $[\overline{1}\ 2\ \overline{1}\ 0]$ //[110] , **OR4** : ($\overline{1}$ 011) //(001) et $[\overline{1}\ 2\ \overline{1}\ 0]$ //[110] , **OR5** : (1 $\overline{1}$ 0 0) //(111) et [0001] //[11 $\overline{2}$] , **OR6** : (0001) //(100) et [1 $\overline{1}$ 0] //[011]

Tableau 6 : Caractéristiques des différentes phases de type hydrure dans Ti- α [1,91]

Ces trois types d'hydrures peuvent coexister au même moment dans des circonstances spécifiques [91]. Parmi les divers éléments qui encouragent leur formation, tels que la composition, la température, la texture, l'écrouissage, la pression, …, l'augmentation de la concentration d'hydrogène ainsi qu'une diminution de la vitesse de refroidissement conduisent à la présence de l'hydrure δ . Quant à l'hydrure γ il est d'avantage visible pour un refroidissement rapide. Lorsque l'on applique une contrainte mécanique telle la traction ou le cisaillement, on a tendance à faire précipiter des hydrures de phase δ , aux dépens des hydrures de phase γ , créés sans contraintes [91,125]. D'autre part, la précipitation de ces hydrures se fait dans un plan perpendiculaire à la plus importante contrainte principale en traction [91,126–128]. La nature de ces hydrures est également influencée par la concentration des éléments d'addition de l'alliage.

Les hydrures ont la capacité de se former dans plusieurs plans d'habitats, soit l'interface entre la matrice et l'hydrure, et présentent une importante possibilité de relations d'épitaxie avec le matériau, cf. Tableau 6. Les plans prismatiques, le plan de base mais également des plans plus ou moins limitrophe du plan de base et des plans pyramidaux sont des plans d'accolement.

A l'échelle du micromètre, les hydrures « macroscopiques » sont constitués de plaquettes d'hydrures microscopiques (échelle nanométrique), cf. Figure 24. Dans cette situation, le plan d'habitat identifié correspond aux plaquettes macroscopiques, qui ne coïncide pas nécessairement avec le plan d'habitat « réel » des hydrures nanométriques, comme indiqué dans le Tableau 6.

Le plan d'habitat des hydrures est influencé par les éléments d'addition dans le titane [129,130]. Dans le cas du titane pur, le plan prismatique $\{01\overline{1}0\}$ est celui qui est le plus observé, [4,105,131–134], contrairement au cas des alliages de titane α où les plans voisins au plan de base ou même pyramidaux sont majoritairement apparents [134–138].



Figure 24 : Schéma représentant un empilement de plaquettes d'hydrures formant un hydrure macroscopique [121]

Le type de matériau (monocristallin, polycristallin, monophasé, biphasé) et la méthodologie d'hydruration (gazeuse ou aqueuse) peuvent conditionnés la précipitation des hydrures en surface et en épaisseur.

Lors d'un chargement électrolytique, il est susceptible de former une couche d'hydrure en surface pour les alliages monophasé [3,7,76,139–141], illustré dans la Figure 25 (a et b), mais également avec des alliages biphasés $\alpha+\beta$ [140,142].

Poloni et al. [7] ont observé une évolution de surface au cours de leur chargement, passant de quelques nanomètres au micromètre, suite à la présence de phénomènes de surface pouvant être assimilé à des « bosses » / « cloques » répartit de manière hétérogène. Cette disparité de surface peut être liée à une absorption d'hydrogène distincte entre les grains de surface présentant des orientations diverses [91,143–145]. Des lames FIB réalisées sous cette cloque ont révélé, au moyen de la microscopie électronique à transmission (MET), la présence d'hydrures γ et δ en orientation cristallographique cohérente (OR4), comme illustré dans la Figure 25(d). Ainsi, l'origine de cette rugosité de surface peut être attribuée à la formation d'hydrures entraînant une expansion volumique (cf. Tableau 6).

A sein d'un matériau polycristallin monophasé α , les hydrures sont principalement localisés sur les joints de grains, ainsi que dans certains grains pour des teneurs en hydrogène spécifiques [8,146], tel illustré en Figure 25(f). De même, dans un alliage biphasé $\alpha + \beta$, les hydrures ont tendance à se concentrer sur les interphases, cf. Figure 25(g), car les joints de grains dans ces alliages peuvent agir comme des sites de piégeage pour l'hydrogène [103,147].



Figure 25 : Investigations au MEB d'alliage hydruré par chargement électrolytique : T40 (a) microstructure de la couche d'hydrure ; cartographies ESBD (b) Phases, (c) IPF correspondante [141], (d) Rugosité de surface (e) Analyse FIB [7]. Microstructure résultante hydrurée du (f) T40 (où C_H = 1245 wppm) et TA6V (où C_H = 1627 wppm) [8] La dilatation volumique de la phase α engendrée par la précipitation des hydrures peut atteindre des valeurs très élevées, jusqu'à près de 30% comme indiqué dans le Tableau 6, avec une dépendance à la température [91,148,149]. L'amplitude de cette déformation dépasse les capacités d'accommodation uniquement élastique. Par conséquent, diverses études soulignent l'existence de dislocations à l'interface entre la matrice et l'hydrure [105,130,150,151], ainsi qu'à proximité de l'hydrure [6,91,96,151–153], comme peut l'illustrer la Figure 26, voire à l'intérieur de l'hydrure [96,100,126–128,151,154].

La déformation que provoque la précipitation de ces hydrures est anisotrope [91,155,156]. L'anisotropie observée est influencée par la nature de l'hydrure et les relations d'épitaxie entre la matrice et l'hydrure [91]. Les propriétés élastiques des hydrures sont liées à la proportion d'hydrogène présent mais également du type de phase. Dans le cas des hydrures δ -TiH_{2-x}, avec x \in [0.6 – 0.66], les valeurs de E et μ décroissent quand la concentration en hydrogène augmente (C_H) d'après les relations : E(GPa) = 1519 – 23, 35 × C_H et μ (GPa) = 576, 4 – 8, 884 × C_H [157].

D'après les conclusions de Kapesser et al. [158] mais également de Wipf et al. [159], à température ambiante le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans les hydrures est estimé à environ 10^{-16} m²/s. Cette valeur est 100 fois inférieure à celle observée dans la phase α du titane pour la même température et par conséquence également inférieure à celle dans la phase β et celle au sein des joints de grain.



Figure 26 : Boucles de dislocation autour des précipités d'hydrure dans la phase α du titane, images au MET (a) [18] et (b) Axe de la zone [1010], g = 1210. Les vecteurs de Burgers des dislocations sont indiqués par les flèches étiquetées b [105]

4. Effet des hydrures

a. Comportement des hydrures

Les hydrures sont habituellement caractérisés par leur fragilité. Bien que cette assertion soit généralement acceptée pour des températures inférieures à 150 °C [91,124,160,161], elle est sujette à débat à des températures plus élevées.

À température ambiante, l'étude de Puls et al. [162] sur le comportement des hydrures de zirconium γ , δ et ϵ (qui sont similaires au comportement des hydrures de titane) a révélé une ductilité variable en fonction du type d'hydrure.

Guillot et al. [163] ont constaté que le champ de déformation engendrée par la dilatation volumique dû à la précipitation des hydrures pouvait être adapté pour enlever les incompatibilités de déformation. Les hydrures ne doivent pas toujours être perçus comme une phase « dure » au sein d'une matrice « molle ». Conforto et Feaugas [91] ont souligné que la manière dont les hydrures s'ajustent aux déformations plastiques dépend des relations d'orientation avec la matrice. Les hydrures pourraient davantage s'adapter aux déformations s'ils partagent une relation d'orientation avec la matrice. Les hydrures la matrice. Les hydrures, en raison de leurs valeurs élevées de limite d'élasticité, se comportent comme une phase "dure" lorsqu'ils sont insérés dans la matrice « molle » de la phase α . Ainsi, le comportement d'un alliage de titane hydruré peut être comparé à celui des alliages renforcés par une seconde phase.

Plusieurs auteurs ont signalé la capacité de l'hydrure à subir une déformation plastique, que ce soit sous forme massive [164,165] ou sous forme d'inclusions [4,96,132,133,153,163,166,167]. À l'échelle d'observation du microscope électronique à balayage (MEB), il est observé dans la direction de la charge mécanique un allongement des hydrures, mais également la présence de lignes de glissement les traversant [4,132,133], comme illustré en Figures 27 et 28.



Figure 27 : Imageries MEB de la surface d'un alliage de titane α hydruré puis déformé après un essai de fatigue à 0,15% (soit 12 000 cycles), illustrant la capacité des hydrures γ à se déformer avec (a) les bandes de glissement prismatique et (b) une macle {1012} [133]



Figure 28 : Imageries secondaires au MEB de la surface d'un alliage de titane α hydruré puis déformé en traction (ϵ = 12 %), illustrant la capacité des hydrures γ à se déformer avec (a) les bandes de glissement prismatique et (b) une macle {1012} [133]

b. Endommagement des alliages de titane

L'incorporation de l'hydrogène dans le titane jusqu'à la formation des hydrures a généralement un impact sur le comportement mécanique, en particulier sur la résistance à la rupture et la ténacité à basse température [92,168].

Lenning et al. [169] ont pu remarquer cet effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques, avec une réduction de ductilité, accompagné d'une augmentation de la limite élastique et de dureté, tel qu'illustré en Figure 29(a). La présence de l'hydrogène a également un impact sur les processus d'endommagement à la rupture. Huez et al. [6] ont observé que la formation de cavités, présentant une structure hexagonale comme illustré dans la Figure 29(b), se produit plus rapidement dans un alliage de titane α hydruré (T40) que dans un alliage non chargé, en raison de la présence d'hydrures. Ils constatent également la formation de cavités situés sur les hydrures orientés selon l'axe de sollicitation mécanique, cf. Figure 29(c).

La fragilisation causée par l'hydrogène des alliages de titane, due à la formation d'hydrures, découle principalement des propriétés élasto-plastiques distinctes de celles de la matrice α et des relations d'épitaxie entre les phases, souvent peu propice au transfert de la déformation [91]. La transition ductile-fragile du processus de fragilisation est fortement liée à la température. Elle peut être définie lorsque le plan d'habitat apparent des hydrures se rapproche d'un plan perpendiculaire à l'axe de sollicitation [126,127]. L'ensemble des recherches menées sur le sujet concordent sur le point suivant : l'initiation du dommage se produit à l'intérieur de l'hydrure plutôt qu'à l'interface [6,91,126,127,170].





D'après les résultats de Chang et al. [146], les concentrations locales d'hydrogène peuvent être considérablement plus élevées que la concentration globale. Ils émettent l'hypothèse selon laquelle les alliages biphasés pourraient être susceptibles de fragilisation en raison de la teneur élevée d'hydrogène dans la phase β . Cette concentration élevée d'hydrogène dans cette phase pourrait favoriser la décohésion locale ou améliorer la plasticité, accélérant ainsi la nucléation et, par conséquent, la fissuration. Kim et al. [10] ont quant à eux observé l'émergence d'un champ de contraintes aux joints de grains entre les phases α/β pendant la dilatation volumique de la phase β d'un alliage TA6V.

La plupart des études portant sur l'impact de l'hydrogène et des hydrures sur le comportement mécanique utilisent une méthode de chargement électrolytique, effectuée soit à température ambiante [6] ou soit à une température spécifique (80 °C) [8]. Après chaque pré-chargement en hydrogène, un traitement thermique est appliqué pour homogénéiser en épaisseur les hydrures précipités en surface, puis les essais mécaniques sont effectués à température ambiante.

Certains travaux ont effectué des pré-chargement en hydrogène en température (70 à 170°C) et les essais mécaniques en températures (70 à 170°C) [3,12,171]. Des essais de traction in-situ ont également été réalisés, à température ambiante [10], ainsi qu'à différentes températures (70 à 170 °C) [3,12].

Selon les conditions de chargement en hydrogène et les essais mécaniques réalisés, une gamme étendue de résultats est observée, allant de l'absence de modification des propriétés mécaniques et de la fragilisation à une diminution des propriétés et à de l'endommagement.

En ce qui concerne le mode de chargement gazeux, quelques études se penchent sur ce sujet.

Hardie et al. [172] ont réalisé des pré-chargements d'éprouvettes de traction en alliage TA6V à 600°C pendant 2 heures sous faible pression. Des essais à température ambiante ont été réalisés avec des éprouvettes contenant une concentration d'hydrogène allant de 30 à 1800 wppm, comme illustré en Figure 30. Ils ont observé une réduction de la ductilité accompagnée d'un durcissement de l'alliage biphasé α + β .



Figure 30 : Courbes de traction d'alliage de titane YA6V chargé en température (600°C) sous dihydrogène et déformé à température ambiante où \dot{c} = 2,5 x 10⁻⁶.s⁻¹ [172]

Nelson et al. [173] ont effectué sur un alliage TA6V de plusieurs morphologies microstructurales, des essais de ténacité à la rupture sur des éprouvettes pliées pré-fissurées soumises à une flexion en trois points dans une enceinte sous faible pression (<1 atm). Ils montrent que toutes les microstructures de TA6V étudiées, depuis les grains fins équiaxes d' α avec une fine dispersion de la phase β jusqu'à une microstructure grossière d' α aciculaire, est sujette à une fragilisation dans un environnement gazeux d'hydrogène à basse pression et à température ambiante. Ils concluent également que le type spécifique de rupture, qu'elle soit intergranulaire ou transgranulaire, dépend de la configuration initiale de la structure de l'alliage. Une structure bimodale serait plus encline à induire une rupture intergranulaire, tandis qu'une structure en lattes favoriserait une rupture transgranulaire.

Gaddem et al. [174] ont réalisé des essais de fatigue sur un alliage de TA6V à température ambiante et sous haute pression d'hydrogène de 15 MPa. L'hydrogène gazeux sous haute

pression a un impact défavorable sur la résistance à la fissuration par fatigue corrosive de l'alliage forgé en raison de modifications dans les mécanismes de croissance des fissures.

Yuan et al. [11] ont effectué, quant à eux, des essais de compression et de traction à température ambiante sur un alliage de titane TA6V hydrogéné dans une atmosphère d'hydrogène à 750°C pendant 1 heure, puis refroidi à l'air jusqu'à température ambiante. Les essais montrent que la résistance à la traction et l'allongement ultime diminuent avec l'augmentation de la teneur en hydrogène, tandis que la résistance à la compression et la réduction ultime s'améliorent après la teneur en hydrogène, cf. Figure 31. La déformation intergranulaire domine à l'état de traction. Tandis que la déformation intragranulaire domine à l'état de compression.



Figure 31 : Courbes de (a) traction et de (b) compression d'alliage de titane TA6V chargé en température (750°C) sous dihydrogène et déformé à température ambiante avec une vitesse de déplacement de la traverse constante de 0,5 mm/min [11]

Briant et al. [2], ont réalisé des chargements en dihydrogène sur des éprouvettes de traction mais pour un alliage monophasé α (T40) à température de 475°C pendant 6 heures sous de faibles pressions comprises entre 0,75 et 1,375 atm. Ils évoquent que les échantillons qui ont absorbé de l'hydrogène à des températures élevées ont formé des hydrures lors du refroidissement. Les essais effectués à température ambiante, ont révélé une fragilisation significative de l'alliage α , ces hydrures ont entraîné une diminution de l'allongement à la rupture. En même temps, la limite d'élasticité et la limite plastique croit avec la concentration croissante d'hydrogène. La Figure 32 illustre le comportement mécanique en traction du matériau en fonction de l'augmentation de la teneur en hydrogène, atteignant jusqu'à 3490 wppm.

La Figure 33 (a et b) illustrent les microstructures résultantes du chargement dihydrogène. Il est constaté la présence d'hydrures précipités aux joints de grains et dans les grains pour les deux

concentrations en hydrogène (600 et 3490 wppm). Toutefois, avec cette variation de teneur en hydrogène la morphologie microstructurale de l'alliage est modifiée passant d'une structure équiaxe à une structure de type lattes, évoquant un mécanisme de formation différent. Briant et al. évoquent une transformation de type martensitique, sans pour autant le démontrer. Avec l'augmentation de la teneur en hydrogène, les faciès de rupture des échantillons montrent que la rupture devient de plus en plus fragile, comparé à l'état non hydruré où la présence de cupules en observée, cf. Figure 33 (c, d et e). Des fissures sont également constatées sur la surface de rupture, cf. Figure 33(f).



Figure 32 : Courbes de traction de l'alliage de titane T40 chargé en température à 475°C sous dihydrogène et déformé à température ambiante où $\dot{\varepsilon} = 2,7 \times 10^{-4}.s^{-1}$ [2]



Figure 33 : Observation microstructurale au MEB d'un alliage T40. Après chargement dihydrogène à 475°C et sous pression \leq 1,375 atm où C_H = (a) 600 wppm (b) 3490 wppm. Après essai de traction sous air $\dot{\epsilon} = 2,7 \times 10^{-4}.s^{-1}$: faciès de rupture d'échantillons où C_H = (c) 0 wppm, (d) 600 wppm (e) 3490 wppm et (f) fractographie de surface où C_H = 600 wppm [2]

IV. Synthèse Bibliographie

Les caractéristiques principales du titane (structures cristallines, microstructure, anisotropie, comportement mécanique et mécanismes de déformation plastique) ont été rappelées.

L'hydrogène est un élément bêtagène. Les interactions du titane avec l'hydrogène, dépendent fortement de la phase considérée (α ou β). Les limites de solubilité de l'hydrogène sont comprises à température ambiante et pression atmosphérique entre 20 et 100 wppm pour la phase α et entre 5000 à 10000 wppm pour la phase β . Lorsque la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α est dépassée, des hydrures précipitent. Il en existe de 3 types : γ (TiH, structure QFC), δ (TiH_x, structure CFC), ϵ (TiH₂, structure QFC), présentant des relations d'orientation particulières avec la matrice. La formation de ces hydrures entraîne une dilatation volumique importante, source de champ de contraintes dans leur voisinage. Le coefficient de diffusion de l'hydrogène varie fortement selon les phases considérées : il est à température ambiante de l'ordre de 3,5 x 10⁻¹⁴ m²/s dans la phase α et de 10⁻¹⁶ m²/s environ dans les hydrures. Les limites de solubilité et le coefficient de diffusion varient avec la température selon des lois d'Arrhenius.

Contrairement au chargement gazeux, la distribution des hydrures obtenue par chargement cathodique est concentrée en surface et son homogénéisation en volume nécessite un traitement thermique.

Plusieurs travaux ont mis en évidence le caractère fragilisant des hydrures, conduisant à une baisse des propriétés mécaniques voire à une rupture prématurée, selon la teneur en hydrogène et selon le mode et la température de chargement mécanique. Cependant leur ductilité dépend de la température et leur orientation par rapport à la matrice peut permettre une accommodation de la déformation plastique.

Dans la majorité des études, l'apport d'hydrogène dans le matériau résulte d'un chargement cathodique ou d'un chargement gazeux sous très faible pression, et l'effet de l'hydrogène sur le comportement mécanique et la rupture sont étudiés via des chargements mécaniques limités essentiellement à des sollicitations uniaxiales sur éprouvettes lisses ou entaillées. Ces études concernent majoritairement des teneurs en hydrogène de l'ordre d'une centaine de wppm, correspondant à des situations où l'hydrogène est en solution solide et/ou forme des hydrures qui n'occupent qu'une fraction volumique limitée du matériau. Dans la littérature il ne semble pas exister d'étude exhaustive sur les effets de la variation combinée de température et de pression lors de chargement dihydrogène sur les microstructures obtenues, ni sur l'influence du temps de chargement ainsi que de l'état de surface.

Dans ce contexte, l'objectif est d'analyser l'impact des différents paramètres de chargement en dihydrogène (température, pression, durée de chargement, état de surface) sur la microstructure et la formation d'hydrures jusqu'à de fortes concentrations en hydrogène. Le but est l'obtention de microstructures à teneur en hydrogène et de distribution d'hydrures contrôlées, afin d'étudier par différents modes de chargement mécanique les mécanismes de déformation plastique et les phénomènes d'endommagement induits par l'hydrogène dans les alliages de titane.

CHAPITRE 2

MATERIAUX ET TECHNIQUES

EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré dans un premier temps à la présentation des matériaux et leur composition chimique suivi par les différentes méthodes et techniques expérimentales utilisées pour ce travail :

- les techniques de caractérisation microstructurale (section II)
- les modes de chargement en dihydrogène (section III)
- la mesure de la quantité d'hydrogène absorbée (section III.C)
- les différents dispositifs d'essai mécanique utilisés (section IV)

I. Matériaux de l'étude

Les matériaux utilisés sont l'alliage T40, nommé Grade 2 d'après la norme ASTM, de pureté commerciale monophasé α et l'alliage TA6V ELI, (Ti-6Al-4V ELI), nommé grade 23 d'après la norme ASTM, biphasé $\alpha+\beta$. Ils ont tous les deux été achetés chez Baoji Hanz Metal Material Co.,Ltd, sous forme de tôle laminée à chaud de 2 m² d'épaisseur environ 1 mm. Les tôles de

l'alliage T40 et de l'alliage TA6V ELI ont été fournies avec un état de surface « nettoyé » (légèrement « décapé à l'acide ») des impuretés superficielles issues du laminage.

Leur composition chimique donnée par l'usineur est présentée dans le Tableau 7 (en % mas. (max)).

| % mas. (max) | AI | V | Fe | С | N | Н | 0 | Ti |
|-----------------|------|-----|------|-------|-------|-------|------|------|
| T40 | - | - | 0,25 | 0,08 | 0,05 | 0,01 | 0,13 | Bal. |
| TA6V ELI | 5,95 | 4,1 | 0,18 | 0,038 | 0,013 | 0,009 | 0,11 | Bal. |

Tableau 7 : Composition chimique des alliages T40 et TA6V ELI (% mass.)

Dans l'alliage T40, en plus du titane, les éléments présents sont principalement le fer, l'oxygène, le carbone et l'azote qui sont des éléments interstitiels. Dans l'alliage TA6V les éléments principaux sont l'aluminium, le vanadium, le fer, le carbone, l'azote et l'oxygène. La composition chimique de ces deux alliages est cohérente avec de nombreuses études de la littérature [7,61,62,73,76,175–179].

A l'état de la réception, l'épaisseur mesurée des tôles de l'alliage T40 est $e = 0.98 \pm 0.01$ mm et celle de l'alliage TA6V ELI est $e = 1.02 \pm 0.01$ mm. Leurs dimensions sont représentées en Annexe 1 où :

- **DL** = direction de laminage
- **DT** = direction transverse
- **DN** = direction normale au pan de la tôle

Pour faciliter leur manutention et le prélèvement d'échantillons, les tôles ont été découpées en 4 coupons de longueur 1 m et de largeur 0,5 m (notées Zone de 1 à 4) et chaque coupon a été subdivisé en 4 parties, de longueur 50 cm et de largeur 25 cm. L'Annexe 1 précise les découpes de matière effectuées dans le plan (DL, DT) pour les différentes investigations menées.

II. Dispositifs expérimentaux de caractérisation microstructurale

Cette partie illustre l'ensemble des méthodes de caractérisation utilisées afin d'analyser l'évolution des microstructures des deux matériaux de l'étude.

A. Méthode de préparation de surface

Une scie à fil Struers a été utilisée afin de découper les petits échantillons rectangulaires (de taille < 1 cm²) et une machine de découpe par électroérosion, ROBOCUT α -C400iC, pour prélever sur la tôle les éprouvettes des essais mécaniques (la machine est pilotée par un ordinateur qui exécute le programme de découpe paramétré ; la découpe se fait en bain d'eau). Ces méthodes permettent de réduire sensiblement la taille de la zone potentiellement affectée par la découpe (écrouissage parasite...) au-delà du plan de coupe.

Pour l'ensemble des investigations au MEB, en EBSD ou par DRX, la préparation de surface des échantillons des deux matériaux s'est faite en deux étapes. Tout d'abord un pré-polissage est effectué avec des papiers abrasifs de carbure de Silicium (SiC), de différentes granulométries (600, 800, 1000, 1200, 2400 et 4000) – ces numéros sont associés au nombre de grains de SiC par unité de surface, c.-à-d. plus le numéro du papier est important, plus la taille des grains de SiC est faible. Lors de cette étape le lubrifiant utilisé est l'eau. Ensuite le polissage final dépend de l'alliage et de son état hydruré ou non.

Pour l'alliage T40 deux méthodes de finition ont été appliquées. Pour l'état initial, sans hydrure, un polissage électrolytique a été utilisé avec la solution A3 de Struers. Un flux d'acide est appliqué sur la surface de l'échantillon pré-poli, et combiné à une tension électrique permet d'égaliser progressivement la surface du matériau par effet de pointe. Une tension électrique de 35 V est appliquée entre l'électrode et l'électrolyte pour une durée de 20 secondes avec un « flow rate » de 12. En revanche pour les états hydrurés, l'attaque électrolytique n'est pas appropriée - réduction des phases d'hydrures - le polissage de finition effectué et le plus approprié est celui à l'OPS - suspension de grains micrométriques de silice SiO₂, pendant 20 minutes puis rinçage sur un drap d'eau pendant 15 minutes afin de réduire la présence des particules de silice en surface. Les échantillons par la suite baignés dans un bain d'éthanol sous ultrasons pendant 10 minutes pour retirer les dernières particules de SiO₂ encore présentes.

Dans le cas de l'alliage de titane biphasé $\alpha + \beta$, le polissage de finition appliqué est celui avec l'OPS + 10% de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). L'ajout de H₂O₂ est nécessaire pour révéler significativement la microstructure de cet alliage. L'Annexe 2 récapitule l'ensemble de ces différentes étapes.

B. Caractérisations

- 1. Microscopies
- a. Microscopie à Force Atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM – Atomic Force Microscopy) est une technique d'imagerie avancée qui permet d'observer la matière à l'échelle atomique et nanométrique. Elle permet l'étude des surfaces solides, en fournissant des informations détaillées sur leur topographie, leurs propriétés mécaniques et leurs interactions à l'échelle nanométrique, entre autres.

Le fonctionnement de l'AFM repose sur une pointe extrêmement fine et sensible, généralement en silicium, qui est fixée à l'extrémité d'un levier flexible. Lorsque la pointe est approchée de la surface de l'échantillon, les forces interatomiques entre la pointe et les atomes de la surface entraînent une déflexion du levier. Cette déflexion est mesurée à l'aide d'un laser et d'un détecteur, ce qui permet de reconstruire une image en trois dimensions de la surface à l'échelle nanométrique. Grâce à l'AFM, il est possible d'explorer une grande variété de matériaux, allant des surfaces solides, comme les cristaux, les métaux et les polymères, aux structures biologiques, comme les protéines et les cellules. La résolution atteinte par l'AFM peut atteindre quelques angströms, ce qui permet de visualiser les atomes individuels sur certaines surfaces.

On distingue différents modes d'opération qui permettent d'obtenir diverses informations sur les propriétés des échantillons étudiés. Les plus utilisés sont :

- Mode contact : Dans ce mode, la pointe de l'AFM est en contact direct avec la surface de l'échantillon. Les forces interatomiques entre la pointe et les atomes de la surface entraînent une déflexion du levier, ce qui permet de cartographier la topographie de la surface à l'échelle nanométrique. Ce mode a été principalement été utilisé dans cette étude afin d'avoir des images en 3D de la morphologie de surface des échantillons.

Mode sans contact : Dans ce mode, la pointe de l'AFM est maintenue à une faible distance audessus de la surface, sans entrer en contact direct. Les forces de Van der Waals entre la pointe et la surface sont mesurées pour obtenir des informations sur les interactions à courte portée. Ce mode a été utilisé dans le cas de cette étude lorsque les surfaces des échantillons étaient fortement endommagées.

Dans cette étude, le microscope à force atomique de la marque Bruker Dimension a été employé et les images ont été traitées à l'aide du logiciel NanoScope Analyses.

b. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La longueur d'onde des électrons étant plus petite que celle de la lumière visible, la microscopie électronique permet d'avoir une meilleure résolution qu'en microscopie optique. La Figure 34, montre une représentation schématique d'un microscope électronique



Figure 34 : Schéma d'un Microscope Electronique à balayage [180]

Un microscope est constitué des éléments suivants : un canon électronique, une colonne, des détecteurs. La colonne est composée de plusieurs lentilles condenseurs et de bobines de balayage. Les détecteurs peuvent être de différents types : détecteurs d'électrons secondaires, détecteurs d'électrons rétro-diffusés ou détecteurs InLens.

Lorsque les électrons primaires interagissent avec la matière, différentes interactions se développent. Les électrons secondaires sont émis en raison de l'excitation de la matière par les électrons incidents. Leur détection permet d'obtenir une image dont le contraste est lié principalement à la topographie de l'échantillon observé. Le détecteur InLens est un type de détecteur d'électrons secondaires situé directement dans la lentille condenseur. Il collecte uniquement les électrons émis dans un angle solide restreint, ce qui améliore la résolution associée.

D'autre part, les électrons rétro-diffusés se dispersent de manière élastique à travers le matériau avant de ressortir. Leur énergie est liée au numéro atomique des atomes, ce qui permet d'avoir une image à fort contraste chimique lors de leur détection. De plus, la diffusion élastique de ces électrons dépend de l'orientation cristallographique, ce qui permet d'obtenir un contraste cristallographique intéressant avec le détecteur d'électrons rétro-diffusés.

En plus des électrons, des rayonnements électromagnétiques sont aussi émis par l'échantillon après son excitation par un faisceau d'électrons. Les rayons X émis sont particulièrement étudiés à l'aide de la méthode EDX, qui permet d'obtenir des informations sur la composition chimique du matériau. En effet, l'énergie des rayons X émis est caractéristique des éléments chimiques présents.

Le comptage de l'intensité du rayonnement peut être effectué soit avant (dans le cas de l'EDS, spectroscopie à dispersion d'énergie), soit après (dans le cas du WDS, Spectroscopie à dispersion de longueur d'onde) un tri par longueur d'onde de ces rayonnements. Cela permet de réaliser une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique du matériau.

Dans ce travail, un microscope électronique à balayage ZEISS SUPRA 40VP avec un canon à émission de champ a été utilisé. Les électrons, accélérés sous une tension de 5 à 20 kV sur un intervalle de grandissement allant de 25X à 25 000X.

Ponctuellement le MEB S440 (filament de tungstène) a été utilisé pour effectuer des microanalyses avec un EDS Brucker XFlash SDD 10 mm.

- Electron Back-Scattered Diffraction – EBSD

Le principe de caractérisation EBSD (Electron Back-Scattered Diffraction) repose sur la diffraction des électrons rétrodiffusés par l'échantillon. Le système expérimental est illustré en Figure 35(a). Pour optimiser le rendement de rétrodiffusion des électrons, on incline l'échantillon à un angle de 70° dans la chambre du MEB et on fixe la tension d'accélération des électrons à 20 kV. Sur cet écran se forment les lignes de diffraction, également appelées bandes

de Kikuchi illustrées en Figure 35(b). Ces bandes résultent de la diffraction des électrons rétrodiffusés par les plans cristallographiques de l'échantillon, conformément à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$
 (2.II.1)

Dans l'équation 2.1, λ représente la longueur d'onde des rayons incidents, d_{hkl} est la distance interréticulaire entre plans {hkl}, θ est l'angle de diffraction correspondant et n est l'ordre de diffraction.



Figure 35 : (a) Schéma d'un système EBSD [181] ; (b) Digramme de Kikuchi en EBSD

Les diagrammes de Kikuchi obtenus sont comparés à ceux de la base de données. Chaque diagramme de Kikuchi représente une orientation spécifique d'un cristal. Pour l'indexation des scans EBSD, le logiciel NORDIF est utilisé. Ce logiciel permet de faire correspondre les diagrammes de Kikuchi avec les orientations cristallographiques connues et d'identifier ainsi les orientations des grains présents dans l'échantillon.

Les mesures sont effectuées sur des zones dont la taille et le pas de mesure dépendent de la précision souhaitée et de son caractère statistiquement représentatif ou non. Dans le cadre de cette étude les zones explorées varient typiquement entre environ 1000 μ m² avec un pas de

0,2 μ m (cas de l'état initial) et environ 120 μ m² avec un pas de 0,05 μ m (limite proche de résolution de l'appareillage) pour l'étude des états hydrurés.

À partir du logiciel TSL OIM, version 7 [182], différentes représentations graphiques peuvent être générées pour interpréter les résultats de l'EBSD et fournir des informations détaillées sur les microstructures considérées. Les principales fonctions utilisées sont :

- Cartographies mettant en évidence la distribution spatiale de différents éléments de la microstructure, notamment :
 - Orientations locales : la cartographie IPF (Inverse Pole Figure) attribue à chaque point de mesure la couleur correspondant à l'orientation cristalline de la direction considérée (par défaut la normale à la surface de l'échantillon) dans le triangle stéréographique standard (de la structure cristallographique considérée) servant de référence pour le code couleur. Les variations spatiales de couleurs mettent ainsi en évidence les désorientations locales de la microstructure analysée, à partir desquelles on peut définir les « grains » et les « joints de grains ».
 - Désorientations locales : tracé de frontières qui séparent les domaines désorientés. Ces frontières sont classées en deux catégories : les limites de faible désorientation (LAGB) lorsque l'angle entre deux pixels voisins est inférieur à 15°, et les limites de forte désorientation (HAGB) lorsque l'angle entre deux pixels voisins est supérieur à 15°. Les LAGB correspondent à des désorientations légères, tandis que les HAGB indiquent des désorientations plus importantes entre les grains. Il est également possible de tracer les désorientations caractéristiques des systèmes de maclage.

La cartographie KAM (Kernel Average Misorientation) permet de visualiser les désorientations moyennées entre chaque pixel de l'image et ses voisins les plus proches (trois voisins dans le cas de cette étude). Les cartographies KAM peuvent être qualitativement corrélées à la déformation plastique locale [183].

- La cartographie de taille des grains identifie les grains par rapport à leur taille moyenne. Un grain est défini comme étant composé d'au moins 3 pixels, avec des désorientations inférieures à 15° entre eux.
- Les **cartographies de phase** représentent la répartition spatiale des différentes phases présentes.
- Cartographies d'indice de qualité (IQ factor) : l'indicateur IQ, représenté en niveaux de gris est d'autant plus foncé que la qualité cristalline est détériorée au point de mesure et met ainsi en évidence les joints de grains et autres défauts

- Les **figures de pôles** sont les projections stéréographiques dans un repère échantillon des directions cristallographiques considérées et permettent de mettre en évidence la texture cristallographique du matériau via les renforcements des pôles sur la figure.
- Différents outils de mesures quantitatives ou de visualisation, par exemple :
 - Histogrammes de distribution de taille de grain (par défaut en fraction surfacique de diamètre équivalent)
 - Profils de désorientation entre deux points de l'image analysée
 - Visualisation des traces de plans cristallographiques
 - Cartographies de facteurs d'orientation (ex : facteur de Schmid, facteur de Taylor) mettant en évidence les effets d'anisotropie vis-à-vis des mécanismes de plasticité a priori favorisés selon le modèle considéré
 - c. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission implique l'utilisation d'un faisceau d'électrons fortement accéléré qui traverse un échantillon extrêmement mince, souvent de l'ordre de la dizaine à la centaine de nanomètres obtenu par un polissage mécanique (papier SiC 400 à 2400), permet d'avoir accès à des informations à une échelle très fine.

Le perçage des échantillons sous forme de lames de diamètre 3 mm, a été réalisé avec un équipement de polissage électrochimique associant une unité de polissage TENUPOL III de chez STRUERS à un cryostat de marque LAUD. Le MET utilisé est un « JEOL JEM 2011 » qui opère à 200 kV.

Initialement des observations MET étaient prévues avant et après chargement en hydrogène. Des essais de préparation de lames minces avec un protocole adapté de celui du titane [7,178] n'ont pas été concluants, notamment à cause de la version du TENUPOL utilisé .

Cette partie du travail n'a donc pas pu aboutir dans le cadre de cette thèse.

2. Diffraction des rayons X (DRX)

Deux appareillages de diffraction des rayons X, basée sur la loi de Bragg (équation 2.II.1), ont été utilisés⁴ : d'une part un goniomètre de texture pour obtenir pour déterminer la texture cristallographique globale du matériau, et d'autre part un diffractomètre θ , 2 θ pour identifier les phases présentes, notamment après chargement en hydrogène.

a. Goniomètre de texture cristallographique

La texture cristallographique est donnée par la distribution des orientations des grains du polycristal par rapport à un repère échantillon, elle est responsable de l'anisotropie des propriétés mécaniques globales. Elle est déterminée à l'aide de figures de pôles {hkl}, obtenues par les variations d'intensités diffractées par les plans {hkl} selon la direction de l'échantillon considérée.

Lors de la mesure, la source monochromatique (raie $K_{\alpha 1}$ du Cobalt de longueur d'onde 1,7889 Å) de rayon X et le détecteur sont fixés en position de Bragg pour la diffraction des plans {hkl}, et l'intensité diffractée par l'échantillon est mesurée pour toutes les positions de l'échantillon dans le repère du goniomètre (rotations de tilt et d'azimut).

Dans le cas des matériaux de structure hexagonale compacte, les mesures se font expérimentalement généralement pour les plans {0002}, {10-10}, {11-20}

b. Diffractomètre pour identification des pics de diffraction

Le dispositif du LSPM utilisé dans cette étude est un diffractomètre RX INEL Equinox 1000 avec un montage asymétrique illustré en Figure 36. Le faisceau source est rendu monochromatique (Cu $K\alpha 1 = 1,54056$ Å) et parallèle par l'utilisation d'un monocristal de germanium {111}. Un jeu de fentes croisées est disposé sur le trajet du faisceau incident à proximité du porteéchantillons. Ce porte-échantillons dispose de 3 degrés de liberté. Il s'agit du réglage de la position en hauteur de l'échantillon et de 2 rotations : ω (angle d'incidence du faisceau imposé à 6°et fixe lors de l'acquisition) et ϕ (rotation autour de la normale à l'échantillon permettant de minimiser les effets de texture). L'échelle de détection est un détecteur linéaire courbe en position fixe et couvrant le domaine angulaire 0°< 20 < 116° avec un pas $\Delta 20 = 0.03^\circ$.

⁴ Arrêt brutal des mesures en juillet 2022 suite au décès de l'Ingénieur de Recherche responsable du service DRX (M. Thierry CHAUVEAU)
La détermination des paramètres de maille et des pourcentages des phases a été réalisé par analyse Rietveld en utilisant le logiciel Material Analysis by Using Diffraction [184]. Dans le cas de matériaux massifs texturés les résultats des mesures de textures sont intégrés dans le logiciel pour effectuer les affinements.



Figure 36 : (a) Schéma d'un diffractomètre [185] (b) Diffractomètre du LSPM

III. Dispositifs pour le chargement en hydrogène gazeux

Au début de la thèse, le LSPM disposait uniquement de « l'essai de disque » pour réaliser des essais sous pression de dihydrogène à température ambiante ou à des températures modérées (jusqu'à 150°C). Au cours de la thèse, une nouvelle cellule de chargement a été conçue et testée pour permettre des chargements « statiques » (sans sollicitation mécanique) dans des

gammes de températures plus élevées (jusqu'à 500°C). Ces deux dispositifs expérimentaux sont décrits ci-après.

A. Essai de disque

L'essai de disque disponible au LSPM correspond initialement au dispositif normalisé selon la norme ISO 11114-4 [186], qui permet de sélectionner les matériaux appropriés pour une utilisation en présence d'hydrogène ou d'autres gaz comprimés susceptibles de provoquer des fragilisations. Il est également utilisé pour étudier l'effet de couplage entre chargement gazeux et déformation plastique [14].

Le principe de fonctionnement consiste à exposer un disque métallique à une pression croissante, à vitesse de pression constante, jusqu'à sa rupture. Le disque, de diamètre total 58 mm, est maintenu bloqué à sa périphérie entre deux brides circulaires boulonnées, et l'étanchéité est assurée par un joint en élastomère. La pression de gaz est ensuite appliquée sur la partie du disque non retenue par le bridage, de diamètre 2,6 mm. Le schéma du dispositif est illustré en Figure 37.

La vitesse de montée en pression, préalablement choisie avant l'essai, est contrôlée par le dispositif et peut varier dans une plage allant de 0,1 à 1000 bar/min (ce qui correspond à des vitesses de déformation comprises entre 10^{-3} s⁻¹ et 10^{-7} s⁻¹) [187,188]. Un capteur de pression est positionné au-dessus du disque ; lorsque ce capteur détecte une baisse de pression significative et/ou une chute brutale, l'essai est arrêté manuellement, indiquant que le disque a fissuré ou rompu. Étant donné que le montage est complètement hermétique, une chute de pression détectée signifie que le gaz a traversé le disque. La pression maximale atteinte correspond donc à la pression de rupture, P_{rupt}.

Le dispositif utilisé permet d'avoir accès à deux types de mesures expérimentales :

- La pression de rupture avec une incertitude ± 4 bars, suite aux bruits de l'électronique
- Les courbes flèche-pression, obtenues par le biais d'un capteur de déplacement placé sur la cellule d'essai, illustré en Figure 37, permettant de mesurer en millimètre le déplacement du sommet du dôme formé au cours de l'essai avec une précision de ± 0,015 mm

Le phénomène de fragilisation au cours de l'essai se produit principalement dans la zone de concentrations de contraintes (zone du rayon de courbure) où il est pratiquement impossible de mesurer les déformations de manière précise. La mesure de la flèche du disque obtenue, ne fournit qu'une information globale sur le comportement du disque au cours de l'essai.



Figure 37 : Schéma de la cellule de l'essai de disque [187]

Le rapport des pressions de rupture obtenues sous gaz neutre, l'hélium, et sous gaz fragilisant, l'hydrogène, permet de définir un indice de fragilisation [186,188] :

$$I = \frac{P_{He}}{P_{H2}}$$
(2.11.1)

où l'indice de fragilisation, sans unité; P_{He} pression de rupture sous hélium (bar) et P_{H2} pression de rupture sous hydrogène (bar).

La norme considère que le matériau ne doit pas être utilisé dans un milieu hydrogéné si I > 2.

- Adaptation des essais à des températures supérieures à l'ambiante

Des ajustements ont été réalisés sur le dispositif du LSPM, qui était d'abord destiné à des essais à température ambiante, puis à des températures modérées (jusqu'à maximum 70 °C). La température de 70°C avait été fixée lors d'études antérieures sur d'autres alliages de titane utilisés dans des applications de l'aéronautique [15]. En raison des moyens disponibles et des

impératifs de sécurité, la température maximale a été limitée à 150 °C dans le cadre de cette étude.

Un ruban chauffant est appliqué autour du dispositif et entouré de brique réfractaire circulaire pour éviter la dispersion de la chaleur en cours de l'essai (cf. Figure 38). Tout en gardant l'étanchéité de l'essai, un trou a été créé dans une des brides métalliques, pour insérer la sonde de température au-dessus de la zone centrale du disque de l'essai, et avoir un meilleur contrôle de la température au cours de l'essai (± 2°C). Le système est laissé ensuite se refroidir, lorsque l'essai est terminé.



Figure 38 : Cellule de l'essai de disque du LSPM (a) vue globale, (b) zoom (avant mise en place de l'isolant) de zone d'insertion de la sonde de température

B. Développement d'une cellule de chargement gazeux

Une cellule de chargement gazeux compatible avec les dimensions d'éprouvettes de mini traction et de cisaillement (cf. § IV), a été conçue et réalisée au LSPM par N. Fagnon et N. Girodon, à l'aide du logiciel COMSOL. Un bloc d'acier inoxydable traité pour résister à l'hydrogène, le XN26TW (X6NiCrTiMoVB25-15-2), a été acheté chez AUBERT & DUVAL sous forme de cylindre pour concevoir une cellule de chargement gazeux en dihydrogène couplé à de la température, où P_{max} = 1000 bars et T_{max} = 700°C. Le schéma de cette cellule initiale est représenté en Figure 39, le volume total de l'intérieur du cylindre est de 49,48 cm³. Les caractéristiques du fournisseur de cet acier sont en Annexe 3.





Figure 39 : Dispositif de chargement gazeux développé (a) schéma initial et photo de la cellule (b) de côté (c) ouverte

Un programme sous LABVIEW a été créé pour contrôler les différents éléments qui constituent le dispositif (vanne pneumatique, capteur de pression, capteur de température, …), ainsi que l'enregistrement des datas de température et pression pendant l'essai. La cellule est constituée de deux parties (mâle et femelle) s'assemblant par filetage. Après insertion des échantillons la cellule est maintenue dans un étau pour être fermée par vissage manuel à l'aide de deux clés plates de 50 mm.

Le schéma de l'ensemble du dispositif de chargement est présenté Figure 40(a), et la cellule Figure 40(b). La cellule de chargement (B) est alimentée en dihydrogène par une réserve de gaz (A) sous haute pression (1500 bars) obtenue par un compresseur relié à la bouteille fournisseur (X). Les essais sous haute pression de dihydrogène pouvant être dangereux (haute inflammabilité et risque d'explosions), une attention particulière a été portée à la sécurité. Le dispositif est installé dans une zone du laboratoire préexistante certifiée ATEX (zone à ATmosphères EXplosives). Outre le dimensionnement de la cellule de chargement pour résister à la haute pression et à la température, différentes précautions ont été prises :

- La tuyauterie, les capteurs de pression et les vannes sont spécifiquement adaptés pour la haute pression et pour le fonctionnement sous hydrogène ;
- La bouteille de gaz, ALPHAGAZ 1 Hydrogène 50L 200 Bars, à l'extérieur du bâtiment, n'est pas directement reliée à la cellule de chargement sous pression, un réservoir intermédiaire est utilisé afin de réduire les volumes de gaz, et la recharge en gaz est contrôlée par le programme ;
- Une paroi de protection en plexiglas entoure l'ensemble réserve-cellule de chargement et le sépare de l'opérateur ;
- En cas de fuite un aspirateur de gaz est positionné au-dessus de la cellule ;
- Un disque de rupture (1000 bars H₂) positionné au niveau de la cellule permet d'éviter tout risque de surpression ;
- Plusieurs vannes manuelles sont positionnées à des endroits stratégiques (vanne de sortie d'urgence vers l'extérieur et vanne de recharge en gaz vers la cellule) ;



- A Réserve HP 1500 bars 1L
- B Cellule de chargement
- X Bouteille ALPHAGAZ 1 Hydrogène L50
- 📃 Enceinte de plexiglas

- 1 Capteur pression
- 2 Capteur pression cellule
- **3** Disque de rupture (1000 bars H₂)
- Vanne : manuelle 🛶 et pneumatique 🛔





Pour chauffer les échantillons placés dans la cellule, un collier chauffant de fourni par VULCANIC est positionné autour de l'enceinte métallique, illustré en Figure 40(b), permettant ainsi d'avoir une gamme de température comprise entre l'ambiante et une température maximale de 500°C. La température est contrôlée par un PID lié à un thermocouple s'insérant dans la chambre de chargement et sur les échantillons afin avoir un contrôle précis de la température lors des essais de maintien sous pression.

C. Analyseur d'hydrogène (Galileo G8)

La quantification globale de la concentration d'hydrogène absorbée par les échantillons a été déterminée avec le dispositif G8 Galileo de BRUKER, illustrée en Figure 41, après chargement dihydrogène les échantillons sont pesés et insérés dans l'analyseur.

La méthode utilisée pour mesurer les concentrations d'hydrogène (jusqu'au wppb) repose sur l'utilisation d'un gaz porteur et d'une technique d'extraction par fusion, combinée à une détection infrarouge et/ou par conductivité thermique.

Pour ce faire, l'échantillon sous forme solide est chauffé à haute température (environ 2000°C) dans un creuset en graphite à l'intérieur d'un four à électrodes (également nommé four à impulsion) en présence d'un gaz inerte circulant en tant que gaz porteur. Le creuset en graphite permet à la fois d'être l'élément chauffant, positionné entre les deux électrodes du four et dont son refroidissement se fait par un circuit d'eau, et le récipient pour l'échantillon analysé. Par un système de déplacement pneumatique, la partie inférieure du four où est positionné le creuset s'ouvre et se referme pour effectuer l'analyse. Une programmation de la température du four est nécessaire, elle est contrôlée par un pyromètre et la mesure se fait directement sur le creuset en graphite. Outre le contrôle de la température, il est aussi possible de paramétrer un contrôle s'appuyant sur le courant ou la puissance.

Lorsque l'échantillon est chauffé, les gaz qui en désorbent sont transportés par le gaz inerte (azote) jusqu'aux différents détecteurs, passant par une série de filtres. Le mélange gazeux est d'abord dirigé à travers des tampons en laine de verre pour éliminer les particules les plus grosses telles que la poussière de carbone. Cette étape est multipliée à plusieurs reprises au cours du parcours du gaz. Le mélange gazeux passe ensuite à travers un filtre à réactifs de Schuetze (aussi nommée Schütze) pour convertir le CO en CO₂.

La concentration globale en hydrogène est ensuite quantifiée par le détecteur, qui est constitué d'un pont de Wheatstone, correspond à un circuit électrique de quatre résistances connectées deux à deux en parallèle. Ces résistances rencontrent soit le gaz de référence (N_2 pur) à une température donnée, soit avec le gaz échantillon (un mélange de N_2 et H_2) à une autre température en raison de leur conductivité thermique différente.

Lorsque les quatre composants sont à la même température, leur résistance à la même valeur, ce qui signifie que le circuit est en équilibre. Cependant, lorsque l'hydrogène est désorbé de l'échantillon, la composition du gaz traversant le chemin du matériau est modifiée, ce qui altère la conductivité thermique du mélange et, par conséquent, la température du gaz dans lequel se trouve la résistance.

Étant donné que la conductivité thermique de l'hydrogène est supérieure à celle de l'azote (sept fois plus élevée), le mélange gazeux atteint une température supérieure à celle du gaz porteur. Cela conduit à avoir les résistances à des températures différentes dans les deux voies, provoquant un déséquilibre dans le circuit en pont. La différence de tension est déterminée et permet de fournir des informations sur la quantité d'hydrogène présente dans le gaz d'échantillon, donnant in fine la concentration globale en hydrogène dans les échantillons (analyse en 5 minutes).



Figure 41 : Dispositif Galileo G8 de BRUKER

IV. Essais mécaniques sous air

A. Essais de traction

Pour caractériser le comportement mécanique des matériaux à l'état initial, des essais de traction sous air à température ambiante ont été effectués sur la machine de traction électromécanique Schenck de capacité 100 kN. Des essais sur une mini-machine de traction de capacité 5 kN développée antérieurement au laboratoire (par R. CHIRON) ont été également réalisés sur des éprouvettes de taille réduite, compatible avec les dimensions de la cellule de chargement en hydrogène.

Au cours d'un essai de traction la longueur utile L de l'éprouvette augmente et sa section S diminue. On a L = L₀ + Δ L où Δ L est l'allongement et L₀ la longueur utile initiale. On définit à chaque instant la contrainte « vraie » σ (contrainte de Cauchy) et la déformation « vraie » ε (déformation logarithmique) par : $\sigma = \frac{F}{S}$ et $\varepsilon = ln \frac{L}{L_0}$ où F est la force de traction mesurée par la cellule de force. Si la déformation se fait sans variation de volume (cas de la déformation plastique, ou de la déformation totale avec part élastique négligeable) la section actuelle est reliée à la section initiale S₀ par $S = S_0 e^{-\varepsilon}$.

Lorsque l'essai est fait à vitesse de déplacement traverse v_T imposée, l'allongement de l'éprouvette est assimilé au déplacement de la traverse (cas d'une machine suffisamment rigide), et la vitesse de déformation (initiale) est estimée par $\dot{\varepsilon} = \frac{v_T}{L_2}$.

Dans le cas d'utilisation d'un extensomètre, l'allongement est directement mesuré sur l'éprouvette, ce qui permet une mesure plus précise de la déformation de l'éprouvette.

La géométrie des éprouvettes et la machine de mini traction utilisée sont présentées Figure 42.



Figure 42 : Schémas des éprouvettes de traction (a) macro (b) mini et machine pour mini traction

B. Essais de cisaillement simple

Des essais de cisaillement simple à l'échelle macroscopique ont été réalisés sur un dispositif monté sur une machine de traction électro-mécanique MTS d'une capacité maximale de 100 kN, capable de déplacer la traverse à des vitesses allant de 0,001 à 500 mm/min, illustré en Figure 43(a). Le principe de l'essai de cisaillement simple consiste en un glissement relatif de deux blocs rigides auxquels l'éprouvette est solidement fixée.

Les essais de cisaillement permettent d'étudier le comportement mécanique de tôles métalliques jusqu'à de grandes déformations plastiques (typiquement 80% en chargement monotone) car contrairement à l'essai de traction ne se produit pas le phénomène de striction. De plus la réalisation d'essais « inversés » en changeant le sens de sollicitation après une amplitude de pré-déformation prédéfinie permet d'accéder à la part cinématique de l'écrouissage pour des échantillons minces (incompatibles avec la réalisation d'essais classiques de traction-compression). Cependant, l'utilisation de l'essai de cisaillement simple pour déduire l'écrouissage du matériau des courbes force-déplacement nécessite des précautions particulières sur la qualité du serrage et sur les dimensions de la partie cisaillés afin d'avoir un champ de déformation homogène, éviter le flambage et minimiser l'effet des bords libres de l'éprouvette. [189].

Pour le dispositif utilisé dans cette étude, les éprouvettes sont de forme rectangulaire, de longueur L = 30 mm et de largeur l = 18 mm (illustré en Figure 43 (b et c)), la largeur de la zone utile cisaillée est e = 2 mm, imposée par le montage mécanique des mors. Les deux jeux de mors sont reliés respectivement à la partie fixe et la partie mobile du dispositif et astreignent l'éprouvette à rester dans le même plan. L'ensemble est maintenu en place grâce à quatre tirants et six vis serrées avec une clé dynamométrique, appliquant un couple de serrage adapté à la nature du matériau testé.

Les essais sont réalisés à une vitesse de déformation constante ($\gamma = \sqrt{3.10^{-3}s^{-1}}$) grâce à l'asservissement de la machine sur l'extensomètre optique. L'éprouvette est initialement peinte en blanc et marquée d'un trait noir perpendiculaire à la direction de cisaillement. L'évolution de l'inclinaison d'un angle θ de cette ligne, suivie par une caméra CDD, au cours de l'essai permet la mesure de la déformation en cisaillement (ou « glissement ») γ imposée à l'éprouvette (tan $\theta = \gamma$). Grâce à l'enregistrement de la force axiale F par la cellule de force de la machine de traction, des courbes contraintes de cisaillement τ - déformation de cisaillement γ peuvent être construites où $\tau = F/L * e$.

Dans l'hypothèse où le comportement peut être considéré comme isotrope, et en ne tenant compte en première approximation que des composantes de cisaillement, la contrainte équivalente de Von Mises s'écrit $\sigma = \sqrt{3.\tau}$ et la déformation équivalente de Von Mises en chargement monotone $\varepsilon = \gamma / \sqrt{3}$.



Figure 43 : Dispositif de cisaillement monté sur la machine MTS (a) ; Position de l'éprouvette entre les mors (b) ; Eprouvette de cisaillement à l'état initial (i) et à l'état déformé (ii) (c)

C. Essais de dureté

Les essais de microdureté ont principalement été effectués pour suivre l'évolution de la dureté des matériaux en fonction de l'augmentation de la teneur en hydrogène. Les essais de microdureté ont été réalisés à l'aide d'un appareil Duramin A300 de la marque Struers. La dureté Vickers (HV) est obtenue en mesurant les longueurs des diagonales d'une empreinte laissée par l'introduction d'un pénétrateur pyramidal en diamant avec une charge spécifique appliquée sur le matériau. La dureté Vickers HV est déterminée à partir de l'équation suivante :

HV =
$$0.189 \frac{F}{d^2}$$
 (2.IV.1)

Où : F = force appliquée et d = longueur moyenne des diagonales de l'empreinte.

CHAPITRE 3

MICROSTRUCTURE ET COMPORTEMENT MECANIQUE A L'ETAT INITIAL

Ce chapitre est constitué de deux parties. La première est consacrée aux investigations microstructurales MEB/EBSD et DRX de l'état initial des deux alliages considérés. Dans la deuxième partie sont présentés les essais mécaniques réalisés à l'état initial : d'une part des essais traction simple et cisaillement simple à l'air à température ambiante, d'autre part des essais de disques sous hélium et sous hydrogène à des températures entre l'ambiante et 150°C.

I. Généralités

- Rugosité de surface à l'état brut et après polissage

L'état de réception des tôles a été nommé « état brut ». L'aspect général de la surface de l'alliage T40 et de l'alliage TA6V ELI au MEB en imagerie d'électrons secondaires est illustré par Figure 45. A faible grandissement l'aspect de la surface montre la subsistance de traces des rouleaux de laminage. A une échelle plus fine, cette morphologie de relief orientée selon la direction de laminage est toujours visible sur l'alliage T40 (cf. Figure 45(a)), tandis qu'une topographie sans direction préférentielle est mise en évidence pour l'alliage TA6V ELI (cf. Figure 45(b)). La rugosité apparente semble inférieure au micron.

Des mesures de rugosité (Ra), à l'état brut et après différentes conditions de polissage, ont été effectuées par AFM sur des scans de 50 x 50 μ m² sur des échantillons de dimension (1 x 0,5 cm²) prélevés dans le plan de la tôle (DL,DT). Les mesures sont présentées dans le Tableau 8, chaque mesure étant la moyenne de 3 scans. Elles montrent l'amélioration sensible de la planéité de surface. La Figure 44 illustre un exemple de ligne de profil par état de préparation de surface des deux alliages.

| Etat de surface | T40 | TA6V ELI | |
|-----------------|----------------|----------------|--|
| BRUT | 167,4 ± 5,3 nm | 159,1 ± 3,1 nm | |
| SiC 600 | 152,7 ± 4,8 nm | 150,2 ± 3,9 nm | |
| SiC 1200 | 54,6 ± 3,3 nm | 59,2 ± 3,8 nm | |
| OPS | 4,6 ± 0,4 nm | 4,3 ± 0,3 nm | |

Tableau 8 : Mesures de rugosité de surface en AFM pour différents états de polissage des tôles initiales des alliages T40 et TA6V ELI





CHAPITRE 3. CARACTERISATION DE L'ETAT INITIAL



↑ DL ← DT DN

Figure 45 : Surface à l'état brut des tôles : alliage (a) T40 ; (b) TA6V ELI

- Diffractogrammes θ -2 θ

La Figure 46 montre les diffractogrammes DRX obtenues à l'état brut et à l'état poli OPS pour l'alliage T40 et l'alliage TA6V ELI. Le Tableau 9 indique les paramètres de maille déduits des mesures (avec un angle d'incidence de 6°) pour les deux matériaux à l'état poli OPS. Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature [7,8,58,61,76,112,177,178,190,191].

| (±0,001 Å) | Phase | Phase β (c.c) | |
|------------|-------------------------|----------------------|-------------|
| T40 | a = 2,954 Å c = 4,689 Å | | |
| TA6V ELI | a = 2,924 Å | c = 4,668 Å | a = 3,188 Å |

Tableau 9 : Paramètres de maille identifiés par DRX sur les matériaux de l'étude

De plus, des analyses DRX effectuées pour l'alliage T40 avec un angle incident de 2° sur différentes zones de la tôle, ont permis d'identifier pour l'état brut la présence de pics d'oxyde TiO (CFC, avec un paramètre de maille où a = 4,320 Å). Par contre aucun pic d'oxyde n'a été détecté pour l'alliage TA6V ELI.



Figure 46 : Spectres DRX à l'état brut (avec un angle d'incident de 2°) et à l'état poli (avec un angle d'incident de 6°) de l'alliage T40 et TA6V ELI

- Teneur initiale en hydrogène

Des mesures de concentration en hydrogène ont été effectuées sur des échantillons de dimension 1 cm x 0.5 cm prélevés à différent endroits de la tôle à état brut. Les résultats ont montré que les concentrations étaient pour les deux alliages inférieures ou égale à 0,01 wppm, comme indiqué dans le Tableau 10. Ainsi il a été considéré dans ce travail que la teneur en hydrogène à l'état initial pour l'alliage T40 et l'alliage TA6V ELI est supposée nulle.

| (en wppm) (± 0,01) | Mesure 1 | Mesure 2 | Mesure 3 | Mesure 4 | Mesure 5 |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T40 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| TA6V ELI | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,00 |



Tableau 10 : (a) concentrations d'hydrogène mesurées à l'état initial des alliages T40 et TA6V ELI (b) Screenshot d'une fenêtre d'analyse avec le logiciel Galileo

II. Analyse microstructurale de l'alliage monophasé α - T40 (grade 2)

Après préparation des surfaces selon le protocole présenté en §II.A du chapitre 2, des observations MEB et des cartographies EBSD ont été effectuées dans le plan (DL,DT) ainsi que sur des sections de normale DT et DL.

- Taille et forme des grains

La Figure 47 montre l'aspect général de la microstructure en électrons secondaires dans le plan (DL, DT) et la cartographie d'indice de qualité (IQ factor) obtenue en EBSD, ainsi qu'une représentation en 3D de la microstructure. Les cartographies de figures de pôles inverse (IPF) des différentes directions de référence et les histogrammes de taille de grains correspondants sont présentés en Figure 48. La microstructure apparait globalement similaire dans les différents plans, avec des grains α équiaxes. La taille de grain présente une dispersion importante - entre quelques microns et une centaine de microns. La taille moyenne sur les surfaces de normale DN, DT et DL est respectivement 45, 42 et 43 µm, ce qui est cohérent avec la valeur moyenne 45 ± 10 µm obtenue dans le plan (DL, DT) sur une surface totale de 16 mm²

soit 8000 grains correspondant à 6 cartographies EBSD dans le plan (DL, DT) pour une étude plus statistique. A noter que la taille des zones analysées en épaisseur est moins grande qu'en surface à cause de la faible épaisseur de la tôle (0,98 mm). Ces valeurs sont cohérentes avec plusieurs études de la littérature pour ce matériau [7,8,58,61,76,92,177,178,190,192,193].



Figure 47 : Investigations MEB de l'état initial poli de l'alliage T40 (a,b) imageries secondaires dans le plan (DL,DT), (c) cartographie d'indice de qualité (IQ) dans le plan (DL,DT) (d) Microstructure en 3D du T40 à l'état initial



Figure 48 : Cartographies EBSD de l'état initial de l'alliage T40 : (I) dans le plan (DL, DT) : IPF de la direction (a) DN (b) DL ; (II) dans le plan (DN, DL) : IPF de la direction (d) DN (e) DT ; (III) dans le plan (DN, DT) : IPF de la direction (g) DN (h) DL et (c, f, i) les histogrammes de taille de grains dans les différents plans

- Désorientations intra et inter-granulaires

Les cartographies IPF ci-dessus ainsi que la cartographie d'indice de qualité (IQ factor), cf. Figure 47 (c et d), mettent clairement en évidence la structure polycristalline du matériau et les joints de grains. Afin de préciser leur nature, la Figure 49(a) représente, dans le plan (DL, DT), la cartographie de désorientation mettant en évidence les joints de faible désorientation (Low Angle Grain Boundary ou LAGB) d'angle de désorientation inférieur à 15° (en rouge), et ceux de forte désorientation (High Angle Grain Boundary ou HAGB), supérieure à 15° (en bleu). La Figure 49(b) représente l'histogramme de la fraction de joints de grains en fonction de l'angle de désorientation, en accord avec la littérature [179]. Les HAGBs sont prédominants dans le matériau. La proportion de ces angles de fortes désorientations est égale à 92,3% surfacique pour une zone de 1*1 mm². Dans toutes les cartographies EBSD réalisées dans les différents plans (DL, DT), (DN, DL) et (DN, DT) la proportion de HAGB a toujours été trouvée de l'ordre de 90%.



Figure 49 : (a) Cartographies des joints de grains désorientés de 5° à 15° (rouge) et de 15° à 180° (bleu). (b) Histogramme représentant la fraction de joints de grains en fonction de leur angle de désorientation

La cartographie des désorientations locales au sein de la microstructure structure a été tracée en utilisant la méthode KAM (Kernel Average Misorientation), comme l'illustre la Figure 50. Les résultats obtenus montrent globalement de faibles distorsions locales intra et intergranulaires (en bleu). Néanmoins quelques grains présentent des désorientations intragranulaires légèrement plus élevée (en vert) évoquant une sous-structure typique de grains non totalement recristallisés, comme illustré sur la Figure 50(b).



Figure 50 : (a) Cartographie des désorientations locales KAM et (b) cartographie IPF zoomée selon DN du T40 à l'état initial dans le plan (DL, DT)

- Texture cristallographique

La Figure 51 (a et b) montrent les figures de pôles {0002}, {1010} et {1120} obtenues respectivement par EBSD dans une zone de 1000 x 1000 μ m² et par DRX (d'un échantillon de 1 x 1 cm²). Elles montrent la bonne cohérence des deux types de mesure et montrent que la zone analysée par EBSD est suffisamment statistiquement représentative de la texture globale. Les figures de pôles {0002} montrent que les orientations préférentielles des axes <c> de la phase hexagonale sont centrées autour des deux orientations situées à environ ± 37° de la direction normale DN dans le plan (DN, DT). L'étalement de l'orientation des axes <c> autour de ces deux composantes préférentielles conduit à une large distribution de la direction DN autour de la direction [0001] dans le triangle standard de la maille hexagonale, comme le montre la figure de pôle inverse de la direction DN sur la Figure 52. Par ailleurs, les figures de pôles {1010} indiquent une orientation majoritaire de la direction DL autour de la normale aux plans prismatiques.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature [7,8,31,58,61,76,92,177,178,190,192– 194] pour les alliages de titane laminés, où le renforcement des axes <c> à 30-35° environ de DN dans le plan (DL, DT) est classiquement observé, avec des variations dépendant du type d'alliage et de l'état métallurgique du matériau.



Figure 51 : Figure de pôles à l'état initial de l'alliage T40 obtenues : (a) en EBSD (b) en DRX



Figure 52 : Figure de pôle inverse de la direction DN de l'alliage T40

- Statistiques des facteurs de Schmid en traction et en cisaillement

Une étude statistique est menée sur une surface de 1 x 1 mm² du plan (DL, DT) de l'état initial de l'alliage T40 en considérant les 5 systèmes de glissement évoqués en chapitre 1. Même si le

calcul des facteurs de Schmid par OIM ne permet pas de tenir compte de la hiérarchie des cissions critiques, il permet de visualiser les effets d'orientation.

La Figure 53 montre les cartographies des facteurs de Schmid maximaux pour les 5 familles de systèmes de glissement dans le cas de la traction selon DL. Les cartographies pour la traction selon DT et le cisaillement sont illustrées en Annexe 4. La Figure 54 présente la distribution des facteurs de Schmid en fraction surfacique en traction, en accord avec la littérature [179], et en cisaillement selon les directions DL et DT, et le Tableau 11 montre les pourcentage de grains pour lesquels les facteurs de Schmid sont supérieurs à 0,4. Il apparait ainsi une nette différence entre le cas de traction selon DL et celle selon DT : en particulier le système prismatique est favorablement orienté pour la traction selon DL mais pas selon DT, et dans les deux cas les systèmes pyramidaux π_1 < c + a > sont favorablement orientés, résultat en accord avec la littérature [61,179,195]. Cette anisotropie entre traction selon DL et selon DT peut se comprendre qualitativement à partir des orientations préférentielles de la texture. Par contre, à cause de l'invariance des facteurs de Schmid maximaux entre le cisaillement selon DL et celui selon DT, due à la forme de la matrice des contraintes, les systèmes favorablement orientés sont les mêmes en cisaillement selon DL et selon DT, et dans les deux cas le système pyramidal π_1 <c+a> apparait prédominant. Dans le cas où les systèmes prismatiques ne sont pas favorablement orientés on peut s'attendre à une activation plus importante du maclage.



Figure 53 : Cartographie des facteurs de Schmid maximaux dans le cas de la traction selon DL de l'alliage T40 pour les systèmes de glissement : (a) prismatique, (b) basal, pyramidal : (c) π_1 <a> et (d) π_1 <c+a> et (e) pyramidal π_2 <c+a>



Figure 54 : Distribution des facteurs de Schmid maximaux dans le T40 pour des sollicitations en (a) traction selon DL, (b) traction selon DT, (c) cisaillement selon les directions DL ou DT

| (en %) | Prismatique | Basal | Pyramidal π1 <a> | Pyramidal π1 <c +="" a=""></c> | Pyramidal π2 <c +="" a=""></c> |
|--------------------------|-------------|-------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Traction DL | 73,64 | 19,39 | 85,93 | 95,15 | 71,71 |
| Traction DT | 22,19 | 59,41 | 66,98 | 73,68 | 44,58 |
| Cisaillement DL et DT | 49,26 | 30,96 | 83,03 | 73,38 | 65,07 |

Tableau 11 : Pourcentage surfacique de grains a calculé avec un facteur de Schmid supérieur à0,4 pour des sollicitations en traction et en cisaillement selon les directions DL et DT

III. Analyse microstructurale de l'alliage biphasé (α + β) - TA6V ELI (Grade 23)

Après préparation des surfaces selon le protocole présenté en §II.A du chapitre 2, des observations MEB et des cartographies EBSD ont également été effectuées dans le plan (DL, DT) ainsi que sur des sections de normale DT et DL.

- Aspect général de la microstructure

L'alliage TA6V ELI présente des hétérogénéités de microstructure issues des « macro-zones » formées lors de la transformation des ex-grains beta [7,69,72,73,71,196]. Elles sont nettement perceptibles en épaisseur comme illustré par la Figure 55 dans le plan (DL,DN) où l'on distingue des « bandes » d'épaisseur de l'ordre de 30 ± 10 µm, conduisant à des variations locales de texture cristallographique. Les FDP de l'ensemble de la zone ZLN, de dimensions 100 x 200 µm² sont présentées Figure 55(c), ainsi que les FDP de deux zones typiques de texture différente.

Une zone de $350*350 \ \mu\text{m2}$ (ZLT) a été choisie dans le plan (DL,DT) pour analyser plus précisément la microstructure (cf. Figure 56).



Figure 55 : Cartographie EBSD du TA6V à l'état initial : (a) Microstructure en 3D avec indication des zones ZLT et ZLN analysées ; (b) cartographie IPF selon la direction DT dans le plan (DL,DN) et (c) les figures de pôle de la zone ZLN et de macro-zones de la phase α

- Taille et forme des grains

Dans le plan (DL,DT) des hétérogénéités aux contours diffus, globalement allongés dans la direction DL, sont également perceptibles, avec des alternances de zones où dans la phase α la direction DN apparait soit proche d'une direction [0001], soit d'une direction [2-1-1 0], comme le montre la cartographie IPF de la zone ZLT de la Figure 56. Cette zone comprend environ 28 000 grains α et 8 000 grains β .



Figure 56 : IPF de la direction DN dans le plan (DL,DT) de l'alliage TA6V ELI à l'état initial (zone ZLT) des phases (a) α et (b) β

A une échelle plus fine, les deux phases de l'alliage sont clairement discernables, comme le montre la Figure 57, en imagerie d'électrons rétrodiffusés au MEB, la phase α est représentée en gris tandis que la phase β est en blanc. A l'échelle du MET, on constate également la présence de phases α lamellaires au sein de la phase β . Globalement, la phase α se présente sous forme de grains nodulaires de taille moyenne 8 ± 3 µm et de grains lamellaires de longueur inférieur au micromètre, tandis que la phase β est constituée de grains de taille 0,1 à 3 µm. Ces valeurs de taille moyenne de grain dans le plan (DL,DT) ont été obtenues sur une surface totale de 1 mm² soit 98000 grains correspondant à la cartographie de la zone ZLT + 2 autres cartographies EBSD dans le plan (DL,DT). Les proportions surfaciques des phases α et β de l'alliage TA6V ELI ont été déterminées par EBSD. La moyenne de l'ensemble des mesures effectuées dans le plan (DL,DT) est de 96,1 % de phase α et 3,9 % de phase β , ce qui est cohérent avec plusieurs études de la littérature pour ce matériau [7,61]. Dans le plan (DL,DN), à partir de 6 scans de largeur 200 µm et un pas de scan de 0,1 µm et couvrant l'entièreté de l'épaisseur de la tôle soit sur 1 mm, le pourcentage de phase a été estimé en moyenne à 94,7 % pour la phase α et 5,3 % pour la phase β dans le plan (DL, DN).



Figure 57 : Imagerie l'état initial du TA6V ELI : (a) en en rétrodiffusé au MEB avec la phase α en gris et la phase β en blanc et (b) au MET

La Figure 58 montre les analyses OIM effectuées sur la zone indiquée par un carré rouge dans la Figure 56 (zone ZLT).



📕 Τί-α : 95,2% 📕 Τί-β : 4,8 %



Phase β



Figure 58 : Cartographies OIM de l'alliage TA6V ELI dans le plan (DL, DT) : (a) facteur de qualité IQ, (b) phases α (en rouge) et β (en vert) ; des phases α (a, c, e) et β (b, d, f): IPF de la direction DN (a, b), LAGB (rouge) et HAGB (bleu) (c, d) et désorientations KAM (e, f)

Les angles de désorientations des joints de grains calculés en Figure 58 (e et f), mettent en évidence, dans les deux phases des joints de grains principalement de type HAGB (90% de longueur cumulée dans la phase α et 97 % dans la phase β . Ces résultats sont en accords avec ceux qui ont été calculés sur une surface plus importante, de 350 * 350 μ m² avec un pas de scan de 0,1 μ m, dont l'IPF selon DN est illustré en Figure 56 (zone ZLT).

Les désorientations intragranulaires dans la phase α apparaissent plus marquées que dans l'alliage T40. La Figure 58 (c et g) montre l'existence de désorientations de 2° (en vert) dans la majorité des grains, et localement plus élevées proche des interphases α/β (de vert à rouge), tandis que quelques grains apparaissent sans désorientation notable (en bleu). Ces désorientations dépendent de l'orientation des grains, et les grains dont la direction DN est proche de l'axe <c> semblent être les plus désorientés. Comparativement, la phase β ne présente pas de désorientation marquée (en Figure 58 (d et g)), mais l'analyse statistique est moins précise à cause de la taille plus fine des grains et du pas de mesure utilisé.

- Texture cristallographique

La Figure 60 montre les figures de pôles des deux phases, effectuées sur la sur la zone ZLT et la Figure 59 montre la figure de pôles inverse de la direction DN dans la phase α .

La phase α présente une texture cristallographique marquée, avec des axes <c> majoritairement étalés dans et autour du plan (DT,DN), avec des maxima proches de la direction DT et à environ 20° de la direction DN dans le plan (DN,DL) - ce qui la différentie de la texture du T40, et des plans prismatiques de normale majoritairement selon DL, en accord avec la littérature [7,66].

La texture de la phase β est moins marquée, avec des renforcements des directions <100> à environ 15° par rapport à DN ou environ 30° de DL ou DT.



Figure 59 : Figure de pôle inverse de la direction DN de l'alliage TA6V ELI (obtenu à partir de la zone ZLT)



Figure 60 : Figures de pôles dans le plan (DL,DT) de l'alliage TA6V ELI de la zone ZLT : (a) phase α , (b) phase β

La Figure 61 montre les figures de pôles de la phase α de la zone ZLT tracées dans un plan (DL,DN). On constate qu'elles sont cohérentes avec celles obtenues dans la zone ZLN (cf. Figure 55(c)).



Figure 61 : Figures de pôles de la phase α de la zone ZLT dans le plan (DL, DN)

- Statistiques des facteurs de Schmid en traction et en cisaillement

La Figure 62 représente la cartographie de distribution des facteurs de Schmid en traction selon DL pour les systèmes de glissement de la phase α et la Figure 63 montre leur distribution en pourcentage surfacique pour les sollicitations en traction selon DL (a) et selon DT (b) ainsi qu'en

cisaillement selon DL ou DT (c). Le Tableau 12(a) récapitule la fraction surfacique de grains α ayant des facteurs de Schmid maximaux supérieurs à 0,4 pour les différents systèmes sollicitations en traction et en cisaillement selon DL et DT.

Les systèmes pyramidaux $\pi_1 < a >$, $\pi_1 < c+a >$ et le glissement prismatique sont les systèmes les plus favorablement orientés pour la traction selon DL, tandis qu'en traction selon DT c'est surtout le systèmes pyramidal $\pi_1 < c+a >$. Le glissement pyramidal $\pi_1 < a >$ est par contre le mieux orienté pour le cisaillement selon DL ou DT. Ces résultats sont qualitativement similaires avec ceux de l'alliage T40 (cf. Tableau 11) ce qui est cohérent avec leurs similarités de textures cristallographiques.

En ce qui concerne la phase β , le Tableau 12(b) résume pour les plans caractéristiques de cette phase, le pourcentage surfacique de grains favorable au glissement obtenu en traction et en cisaillement selon DL ou DT pour chaque famille de systèmes de glissement ({110]<111>, {2-31]<111>, {1-21]<111>}. Compte-tenu de la multiplicité des systèmes dans chaque famille et de la texture modérée de la phase β , 85% à 98% des grains β sont favorablement orientés pour le glissement sur l'un ou l'autre de ces systèmes



Figure 62 : Cartographie des facteurs de Schmid en traction selon DL pour les systèmes de glissement de la phase α du TA6V ELI : (a) prismatique, (b) basal, pyramidal : (c) π_1 <a> et (d) π_1 <c+a> et (e) pyramidal π_2 <c+a>



Figure 63 : Distribution des facteurs de Schmid maximaux dans l'alliage TA6V ALI pour des sollicitations en traction (a) selon DL, (b) selon DT, (c) cisaillement selon les directions DL ou DT

| (a) | Phase α (en %) | Prismatique | Basal | Pyramidal π1 <a> | Pyramidal π1 <a +c=""> | Pyramidal π2 <a +c=""> |
|-----|-----------------------|-------------|-------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | Traction DL | 83,39 | 7,73 | 95,48 | 95,60 | 57,46 |
| | Traction DT | 38,12 | 30,39 | 55,38 | 86,21 | 61,19 |
| | Cisaillement DL ou DT | 38,44 | 50,18 | 78,34 | 65,42 | 38,21 |

| (b) | Phase β (en %) | (1-10) | (2-31) | (1-21) |
|-----|-----------------------|--------|----------------|--------|
| | Traction DL | 97,22 | 98,73 | 97,19 |
| | Traction DT | 84,99 | 92,72 | 90,92 |
| | Cisaillement DL ou DT | 91,82 | 95 <i>,</i> 86 | 94,48 |

Tableau 12 : Pourcentage surfacique de grains calculé avec un facteur de Schmid supérieur à 0,4 pour des sollicitations en traction et en cisaillement selon les directions DL et DT : (a) grains α ; (b) grain β

IV. Comportement mécanique

Différents essais mécaniques ont été réalisés sur les deux alliages de titane de l'étude à l'état initial :

- Des essais mécaniques sous air à température ambiante selon DL et selon DT (traction simple et cisaillement simple sur éprouvettes « macroscopiques » à l'état brut pour caractériser les propriétés mécaniques et l'écrouissage, traction sur minimachine sur éprouvettes préalablement polies pour analyser les modes de déformation à l'échelle du polycristal, et pour disposer d'éprouvettes de géométrie compatible avec la cellule de chargement en dihydrogène (cf. chapitre 2)
- Des essais de disques sous pression de dihydrogène ou d'hélium destinés à caractériser le comportement sous hydrogène et la fragilisation par l'hydrogène, à température ambiante et à température modérée (jusqu'à 150°C)

Les détails sur les géométries d'éprouvettes et les machines utilisées ont été présentés en Chapitre 2 § IV.

A. Essais de traction sous air

Les essais ont été réalisés avec une vitesse de déformation initiale constante $\dot{\varepsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Pour les essais macroscopiques utilisant la machine de traction électromécanique Schenck la déformation a été mesurée par un extensomètre MTS de base de mesure 4 mm. Pour les essais sur mini-machine, la déformation est déterminée à partir du déplacement traverse.

Chaque essai a été répété 3 fois et les résultats sont reproductibles. La Figure 64 présente les courbes contraintes vraie - déformation vraie pour les différents cas, en trait plein pour les essais macroscopiques et en pointillé pour les mini-éprouvettes, et avec deux nuances de couleur pour différencier la traction selon DL ou selon DT. Une seule courbe par condition est représentée par souci de lisibilité.

Le Tableau 13 récapitule les propriétés mécaniques (limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique $R_{p0,2}$, résistance à la traction R_m , déformation à la rupture A).



Figure 64 : Courbes de traction (contrainte vraie-déformation vraie) selon DL et selon DT des alliages T40 et TA6V ELI à l'état initial pour les deux géométries d'éprouvettes

| | R _{p0,2} (MPa) | | R _m (MPa) | | A (%) | |
|----------------|-------------------------|------|----------------------|------|-------|------|
| | DL | DT | DL | DT | DL | DT |
| T40 macro | 210 | 251 | 422 | 367 | 40,7 | 26,7 |
| T40 mini | 240 | 287 | 428 | 400 | 37,9 | 30,1 |
| TA6V ELI macro | 1056 | 1098 | 1126 | 1240 | 9,4 | 10,1 |
| TA6V ELI mini | 1026 | 1107 | 1182 | 1221 | 10,8 | 11,8 |

Tableau 13 : Récapitulatif des propriétés mécaniques des alliages T40 et TA6V ELI à l'état initialen fonction de l'orientation de traction et des géométries d'éprouvettes
Les courbes obtenues sur les éprouvettes macroscopiques sont globalement cohérentes avec celles obtenues sur mini-éprouvettes. Les écarts relatifs des propriétés mécaniques entre les deux types d'éprouvettes sont inférieurs à 15% pour les deux matériaux, et les écarts les plus élevés concernent les valeurs de Rp_{0,2} de l'alliage T40 et les valeurs de A de l'alliage TA6V ELI. Ces différences peuvent être liées à la différence de raideur des deux machines, à la géométrie des mini-éprouvettes dont le rapport longueur/section est plus faible que dans le cas d'éprouvettes normalisées, susceptible de générer des champs de déformations et de contraintes moins homogènes, et donc des valeurs de contraintes mesurées avec les grandeurs macroscopiques moins précises.

Pour l'alliage T40, l'anisotropie en contraintes est clairement visible entre les directions DL et DT : écart relatif de 19% sur Rp_{0,2} et de 13% sur Rm. La limite d'élasticité selon DL est plus faible (210 MPa) que selon DT (251 MPa) mais la valeur de Rm est plus élevée (422 MPa pour DL, 367 pour DT), associé à un taux d'écrouissage et une déformation à rupture plus élevés : la rupture survient après une déformation de l'ordre de 40% selon DL, et seulement de l'ordre de 30% selon DT, soit un écart relatif/DL de 34%.

Dans la littérature, différents travaux montrent l'anisotropie de comportement en traction de ce type d'alliage, à cause de sa texture cristallographique marquée, mais les positions relatives des courbes de traction selon DL et DT dépendent fortement de la composition de l'alliage et de son état métallurgique. Ainsi pour un alliage T40 dans l'étude menée par Barkia et al. [61,62], la limite d'élasticité est 25% plus élevée pour une traction selon DT que selon DL, selon Poloni et al. [7] elle est toujours plus élevée selon DT mais de 17%, tandis que pour Bathini et al. [73], elle est 15% plus élevée selon DL que selon DT, avec des niveaux de contraintes sensiblement différents.

Dans le cas de l'alliage TA6V ELI, les niveaux de contraintes sont nettement plus élevés que ceux de l'alliage T40, avec des valeurs de limite d'élasticité de 956 MPa selon DL (1098 MPa selon DT) et des valeurs de Rm de 1006 MPa selon DL (1240 MPa selon DT). Les déformations à rupture sont du même ordre de grandeur pour les deux directions de traction.

Pour les deux matériaux, les faciès de rupture des éprouvettes après traction selon DL et DT sont présentés Figure 65. Ils sont caractéristiques d'une rupture ductile avec des nombreuses cupules, dont la morphologie est néanmoins différente selon les cas, avec notamment des cupules plus allongées dans le cas de l'alliage TA6V après traction selon DL.



Figure 65 : Faciès de rupture des mini éprouvettes de traction del'état initial de l'alliage (a) T40 sollicité selon la direction (i) DT et (ii) DL ; (b) T6AV ELI sollicité selon la direction (iii) DT et (iv) DL - Evolution de surface pendant l'essai de la traction selon la direction DL de l'alliage T40 :

Par manque de temps, seul un essai de traction selon DL sur mini-éprouvette a pu être observé in-situ au MEB. La Figure 66 montre l'évolution de la surface au cours de la déformation, avec le développement progressif d'une rugosité de surface accompagnant les déformations plastiques des grains du polycristal.



Figure 66 : Evolution de la surface (DT, DL) de l'alliage T40 au cours d'un essai de traction sollicité selon la direction DL

DT

La Figure 67 montre les cartographies EBSD avant et après déformation (l'essai a été arrêté avant rupture), sur une zone centrale de l'éprouvette (fenêtre de scan de 540 x 540 μ m² et un pas de 0,3 μ m).

La comparaison des IPF avant et après traction montre les désorientations intragranulaires dues à la déformation, ainsi que la présence de macles, tandis que la texture globale n'évolue que faiblement (cf. les FDP en Figure 67). La Figure 67(d) montre la présence plus importante de macles de compression que de traction, ce qui est cohérent avec d'autres études sur le titane [179].

L'analyse des traces de glissement visibles sur les cartographies de facteurs de qualité (IQ factor) montre que sur les 45 grains qui ont pu être analysés, 28 grains présentent des lignes de glissements selon le plan prismatique et 17 sont selon les plans pyramidaux $\pi 1$, qui sont les plans des systèmes les plus faciles pour ce matériau. La Figure 68 montre un exemple de confrontation des lignes de glissement avec les traces de plans prismatiques : dans le grain noté par un symbole bleu, les traces coïncident, et il s'agit d'un grain favorablement orienté pour le système prismatique et pour les systèmes pyramidaux (cf. Figure 69), par contre dans le grain n°5 en dessous sur la Figure 68, les traces ne correspondent pas avec le système prismatique mais coïncide avec celui du pyramidal $\pi 1 <a>$.

Bien que plusieurs grains mal orientés pour les systèmes prismatique ou pyramidaux <a> présentent des macles (comme par exemple les grains n°1, 2, 3 sur la Figure 67) qui semblent être activés au dépend du système pyramidal <c+a>, les macles concernent aussi des grains où les glissements prismatique ou pyramidal sont bien orientés (par exemple le grain n°4 sur la Figure 67), et des grains mal orientés pour le glissement prismatique ne présentent pas de macles (comme par exemple le grain n°5 de la Figure 67). Ces résultats confirment que l'analyse des facteurs de Schmid, bien que donnant des tendances intéressantes sur les effets d'orientation est insuffisante pour prévoir précisément les mécanismes de déformation plastiques activés dans les grains du polycristal. Des investigations supplémentaires pour améliorer la statistique, ainsi que des analyses à une échelle plus fine en MEB ou MET et des simulations par des modèles de polycristaux en champs moyens (par exemple modèle de Taylor ou modèles auto-cohérents...) ou en champs complet (éléments finis...) seraient nécessaires pour prévoir les champs mécaniques locaux, ce qui sort des objectifs de la présente étude.



Figure 67 : Cartographies EBSD du T40 dans le plan (DL, DT) : IPF à l'état initial de la direction (a) DN ; (b) DL et après traction selon DL (ϵ = 30%) (c) IPF de la direction DN (d) joints de désorientation caractéristiques des macles de traction (en rouge) et de compression (en bleu)



Figure 68 : Cartographie IQ de l'alliage T40 après essai de traction selon DL (ε = 30%) avec représenté en rouge les traces sur les 45 grains analysés des plans prismatiques (1010)

CHAPITRE 3. COMPORTEMENT MECANIQUE DE L'ETAT INITIAL



| (e) | Prismatique | Basal | Pyramidal π1 <a> | Pyramidal π1 <a +c=""> | Pyramidal π2 <a +c=""> | |
|----------------|-------------|-------|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--|
| ε = 0 % | 81,47 | 11,77 | 93,04 | 93,73 | 81,95 | |
| ε = 30 % | 81,70 | 9,72 | 90,42 | 95,43 | 78,19 | |

Figure 69 : Traction selon DL de l'alliage T40 : cartographie à l'état initial des facteurs de Schmid pour le glissement (a) prismatique, (b) basal, pyramidal : (c) π1<a> et (d) π1<c+a> et (e)
Pourcentage surfacique de grains avec un facteur de Schmid supérieur à 0,4 avant et après déformation

B. Essais de cisaillement simple sous air

Les éprouvettes de forme rectangulaire, de longueur L = 30 mm et de largeur l = 18 mm (cf. Figure 43 du chapitre 2) ont été prélevées dans les tôles selon la direction de laminage et transverse pour les deux alliages de titane. Les essais de cisaillement ont été réalisés sans préparation de surface (état brut) afin de garantir une planéité uniforme de la surface des échantillons. Des tests préliminaires avaient en effet montré la difficulté de garantir le respect d'une épaisseur uniforme par polissage manuel sur toute la longueur de l'éprouvette, ainsi que des risques de glissement dans les mors sur les états polis.

Les essais ont été réalisés à vitesse de déformation constante $\dot{\gamma} = \sqrt{3} \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$ (cf §IV.B). Sauf pour les éprouvettes présentant des amorces de rupture auparavant, les essais ont été menés jusqu'à $\gamma = 85\%$, ce qui correspond pour un comportement isotrope, à une déformation équivalente de von Mises de 49%.

La Figure 70(a), représente les courbes contrainte-déformation en cisaillement simple obtenues pour les alliages T40 et TA6V ELI selon la direction de sollicitation DL et DT. Chaque essai a été reproduit 3 fois et montre une reproductibilité satisfaisante des résultats.

Dans le cas de l'alliage T40, le comportement mécanique selon DL et DT est quasi identique jusqu'à l'amplitude de déformation $\gamma = 10\%$, avec un léger plateau d'écrouissage après l'entrée en plasticité comme le montre le zoom sur le début des courbes (cf. Figure 70(b)). Au-delà de $\gamma = 10\%$ un durcissement plus important, quasiment linéaire, est constaté pour les essais selon DT tandis que le taux d'écrouissage diminue légèrement dans le cas des essais selon DL. La contrainte maximale de cisaillement en fin d'essai ($\gamma = 85\%$) est ainsi égale à $\tau = 275$ MPa selon DT et à $\tau = 241$ MPa selon DL. Les courbes (τ,γ) sont qualitativement similaires à celles de W.Tirry et al. [64] et de S. Bouvier [175].

Dans le cas de l'alliage TA6V ELI, des courbes fiables n'ont pu être obtenues que dans le cas du cisaillement selon la direction de laminage. Selon la direction transverse (cf. Figure 70(a)), une chute de force a été constatée dès les premiers pourcents de déformation, attribué à du glissement dans les mors, qui n'a pas pu être résorbé, malgré différentes tentatives. Le dispositif de cisaillement utilisé, initialement dimensionné pour des aciers doux, atteint ses limites pour des matériaux beaucoup plus résistants, notamment en raison de l'usure des mors utilisés, qui n'ont pas pu être rectifiés pour ces essais. Pour les essais selon DL, la contrainte de cisaillement maximale est de τ = 567 MPa pour une amplitude de déformation de γ = 50%. Une légère variabilité de déformation conduisant à l'amorce de rupture est constatée sur les 3 éprouvettes selon DL, illustrée en Figure 70(a), peut être liée à l'hétérogénéité du matériau à cause des macro-zones.

La Figure 71, illustre l'évolution de l'état de surface (brut) en fonction de l'amplitude de déformation pour un essai de cisaillement simple de l'alliage T40 selon la direction DL. On

constate l'évolution avec la déformation de la rugosité de surface et quelques marques de minifissuration de la couche de surface à partir de γ = 30%, qui restent très superficielles, la déformation restante globalement homogène jusqu'à γ = 85%. On remarque également un léger élargissement de l'extrémité des marques de serrage, s'accentuant avec la déformation, signe d'un léger glissement de l'extrémité des mors à forte déformation.



Figure 70 : (a) Courbes contrainte (τ) - déformation (γ) en cisaillement simple des alliages T40 et
TA6V ELI à l'état initial, pour des directions de cisaillement coïncidant initialement avec DL ou
DT ; zoom sur le début des courbes pour l'alliage (b) T40 et (c) TA6V ELI



Figure 71 : Imageries secondaires illustrant l'évolution de l'état de surface brut en fonction de l'amplitude de déformation (γ = 5 ; 30 ; 50 et 85 %) pour un essai de cisaillement simple de l'alliage T40 selon la direction DL (DC=Direction de cisaillement, DPC : direction normale au plan de cisaillement)

- Etude des microstructures après déformation

Pour l'alliage T40, des analyses EBSD sur des zones de dimensions 500 * 500 μ m² dans le plan (DL,DT), prélevés au centre de la zone utile en cisaillement, ont été effectuées sur plusieurs échantillons déformés selon DL ou DT à différentes amplitudes de déformation afin d'observer et d'analyser l'évolution de la microstructure. Les échantillons concernés ont tous été polis après essai de cisaillement, faisant ainsi disparaitre la rugosité de l'état brut de surface.

La Figure 72 illustre les caractéristiques de la microstructure et de la texture résultante après cisaillement selon DL avec $\gamma = 5$; 15; 30 et 85 %, et la Figure 75 celles selon DT pour $\gamma = 15$ % et 85 %. Bien que s'agissant d'échantillons distincts, les microstructures sont considérées suffisamment statistiquement représentatives pour analyser l'évolution globale au cours de l'essai de cisaillement.

Dans le cas du cisaillement selon DL, les figures de pôles {0001} et les cartographies IPF suggèrent une faible évolution de la texture globale avec la déformation. Par contre les grains tendent à s'allonger dans la direction de plus grande traction et les désorientations intragranulaires augmentent avec la déformation ainsi que leur hétérogénéité, notamment à partir de γ = 30 %. Sur la Figure 72(d), certains grains apparaissent fortement fragmentés alors que d'autres, notamment ceux dont l'axe <c> est proche de DN semblent peu affectés par la déformation. Les cartographies KAM illustrent ainsi clairement les variations de désorientations locales. La distribution des angles de désorientations pour les différentes amplitudes de déformation (cf. Figure 73(a)) montre, par rapport à un état de référence non déformé, l'existence de fortes désorientations dont certaines caractéristiques du maclage. La Figure 73(b) montre également l'augmentation des LAGB et HAGB avec la déformation. Des macles sont effectivement nettement visibles sur les IPF. Dès 5 % déformation, des macles dites de tension (34,8° et 85,2°) et de compression (57° et 64,3°) sont perceptibles. Toutefois, les macles de de tension de 85,2° et de compression 64,3° sont majoritaires. La longueur cumulée de joints de macles augmente avec la déformation comme le montre la Figure 73(c). Bien que cela ne soit pas systématique, les macles sont assez fréquentes dans des grains dont le facteur de Schmid en cisaillement est faible pour les systèmes prismatique ou pyramidal <a>, comme illustré par la Figure 74.

Dans le cas du cisaillement selon DT, l'évolution des figures de la texture à forte déformation est nettement plus marquée (rotation d'environ 45° autour de DN de la FDP {0001} par rapport à l'état initial. Le maclage semble plus important, et la microstructure apparait globalement davantage fragmentée (cf. comparaison Figure 72(d) et Figure 75(b)). Selon S. Bouvier et al. [175], la fragmentation et le maclage sont liés aux différences d'écrouissage selon le type de trajet de chargement.





Figure 72 : Cartographies OIM dans le plan (DC, DPC) après cisaillement selon DL : IPF des directions (i) DN et (ii) DC, (iii) désorientations de macles de « tension » et « compression », (iv) KAM ; figures de pôles {0001} pour (a) $\gamma = 5\%$ (b) $\gamma = 15\%$ (c) $\gamma = 30\%$ (d) $\gamma = 85\%$



Figure 73 : Analyses ESBD de l'alliage T40 cisaillé (γ = 0 à 85 %) selon la direction DL et selon DT : évolution en fonction de l'amplitude de déformation : (a) des angles de désorientations ; (b) de la quantité globale des JDG LAGB et HAGB ; (c) de la longueur totale des macles de tension et de compression cumulées



Figure 74 : Exemple de cartographie des systèmes de glissement déterminé après cisaillement simple de l'alliage T40 (où γ =30 %) : (a) prismatique, (b) basal, pyramidal : (c) π_1 <a> et (d) π_1 <c+a>



Figure 75 : Cartographies OIM dans le plan (DC, DPC) après cisaillement selon DT : IPF des directions (i) DN et (ii) DC, (iii) désorientations de macles de « tension » et « compression », (iv) KAM ; figures de pôles {0001} pour (a) γ = 5% (b) γ = 85%

C. Essais de disque sous hélium et sous hydrogène

L'essai de disque présenté en Chapitre 2 (§III.A) a été utilisé pour les deux matériaux de l'étude pour estimer l'effet éventuel de l'hydrogène et caractériser la réponse mécanique globale lors de l'essai via les courbes flèches-pression mesurées au cours de l'essai pour différentes conditions.

Les échantillons sont des disques de diamètre 50 mm, prélevés directement dans les tôles dans le plan (DL, DT). Avant chaque essai, le disque et la bride inférieure (cf. Figure 37) sont nettoyés à l'éthanol. Compte-tenu de l'anisotropie des matériaux et du besoin de reconstituer a posteriori les échantillons rompus, une attention particulière a été portée au repérage des directions de référence de l'échantillon, marquées sur la surface non en contact avec le gaz. Le positionnement des disques dans le dispositif a été réalisé de la même manière pour tous les essais, grâce à des repères marqués sur la bride inférieure de l'essai et du disque (traits rouges en Figure 76(a)). Afin d'avoir un écrasement du disque homogène, une clé dynamométrique réglée à 5 \pm 1 daN.m a été utilisée et le serrage s'est fait en croix (numérotation des boulons de 1 à 10, cf. Figure 76(b)).

L'effet de l'hydrogène a été analysé en comparant les essais sous gaz neutre (Helium He) et sous dihydrogène. Trois valeurs de vitesse de montée en pression ont été choisies : $\dot{P}_{1}=5 \pm 0,5$ bar/min, $\dot{P}_{2}=50 \pm 1$ bar/min et $\dot{P}_{3}=150 \pm 2$ bars/min. Pour chaque valeur de \dot{P} , des essais ont été effectués à différentes températures entre l'ambiante et 150°C. Ces valeurs couvrent la gamme des conditions possibles avec l'état actuel de l'appareillage.

Chaque essai a été répété 2-3 fois en fonction de la reproductibilité des tests. Les résultats présentés correspondent à la moyenne de chaque essai. La durée typique d'un essai est de l'ordre de 3-4h pour \dot{P}_1 , 10-15 min pour \dot{P}_2 et 3-5 min pour \dot{P}_3 .



Figure 76 : (a) Positionnement du disque selon la direction DL sur la bride inférieure de l'essai (alignement des traits rouge). (b) Numérotation en croix des boulons

1. Courbes flèche-pression

Au cours de l'essai, la flèche est mesurée à l'aide d'un capteur LDVT situé au pôle du disque sur la surface extérieure (cf. Figure 77).





Les courbes obtenues avant rupture pour l'alliage T40 sont présentées en Figure 79 et celle pour l'alliage TA6V ELI en Figure 80 avec, pour chaque valeur de \dot{P} , la comparaison des courbes sous He et H₂ pour chaque température.

La rupture du disque est caractérisée par une chute brutale de pression, comme illustré par la Figure 78. La pression de rupture P_{rupture} est ainsi définie comme pression (maximale) obtenue avant rupture. Pour une meilleure lisibilité l'ensemble des courbes obtenues ont été tronquées à P_{rupture}



Figure 78 : Exemple de courbes de la pression en fonction du temps pour l'alliage T40 sous H₂ et après rupture



Figure 79 : Courbes flèche-pression de l'alliage T40 sous He et H₂ à différentes températures pour (a) \dot{P}_1 = 5 bars/min (b) \dot{P}_2 = 50 bars/min (c) \dot{P}_3 = 150 bars/min



Figure 80 : Courbes flèche-pression de l'alliage TA6V ELI sous He et H₂ à différentes températures pour (a) \dot{P}_1 = 5 bars/min (b) \dot{P}_2 = 50 bars/min (c) \dot{P}_3 = 150 bars/min

Pour l'alliage T40 les courbes flèche-pression obtenues sous hélium et sous hydrogène sont quasiment identiques pour la vitesse de pression \dot{P}_1 , tandis qu'une légère différence est visible pour les vitesses de pression \dot{P}_2 et \dot{P}_3 , notamment à T=100°C où à pression donnée la flèche est plus élevée sous hélium que sous dihydrogène, ce qui suggère un potentiel effet de durcissement induit par l'hydrogène. Pour l'alliage TA6V ELI, cet effet est perceptible pour \dot{P}_2 à température ambiante et à \dot{P}_3 à T=100°C. Par ailleurs, pour les deux matériaux, la position relative des courbes en fonction de la température à vitesse de pression donnée manifeste un effet « adoucissant » de la température (flèche plus élevée à pression donnée lorsque la température augmente) et donc de viscoplasticité.

Sur la Figure 81(a) sont superposées les courbes des deux matériaux obtenus sous dihydrogène à la vitesse de pression \dot{P}_1 pour 3 valeurs de température, et sur la Figure 81(b) celles de l'alliage T40 pour les 3 valeurs de pression et 2 valeurs de température (minimale et maximale). Les courbes montrent clairement la plus grande déformabilité de l'alliage T40 (flèche plus élevée à pression donnée ou pression plus faible à flèche donnée), ce qui est attendu vu les propriétés mécaniques des deux matériaux. Elles montrent également que l'effet de la température est plus important pour l'alliage T40 que pour le TA6V ELI. L'effet de viscosité est également évident sur la Figure 81(b), qui montre l'influence de la vitesse de sollicitation sur les courbes.



Figure 81 : Superposition des courbes flèche-pression sous H₂ de l'alliage (a) T40 et TA6V ELI à T_{amb} ; 70 et 150°C pour \dot{P}_1 (b) T40 à T_{amb} et 150°C pour \dot{P}_1 , \dot{P}_2 et \dot{P}_3

Compte-tenu de la répartition hétérogène des champs mécaniques dans le disque lors de l'essai, ces courbes flèche-pression ne permettent pas d'identifier directement des lois de comportement viscoplastiques, elles constituent cependant une base de données utiles pour des simulations par éléments finis de l'essai, comme cela a été fait pour d'autres matériaux [14,187].

2. Pression de rupture

A partir de l'essai de disque sont déterminées les valeurs de pression de rupture, P_{rupt}, représentées en Figure 82, pour les différents essais réalisés. Les courbes en trait plein et les cercles concernent les essais sous hydrogène, les courbes en pointillé et les carrés ceux sous hélium.

Pour les deux matériaux, les valeurs de P_{rupt} diminuent avec la température, de manière cohérente avec les évolutions des courbes flèche-pression. Cette chute est plus marquée pour l'alliage T40 - avec une différence de l'ordre de 195,1 bars (soit un écart relatif de l'ordre de 33%) entre l'ambiante et 150°C - alors qu'elle n'est que 30 bars environ (soit 4% environ en écart relatif) pour l'alliage TA6V ELI.

L'effet de l'hydrogène sur les pressions de rupture apparait très faible, et l'indice de fragilisation tel que défini en chapitre 2 §III. A (équation 2.III.1) est quasiment égal à 1, comme le montre le Tableau 14.

On peut noter que pour l'alliage TA6V ELI cet indice est même très légèrement inférieur à 1, notamment à 150°C, ce qui indiquerait un effet plutôt bénéfique de l'hydrogène sur la tenue mécanique. D'après la norme de l'essai, ISO 11114-4, ces deux alliages apparaissent ainsi insensibles à la FPH dans les conditions d'essais appliquées.



Figure 82 : Pressions de rupture en fonction de la température pour les alliages T40 et TA6V ELI sous He et H₂ pour \dot{P}_1 ; \dot{P}_2 et \dot{P}_3

| | T _{amb} | | 70°C | | 100°C | | 150°C | | | | | |
|-------------------------------------|------------------|------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|
| Vitesse de pression (bar/min) | 5 | 50 | 150 | 5 | 50 | 150 | 5 | 50 | 150 | 5 | 50 | 150 |
| T40 | 0,98 | 1,01 | 1,01 | 1,00 | 1,04 | 1,01 | 1,00 | 0,98 | 1,01 | 0,98 | 1,01 | 1,00 |
| TA6V ELI | 0,98 | 0,92 | 0,98 | 0,96 | 0,96 | 0,98 | 0,95 | 0,95 | 0,98 | 0,94 | 0,93 | 0,97 |

Tableau 14 : Indices de fragilisation obtenus pour les alliages T40 et TA6V ELI dans les différentes conditons d'essai

3. Analyses post-essais des disques

Des observations au MEB ont été menées sur les faciès de rupture des disques post-essais ainsi que sur les dômes qui ont été formés au cours de l'essai. Dans la majorité des cas, ce dôme s'est séparé du disque initial (« expulsé »), mais dans quelques cas il était seulement macroscopiquement « fissuré ». Ces deux modes de rupture obtenus sont illustrés en Figure 83. Dans le cas de l'alliage T40, un cas de fissuration a été obtenu sous hydrogène contre deux sous hélium et un cas sous hydrogène pour l'alliage TA6V ELI. De ces résultats, il n'est pas possible de donner une tendance en fonction du matériau et du gaz utilisé.

Concernant la zone de rupture qui s'est produite sur les disques, l'ensemble des résultats montrent qu'ils ont été obtenus selon l'axe DL (cf. Figure 83(a)), suggérant un effet d'anisotropie dans l'initiation de fissuration.



Figure 83 : Aspects de ruptures rencontrées avec (a) dôme « expulsé » et (b) fissuration

Les observations fractographiques ont été menées sur les faciès de rupture et sur plusieurs pourtours de la zone de rupture des disques (largeur d'environ 1 mm) qui a été en contact des gaz, dans les différentes conditions expérimentales appliquées.

Sur les faciès observés, il a été constaté la présence de cupules, caractéristique d'une rupture ductile, ainsi que de cupules allongées évoquant l'amorçage de la rupture. Les pourtours de zones de ruptures ont également été observés afin de détecter d'éventuelles marques de fragilisation locales potentiellement favorisées par de fortes déformations plastiques. La Figure 84 illustre l'aspect des zones observées dans le cas de l'alliage T40 pour des essais réalisés à la vitesse de pression \dot{P}_1 sous hydrogène à température ambiante et à 150°C. L'aspect général des faciès observés est similaire pour les différentes conditions d'essais, avec la présence de marques de déformation plastique. Néanmoins, les cavités et les marques d'endommagement observées, peuvent être différents selon la température utilisée, comme l'illustre la Figure 84.

Dans les cas à 150°C, l'aspect général de la surface et des cavités est moins net qu'à température ambiante, cohérent avec l'adoucissement lié à la température, tel illustré sur les courbes en Figure 82.



Figure 84 : Pourtour de la zone de rupture de l'alliage T40 pour la vitesse de pression \dot{P}_1 sous H_2 à : (a) T_{amb} et (b) 150°C

Pour les cas de fissuration obtenus dans ces conditions de chargement, en plus des observations au MEB, des analyses EBSD ont été effectuées en coupe transverse dans la zone de la fissure. La Figure 85 illustre une analyse en épaisseur (DL, DN) de l'alliage T40 après essai (H₂, 5 bars/min et 150°C). Au niveau du rayon de courbure, l'épaisseur du disque diminue de moitié par rapport à l'état initial et les IPF selon DN montrent une forte déformation plastique. Aucun hydrure n'a été détecté sur les différents EBSD, ainsi que proche de la fissure. Ces résultats sont en accord avec les analyses DRX effectuées sur plusieurs échantillons qui n'ont pas déceler des pics d'hydrures.



Figure 85 : Analyses en épaisseur (DL, DN) d'un disque de l'alliage T40 après essai sous H₂, \dot{P}_1 = 5 bars/min et à 150°C

Des mesures d'hydrogène ont été effectués pour l'alliage T40 sur des échantillons de dimension d'environ 1 cm x 0,3 cm, illustré par un carré rouge en Figure 86(b), prélevés au niveau du rayon de courbure des disques, étant le lieu de déformations le plus élevé [14,187]. Des analyses de concentrations d'hydrogène ont été mesurées avec l'analyseur Galileo G8, et la teneur maximale obtenue a été de 10,53 wppm (cas de l'essai à température ambiante pour la vitesse de pression \dot{P}_2). Des mesures de référence sur des disques qui ont subi les mêmes conditions expérimentales mais sous hélium ont donné des valeurs nulles de teneur en hydrogène.

La Figure 86(a) récapitule l'ensemble de ces concentrations mesurées. Vu les teneurs obtenues et sachant la limite de solubilité dans le cas de la phase α à température ambiante de 21 à 100 wppm [1,7,76,91,94–97] et les analyses MEB/EBSD et DRX effectuées, l'hydrogène détecté était probablement en solution solide dans l'alliage et non dans des hydrures précipités.



Figure 86 : Disques de l'alliage T40 : (a) Concentrations en hydrogène mesurées sous H₂ à différentes températures pour \dot{P}_1 ; \dot{P}_2 et \dot{P}_3 (b) Zone de prélévement des échantillons (carré rouge)

On remarque que, pour chaque température, la vitesse de pression qui donne la teneur en hydrogène la plus importante est \dot{P}_2 , et que la quantité d'hydrogène mesurée n'augmente pas systématiquement avec la température d'essai. Ces résultats ne peuvent donc pas s'expliquer simplement par l'intuition d'une meilleure facilité de pénétration de l'hydrogène avec la température et le temps d'essai. D'autant plus que dans la gamme de température utilisable avec l'essai de disque (jusqu'à 150°C), l'augmentation du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le titane (D_α $\approx 10^{-14}$ à 10^{-13} m²/s) et la limité de solubilité n'augmentent pas de façon significative (cf. Figure 21). Mais on pouvait espérer que la déformation plastique locale importante générée pendant l'essai de disque faciliterait l'entrée d'hydrogène en surface, que ce soit à travers les contraintes induites ou la rupture éventuelle du film d'oxyde en surface.

Pour tenter d'augmenter la quantité d'hydrogène absorbée par le matériau pendant l'essai de disque, des tentatives ont été faites en imposant le disque à la vitesse de pression \dot{P}_2 jusqu'à 350 bars puis de maintenir cette pression constante pendant 48h.

Des essais ont été effectués à température ambiante et à 150°C sur des disques à l'état brut ainsi que sur des disques polis à l'OPS pour tenter d'optimiser la pénétration de l'hydrogène (cf. Figure 87(a)). Des tests qui avaient été effectués au préalable sur des disques non polis jusqu'à la pression de 350 bars afin de vérifier qu'à cette pression la couche de surface est fragmentée sur le dôme formé et au niveau du rayon de courbure du disque (zone de déformation maximale [14,187]), cf. la Figure 87(b).



Figure 87 : Zone du rayon de courbure de disque de l'alliage T40 sous H₂ à T_{amb} et P₂ jusqu'à 350 bars puis maintenu constant pendant 48h : état du disque (a) poli à l'OPS et (b) Brut

Mais à l'issue de ces essais de maintien, la concentration maximale d'hydrogène mesurée a été de 1 wppm dans la zone du rayon de courbure, en accord avec les analyses DRX qui n'ont pas décelé des pics d'hydrures.

Il a semblé donc vain de parvenir à former des hydrures à l'aide du dispositif d'essai de disque sous haute pression de dihydrogène dans la gamme de température considérée (de l'ambiante

à 150°C), même en laissant le système sous haute pression pendant plusieurs jours. De plus, les zones d'intérêt pour la formation potentielle d'hydrures dans l'échantillon, que ce soit celle où se produit la rupture, ou le dôme formé lors de l'essai, sont de géométrie complexe, rendant très délicate le prélèvement et la préparation des échantillons pour des analyses microstructurales. Deux méthodes de découpe ont été comparées, par scie à fil et par électroérosion, mais cela n'a pas eu d'effet significatif sur les résultats de concentration d'hydrogène. Une possible désorption de l'hydrogène en solution solide entre la fin de l'essai de chargement et la mesure de concentration peut également contribuer aux faibles valeurs obtenues.

Compte-tenu des limitations du dispositif de l'essai de disques, une nouvelle cellule de chargement a été conçue pour charger en dihydrogène à pression imposée pendant une durée imposée, pour des températures nettement plus élevées (jusqu'à 500°C) et sur des géométries planes, afin d'obtenir plus facilement des éprouvettes à concentration en hydrures contrôlée.

CHAPITRE 4

CHARGEMENT DIHYDROGENE A PRESSION ET TEMPERATURE

IMPOSEES

I. Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les essais de chargement en dihydrogène réalisés sous pression et température imposés afin d'analyser l'effet des conditions de chargement sur la précipitation d'hydrures résultant à l'issue du chargement, après retour à température ambiante et pression atmosphérique. L'objectif est de maitriser l'élaboration de microstructures à teneur en hydrogène et distribution d'hydrures contrôlées afin notamment de pouvoir disposer d'éprouvettes pour essais mécaniques à microstructure homogène.

Les différents paramètres de chargement considérés sont :

- la pression de dihydrogène, P (bar)
- la température, **T** (°C)
- le temps de maintien t_H (min ou h) à T et P constantes
- l'état de surface des échantillons (s)

Les conditions de chargement ont été choisies en fonction des capacités du dispositif utilisé, et en se basant initialement pour les choix de T et t_H sur des travaux de la littérature, notamment ceux de Briant et al. [2]. Ces auteurs ont obtenu des concentrations d'hydrogène de 600 wppm à 3490 wppm pour des chargements de 6h à 475°C sous des pressions de 0,75 à 1,375 bar.

Dans un premier temps, la température et le temps de maintien ont ainsi été fixés à T = 475°C et t_H = 6h, puis au vu des résultats préliminaires, l'effet de la température dans la gamme 300 - 500°C et du temps de maintien de 1 min à 6h ont été étudiés. Afin d'étudier spécifiquement l'effet du maintien en pression à des valeurs de P élevées, peu étudiés dans la littérature, et profitant du banc d'essais haute pression utilisé pour l'essai de disques (cf. chapitre 2 §III.B), la gamme de pression utilisée a été de 3 bars à 400 bars.

Différents états de surface avant chargement ont été considérés : état brut, ou poli mécanique avec des finitions aux grades de papier SiC 600, 1200, ainsi que finition OPS.

Ce chapitre est consacré à la présentation détaillée de la méthodologie expérimentale de chargement en dihydrogène des deux alliages, puis aux résultats de l'effet des paramètres de chargement sur la concentration totale d'hydrogène mesurée après chargement et aux analyses en MEB, EBSD et DRX de la nature et de la morphologie des hydrures formés.

II. Méthodologie de chargement en dihydrogène sur les alliages T40 et TA6V ELI

A. Tests préliminaires et améliorations de la cellule de chargement

Suites aux différentes réflexions menées avec l'essai de disque, a été conçu et usiné le dispositif de chargement statique par N. Fagnon et N. Girodon dans l'atelier du LSPM. Le dispositif est piloté par un programme LABVIEW qui a été amélioré au cours des nombreux tests, dont par exemple le mode d'enregistrement des données de pression et de température pendant l'essai ainsi que les systèmes d'alerte de perte de pression et d'arrêt d'urgence.

Ces tests ont également permis de définir les réelles conditions limites de la cellule en pression et en température pendant un temps de maintien imposé, comme par exemple avec la détermination de la température maximale possible à attendre avec le collier chauffant appliqué autour de la cellule, soit 500°C, ainsi que la détermination de la pression minimale pouvant être appliquée et garder constante pendant plusieurs heures dans la cellule, soit 3 bars. Le dispositif existant étant conçu pour fonctionner sous haute pression, il n'est pas adapté à un maintien précis à des pressions inférieures. Lors de ces tests, des efforts ont été effectués pour minimiser les risques de fuite, notamment pour les valeurs les plus élevées de température et de pression, en améliorant les conditions de serrage manuel entre les deux parties de la cellule, via un joint torique en cuivre dont l'écrasement est assuré par des vis disposées sur la partie femelle de la cellule. De même, des fuites ont été constatées au niveau de l'entrée de la sonde du thermocouple : initialement celle-ci était introduite directement dans la chambre de chargement sous pression pour un contrôle précis de la température (cf. Figure 88, sonde A). Suite à de nombreuses tentatives infructueuses de réparation et pour des raisons de sécurité, une nouvelle cellule non percée à cet endroit a été conçue et fabriquée. Après de nouveaux tests sous COMSOL, il a été défini que la sonde du thermocouple permettant le contrôle de la température (régulée par le PIB du boitier de chauffe), soit insérée uniquement dans l'épaisseur du bloc métallique à une profondeur de 1,8 cm (cf. Figure 88, sonde B).

Avec cette méthode, l'incertitude de température au niveau des échantillons dans la cellule a été estimée à \pm 2°C. Ce résultat est obtenu à partir de plusieurs tests à différentes températures et à 3 bars de pression de dihydrogène, en utilisant deux sondes, illustrées en Figure 88 :

- L'une à l'intérieur de la cellule qui est positionnée sur un échantillon (Sonde A)



- L'autre insérée dans le bloc de la matière de la cellule (Sonde B)

Figure 88 : Tests de positionnement des thermocouples dans la cellule de chargement

- Enregistrement de la température

Pour enregistrer les valeurs de l'évolution de la température lors d'un essai de chargement, il a été nécessaire de rajouter une deuxième sonde en plus de celle de la sonde B et positionnée quant à elle au-dessous de la sortie du gaz (cf. Figure 88, sonde 2). Ainsi lors de chaque essai de

chargement dihydrogène deux sondes sont utilisées, l'une pour le contrôle de la température et l'autre pour l'acquisition de la température au cours du temps.

1. Conditions de chargement dans un plan (pression, température)

La montée en température jusqu'à la valeur souhaitée s'effectue sous vide primaire (2,2 x 10⁻¹ mbar), après des cycles de purge/mise sous pression de dihydrogène. La pression souhaitée est ensuite appliquée, puis maintenue constante pendant le maintien en température. Le système est laissé ensuite se refroidir à faible pression, soit environ 1 à 2 bars, pour laisser le système en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique. Ces faibles valeurs de pression étant possible compte-tenu des effets négligeables de dilatation thermique de l'acier de la cellule au refroidissement. Les différentes étapes de chargement dans un plan (pression, température) sont illustrées dans la Figure 89 et récapitulées dans le Tableau 15. Ainsi, la durée totale d'un essai de l'étape n°1 à n°8 peut prendre environ 17h, dans le cas d'un essai de maintien en P et T de 6h (étape n°5). Le refroidissement est l'étape la plus longue, environ 10h.



Figure 89 : Etapes du chargement en dihydrogène, où le point n°5 correspond à l'essai de maintien en pression et en température (exemple à 450°C / 30 bars)

| Etape | Séquence | Durée | | | |
|-------|---|---|--|--|--|
| 1-2 | Test de mise en pression | 1 à 2 min | | | |
| 2-3 | Baisse de pression | Moins d'une minute | | | |
| 3-2' | Cycles de pompage | 1 min sous 3 bars (3-4 fois) | | | |
| 3-4 | Chauffage | Environ 1h (sous pompage) | | | |
| 4-5 | Mise en pression | Selon pression visée (valeur moyenne) : 6 s de 0 à 3 bars 7 s de 0 à 30 bars 14 s de 0 à 300 bars | | | |
| 5 | Maintien en pression et température | Selon durée de maintien souhaité | | | |
| 5-6 | Baisse de pression | Moins de 5 s | | | |
| 6-7 | Refroidissement sous faible pression (environ 1 à 2 bars) | Environ 10h de 450°C à 25°C | | | |
| 7-8 | Baisse de pression à pression atmosphérique pour ouverture de la cellule | Environ 1 s | | | |

Tableau 15 : Récapitulatif des différentes étapes d'un essai de chargement dihydrogène
2. Evolution de la température et de la pression en fonction du temps

La Figure 90 permet d'illustrer l'évolution de la température et de la pression au cours de différentes étapes (du point n°3 au point n° 8 de la Figure 89) en fonction du temps et représente les courbes typiques que l'on obtient pour l'essai de chargement en dihydrogène.



Où :

- A : Montée en température sous atmosphère contrôlée
- B : Essais en température et pression constantes
- C : Refroidissement sous 1-2 bars de pression de dihydrogène

Figure 90 : Exemple de courbes obtenues avec la cellule de chargement en dihydrogène (maintien 6h à 450°C sous 30 bars)

3. Evolution de la température

La Figure 91 permet d'illustrer l'évolution de la température avant et après chargement en dihydrogène. L'étape n° 3 à 4 qui correspond à la montée en température souhaitée pour être dans les conditions de l'essai de maintien sous pression est représentée en Figure 91(a) pour différentes valeurs de températures : 300°C, 425°C, 450°C, 500°C. Les courbes obtenues sont très cohérentes malgré de légères variations pour atteindre la température de consigne, liées aux caractéristiques de régulation du boitier chauffant. L'étape n° 6 à 7 de la Figure 89, phase de refroidissement de la cellule, est illustrée en Figure 91(b). Les courbes correspondant à ce refroidissement « naturel » se superposent parfaitement.



Figure 91 : Evolutions de la température : avant (a) et après (b) pour différents essais de chargement en dihydrogène

B. Conditions de maintien sous pression et température

Pour le chargement en dihydrogène, des échantillons de dimension 1 cm x 0,5 cm ont été prélevés dans le plan (DL, DT) des deux matériaux, puis polis mécaniquement jusqu'à différents états de surface, de l'état brut à l'état poli « miroir » avec des papiers SiC de granulométries 600 à 4000 puis avec de la silice colloïdale (OPS) pour l'alliage T40 et un mélange d'OPS et de 10% de H₂O₂ pour l'alliage TA6V ELI, comme évoqué dans le chapitre 2, §II.A.

Lors de ces chargements dihydrogène plusieurs conditions expérimentales ont été explorées et appliquées aux alliages T40 et TA6V ELI. Le Tableau 16, répertorie l'ensemble des paramètres utilisés :

- La température (T en °C) : Il a été décidé en fonction des résultats obtenus avec l'essai de disque et de la littérature [85–87,140,172,173,2] d'effectuer des tests sur une gamme de valeur comprise entre 300 et 500°C. Initialement une incrémentation de 50°C devait avoir lieu entre chaque valeur d'essai pour identifier les meilleures conditions. Néanmoins, les premiers essais ont montré très rapidement qu'il y avait très peu de différence mesurée pour la teneur en hydrogène entre 300 et 400°C, ce qui a induit de ne pas faire de tests à 350°C. Par contre entre la température de 400°C et les premiers tests effectués à 475°C, il a été observé une large différence dans les valeurs de C_H motivant le choix de faire une incrémentation de 25°C entre 400 et 500°C, pour avoir une meilleure visibilité et compréhension de cette évolution.
- La pression (**P** en bar) : Pour identifier l'influence que peut potentiellement avoir la pression (faible et haute) et en fonction des conditions limites du dispositif, trois valeurs de pression ont été choisies initialement : 3 ; 30 et 300 bars.

A noter qu'il est possible d'avoir une légère fuite qui n'a pas été détectée avant l'essai malgré le protocole appliqué purge/mise sous pression à température ambiante. Lors de l'essai, où il y a la combinaison pression/haute température, un serrage mal optimisé ou bien une poussière dans le filetage de la cellule non détectée peut provoquer une micro fuite et donc peut induire une chute de pression, comme illustré en Figure 92. Etant donné que le programme est conçu pour recharger automatiquement la cellule à la pression souhaitée, cela engendre des variations de pression au cours d'un essai de l'ordre de \pm 0,5 bar pour les faibles pressions ou de \pm 2 à 4 bars pour les hautes pressions. De manière générale, la pression moyenne de l'essai correspond bien à la pression désirée.



Figure 92 : Exemple de courbes de pression pendant un chargement de 6h sous 30 bars de dihydrogène

- L'état de surface (s): 4 différents états de surface ont été utilisés lors de chaque chargement : Brut, SiC 600, SiC 1200 et état poli OPS (cf. Tableau 8 en chapitre 3). L'ensemble de ces échantillons ont été positionnés de manière horizontale sur une plaque en alumine. La surface de chaque échantillon en contact avec cette plaque donc celle qui n'est pas en contact direct avec le gaz, a été polie jusqu'au papier SiC 800.
- Le temps (t) : La durée maximale de maintien en pression a été fixée à 6h en s'inspirant initialement des conditions de Briant et al. [2], et constitue pour la présente étude des temps de chargement dits « longs ». D'autre part, pour les pressions maximales accessibles (300 ou 400 bars) des fuites de gaz ont été observées dès 450°C au bout de quelques minutes et n'ont pu que partiellement être supprimées, ce qui pouvait poser des problèmes de sécurité. En conséquence, les chargements « longs » n'ont été réalisés à toutes les températures que pour des pressions de 3 bars et 30 bars et uniquement à 300 bars pour la température de 300°C. Parallèlement ont été définis des chargements « courts » de durée de 1 et 10 min, effectués pour des pressions de 3, 30, 300 ou 400 bars. Par manque de temps, des chargements à durée de maintien intermédiaire n'ont pas pu être réalisés pour toutes les conditions, néanmoins l'effet d'une durée de 1, 2, 3 ou 4h a été faite pour la température 450°C et de pression 30 bars.

| | 300°C | 400°C | 425°C | 450°C | 475°C | 500°C |
|----------|------------|------------|------------|---|-------------------|------------|
| 3 bars | 10 min, 6h | 10 min, 6h | 10 min, 6h | 10 min, 6h | 10 min, 6h | 10 min, 6h |
| 30 bars | 10 min, 6h | 6h | 6h | 10 min, 1h, 1h30*, 2h, 3h, 4 h 6h | 10 min, 6h | 6h |
| 300 bars | 10 min, 6h | 10 min | 10 min | 1 min*, 10 min | 1 min*, 10 min | - |
| 400 bars | - | - | - | - | 1 min | - |

Tableau 16 : Récapitulatif des conditions de chargement en P ; T ; t appliquées aux alliages T40 et TA6V ELI (* uniquement TA6V ELI, * uniquementT40)

1. Echantillons dans la cellule de chargement dihydrogène

Lors de chaque chargement, le positionnement et le nombre des échantillons des deux alliages sur la plaque a été gardé identique pour l'ensemble des conditions appliquées. De manière générale, pour chacun des alliages T40 et TA6V ELI, il a été toujours mis deux échantillons à l'état brut (utilisés pour mesurer la teneur en hydrogène et vérifier sa reproductibilité) ; 1 échantillon poli au papier SiC 600 et 1 échantillon poli au papier SiC 1200 (utilisés pour mesurer la teneur en hydrogène) et 2 échantillons à l'état poli « miroir » (un pour mesurer la teneur en hydrogène et l'un pour les investigations microstructurales), ce qui fait 6 échantillons par matériau. La Figure 93, illustre leur positionnement sur la plaque. Systématiquement, lorsque les deux alliages sont chargés simultanément, les échantillons de l'alliage TA6V ELI sont situés dans la cellule du côté de la plaque proche de l'entrée de gaz, tandis que ceux de l'alliage T40 sont du côté proche de la sortie de gaz.

Etant limité dans le nombre d'échantillon sur la plaque et du caractère chronophage de préparation/analyse, il a été décidé pour avoir une vérification supplémentaire sur la reproductibilité des essais, d'ajouter aléatoirement pour chaque matériau un échantillon supplémentaire dont la surface en contact du gaz, est soit celle de l'état brut ou polie au papier SiC 600 ou SiC 1200 ou polie à l'OPS (cf. échantillons hachurés en Figure 93). Ainsi dans le cadre de cette étude, le nombre total d'échantillons qui ont été chargés sous chargement dihydrogène est de l'ordre de 700 (somme des échantillons de l'alliage T40 et TA6V ELI).

Dans la majorité des cas, les écarts entre valeurs de concentration en hydrogène mesurées pour le même état de surface sont faibles voire très faibles : entre 0,1 et 0,5 wppm quand $C_H < 80$ wppm ; entre 0,1 et 4 wppm quand 80 wppm < $C_H < 500$ wppm et entre 0,1 et 25 wppm quand 500 wppm < $C_H < 8350$ wppm. Dans les quelques cas où l'écart dépasse quelques pourcents, ce qui est généralement dû à des artefacts de préparation et/ou de calibration du catharomètre, l'essai est systématiquement renouvelé.



Figure 93 : Positionnement sur la plaque des échantillons des alliages T40 en vert et TA6V ELI en bleu et en hachurés les échantillons supplémentaires lors de chaque chargement dihydrogène

2. Echantillons après chargement dihydrogène (P, T, t, s)

Malgré les cycles de purge effectuées et le protocole mis en place pour éviter l'oxydation des échantillons, il a été constaté que ces derniers ressortaient de la cellule avec des surfaces colorées, dû à la présence d'une couche d'oxyde créée. Ce phénomène a principalement été observé sur les échantillons de l'alliage T40, et est moindre voire inexistant sur l'alliage TA6V ELI, ce qui peut être lié aux différences de cinétique d'oxydation entre les deux alliages, l'oxydation des alliages de titane étant plus complexes par rapport au titane pur [20,197].

La Figure 94, illustre l'oxydation des échantillons obtenue avec une coloration qui varie dû à une épaisseur différente de la couche d'oxyde [198–204]. Dans le cas de l'alliage T40, les échantillons les plus oxydés sont ceux qui se localisent le plus proche de la sortie du gaz, comme l'illustre la Figure 94, avec une coloration bleu foncé proche de la vanne de sortie jusqu'à une coloration jaune au centre de la cellule, ce qui correspondrait à des épaisseurs de couche respectivement proches de 50 nm et 34 nm [204].

Après différents tests, il a été conclu que cette oxydation apparait lors de l'étape d'ouverture de la vanne de sortie, qui est indispensable pour réduire la pression dans la cellule. Cette étape est effectuée juste après que l'essai sous pression a été réalisé. Malgré le fait que la chambre reste sous pression de 1 à 2 bars pendant l'étape de refroidissement, une entrée d'air doit réussir à rentrer et contamine la surface des échantillons, qui sont encore à la température de l'essai soit entre 300 et 500°C, condition suffisante pour favoriser l'oxydation. Pour éviter cela dans le futur, un des moyens possibles serait de rajouter entre la sortie de la cellule et la sortie du gaz à l'air libre (cf. Figure 40), un réservoir intermédiaire qui aurait été préalablement mis sous vide et aurait pour fonction d'abaisser la pression dans la cellule de chargement. Cette étape nécessiterait de rajouter certains éléments comme des capteurs de pressions et des vannes pneumatiques ainsi qu'une modification du logiciel de pilotage.

Concernant les échantillons tests qui n'avaient pas oxydés, ils avaient été chauffés à 425°C et 450°C, mais sans l'étape de dégazage soit d'ouverture des vannes lors du refroidissement et les échantillons sont ressortis sans coloration. Etant donné que l'oxydation apparait après l'étape de maintien sous pression et température, la présence des oxydes observées n'impacte pas la pénétration de l'hydrogène pendant la durée de maintien, par contre elle serait susceptible de modifier l'absorption ou la désorption d'hydrogène pendant l'étape de refroidissement.



Figure 94 : Etat de surface des échantillons des alliages T40 et TA6V ELI : (a) avant et (b) après un chargement dihydrogène à 450°C/30 bars/6h

Il a également été constaté de l'endommagement sévère des échantillons après le chargement dihydrogène pour les conditions de température de 475°C et 500°C, comme peut l'illustrer la Figure 95 lors d'un chargement à 475°C / 30 bars / 6h. Globalement l'endommagement qui est toujours le plus important pour les échantillons dont la surface initiale est à l'état brut, fortement détériorés à l'issue du chargement, avec une fissuration macroscopique généralisée, voire partiellement pulvérisés sous forme de poudre, évoquant des phénomènes de décrépitation [205]. Cet endommagement dépend fortement de l'état de surface initial, avec une fragilisation qui s'accentue pour les états les moins polis, observé pour les deux alliages lors du chargement de 6h à 475°C/30 bars ; 500°C/3bars et 500°C/30bars (cf. Tableau 17). A noter que ces marques d'endommagement rencontrés ont été plus sévères pour l'alliage TA6V ELI.

| Etat de surface / alliage | Poli OPS | SiC1200 | SiC600 | Brut |
|---------------------------------|----------|---------|--------|---------------|
| T40 | | | | <u>0,5 cm</u> |
| TA6V ELI | A MAR | | N | |

Figure 95 : Exemple des états des échantillons de l'alliage T40 et TA6V ELI après un chargement dihydrogène à 475°C/30 bars/6h

| 6h | | 3 bars | | 30 bars | | | |
|-------------|---|--|---------------------------|---|--|---|--|
| 6h | Poli OPS | SiC1200 SiC600 | Brut | Poli OPS | SiC1200 SiC600 | Brut | |
| 300 à 450°C | | RAS | | | RAS | | |
| 475°C | C T40 : RAS visuellement mais fissuration de surface (observé au | | llement (non é au MEB) | fissuration macroscopique généralisée | fissuration macroscopique généralisée + cassé | T40 : fissuration macroscopique généralisée + cassé TA6V ELI : poudre | |
| 500 °C | TA6V ELI : fissuration macroscopique généralisée + cassé | MEB) TA6V ELI : fissuration macroscopique généralisée + cassé MEB) RAS visuellement (non observé au MEB) fissuration macroscopique | | fissuration macroscopique généralisée + cassé + poudre | | | |

Tableau 17 : Récapitulatif des états des échantillons de l'alliage T40 et TA6V ELI après un chargement dihydrogène en température (300 à 500°C) à 3 et 30 bars pendant 6h

3. Echantillons après catharométrie

Pour la mesure de la concentration d'hydrogène, l'échantillon est disposé dans un creuset qui sert également d'élément chauffant (cf. chapitre 2 §III.C). Il a été constaté que l'état apparent de l'échantillon après mesure (impliquant un chauffage rapide jusqu'à 2000°C) dépendait de la teneur en hydrogène. Alors que pour les teneurs supérieures à 500-700 wppm tous les échantillons présentent un aspect post-fusion et une couleur dorée, pour les teneurs inférieures les échantillons semblaient ne pas avoir fondu, comme illustré par la Figure 96. Ces échantillons ont alors été ré-analysés, sans que cela ne change la quantité d'hydrogène mesurée. Il a donc été choisi de garder le même programme pour l'ensemble des échantillons même si certains ne fondaient pas totalement.

Ces observations évoquent un effet d'abaissement de la température de fusion de ces alliages avec la teneur en hydrogène, compte-tenu des températures de fusion très différentes des hydrures et du titane pur. On peut remarquer la température de fusion du dihydrure de titane min. 95% (99+%-Ti), utilisé pour plusieurs applications, est de 450°C [206], alors que celle du titane pur est 1670°C.



Figure 96 : Creuset en graphite utilisé pour l'analyseur d'hydrogène : (a) vue de face, et vue du dessus après analyse avec un échantillon (b) pas entièrement fondu, avec C_H = 187 wppm ; (c) entièrement fondu, avec C_H = 2936 wppm.

III. Concentrations d'hydrogène mesurées après chargement dihydrogène

Après chaque essai de chargement dihydrogène les échantillons sont retirés de la cellule dès que le système est refroidi, comme répertorié en dans le Tableau 15. Dès leur sortie, ils sont pesés individuellement sur une balance avec une précision de $\pm 2 \times 10^{-5}$ g puis sont ensuite insérés dans l'analyseur Bruker G8 Galileo, pour en déterminer la teneur en hydrogène absorbée au cours de l'essai, dont la précision affichée est de $\pm 0,01$ wppm.

L'ensemble des valeurs de concentration mesurées pour les différentes conditions de chargement sont reportés dans les Figures : 163 et 164 ; les Tableaux 32 et 33 en Annexe 5.

- A. Influence des conditions de chargement pour 3 et 30 bars
 - 1. Chargements « longs » $t_H = 6h$

La Figure 97 représente en fonction de la température de maintien les valeurs de C_H obtenues pour les deux alliages après maintien pendant t_H =6h, sous des pressions de 3 bars (courbes en orange) et 30 bars (courbes en bleu) pour différents états de surface avant chargement (indiqués par des symboles différents pour les états polis, SiC 1200, SiC 600 et l'état brut).

Pour les deux valeurs de pression et pour tous les états de surface, la teneur en hydrogène augmente avec la température pour les deux matériaux. A 300°C la concentration en hydrogène est très faible (de l'ordre de 10 wppm) alors qu'elle atteint à 500°C des valeurs supérieures à 3000 wppm. Dans l'ensemble des conditions considérées, la teneur maximale en hydrogène est obtenue pour des maintiens à 500°C et 30 bars, avec une concentration de 7502 wppm pour l'alliage T40 et 8352 wppm pour l'alliage TA6V ELI. Pour les deux matériaux, l'augmentation des valeurs de concentration est significative à partir de T=450°C, et pour les températures supérieures, les valeurs de c_H deviennent plus élevées pour le TA6V ELI. Pour les deux matériaux, avec un effet plus marqué de l'influence de la pression pour l'alliage TA6V ELI T40 à partir de 450°C.

Les résultats montrent également, pour les deux alliages, pour les deux valeurs de pression et pour chaque température, que plus l'état de surface initial est poli plus la teneur en hydrogène mesurée est élevée, mettant ainsi en évidence l'influence de ce paramètre expérimental sur les valeurs de C_H. Pour l'alliage TA6V ELI, on constate pour les deux valeurs de pression une nette augmentation de la concentration dans les états polis à partir de 475°C.



Figure 97 : Concentrations d'hydrogène mesurées après chargement dihydrogène à 3 et 30 bars pendant 6h sur tous les états de surface de l'alliage (a) T40 et (b) TA6V ELI

2. Influence de la durée de maintien à 450°C

La Figure 98 montre à 450°C/30 bars et pour les 4 états de surface considérés, l'évolution de la concentration en hydrogène en fonction de la durée temps de maintien t_H , de 10 min à 6h, pour les deux alliages. On peut noter que dans ces conditions, les valeurs de C_H de l'alliage T40 sont dans tous les cas supérieurs à celles de l'alliage TA6V ELI. Comme attendu, les valeurs de c_H augmentent avec t_H , mais l'évolution selon l'état de surface avant chargement dépend du matériau et de t_H . Pour les deux matériaux, l'état poli permet d'obtenir les valeurs maximales de C_H pour les temps « longs » (4h et 6h pour l'alliage T40, 6h pour le TA6V ELI), mais cette tendance n'est plus vraie pour des durées de maintien plus courtes.

Dans le cas de l'alliage T40, des chargements sur l'état poli avec un maintien 6h (resp. 4h) permettent une augmentation relative de C_H de 22,75% (resp. 14,74%), alors qu'ils conduisent pour le cas de maintien de 10 min à une diminution relative de C_H de 24,05%. On constate ainsi une inversion de l'effet de l'état de surface entre les temps « courts » et les temps « longs » de maintien, perceptible à partir de t_H = 3h. Pour cette durée l'effet de l'état de surface sur C_H est le plus faible, avec une diminution relative de 5,6% pour l'état poli par rapport à l'état brut. On remarque également que l'effet de t_H est le plus important sur l'état poli, avec un écart entre les chargements de 10 min et de 6h de 2314 wppm pour l'état poli et de 1446 wppm pour l'état brut. Pour les états de polissage SiC 1200 et SiC 600 les résultats sont intermédiaires entre ceux de l'état poli et de l'état brut, ce qui parait cohérent.

Dans le cas de l'alliage TA6V ELI, les valeurs les plus importantes de C_H sont également obtenues pour l'état poli dans le cas des chargements « longs » pour t_H = 6h, alors qu'elles concernent des états plus rugueux pour des durées plus courtes, mais les variations pour les cas intermédiaires sont plus complexes que pour l'alliage T40. Ainsi pour des temps de maintien entre 2h et 6h, l'effet de surface apparait assez faible entre les états bruts, SiC 600 et SiC 1200 (écarts relatifs par rapport à l'état brut inférieurs à 7,2%) alors qu'il est important pour l'état poli (augmentation relative de C_H par rapport à l'état brut de 9,35 % pour t_H = 6h, et diminution relative de 39,9% pour t_H = 2h). La réduction relative de C_H pour l'état poli par rapport à l'état brut est particulièrement nette pour les chargements de 1h30 (60,3%), 1h (91%) et 10 min (63,3), ce qui correspond à des écarts de 796 wppm, 447 wpmm et 76 wppm respectivement. L'effet de t_H sur les différents états de surface est du même ordre de grandeur pour les différents états, avec des écarts entre 10 min et 6h de 2008 wppm pour l'état brut et 2283 wppm sur l'état poli.

Les tendances observées dans les résultats pour les temps de maintien court (10 min) à cette température et pression (450°C/30 bars) concordent avec celles des essais réalisés à 300 et 400 bars pendant 1 et/ou 10 min (voir Annexe 5). Dans ces cas, les concentrations en hydrogène sont globalement plus élevées pour les surfaces brutes que pour les surfaces polies.



Figure 98 : Concentrations d'hydrogène mesurées après chargement dihydrogène à 450°C/30bars de 10 min à 6h sur les différents états de surface de l'alliage (a) T40 et (b) TA6V ELI

B. Influence des conditions de chargement sur l'état initial poli

1. Alliage T40 (état poli OPS)

La Figure 99 montre les concentrations mesurées en fonction de la durée de maintien dans le cas de l'alliage T40 (état poli) pour différentes conditions de pression et température. Dans tous les cas la concentration augmente avec la durée de maintien et, à durée de maintien donnée, avec la température et avec la pression. Pour 450°C/30 bars, la figure permet de d'illustrer, par rapport à la Figure 98(a), l'évolution de la concentration avec la durée de maintien, quasi-linéaire jusqu'à une durée de 4h puis tendance à la saturation.

A 300°C les concentrations restent très faibles (maximum 21,2 wppm à 300°C/300 bars/6h) alors qu'à partir de 450°C on obtient 875,2 wppm dès 10 min de maintien à 30 bars. On remarque qu'avec des temps « courts » on peut obtenir des concentrations voisines de celles obtenues pour des temps « longs » en augmentant la température et la pression, par exemple :

| - | 450°C/3 bars/6h | → C _H = 2694,0 wppm |
|---|-----------------------|--------------------------------|
| - | 475°C/30 bars/10 min | → C _H = 2594,8 wppm |
| - | 475°C/300 bars/10 min | → C _H = 2780,4 wppm |

Les microstructures résultantes de ces différents chargements seront illustrées dans la suite de ce chapitre (cf. IV.3.c).

La Figure 100 permet de comparer directement l'influence de la pression sur les concentrations mesurées pour les temps « courts » et les temps « longs ».

Entre 3 et 30 bars, l'augmentation de concentration aux temps longs est visible pour toutes les températures, avec un écart relatif qui dépend de la température : de l'ordre de 18% (resp. 60%) pour les fortes concentrations à 450°C (resp. 500°C), de l'ordre de 66% (resp. 400%) pour les faibles concentrations à 300°C (resp. 425°C).

Aux temps courts, les mesures faites jusqu'à 300 bars montrent une tendance à la saturation entre 30 et 300 bars pour les températures supérieures à 400°C, alors qu'une augmentation continue de la concentration persiste aux températures inférieures, même si les valeurs restent très faibles (6 wppm à 300 bars à 300°C).



Figure 99 : Concentrations d'hydrogène dans l'alliage T40 (état poli) en fonction de la durée de maintien pour des chargements sous pression de 3 à 300 bars de 300 à 500°C avec (i) zoom sur les faibles concentrations



Figure 100 : Concentrations d'hydrogène dans l'alliage T40 (état poli) en fonction de la pression de 3, 30, 300 bars entre 300 à 500°C pendant 10 min et 6h

2. Alliage TA6V ELI (état poli OPS + 10% H₂O₂)

La Figure 101 montre les concentrations mesurées en fonction de la durée de maintien dans le cas de l'alliage TA6V ELI (état poli) pour différentes conditions de température et de pression. Comme pour l'alliage T40, la concentration augmente logiquement avec la durée de maintien, la pression et la température. Pour 450°C/30 bars, la figure montre, en complément de la Figure 98(b) que la concentration est quasi constante de 10 min à 1 h (< 45 wppm) puis augmente régulièrement sans atteindre réellement un palier de saturation.

A 300°C les concentrations restent également très faibles (maximum 26,7 wppm à 300°C/300 bars/6h) alors qu'à partir de 475°C on obtient 1114,7 wppm (resp. 1633,0 wppm) dès 10 min de maintien à 30 bars (resp. 300 bars).

L'influence de la pression sur les concentrations obtenues pour les temps « courts » et les temps « longs » est illustré en Figure 102. Aux temps « courts », les mesures faites jusqu'à 300 bars montrent une augmentation importante de la teneur en hydrogène entre 3 et 300 bars, avec par exemple une concentration multipliée par 4,6 (resp. 24,5) à 300°C (resp. à 450°C).



Figure 101 : Concentrations d'hydrogène dans l'alliage TA6V ELI (état poli) en fonction de la durée de maintien pour des chargements sous pression de 3 à 300 bars de 300 à 500°C, avec (i) zoom sur les faibles concentrations



Figure 102 : Concentrations d'hydrogène dans l'alliage TA6V ELI (état poli) en fonction de la pression de 3, 30, 300 bars entre 300 à 500°C pendant 10 min et 6h

C. Synthèse

Pour charger en hydrogène les deux alliages de titane de cette étude, le T40 et le TA6V ELI, un nouveau dispositif de chargement en dihydrogène couplé à de la température a été développé au laboratoire à partir d'équipements initialement dédiés à des essais haute pression. Des essais de chargement ont été menés sur des échantillons « tests » de dimension 1 cm x 0,5 cm prélevés dans le plan (DL, DT) des deux tôles, positionnés horizontalement sur une plaque dans la cellule de chargement. Des concentrations globales en hydrogène ont été obtenues dans une plage de 1 à 8352 wppm, mettant en évidence l'influence de différents paramètres : la pression (variée de 3 à 400 bars), la température (ajustée entre 300 et 500°C), le temps de maintien (variant de 1 minute à 6 heures), et l'état de surface des échantillons (4 états considérés de rugosité décroissante entre état brut et état poli).

Le Tableau 18 récapitule les conditions expérimentales ayant abouti aux valeurs minimales et maximales de concentration d'hydrogène mesurées, ainsi que celles permettant d'obtenir des valeurs de C_H élevées équivalentes (typiquement supérieures à 1000 wppm) avec des temps de maintien « courts » ou « longs ». L'ensemble des résultats obtenus (Figures : 163 et 164; Tableaux 32 et 33 de l'Annexe 5) permettent de guider les choix des conditions expérimentales pour obtenir une concentration ciblée.

| | T40 | TA6V ELI |
|---|--|---|
| Valeurs de C _H minimales T / P / t _H Etat surface | С_н = 1,1 wppm 300°С / 3 bars / 10 min Brut | С_н = 4,8 wppm 300°C / 3 bars / 10 min SiC 600 |
| Valeurs de C _H maximales T / P / t _H Etat surface | С_н = 7502,2 wppm 500°C / 30 bars / 6h Poli | С_н = 8351,8 wppm 500°C / 30 bars / 6h Poli |
| Effet de l' état de surface sur С н selon t н | 1min≤ t_H≤10min C_H poli < C_H brut 1h≤ t_H≤3h : C_H poli < C_H brut 4h≤ t_H≤6h : C_H brut < C_H poli | 1min≤ t _H ≤10min C _H poli < C _H brut 1h< t _H <4h : C _H poli < C _H brut t _H =6h : C _H brut < C _H poli |
| T / P t _H =1 min et C _H > 1000 wppm | 475°C / 300 et 400 bars | 475°C / 400 bars |
| T / P t_H =6h et C_H > 1000 wppm | 450°C / 3 bars et 30 bars 475°C / 3 bars et 30 bars 500°C / 3 bars et 30 bars | 450°C / 30 bars 475°C / 3 bars et 30 bars 500°C / 3 bars et 30 bars |

Tableau 18 : synthèse des principaux résultats de concentration d'hydrogène C_H mesurées pour les conditions extrêmales de température T, pression P, durée de maintien t_H, état de surface utilisées L'ensemble des résultats obtenus dans les § précédents montre que parmi les paramètres considérés (température, pression, durée de maintien, état de surface), le paramètre le plus influant sur les concentrations d'hydrogène résultantes est la température. Pour les deux matériaux, à l'issue de maintien à 300°C les concentrations d'hydrogène ne dépassent pas 15 wppm, alors qu'elles atteignent plusieurs milliers de wppm pour les températures entre 450°C et 500°C.

Dans la littérature, Lopez-Suarez et al. [85,86] ont observé, sur du titane pur et sur du TA6V une absorption d'hydrogène significative et saturante pour des températures supérieures à 550°C pour le titane, et 600°C pour le TA6V. Leurs résultats ne sont pas exactement comparables avec la présente étude en raison de matériaux et de procédures différents, mais on peut noter sur la Figure 97 obtenue ici que les températures de transition entre faibles et fortes valeurs de C_H sont également légèrement plus élevées pour le TA6V ELI.

Qualitativement, cette tendance est cohérente avec l'effet de la température sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le titane et sur sa solubilité. Ainsi entre 20°C à 500°C les coefficients de diffusion dans la phase α et dans la phase β sont multipliés d'un facteur 10⁴ et atteignent 10⁻⁸ m²/s dans la phase α et 10⁻⁷ m²/s dans la phase β [12,90,91,93,95,109–118], tandis que les seuils de solubilité de l'hydrogène dans la phase α (resp. phase β) sont multipliés par un facteur 200 (resp. 4) pour atteindre plus de 4000 wppm, soit ~ 16,1 at.% à 500°C (resp. dépasser 20 000 wppm, soit 50 at.%, au-delà de 600°C [96,100,101,105–108]). Ces variations favorisent a priori une capacité accrue d'absorption d'hydrogène au cours du maintien en température, ainsi que la formation d'hydrures au refroidissement, et donc une concentration finale plus élevée (en l'absence de désorption significative) pour les plus hautes températures de maintien.

Sur la Figure 103 sont reportées sur le diagramme d'équilibre du système Ti-H [100,102] les valeurs de C_H obtenues pour l'alliage T40 à l'issue du chargement dihydrogène aux différentes températures de maintien sous 3 et 30 bars. Il apparait clairement que les chargements ayant conduit aux teneurs les plus élevées (repères e à j) se situent dans le domaine biphasé $\alpha+\beta$: une transition de phase α / β est donc attendue pendant le maintien en température, tandis que des hydrures δ et γ peuvent être espérés au refroidissement. Cette analyse est évidemment très qualitative et de nombreux facteurs peuvent influer les transformations et leur cinétique, comme les éléments d'addition et les hétérogénéités locales de concentration. Des analyses microstructurales et par DRX sont ainsi présentées dans les paragraphes suivants.

Parallèlement, les résultats ont montré que la pression exerce également une influence qui peut être significative selon les conditions de durée de maintien et de température appliquées. En particulier, des pressions élevées (300 ou 400 bars) peuvent permettre d'obtenir en 1 ou 10 minutes des concentrations élevées (supérieures à 1000 wppm) similaires à celles obtenues avec des pressions 10 ou 100 fois plus faibles mais des temps considérablement plus longs (6h). L'analyse microstructurale doit cependant vérifier si les morphologies locales sont équivalentes.



| Tem Pr | pérature ression | 400°C 3 bars | 400°C 30 bars | 425°C 3 bars | 425°C 30 bars | 450°C 3 bars | 450°C 30 bars | 475°C 3 bars | 475°C 30 bars | 500°C 3 bars | 500°C 30 bars |
|-----------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|
| 6 | wppm | 15 | 18 | 107 | 528 | 2694 | 3189 | 3663 | 4324 | 4702 | 7502 |
| Сн | %at. | 0,08 | 0,09 | 0,51 | 2,47 | 11,46 | 13,28 | 14,97 | 17,22 | 18,45 | 26,58 |
| R | epère | а | b | С | d | е | f | g | h | i | j |

Figure 103 : Report dans le diagramme d'équilibre Ti-H [100,102] des concentrations obtenues après chargement dihydrogène de l'alliage T40 pendant 6h de maintien sous 3 bars (traits pointillés) et 30 bars (trait plein). Les couleurs réfèrent aux températures.

En ce qui concerne l'influence de l'état initial de la surface sur les concentrations d'hydrogène après chargement, on constate que les états de surface qui conduisent aux valeurs de concentration en hydrogène les plus élevées ne sont pas les mêmes selon la durée de chargement. Ainsi pour des durées de maintien inférieures ou égales à t_H =4h, les valeurs de concentration en hydrogène sont toujours plus élevées dans le cas des surfaces chargées à l'état brut, alors que pour des durées de chargement plus longues, c'est l'état poli qui conduit aux concentrations les plus élevées. Cela montre que l'augmentation des sites d'adsorption de

l'hydrogène par simple effet « géométrique » d'augmentation de la surface de contact avec l'hydrogène, plus étendue pour les états rugueux (et donc pour l'état brut), n'est pas le seul mécanisme qui pilote l'absorption d'hydrogène et la concentration globale mesurée après chargement, ce qui nécessite une étude plus approfondie de la cinétique d'absorption, qui sort du cadre de cette étude.

Par rapport à l'état poli, l'état brut se caractérise par des contraintes résiduelles et des défauts superficiels pouvant modifier les interactions entre le titane et l'hydrogène, y compris la formation d'hydrures. Les défauts générés par écrouissage sont en effet susceptibles de favoriser la nucléation d'hydrures, comme dans le cas du titane pré-écroui par laminage [207]. Comme la diffusion d'hydrogène est beaucoup plus lente dans les hydrures que dans le titane (100 fois plus faible), on peut supposer que si de nombreux hydrures sont formés en surface, l'absorption et la diffusion d'hydrogène supplémentaire en volume sont « ralentis » à partir de la surface de façon d'autant plus importante que la surface de contact avec l'hydrogène est importante et que donc, à partir d'une certaine quantité d'hydrogène, l'absorption en volume est plus facile à partir d'une surface polie.

IV. Investigations microstructurales après chargement hydrogène des états polis

Sur les états préalablement polis des deux alliages, ont été effectuées après chargement dihydrogène des analyses par DRX des phases présentes et des investigations MEB-EBSD. Quelques observations ont été faites sur la surface (DL,DT) des échantillons après chargements « longs », mais les observations sur des sections (DL, DN) ont été privilégiées, afin notamment d'analyser l'hétérogénéité de répartition des hydrures en épaisseur.

- A. Alliage T40
 - 1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ , 2 θ)

La Figure 104 montre les diffractogrammes de l'alliage T40 pour l'état initial et après différents états hydrurés (cf. Tableau 19(a)) dont les teneurs en hydrogène varient de 107 à 7502 wppm. Ces analyses ont été effectuées dans le plan (DL,DT) avec un angle incident de 6° sur les échantillons. Les surfaces analysées ont été repolies après le chargement dihydrogène pour éliminer les couches superficielles d'oxydes ou autres (et donc après les observations MEB présentées au §IV.2).

La présence d'hydrures γ -TiH (QFC) et δ -TiHx (1.5<x<1.972) (CFC) a été identifiée en plus de la phase α sur tous les échantillons considérés. De plus, pour les concentrations supérieures à typiquement 3000 wppm, l'hydrure ε -TiH_x (1.8<x<2) (QFC) a également été détecté, avec une proportion moins importante que celles du δ et γ . Il a été également détecté pour ces échantillons la présence de pics aux angles de 39° et 57° pouvant correspondre à la présence de phase β , de paramètre de maille entre 3,208 et 3,210 Å, la précision de paramètres de maille avec uniquement ces deux pics étant délicate. Dans le cas des autres phases, le Tableau 19(b) récapitule l'évolution des paramètres de mailles a et c de la phase α , qui ont tendance à augmenter avec la concentration en hydrogène. La Figure 105(b) montre, pour les cas où les seules phases sont Ti- α et hydrures δ et γ , les variations relatives des paramètres de maille déduites des mesures. Le graphe ne met pas en évidence une variation relative plus grande pour le paramètre a, contrairement aux résultats accessibles de la littérature [91,208]. Les variations de paramètres de maille présentées par Margolin [208] sont issues de mesures sur un alliage différent du T40.



Figure 104 : Diffractogrammes de l'alliage T40 après différents chargements dihydrogène

| 1 | - | ۱ | |
|---|---|---|---|
| ſ | а | 1 | Г |
| L | u | | L |

| Conditions de chargement | 425°C / | 425°C / | 450°C / | 450°C / | 475°C / | 500°C / |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| dihydrogène appliquées | 3 bars | 30 bars | 3 bars | 30 bars | 30 bars | 30 bars |
| Concentrations d'hydrogène mesurées (wppm) | 107 | 528 | 2694 | 3189 | 4324 | 7502 |

| (b) | Phase | Paramètre de maille (Å) ±0,001 | Initial (0 wppm) | 425°C/30bars (528 wppm) | 450°C/3 bars (2694 wppm) | 450°C/30bars (3189 wppm) | 500°C/30bars (7502 wppm) |
|-----|-------|--------------------------------------|---------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | 5 | а | 2,954 | 2,954 | 2,956 | 2,956 | 2,957 |
| | a | С | 4,689 | 4,688 | 4,692 | 4,691 | 4,722 |
| | • | а | - | 4,167 | 4,169 | 4,167 | 4,167 |
| | γ | С | - | 4,667 | 4,667 | 4,659 | 4,592 |
| | 2 | а | - | 4,435 | 4,420 | 4,415 | 4,401 |
| | 0 | С | - | 4,435 | 4,420 | 4,415 | 4,401 |
| | | а | _ | - | _ | 4,526 | 4,528 |
| | 3 | С | - | - | _ | 4,404 | 4,404 |

Tableau 19 : Analyses DRX des échantillons de l'alliage T40 polis (a) conditions de chargement dihydrogène (maintien 6h) (b) paramètres de mailles déterminés pour les phases α , γ , δ , ε



Figure 105 : Evolution (a) des paramètres de maille a et c ; (b) comparaison de la variation relative des paramètres de maille, par rapport (ai,ci) à l'état initial ou au titane pur (a0,c0) avec des valeurs la littérature (0,02xH pour a et 0,008xH pour c) [91,208]

2. Observations MEB sur la surface (DL,DT) après chargement de 6h

La Figure 106 présente l'aspect général des surfaces observées en microscopie électronique à balayage (MEB) d'échantillons soumis à un chargement dihydrogène avec un maintien de 6h sous une pression de 3 ou 30 bars et une température de 300 à 500°C.

Une rugosité de surface hétérogène est observée, s'intensifiant avec la température de maintien (et donc la concentration d'hydrogène). Des protubérances dispersées évoquant des cloques ou du gonflement local sont visibles pour des très faibles teneurs en hydrogène (Figure 106(a)) et, à plus forte concentration, on constate que le relief de surface dépend des grains : certains sont fortement proéminents tandis que d'autres demeurent quasiment plats (Figure 106 (b et c)), ce qui est cohérent avec la dilatation volumique produite par la formation des hydrures [7], dépendante de la cristallographie locale. Aux plus fortes concentrations tous les grains sont concernés par une rugosité plus ou moins prononcée (Figure 106(d)).

La rugosité a été localement analysée dans quelques cas par AFM. La Figure 107 montre des exemples de rugosité effectués (cf. Annexe 6, récapitule les différents états) et l'évolution de la rugosité avec la température et la pression du chargement. Pour chaque condition expérimentale, au minimum 5 scans en mode contact ont été effectués sur la surface des échantillons puis moyennés.



Figure 106 : Aspect général de la surface (DL,DT) après chargement dihydrogène de 6h

•

DT



Page 154



Figure 107 : Analyses AFM de surface d'échantillons de l'alliage T40 après 6h de chargement dihydrogène (a) état de surface (b) exemple d'évolution de la rugosité surfacique maximale mesurée (c) exemples de profil de lignes tracées de la rugosité à 3 bars

Les observations à plus fort grossissement montrent l'existence d'une couche superficielle (Figure 108), et sur certains échantillons des zones localement rompues (cf. Figure 108 (C₂)), probablement liée à des artefacts d'oxydation (notamment en fin de maintien en pression comme évoqué en début de ce chapitre) et potentiellement des interactions complexes avec l'hydrogène. Les images de la Figure 109 suggèrent un cloquage de la couche superficielle majoritairement localisé proche des joints de grains, qui pourrait éventuellement résulter d'un gonflement local et/ou d'une désorption locale d'hydrogène.

Par ailleurs, après chargement sous 475°C/30bars et 500°C/3bars et 30 bars, des structures particulières ont été observées à la surface des échantillons, comme le montre la Figure 110(a). Les hydrures de surface apparaissent couverts d'« aiguilles » de longueur pouvant atteindre 1,45 µm de long et 19 nm de large. Des analyses chimiques semi-quantitatives réalisées par MEB S440 avec un filament en tungstène, fourni par LEICA et équipé d'un système EDS ont révélé une concentration significative d'oxygène au niveau de ces aiguilles, comme illustré sur la Figure 110(b). Il est probable qu'il s'agisse d'oxydes formés après l'essai de chargement.

K. Aniolek et al. [33,34] ainsi que T.P. Chapman et al. [209] ont décrit la présence d'oxyde TiO₂ (rutile) sous forme d'aiguilles sur des alliages de titane, mais qui couvrent de manière homogène toute la surface des échantillons, ce qui diffère des présentes observations.

L'ensemble de ces observations de la surface (DL,DT) ayant été en contact direct avec l'hydrogène lors du chargement font ainsi apparaitre des phénomènes complexes de surface, impliquant des interactions titane/hydrogène/oxygène, dont l'analyse approfondie sort du cadre de la présente étude. Vis-à-vis de l'objectif de disposer d'échantillons à la répartition homogène d'hydrures en épaisseur, les analyses dans des sections (DL,DN) ont été privilégiées dans la suite du chapitre.

Secondaires





400°C/3bars (15 wppm)







Figure 108 : Observations des états de surface (DL, DT) de l'alliage T40 après chargement dihydrogène à 3 bars pendant 6h entre 300 et 500°C



Figure 109 : Couche superficielle « cloquée » observée sur la surface de l'alliage T40 après chargement dihydrogène à 3 bars pendant 6h et à (a) 300°C (b) 400°C



Figure 110 : Observation au MEB de l'alliage T40 après chargement dihydrogène 475°C/30 bars/ 6h (où C_H = 3333 wppm) (a) Imageries secondaires (b) analyse chimique semi-quantitative

3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN)

a. Effet de la température (300 à 500°C) et de la pression de 3 et 30 bars pendant
6h de chargement sur un état de surface poli (cas de chargement « long »)

Pour l'ensemble des conditions de chargement avec un temps de maintien de 6h, la microstructure observée dans les sections (DL, DN) à un grandissement de 150X apparait homogène dans l'ensemble de l'épaisseur, comme le montre la Figure 111 pour des échantillons chargés pendant 6h à 3 et/ou 30 bars, à différentes températures entre 425°C et 500°C.

Le logiciel d'analyse d'images ImageJ (open source) a été utilisé pour traiter une partie des images MEB afin d'avoir accès à certaines caractéristiques des microstructures hydrurées.

- Analyse semi-quantitative par traitement d'images

Les analyses ont été effectuées sur des images en rétrodiffusées avec le même grandissement d'observation, Grand. = 500X, permettant d'avoir des fenêtres d'analyse avec une dimension de l'ordre de 250 x 200 μ m². D'après les investigations effectuées au préalable, cela permet d'avoir accès à une grande partie des hydrures précipités en épaisseur, avec néanmoins une possible sous-estimation des hydrures de tailles nanométriques (cf. Figure 114 (e₂ ; f₂ et g₂)), moins visibles à cette échelle du grain. Ils peuvent donc ne pas être pris en compte dans le cadre de cette analyse. Toutefois cette sous-estimation peut être compensée par une légère surestimation au niveau des joints de grains dont l'hydruration n'est pas forcément continue.

Les pourcentages surfaciques donnés dans le Tableau 20(a), correspondent à une moyenne obtenue d'un traitement d'image répété 5 fois sur la même image afin de réduire le plus possible l'incertitude de l'analyse qui reste à l'appréciation de l'expérimentateur (mais qui testée avec des expérimentateurs différents a donné lieu à des résultats quasiment identiques) La méthodologie appliquée sur chaque image a été la même : après un réglage manuel de contraste/luminosité pour faire ressortir les hydrures (en gris foncé) pour définir un seuil de binarisation, le logiciel permet d'identifier rapidement ces phases différentes, colorisées automatiquement en rouge Figure 112 (a₂ et b₂). Un curseur permet d'ajuster manuellement le seuil de détection pour contrôler la précision de la répartition vis-à-vis de l'appréciation visuelle sur l'image initiale non traitée.

Le pourcentage surfacique qu'occupent les hydrures à 3 bars est estimé à moins de 0,1% à 300°C et atteint plus de 47% à 500°C, occupant ainsi pour cette condition quasiment la moitié de la surface en épaisseur. Ce pourcentage a tendance à augmenter avec la pression utilisée avec par exemple à 450°C, plus de 15% de surface occupée par les hydrures à 3 bars contre

environ 34% à 30 bars. Les valeurs moyennes des dimensions en longueur et en largeur des hydrures données pour chaque condition ont également été déterminés par ce logiciel. La Figure 113, illustre la méthodologie appliquée pour mesurer les longueurs des hydrures, où chaque trait rouge correspond à un hydrure qui est tracé manuellement. Le Tableau 20(b) récapitule l'ensemble des valeurs moyennes des dimensions déterminées, à l'échelle d'observation du MEB. L'hydrure macroscopique observé est sûrement constitué d'hydrures nanométriques, comme évoqué en chapitre 1 (cf. Figure 24).

| (a) | % surfacique d'hydrures en épaisseur (DL,DN) | 300°C | 400°C | 425°C | 450°C | 475°C | 500°C |
|-----|---|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | 3 bars | 0,08 ± 0,02 | 0,2 ± 0,03 | 10,21 ± 0,08 | 15,86 ± 0,43 | 28,41 ± 0,37 | 47,9 ± 0,52 |
| | 30 bars | 0,57 ± 0,06 | 0,89 ± 0,02 | 8,34 ± 0,86 | 34,47 ± 0,29 | 34,28 ± 0,41 | - |

| (b) | Dimen | sion des hydrures | 300°C / 400°C | 425°C | 450°C / 475°C | 500° |
|-----|---|-------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| | formea3 barsLongueur moyenneLargeur moyenne1 | | fines aiguilles | fines et larges aiguilles | fines et larges aiguilles | fines et larges aiguilles |
| | | | 1 µm | 1 à 60 µm | 300 nm à 7,6 μm | 300 nm à 20 µm |
| | | | 159 nm | 160 à 625 nm | 42 nm à 3 μm | 50 nm à 10 µm |
| | forme 30 bars Longueur moyenne | | fines aiguilles | fines et larges aiguilles | fines et larges aiguilles | |
| | | | 5 <i>,</i> 4 μm | 1 à 60 µm | 300 nm à 7,6 μm | - |
| | | Largeur moyenne | 159 nm | 160 à 4,2 μm | 42 nm à 3 μm | |

Tableau 20 : Récapitulatif des analyses ImageJ pour l'alliage T40 en épaisseur (DL, DN) après chargement dihydrogène pendant 6h (a) pourcentages surfaciques des hydrures en épaisseur calculés (b) dimensions et aspects des hydrures en épaisseur à l'échelle du MEB



Figure 111 : Observations en épaisseur de l'alliage T40 après chargement dihydrogène à 3/30 bars pendant 6h entre 425 et 500°C (en gris clair la phase α et gris foncé les hydrures) (électrons rétrodiffusés)



Figure 112 : Exemples d'analyses d'images par ImageJ pour déterminer le pourcentage surfacique des hydrures en épaisseur (en rouge) dans le cas du chargement dihydrogène de l'alliage T40 à 3 bars pendant 6h à (a) 450°C et (b) 475°C



Figure 113 : Exemple d'analyse d'image traitée avec le logiciel ImageJ pour déterminer la taille des hydrures en épaisseur dans le cas du chargement en dihydrogène 425°C/3bars/6h de l'alliage T40 (a) avant et (b) après analyse

- Investigations MEB/EBSD de la microstructure en épaisseur (DL, DN)

Les Figure 114 montrent l'aspect typique des hydrures à plus fort grandissement (Grand. = 500X à 20 000X), pour différentes conditions de chargement (T, P).

Les analyses EBSD ont été réalisées avec une fenêtre de scan de 150 x 150 μ m² et un pas de 0,08 μ m. Les analyses EBSD ont permis d'identifier la présence des phases α et des hydrures δ et γ , avec un pourcentage de phase δ toujours supérieur à celui de γ . De plus, le pourcentage de phases augmente avec la pression et les teneurs en hydrogène. La Tableau 21 résume les pourcentages de phases d'hydrures déterminés, les tendances sont cohérentes avec les analyses effectuées avec ImageJ, comme le montre le Tableau 22.

Lorsque les valeurs de C_H mesurées sont faibles (<30 wppm), correspondant à des températures de chargement entre 300-400°C, les hydrures à cette échelle d'observation sont visibles sous forme de fines aiguilles (cf. Figure 114(a et b)), de longueur apparente moyenne 1 μ m à 3 bars et 5,4 μ m à 30 bars avec une largeur moyenne de 159 nm, localisés aux joints de grains et à l'intérieur de certains grains. L'augmentation de la pression de chargement semble ainsi conduire à un « épaississement » des hydrures.

Pour la température de 425°C (cf. Figure 114 (c et d)), la concentration en hydrogène est plus élevée (C_H = resp. 107 et 528 wppm pour 3 et 30 bars) et tous les grains semblent hydrurés. La taille apparente des hydrures est nettement plus grande que pour T=300°C : leur longueur peut atteindre quasiment la taille des grains à cette échelle d'observation (typiquement sur la Figure 111(a)) la longueur des hydrures est de l'ordre de 60 μ m) et leur largeur est de l'ordre de 0,625 μ m pour les essais à 3 bars et peut atteindre 4,2 μ m pour les essais à 30 bars. À partir des données obtenues par EBSD, il a été déterminé que les hydrures de morphologie fine étaient principalement de type δ , tandis que ceux de morphologie plus large étaient de type γ .

La comparaison des Figure 114 (c et d), montre qu'à 425°C l'effet de la pression se manifeste par un rapport d'aspect (longueur/largeur) des hydrures plus petits, suggérant un grossissement des hydrures par rapport au cas des essais à 3 bars.

La présence de défauts au sein d'un grain, comme par exemple une macle ou bien un joint de grains peut provoquer une déviation ou même stopper la propagation de l'hydrure, comme illustré en Figure 114(c).

A 450°C, où la concentration mesurée d'hydrogène est nettement plus élevée (C_H=2694 (resp. 3663) wppm pour 3 (resp. 30) bars), l'aspect de la répartition des hydrures est sensiblement différent. De nombreux « petits » hydrures (longueur moyenne 7,6 μ m et largeur moyenne 0,472 μ m) sont visibles à l'intérieur des grains et aux joints de grains (cf. Figure 114 (e et f)). Plus précisément, l'ensemble des joints de grains devient une « zone » de largeur environ 1 μ m constituée d'une microstructure complexe de type eutectoïde, d'alternance de phase α et d'hydrure, respectivement en gris clair et gris foncé sur les Figures 114 (e₂ et f₂), à plus fort

grossissement. Sur ces mêmes images, il est également possible d'observer dans le grain la présence de fines aiguilles d'hydrures de taille nanométrique de longueur moyenne 334 nm et largeur moyenne 42 nm. Les microstructures à 3 et 30 bars sont qualitativement similaires, avec une densité d'hydrures et une largeur de « zone » de joint de grains plus élevée à 30 bars. Ce type de microstructure est également observé pour les essais à T = 475°C sous 3 bars (cf. Figure 114 (g₁ et g₂)), avec des hydrures de longueur moyenne de 1,5 µm et largeur moyenne 155 nm. Vu que les microstructures à 3 et 30 bars pour cette même température sont identiques, une seule condition est illustrée.

On constate au voisinage des hydrures dans les Figures 114 (e_2 , f_2 et g_2) des variations de niveaux de gris dans la phase α proche de ces hydrures évoquant des désorientations locales (cf. §IV.3.b).

Lorsque la teneur en hydrogène dépasse 4000 wppm, la microstructure initiale de l'alliage n'est plus identifiable comme l'illustre les images de la Figure 111(f) et de la Figure 114 (h_1 et h_2) pour la condition de 500°C/3bars, où l'on ne peut plus distinguer les grains et les joints de grains de la phase α . Les hydrures en forme de lames ou de type Widmanstätten envahissent toute la microstructure et forment des structures complexes.

Dans les cas de chargement à 475°C/30bars et 500°C/30bars, les échantillons ont été sévèrement endommagés voire localement rompus durant le chargement et présentent des fissures macroscopiques (cf. Figure 115 (a et b) et Figure 110 (a)). L'examen du faciès de rupture d'un morceau cassé met en évidence un mode de rupture fragile. Sur ces faciès de rupture, les « plaquettes » et les « bâtonnets » pourraient être des hydrures.



Tableau 21 : Récapitulatif des pourcentages de phases des hydrures δ et γ obtenues avec les 5 scans EBSD (de dimension 150 x 150 μ m² et de PAS de 0,08 μ m) de l'alliage T40 hydruré après chargement dihydrogène en température (425 à 500°C) sous pression 3 ou 30 bars pendant 6h

| Comparaisons des % surfacique d'hydrures en épaisseur (DN,DL) | Info | 425°C | 450°C | 475°C | 500°C |
|---|--------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| 2 hore | ImageJ | 10,21 ± 0,08 | 15,86 ± 0,43 | 28,41 ± 0,37 | 47,9 ± 0,52 |
| 5 bars | EBSD | 8,1 | 9 ,5 | - | 25 |
| 20 hors | ImageJ | 8,34 ± 0,86 | 34,47 ± 0,29 | 34,28 ± 0,41 | - |
| SU Dars | EBSD | 14 | - | 18,3 | |

Tableau 22 : Récapitulatif des pourcentages surfaciques d'hydrures déterminés par ImageJ et EBSD pour l'alliage T40 hydruré








Page **168**



Figure 114 : Images MEB en électrons rétrodiffusées (a, b, c₁, d₁, e₁, e₂, f₁, f₂, g₁, g₂, h₁, h₂) et cartographies OIM (c₂, d₂, e₃, e₅, f₃, h₃) sur la section (DL,DN) de l'alliage T40 après chargement dihydrogène pendant 6h à 3/30 bars de 300 à 500°C

CHAPITRE 4. EPAISSEUR DE L'ALLIAGE T40 APRES CHARGEMENT DIHYDROGENE







L'observation de fissuration en surface d'échantillons de titane après chargement dihydrogène est signalée par Hirooka et al. [210]. Dans leur étude des propriétés des hydrures de titane, Irving et Beevers [137] ont fabriqué des hydrures par refroidissement à partir de la phase β , et indiquent qu'un refroidissement très lent (~50°C/jour) est nécessaire pour éviter des fissures. Plus généralement, les procédés de thermohydrogénation, THP (ThermoHydrogen Processing) sont utilisés pour provoquer des phénomènes de décrépitation attribués aux fissurations induites par les fortes dilatations accompagnant la formation d'hydrures et produire ainsi des poudres [205,211,212]. L'aspect général des surfaces endommagées observées ici (cf Figure 115) relèvent visiblement de l'initiation de ce type de phénomènes, ce qui n'était pas le but recherché.

- Variations de microdureté avec la concentration d'hydrogène

Afin d'estimer qualitativement l'effet des hydrures sur les propriétés mécaniques de l'alliage T40, des mesures de microdureté Vickers ont été menés sur des sections (DL, DN) d'échantillons après chargement dihydrogène dans différentes conditions.

La Figure 116 montre l'évolution de la dureté moyenne (calculée sur 15 empreintes effectuées) avec la concentration en hydrogène. Comme attendu, la dureté augmente avec la teneur en hydrogène, compte-tenu du durcissement induit par les hydrures. L'augmentation de dureté HV par rapport à l'état initial est de 78% pour C_H=107 wppm et de de 322% pour C_H =4000 wppm. Cette augmentation, relativement modérée pour C_H compris typiquement entre 100 et 2500 wppm, est nettement plus forte entre 2500 et 4000 wppm. Ceci suggère une contribution plus importante des hydrures aux empreintes de microdureté, en cohérence avec les évolutions de la densité d'hydrures observées (cf. Figures 111 et 114).

Dans le cas d'une répartition dispersée d'hydrures, la Figure 117 illustre les variations de valeurs de HV selon que des hydrures sont ou non concernés par la mesure, avec des valeurs plus faibles lorsque l'empreinte n'affecte que la phase α .



Figure 116 : Evolution de la microdureté en fonction de la teneur eu hydrogène dans le plan (DL, DN) de l'alliage T40 hydruré



Figure 117 : Image MEB (électrons rétrodiffusés) illustrant des empreintes de microdureté effectuées pour la condition 425°C/30bars/6h (C_H = 528 wppm)

b. Aspects cristallographiques des hydrures dans le cas du chargement dihydrogène à $450^{\circ}C/3$ bars/6h (C_H = 2694 wppm)

Une zone polycristalline de 230 x 215 μ m² dans le plan (DL, DN) a été choisie dans un échantillon issu d'un chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h (même échantillon présenté en Figure 114(e), mais zone différente) pour analyser de façon détaillée les caractéristiques de la microstructure obtenue par mesure EBSD avec un pas de scan de 0,1 μ m, soit 2300*2150 points de mesure (taille d'un pixel = 100 nm).

La Figure 118(a) présente la cartographie IPF de la direction DN, accompagnée de la numérotation (arbitraire) des grains (au total 25 grains) et des joints de grains (au total 50 JDG). La texture cristallographique globale de la phase α (Figure 118(b)) montre des tendances qualitativement similaires avec celle de l'alliage T40 à l'état initial (cf. Figure 51) : les axes <c> sont situés entre environ 10 et 65 degrés de la direction DN, majoritairement proche du plan (DT, DN), et les pôles <10-10> présentent un renforcement proche de la direction DL.



Figure 118 : Analyses EBSD dans le plan (DL, DN) d'un alliage T40 après chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h : (a) IPF de la direction DN et numérotation des grains et joints de grain ; (b) Figures de pôles <0001>, <10-10> et <11-20> de la phase α

La cartographie de l'indice de qualité (IQ) est présentée en Figure 119(a), et celle des phases titane α et hydrures (δ et γ) sur la Figure 119(b). On peut noter que la qualité cristalline apparait nettement meilleure dans les hydrures γ . Sur l'ensemble du polycristal, la fraction surfacique d'hydrures δ (6,9%) est plus élevée que celle des hydrures γ (2,9%). A cette échelle

d'analyse, la taille apparente moyenne des hydrures δ est de l'ordre de 0,5 µm, tandis que les hydrures γ présentent une large dispersion de taille entre 0,5 et 10 µm environ, comme la montre sur la Figure 119(c) la distribution en fraction surfacique des diamètres équivalents. Ces caractéristiques sont cohérentes avec les observations locales (cf. Figure 114).



Figure 119 : Analyses EBSD dans le polycristal dans le plan (DL, DN) après chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h : cartographies de (a) l'indice de qualité (IQ) et (b) de la répartition des phases titane et hydrures, et (c) histogramme de distribution du diamètre équivalent des hydrures δ et γ

Sur les images obtenues au MEB en mode d'imagerie en électrons secondaires et rétrodiffusés, une alternance de petits hydrures et de phase titane a été observée à un fort grandissement (cf. Figure 111 (e et f)). En EBSD la limite de résolution n'a pas permis de mettre en évidence de

façon suffisamment précise la géométrie de ces zones, néanmoins les différentes phases sont détectables et distinguables, ce qui permet une première approche des éléments liés à la cristallographie des hydrures et des relations hydrures/titane. L'analyse à une échelle plus fine, en MET notamment, sort du cadre de cette étude.



Figure 120 : Analyses EBSD dans le plan (DL, DN) d'un alliage T40 après chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h : (a) Figures de pôles <001>, <111> et <110> de la phase δ (b) Figures de pôles <001>, <111> et <100> de la phase γ

La texture globale des hydrures est marquée (cf. Figure 120), notamment celle des hydrures γ , dont les axes <c> de la maille quadratique présentent un renforcement autour d'une direction située à environ 45° de la direction DN dans le plan (DN, DT), direction, qui se situe dans le renforcement principal de l'orientation des axes <c> de la maille hexagonale de la phase α (cf. comparaison Figure 118(a) et Figure 120(b)), ce qui est compatible avec des relations d'orientation α/γ OR1.

Les cartographies de relation d'orientation entre la phase titane α et les phases hydrures sont présentées en Figure 121, à partir des relations d'orientations (ORs) répertoriées dans la littérature [1,91]. Dans l'ensemble du polycristal, l'OR4 ((-1011) α //(001) $_{\delta}$ et ([-12-10] α //[110] $_{\delta}$)) apparait nettement majoritaire pour les hydrures δ (cf. Figure 121(a)), tandis que l'OR1 ((0001) α //(001) $_{\gamma}$ et [2-1-10] α //[110] $_{\gamma}$) et l'OR3 ((10-10) α //(1-1-1) $_{\gamma}$ et [-12-10] α //[110] $_{\gamma}$) sont les plus importantes pour les hydrures γ (cf. Figure 121(b)).

Une petite partie des ORs relatives aux hydrures γ ne peut pas s'identifier avec les OR1, OR2, OR3 ou OR4, et semblent correspondre à deux nouvelles ORs dénommées respectivement OR_x $((0001)_{\alpha}/(001)_{\gamma} \text{ et } [2-1-10]_{\alpha}//[100]_{\gamma})$ et OR_y $((10-10)_{\alpha}//(1-1-1)_{\gamma} \text{ et } [-1-121]_{\alpha}//[110]_{\gamma})$. A l'aide d'un traitement de binarisation dans ImageJ des images issues d'OIM, les fractions surfaciques

de pixels occupés par les différentes ORs dans la cartographie de phases ont été déterminées. Les résultats obtenus sont récapitulés sur la Figure 121(c).

La prédominance de l'OR4 pour les hydrures δ ne correspond pas aux résultats obtenus par Wang et al. [5], qui ont observé les OR1 et OR2, mais dans des conditions expérimentales différentes, en chargement cathodique et pour une teneur en hydrogène de 123 wppm (soit environ 20 fois plus faible).







Figure 122 : Analyses EBSD dans le polycristal dans le plan (DL, DN) après chargement
dihydrogène à 450°C/3bars/6h (où C_H = 2694 wppm) : Cartographies de (a) désorientation et (b)
de désorientations caractéristiques des systèmes de maclage ; (c) Distribution de la fraction de longueur de désorientation : les flèches indiquent les angles de désorientations de macles de tension (en orange) ou de compression (en violet)

Les cartographies de désorientation dans la phase α (cf. Figure 122) montrent, malgré le faible nombre de pixels concernés, une tendance à de fortes désorientations au voisinage des hydrures, révélateurs potentiellement des déformations locales dues à la forte dilatation de réseau accompagnant la formation des hydrures [91,143]. On peut de plus remarquer que parmi la distribution des angles de désorientations émergent des pics correspondant à des angles de désorientations de type maclage, fréquentes au voisinage des hydrures (par comparaison qualitative des Figure 119(b) et Figure 122(c), suggérant un possible maclage induit par la formation des hydrures, ce qui a déjà été signalé dans la littérature [213]. La Figure 123(a) montre un zoom d'une partie du polycristal (rectangle rouge sur la Figure 119) où ont été déterminées des désorientations intra- ou intergranulaire du polycristal. Dans le grain n°10 deux zones évoquant des macles (en bleu foncé) apparaissent avec majoritairement des désorientations de 64° (typiques de macles de compression, {11-22}) tandis que dans le grain n°18 plusieurs petites zones (en vert) sont désorientées avec un angle de 57° (typiques de macles de compression, {10-01}). Dans la zone de joint de grain entre les deux grains (dont la désorientation globale est de 75°), on constate des désorientations sur une distance d'environ 3 µm (ce qui correspond dans les images MEB en électrons rétrodiffusés à la largeur typique des zones alternant des petits hydrures et de la phase α (cf. Figure 114 (e₂; e₄ et f₂)). Certaines zones sont désorientées d'environ 12 à 16° par rapport au grain 18 (pic que l'on distingue légèrement en Figure 122(c)), mais on trouve également des petites zones de désorientation 57° par rapport au grain 18 et de 64° par rapport au grain 10, comme dans l'intérieur des grains correspondants.

On peut noter que ces fortes désorientations semblent plus fréquentes au voisinage des hydrures δ que des hydrures γ : par exemple dans le grain 1, un long hydrure γ ne provoque pas de forte désorientation, de même au joint de grain 1a (cf. comparaison Figure 119(b) et Figure 122(a)).



Figure 123 : Cartographie IPF de la direction DN de la phase α : (a) désorientations globales entre les grains n°1, 10, 11, 12, 18 (segments orange) et détail des désorientations le long du joint de grain n° 10a ; (b) Exemples de profils d'angles de désorientations entre les grains n°10 et 18 La Figure 119(b) montre que la répartition des hydrures n'est pas homogène dans les différents grains ni dans les joints de grains. Chaque « grain » (n°1 à 20) ou « joint de grain » a alors été analysé individuellement (après un « découpage » délimité par une courbe polygonale approchée) dans OIM pour déterminer les caractéristiques des hydrures qu'il contient : type d'hydrures et relations d'orientations avec la phase α du titane.

Dans chaque grain, les plans d'habitat apparents des hydrures ont été considérés à partir des traces des plans potentiels [91,143] dans la phase α adjacente. A cette échelle, les plans d'habitat {01-10}, {01-11} et {10-12} ont été trouvés compatibles pour les hydrures δ , et les plans {01-10}, {10-13} et {02-21} pour les hydrures γ . La Figure 124 montre un exemple d'identification dans le cas du grain n°6, le Tableau 23 récapitule tous les cas analysés et le Tableau 24 récapitule les ORs ainsi que les plans d'habitat identifiés entre α et les hydrures.



Figure 124: Exemple d'identification d'un plan d'habitat apparent d'hydrures γ dans le grain n°6

| Phase α | | Phase δ | | | Phase γ | | | |
|----------------|--------------------------|----------------|--|-------------------------|--|---|-------------------------|--|
| N° | Angle d'EULER | % | Relation | Plan | % Relation | | Plan | |
| grain | (en °) | δ | d'orientation α/δ | d'habitat | γ | d'orientation α/γ | d'habitat | |
| 1 | 262,4 ; 141,9 ; 219,8 | 7,8 | OR1 <or3<or2<or4< td=""><td>01-10 01-12</td><td colspan="2">5 ORx<ory<or1< td=""><td>02-21</td></ory<or1<></td></or3<or2<or4<> | 01-10 01-12 | 5 ORx <ory<or1< td=""><td>02-21</td></ory<or1<> | | 02-21 | |
| 2 | 141,5 ; 46,2 ; 241,0 | 4,5 | OR1 <or3<or4< td=""><td>01-10 01-11 10-12</td><td colspan="2">0,6 OR1<or3< td=""><td>01-10</td></or3<></td></or3<or4<> | 01-10 01-11 10-12 | 0,6 OR1 <or3< td=""><td>01-10</td></or3<> | | 01-10 | |
| 3 | 82,8 ; 57,9 ; 325,1 | 7,8 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>01-10 01-11</td><td>4,8</td><td>OR3<ory< or1<="" td=""><td>01-10 02-21</td></ory<></td></or1<or3<or4<> | 01-10 01-11 | 4,8 | OR3 <ory< or1<="" td=""><td>01-10 02-21</td></ory<> | 01-10 02-21 | |
| 4 | 276,4 ; 141,2 ; 325,7 | 3 | OR3 <or2<or4< td=""><td>01-11 10-12</td><td>3,3</td><td>OR3<orx<ory<or1< td=""><td>01-10 10-13 02-21</td></orx<ory<or1<></td></or2<or4<> | 01-11 10-12 | 3,3 | OR3 <orx<ory<or1< td=""><td>01-10 10-13 02-21</td></orx<ory<or1<> | 01-10 10-13 02-21 | |
| 5 | 239,9 ; 28,1 ; 359,5 | 3,8 | OR1 <or4<or3< td=""><td>01-11</td><td>1,6</td><td>OR2<or3< td=""><td>01-11</td></or3<></td></or4<or3<> | 01-11 | 1,6 | OR2 <or3< td=""><td>01-11</td></or3<> | 01-11 | |
| 6 | 75,7 ; 138,0 ; 20,8 | 15, 7 | OR2 <or1<or4<or3< td=""><td>01-11</td><td>3,1</td><td>ORx<or1<or3< td=""><td>01-10 02-21</td></or1<or3<></td></or1<or4<or3<> | 01-11 | 3,1 | ORx <or1<or3< td=""><td>01-10 02-21</td></or1<or3<> | 01-10 02-21 | |
| 7 | 106,4 ; 142,9 ; 107,0 | 3,6 | OR4 <or1<or3< td=""><td>01-11</td><td>7,5</td><td>OR3</td><td>01-10 02-21</td></or1<or3<> | 01-11 | 7,5 | OR3 | 01-10 02-21 | |
| 8 | 274,1 ; 30,7 ; 319,6 | 10, 4 | OR1 <or2<or4<or3< td=""><td>01-11</td><td>2,3</td><td>ORx<or1<or3< td=""><td>01-10 10-13</td></or1<or3<></td></or2<or4<or3<> | 01-11 | 2,3 | ORx <or1<or3< td=""><td>01-10 10-13</td></or1<or3<> | 01-10 10-13 | |
| 9 | 306,8 ; 109,0 ; 114,9 | 3,7 | OR1 <or4<or3< td=""><td>01-11</td><td>0,5</td><td>ORx<or3< td=""><td>01-10</td></or3<></td></or4<or3<> | 01-11 | 0,5 | ORx <or3< td=""><td>01-10</td></or3<> | 01-10 | |
| 10 | 278,7 ; 153,0 ; 293,2 | 2,9 | OR3 <or2<or1<or4< td=""><td>01-11 10-12</td><td>0,5</td><td>OR3<ory<or1< td=""><td>01-10</td></ory<or1<></td></or2<or1<or4<> | 01-11 10-12 | 0,5 | OR3 <ory<or1< td=""><td>01-10</td></ory<or1<> | 01-10 | |
| 11 | 95,5 ; 155,1 ; 204,1 | 8 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>01-10 10-12</td><td>2</td><td>ORx<or3< td=""><td>01-10</td></or3<></td></or2<or3<or4<> | 01-10 10-12 | 2 | ORx <or3< td=""><td>01-10</td></or3<> | 01-10 | |
| 12 | 277,3 ; 22,4 ; 322,1 | 2,9 | OR1 <or4<or3< td=""><td>01-10 01-11</td><td>0,3</td><td>OR1</td><td>01-10</td></or4<or3<> | 01-10 01-11 | 0,3 | OR1 | 01-10 | |
| 13 | 349,0 ; 120,3 ; 336,0 | 1,1 | OR1 <or3<or4< td=""><td>01-10</td><td>0,1</td><td>-</td><td>01-10</td></or3<or4<> | 01-10 | 0,1 | - | 01-10 | |
| 14 | 265,7 ; 119,1 ; 62,2 | 4,7 | OR3 <or2<or4< td=""><td>01-10 01-11</td><td colspan="2">0,6 OR1</td><td>01-10</td></or2<or4<> | 01-10 01-11 | 0,6 OR1 | | 01-10 | |
| 15 | 59,7 ; 108,3 ; 352,1 | 3 <i>,</i> 5 | OR1 <or3< td=""><td>01-10 01-11</td><td colspan="2">01-10 01-11 0,5 OR2<or1< td=""><td>02-21</td></or1<></td></or3<> | 01-10 01-11 | 01-10 01-11 0,5 OR2 <or1< td=""><td>02-21</td></or1<> | | 02-21 | |
| 16 | 271,4 ; 142,5 ; 339,5 | 6,5 | OR2 <or4< td=""><td>01-11</td><td colspan="2">01-11 3,2 OR1</td><td>01-10 02-21</td></or4<> | 01-11 | 01-11 3,2 OR1 | | 01-10 02-21 | |
| 17 | 88,3 ; 44,7 ; 295,9 | 3,5 | OR3 <or2<or4< td=""><td>01-11</td><td colspan="2">01-11 6,5 ORy<or1< td=""><td>01-10 02-21</td></or1<></td></or2<or4<> | 01-11 | 01-11 6,5 ORy <or1< td=""><td>01-10 02-21</td></or1<> | | 01-10 02-21 | |
| 18 | 287,1 ; 70,5 ; 164,7 | 1 | OR1 <or3< td=""><td>01-11</td><td colspan="2">1 0,5 OR1</td><td>01-10</td></or3<> | 01-11 | 1 0,5 OR1 | | 01-10 | |
| 19 | 126,5 ; 144,2 ; 177 | 1 | OR3 <or4< td=""><td>01-11</td><td colspan="2">0,5 ORx<or3< td=""><td>01-10</td></or3<></td></or4<> | 01-11 | 0,5 ORx <or3< td=""><td>01-10</td></or3<> | | 01-10 | |
| 20 | 108,9 ; 95,2 ; 291,9 | 2,1 | OR1 <or3<or4< td=""><td>01-11</td><td>0,7</td><td>ORx<or3< td=""><td>01-10</td></or3<></td></or3<or4<> | 01-11 | 0,7 | ORx <or3< td=""><td>01-10</td></or3<> | 01-10 | |
| Scan total | - | 6,9 | OR1 < OR2 < OR3 < OR4 | 01-10 01-11 10-12 | 2,6 | OR2 <orx <ory<<br="">OR3 < OR1</orx> | 01-10 10-13 02-21 | |

Tableau 23 : Récapitulatif des ORs et plans d'habitats déterminés dans les 20 grains analysés du polycristal T40 dans le plan (DL, DN) après chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h

| Hydrure | Relation d'orientation (Ti- α & TiH) | Plans d'habitat |
|---------|--|-----------------------------|
| ү (ғст) | OR1 : (0001) //(001) [2 Ī Ī 0] //[110] OR2 : (0001) //(Ī11) [2 Ī Ī 0] //[110] OR3 : (10 Ī 0) //(1 Ī Ī) [Ī 2 Ī 0] //[110] ORx : (10Ī0) //(1ĪĪ) [Ī Ī 2 1] // [110] ORy : (0001) //(001) [2 Ī Ī 0] //[100] | (0110) ; (1013) ; (0221) |
| δ (FCC) | OR1 : (0001) //(001) [2 Ī Ī 0] //[110] OR2 : (0001) //(Ī11) [2 Ī Ī 0] //[110] OR3 : (10 Ī 0) //(1 Ī Ī) [Ī2Ī0] //[110] OR4 : (Ī011) //(001) [Ī 2 Ī 0] // [110] | (01Ī0) ; (01Ī1) ; (10Ī2) |



Dans l'intérieur des grains, le pourcentage surfacique total d'hydrures varie entre 1% (correspondant au grain G13) et 20% (correspondant au grain G6), et dans les grains contenant le plus d'hydrures (pourcentage surfacique supérieur à 10% correspondant aux grains G6, G1, G8, G3, G7, G17), les hydrures delta sont majoritaires (cf. Figure 125(a)). La moitié des grains n'ont pas (tel le grain G13) ou quasiment pas d'hydrures gamma. On peut remarquer que les grains avec les fractions surfaciques d'hydrures les plus élevées ont une orientation proche des composantes de texture majoritaires de la tôle initiale (comparer Figure 125(b) et Figure 51), pour lesquels les axes <c> sont inclinées de 30 à 40° par rapport à l'axe DN ; au contraire le grain G13 sans quasiment aucun hydrure a son axe <c> à environ 80 ° de la direction DN.

Les zones des joints de grains présentent quasiment toutes une fraction surfacique d'hydrures delta entre 5 et 20%, et dans les joints de grains qui présentent le plus fort pourcentage d'hydrures (JDG n° 4a, J1a, J1e), les hydrures gamma sont prédominants. Seul le joint de grain n° 12a ne présente quasiment pas d'hydrure (cf. Figure 125(c)). L'Annexe 7 récapitule les ORs ainsi que les plans d'habitat identifiés entre α et les hydrures aux joints de grains.

Il est à noter que les « gros » hydrures γ se trouvent principalement aux joints de grains et du joint de grain vers le grain.



Figure 125 : Analyses EBSD dans le polycristal dans le plan (DL, DN) après chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h : (a) Pourcentage surfacique de phases hydrures δ , γ et total dans les 20 grains de phase α . (b) IPF DN, DL et DT des grains de phase α . Les grains indiqués en rouge ont une fraction surfacique totale d'hydrures supérieure à 12%, ceux en orange ou bleu entre 6 et 12%, les bleus ayant une fraction d'hydrures γ supérieure à ceux de δ . (c) Pourcentage surfacique de phases hydrures δ , γ et total dans les 50 joints de grains

- c. Hétérogénéités de distribution des hydrures en épaisseur dans le cas des chargements « courts » à T=475°C
- Chargements pendant 10 min à 3, 30 et 300 bars de l'état poli

La Figure 126 illustre la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) de l'alliage T40 à l'état poli OPS après un chargement dihydrogène à 475°C avec maintien de 10 min aux pressions respectives de 3, 30 et 300 bars.

La présence d'hydrures est visible dans toute l'épaisseur des échantillons, mais contrairement cas du maintien pendant 6h du paragraphe précédent, la répartition des hydrures n'apparait pas toujours homogène (à l'échelle d'un grandissement x100). Ainsi dans le cas du chargement à 3 bars, on distingue sur la Figure 126(a) la conséquence des effets de bord sur la densité d'hydrures en volume : les hydrures apparaissent plus nombreux au voisinage de la surface (Figure 126 (a1)) et, surtout au voisinage du bord perpendiculaire initialement brut de découpe (comparaison Figure 126 (a1 et a3)).

La Figure 126 (a₄) montre à fort grossissement la morphologie apparente des hydrures, constitués de petites « aiguilles » (cohérentes avec les observations précédentes), dans un cas de « changement d'orientation » au niveau d'un joint de grain.

Des effets de bords sont nettement plus visibles dans le cas du chargement à 30 bars, cf. Figure 126(b) : la Figure 126 (b₁) montre que la densité d'hydrures est plus importante dans certaines zones au voisinage de la surface, sur une longueur d'environ 1,7 mm et d'épaisseur d'environ 100 μ m et, surtout on constate un « effet de coin » et de bord non poli (Figure 126 (b₄)). Les Figures 126 (b₂) et (b₄) illustrent les gradients de répartition d'hydrures correspondants. Les hydrures semblent ainsi se développer globalement dans l'épaisseur prioritairement via les joints de grains, mais il existe une compétition avec leur occupation de l'ensemble des grains lorsque l'écrouissage local permet de le favoriser. Contrairement aux résultats sur les temps longs de chargement, on observe ici des concentrations locales nettement plus élevés au voisinage des bords non polis. Les Figures 126 (b₂) et (b₄) permettent également de mieux comprendre les transitions entre des microstructures très différentes observées dans les cas de répartition homogène des chargements à 6h de maintien (avec par exemple à 425°C/30bars où C_H = 528 wppm (cf. Figure 114 (d₁) et 500°C/3bars où C_H = 4702 wppm (cf. Figure 114 (h₁)).

Dans le cas du chargement à 300 bars (Figure 126 (c)), les gradients de répartition d'hydrures en épaisseur sont moins marqués, par contre l'aspect général en Figures 126 (c_2) et (c_3) évoque une connectivité directe plus marquée des hydrures dans la direction DN via les joints de grains, avec des hydrures plus épais en Figures 126 (c_2) et (c_3).

Ces observations montrent clairement que l'effet de la pression et de l'état de surface jouent ainsi des rôles importants dans ces hétérogénéités de répartition spatiale des hydrures dans le volume de l'échantillon. De plus, elles montrent que pour des teneurs en hydrogène voisines obtenues avec des conditions différentes de chargement dihydrogène : 450°C/3 bars/6h (où C_H = 2694,0 wppm) ; 475°C/30 bars/10 min (où C_H = 2594,8 wppm) et 475°C/300 bars/10 min (où C_H = 2780,4 wppm), la distribution des hydrures peut être notablement différente, et affecter ultérieurement le comportement mécanique local.







Figure 126 : Observations en épaisseur (DL, DN) de l'alliage T40 à l'état poli OPS après chargement dihydrogène à 475°C/10min sous (a) 3 bars, (b) 30 bars, (c) 300 bars

- Chargements pendant 1 min à 300 et 400 bars

La Figure 127 illustre la microstructure en épaisseur selon (DL, DN) de l'alliage T40 après un chargement dihydrogène à 475°C/300bars/1min pour les états initialement poli OPS, SiC1200 et Brut. La microstructure résultante diffère d'un état de surface à l'autre. Pour l'état poli OPS l'hydruration en épaisseur est homogène (Figure 127 (a₁)) contrairement à l'échantillons poli au papier SiC1200 (Figure 127 (b₁)) et celui de l'état brut (Figure 127 (c₁)). Loin des surfaces, les microstructures des états poli et SiC1200 sont similaires (Figure 127 (a2 et b3)), avec une légèrement hydruration plus marquée au niveau des joints de grain pour l'état SiC1200. Il est observé des bandes de concentrations d'hydrures s'étendant jusqu'à une profondeur d'environ de 120 µm de la surface, particulièrement marquée pour l'état SiC1200 (Figure 127 (b1 et b2)), et de 20 à 83 µm pour l'état brut (Figure 127 (c2)). Dans le cas de l'état brut, la bande d'hydrures n'est pas continue et c'est le seul cas où ont été observées des fissures dans des hydrures proches de la surface (Figure 127 (c₃)), suggérant un effet local particulièrement intense de la pression appliquée, potentiellement dû à des effets de rugosité. Ceci semble cohérent avec le fait que dans l'ensemble des conditions de chargement, les états les plus endommagés sont toujours parmi les états bruts (Tableau 17). Il est également constaté, comme remarqué ci-dessus dans le cas du chargement à 10 min une tendance à une orientation préférentielle des d'hydrures précipités perpendiculairement à la surface de chargement (DL, DT), mais limitée ici à une épaisseur de 250 et 300 µm à partir de la surface (Figure 127 (c_1 et c_2)).

Le cas du chargement 400 bars/1min, observé uniquement sur les états poli OPS et SiC1200 (cf. Figure 128), met en évidence plusieurs des caractéristiques évoquées : effet de bord sur le côté brut de découpe plus intense que sur la surface polie (Figures 126 (a₁)), hydruration préférentielle via les joints de grains (Figure 128 (a₂)) et formation de bandes étroites d'hydrures (Figure 128 (a₃)) comme dans les zones des joints de grains (cf. Figures 114 (e₂, f₂)), ainsi que des densités d'hydrures plus intense en surface et en volume sur l'état SiC 1200 (C_H = 3010 wppm) (Figure 128 (b)) que celui poli OPS.



(b₂)

(b₃)



Figure 127 : Observations en épaisseur de l'alliage T40 après chargement dihydrogène à **475°C/300 bars/1min** avec un état de surface initial : (a) **poli**, (b) **SiC1200**, (c) **brut**



Figure 128 : Observations en épaisseur de l'alliage T40 après chargement dihydrogène à **475°C/400 bars/1min** avec un état de surface initial : (a) **poli**, (b) **SiC1200**

B. Alliage TA6V ELI

1. Analyse des phases par diffractométrie DRX (θ , 2 θ)

La Figure 129 montre les diffractogrammes de l'alliage TA6V ELI obtenues à l'état initial et pour différents états hydrurés dont les teneurs en hydrogène varient de 55 à 6325 wppm. Les analyses DRX ont été effectuées avec un angle incident de 6° sur les échantillons repolis à l'état poli miroir après chargement dihydrogène, dont les conditions expérimentales sont répertoriées dans le Tableau 25.

Parmi les 4 échantillons hydrurés analysés, la présence d'hydrures γ -TiH (QFC) et δ -TiHx (1.5<x<1.972) (CFC) en faible quantité a été identifiée pour une concentration en hydrogène supérieure ou égale à 512 wppm, en plus des phases α et β . La détection de ces hydrures devient plus significative pour des teneurs en hydrogène supérieures à 2323 wppm, tandis qu'une légère présence d'hydrures ϵ -TiH_x (1.8<x<2) (QFC) est détectée pour l'échantillon contenant 6325 wppm.



Figure 129 : Diffractogrammes de l'alliage TA6V ELI après différents chargements dihydrogène

| Conditions de chargement dihydrogène | 425°C / | 450°C / | 475°C / | 500°C / |
|---|---------|---------|---------|---------|
| appliquées (pendant 6h) | 3 bars | 3 bars | 3 bars | 3 bars |
| Concentrations d'hydrogène mesurées (wppm) | 55 | 512 | 2323 | 6325 |

Tableau 25 : Conditions de chargement en dihydrogène et concentration mesurées pour les échantillons de l'alliage TA6V ELI (état de surface initial poli) analysés par DRX après chargement et repolissage

2. Etat de surface des échantillons chargés pendant 6h à 3/30/400 bars

Des investigations de surface ont également été menées, comme pour l'alliage T40, afin de caractériser l'évolution de la surface selon le plan (DL, DT) après chargement dihydrogène sur les échantillons qui avaient été préalablement polis jusqu'au polissage de finition. Les images MEB des Figure 130(a) ; Figure 131 et Figure 132 pour différentes températures (de 300 à 500°C) et de pression (de 3 à 400 bars), ainsi que celles acquises par AFM en Annexe 8 pour la pression de 30 bars, illustrent l'évolution de la rugosité de surface et de l'endommagement des échantillons de l'alliage TA6V ELI dans les différentes conditions expérimentales appliquées.

Les observations montrent qu'il n'y a pas d'effet caractéristique de la pression de 3 et 30 bars sur la rugosité de surface pour les températures comprises entre 300 à 450°C. Résultats confirmés par les mesures effectuées via l'AFM, présentés en Figure 130(b). Toutefois, cet effet de la pression devient significatif à plus haute température, dès 475°C où la rugosité de surface maximale mesurée est multipliée par 5,7 entre 3 et 30 bars. La condition 30 bars est donc choisie pour caractériser plus facilement l'aspect évolutif de la rugosité de surface en fonction de la température, passant d'une surface quasiment plane à une surface totalement bosselée, résultats illustrés par la Figure 130(c) et l'Annexe 9. Les analyses ont montré que les reliefs de surface les plus élevées se situaient au niveau de la phase β et des interfaces α/β pouvant attendre des hauteurs jusqu'à environ 80 nm à 450°C (pour 3 et 30 bars avec respectivement un C_H de 512 wppm et 2327 wppm) et près de 600 nm dès 475 °C (à 30 bars avec un C_H de 5642 wppm). D'après les concentrations obtenues et la littérature [7,9,10,149], une grande partie de l'hydrogène doit se situer dans les zones de la phase β et des interfaces α/β . Il est aussi important de préciser qu'il a aussi été observé une légère coloration de surface sur les échantillons à la sortie de la cellule de chargement en dihydrogène à partir de 450°C, évoquant une fine couche d'oxyde présente, résultats corrélés avec les observations MEB et les analyses DRX effectuées. Outre cette rugosité de surface, il est remarqué de l'endommagement de surface sévère sur l'entièreté des échantillons. Dès 450°C, avec C_{H} = 512 et 2327 wppm, pour P=3 et 30 bars respectivement, il est observé en surface des phénomènes évoquant une initiation de fissure au niveau des interfaces α/β et des joints de grains α/α . Puis pour des teneurs plus importantes, où C_H est compris entre 2589 à 8352 wppm, la présence de fissures macroscopiques est remarquée, avec des largeurs pouvant aller jusqu'à 350 µm et occuper jusqu'à 10,6 % de la surface d'un échantillon de 1 cm x 0,5 cm, avant que celui soit retrouvé cassé après chargement en dihydrogène. A une échelle plus fine, la présence de fissures intergranulaires est observée sur les interfaces α/β et les joints de grains α/α , ainsi qu'au sein des grains α . Il est à noter que de la fissuration peut également apparaitre sur des échantillons dont le temps de maintien est seulement de 1 minute à 475°C/400 bars (où C_H = 2589 wppm).



Figure 130 : Analyses de surface de l'alliage TA6V ELI après 6h de chargement dihydrogène. (a) Images MEB en électrons secondaires (3 bars entre 300 et 475°C), exemples à l'AFM (b) d'évolution de la rugosité surfacique maximale mesurée et (c) de profil de lignes tracées de la rugosité à 30 bars.







Figure 132 : Endommagement de surface de l'alliage TA6V ELI après chargement en dihydrogène à 3/30 bars pendant 6h à 500°C en imageries (i) secondaires (ii) rétrodiffusées

3. Observations MEB de la microstructure en épaisseur selon (DL, DN)

Les observations menées au MEB en imageries rétrodiffusées pour la pression de 3 bars de 425 à 500°C pendant 6h sont illustrées en Figure 134. De manière générale l'hydruration apparait homogène dans l'épaisseur des échantillons, avec une évolution de la distribution des hydrures en fonction de la température et de la pression, résultats cohérent avec l'augmentation de C_H mesuré. A l'échelle du polycristal, la morphologie des hydrures ne diffère pas significativement avec la pression appliquée d'où le choix d'illustrer uniquement le cas de la pression de 3 bars.

La présence d'hydrures dans les sections (DL,DN) n'a pas été détectée à l'échelle du MEB pour les échantillons chargés à des températures entre 300 et 425°C, ce qui est cohérent avec les faibles teneurs en hydrogène mesurées (entre 13 et 65 wppm). Néanmoins, il a été constaté très localement la présence d'hydrures dans certains grains à 425°C à 3 et 30 bars. A partir de 450°C, une évolution de la proportion d'hydrures apparait au niveau des interfaces α/β et α/α ainsi que dans les grains de la phase α , cohérent avec la littérature [191]. A partir de ces observations, où la valeur de C_H augmente jusqu'à 6325 wppm, il est possible de définir une chronologie supposée de formation des hydrures dans le cas de cet alliage biphasé. Tout d'abord les hydrures apparaissent sur les interfaces α/β , puis se propagent au niveau des interfaces α/α avant de précipiter vers l'intérieur des grains α (cf. Figure 134).

- Analyse semi-quantitative par traitement d'image

Les analyses d'images ont permis de quantifier quantitativement par ImageJ le pourcentage surfacique occupé par les hydrures dans le plan (DN, DL), résultats récapitulés pour toutes les conditions en Tableau 26. Afin d'ajuster au mieux ces pourcentages dûs à une microstructure plus complexe et des tailles de grains plus petites que l'alliage T40, les traitements sur les images en rétrodiffusées ont été effectués avec deux grandissements d'observation, illustré en Figure 133 :

Grand. = 1000X, qui donne lieu à des fenêtres d'analyse avec une dimension de l'ordre de 120 x 85 µm² mais le pourcentage obtenu est légèrement sous-estimé. Il ne prend pas en compte l'entièreté des hydrures, comme ceux qui sont très fins et également du fait qu'il y a en épaisseur l'existence de macros zones, comme évoqué en chapitre 3. Par leur présence, cela contribue à une distribution d'hydrures plus compacte, qui accentue les niveaux de contrastes, impactant les analyses de traitement des images. Comme peut l'illustrer la Figure 133(a), il est constaté une détection plus intense au niveau de ces macros zones car plus contrasté que les parties hors de ces macros zones. Si le traitement est effectué jusqu'à la détection totale des hydrures hors des macros zones, ces dernières se trouvaient quasiment colorées en rouge surestimant le pourcentage surfacique des hydrures, malgré les différentes tentatives effectuées pour réduire le contraste avant traitement.

- Pour compenser cette sous-estimation il est nécessaire de travailler avec un grandissement plus important, Grand. = 5000X (cf. Figure 133(b)), permettant d'avoir des fenêtres d'analyse de dimension de 25 x 18 μ m², laissant accès aux hydrures plus fins. Néanmoins une surestimation du pourcentage d'hydrures a lieu à cause de la phase α dû à des contrastes de phase important sur certains des grains, constat déjà observé à l'état initial.

Pour chaque échantillon, le traitement d'image a été répété 5 fois par grossissement sur la même image puis moyenné. Les résultats présentés ont été obtenus en moyennant ces valeurs moyennes. Avec par exemple pour le cas à 475°C/3bars, un pourcentage surface de 26,41 \pm 0,32 % pour le Grand. = 1000X et 31,33 \pm 0,09 % pour le Grand. = 5000X ont été déterminés, donnant lieu à 28,87 \pm 0,12% de surface occupé par les hydrures.



Figure 133 : Exemple d'analyse d'image par ImageJ du pourcentage surfacique des hydrures en épaisseur dans le cas du chargement en dihydrogène 475°C/3bars/6h de l'alliage TA6V ELI : (a) Grand. = 1000 X et (b) Grand. = 5000X

| TA6V ELI | 300°C | 400°C | 425°C | 450°C | 475°C | 500° |
|----------|--------|-------|--------|--------|---------|---------|
| 2 hars | 0 | 0 | 0,09 | 11,63 | 28,87 ± | 40,33 ± |
| 5 Dars | | | ± 0,02 | ± 0,13 | 0,12 | 0,32 |
| 20 hars | bars 0 | 0 | 0,12 | 18,31 | 34,74 ± | |
| SU Dars | | | ± 0,03 | ± 0,09 | 0,15 | - |

Tableau 26 : Récapitulatif des pourcentages surfaciques des hydrures en épaisseur déterminés par ImageJ dans le cas de chargement dihydrogène pendant 6h de l'alliage TA6V ELI



Figure 134 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) dans les sections (DL,DN) de l'alliage TA6V ELI après chargement dihydrogène à 3 bars/6h, à différentes températures entre 425 et 500°C

- Analyse de la microdureté dans les sections (DL,DN)

Afin d'estimer qualitativement l'effet de l'hydruration sur les propriétés mécaniques de l'alliage, des mesures de microdureté dans des sections (DL, DN) ont été menées sur plusieurs échantillons. La Figure 135 montre l'évolution de la dureté moyenne (calculée sur 15 empreintes effectuées) de l'alliage TA6V ELI avec la concentration en hydrogène. On remarque une augmentation sensible de la valeur de HV par rapport à l'état initial dès 55 wppm, puis une augmentation modérée entre 512 et 2323 wppm, alors que la valeur pour 6325 wppm est particulièrement élevée. Ce dernier cas correspond à une microstructure complètement envahie d'hydrures, comme visible sur la Figure 134 (d). L'examen au MEB des empreintes dans quelques cas Figure 135 (b et c) a permis d'observer des lignes de glissement, marques de déformation plastique dans la phase α (cas C_H = 512 wppm, Figure 134(b)), ainsi que de la fissuration aux interfaces α/β et α/α ainsi que dans la phase α (C_H = 6325 wppm) Figure 134 (d).





500°C/3bars (6325 wppm)



Figure 135 : Microdureté dans le plan (DL, DN) de l'alliage T40 hydruré 6h (a) évolution en fonction de la teneur eu hydrogène (b) Images MEB en électrons secondaires d'empreintes de microdureté pour (b) 450°C/3bars (C_H = 512 wppm) et (c) 500°C/3bars (C_H = 6325 wppm)

- Influence à 475°C de la haute pression (400 bars) et d'un temps court (1 min) sur l'hydruration des échantillons

La Figure 136, illustre la microstructure de l'alliage TA6V ELI après un chargement à 475°C/400 bars/1 min, dont l'entièreté de l'épaisseur est hydrurée mais de manière hétérogène. Deux zones se distinguent clairement avec une proportion d'hydrures différente, dont le pourcentage surfacique d'hydrure est estimé à 26,18 \pm 0,13 % dans la zone 1 et à 37,34 \pm 0,41 % dans la zone 2. Comme dans le cas de l'alliage T40 (cf. IV.3.c), pour des durées courtes de maintien à des pressions élevées, la densité d'hydrures est plus importante au voisinage des surfaces non polies avant chargement, comme ici au coin et sur le bord latéral de l'échantillon.






Figure 136 : Observations en épaisseur selon (DL, DN) de l'alliage TA6V ELI poli après chargement en dihydrogène à 475°C/400bars/1min (C_H = 2589 wppm)

V. Synthèse de l'analyse des hydrures dans les alliages T40 et TA6V ELI après chargement dihydrogène

Différentes conditions de chargement dihydrogène ont été appliquées pour les deux alliages, de 300°C à 500°C, sous des pressions de 3 à 400 bars, avec des durées de maintien de 1 min à 6h, pour différents états de surface de l'état brut de réception à l'état poli OPS. Les principaux résultats obtenus sont :

- Alliage T40

Les concentrations d'hydrogène mesurées globalement dans les échantillons après chargement varient de 1 à 7502 wppm. Les concentrations obtenues dépendent fortement de la température de maintien, avec une nette augmentation à partir de 450°C. La pression et la durée de maintien augmentent également les concentrations mesurées. Les valeurs obtenues dépendent également de l'état de surface des échantillons, dont l'influence varie selon la durée de maintien : pour les chargements « courts » les concentrations sont en général plus élevées pour les états bruts, alors que c'est l'inverse pour les chargements « longs ».

L'analyse par diffractométrie DRX a permis d'identifier différents types d'hydrures. Les hydrures δ et γ sont présents dès 107 wppm, ce qui est cohérent avec la limite de solubilité de l'hydrogène dans la phase α , estimée entre 21 et 100 wppm à température ambiante [1,7,76,91,94–97]. Les paramètres de maille de la phase α du titane ont tendance à augmenter avec la teneur en hydrogène, mais sans concorder avec des valeurs issues de la littérature [91,208]. Pour des teneurs très élevées en hydrogène (> 3100 wppm), la phase d'hydrure ε a été détectée, ainsi que des pics pouvant correspondre à la présence de la phase β .

Les observations MEB après chargement des surfaces (DL,DT) préalablement polies montrent le développement d'une rugosité de surface, hétérogène, s'accentuant avec la concentration d'hydrogène, ce qui est cohérent avec les dilatations accompagnant la formation d'hydrures. Des artefacts d'oxydation en fin de chargement ont cependant limité les observations détaillées.

Les observations MEB et analyses EBSD après chargement de sections (DL,DN) des échantillons de surface initialement polies ont permis de déterminer les principales caractéristiques des hydrures formés dans les échantillons d'épaisseur d'environ 1 mm. Les distributions surfaciques d'hydrures déterminées par analyse d'image MEB et par OIM sont cohérentes. D'un point de vue global la distribution spatiale des hydrures est homogène en épaisseur pour les chargements « long », tandis qu'un gradient plus ou moins important de densité d'hydrures est observé pour les chargements « courts ». La comparaison des microstructures obtenues dans les deux cas permet d'envisager la transition entre des hydrures se développant à partir des

joints de grains et ceux qui envahissent tous les grains, notamment au voisinage des surfaces rugueuses, mécanisme probablement assisté par les contraintes résiduelles initiales.

La morphologie des hydrures observés est globalement cohérente avec la littérature, que ce soit pour les hydrures dispersés, dans le cas des concentrations inférieures typiquement à 500 wppm [2,7–9,76] ou pour les structures complexes à forte concentration qui envahissent toute la microstructure [2,169]. Dans tous les cas les hydrures ont une structure multi-échelle, les lamelles constituantes d'épaisseur submicroniques n'étant discernables en MEB qu'occasionnellement à très fort grandissement. Les présents résultats permettent cependant de préciser les morphologies à une échelle mésoscopique et la répartition des hydrures en fonction des paramètres de chargement. Les chargements dihydrogène « longs » à 475°C et 500°C sous 30 bars ont sévèrement endommagé les échantillons, notamment ceux de surface initiale à l'état brut, provoquant des fissurations macroscopiques voire des ruptures partielles, de type fragile. Ces phénomènes, non anticipés a priori, relèvent de la décrépitation et plus généralement des procédés de thermohydrogénation utilisés notamment dans la fabrication de poudres [205,211,212].

Les analyses EBSD effectuées dans les sections (DL,DN) d'échantillons non endommagés après chargement dihydrogène pendant 6h sous 3 et/ou 30 bars, de 425 à 500°C ont permis de mettre en évidence la nature des hydrures formés. Dans tous les cas, seuls les hydrures δ et γ ont été identifiés. Bien que l'absorption d'hydrogène durant le maintien en température ait pu conduire à un passage en phase $\alpha+\beta$, notamment pour les chargements au-delà de 450°C, seule la phase α du titane a été identifiée par OIM après refroidissement. L'identification des phases par DRX et par EBSD est ainsi cohérente pour les échantillons analysés. Dans les analyses effectuées, les hydrures δ sont majoritaires, mais sont en moyenne plus petits que les hydrures γ . Les estimations de répartition surfacique de l'ensemble des hydrures par analyse semiquantitative d'images des images MEB et des analyses OIM ont donné des résultats cohérents. Une analyse plus détaillée par OIM a été faite sur une portion de polycristal d'une vingtaine de grains. Elle a permis de montrer que très majoritairement les relations d'orientations entre les hydrures et le titane sont cohérentes avec la littérature [7,58,91,92,140,141,155,213], mais avec une prédominance de l'OR4 pour les hydrures δ , et des OR1 et OR3 pour les hydrures γ . Les plans d'habitat apparents à l'échelle mésoscopique sont également conformes à la littérature. La distribution des hydrures selon les orientations des grains du titane montre qu'à l'intérieur des grains les hydrures δ sont largement majoritaires, tandis que dans les zones des joints de grains, caractérisées par des alternances de phase Ti- α et hydrures, la fréquence des hydrures γ est plus importante. La question de la chronologie de formation de ces deux types d'hydrures reste cependant ouverte, la littérature évoquant leur présence simultanée et/ou formation par transformation γ - δ [63]. Cette analyse EBSD à l'échelle du polycristal a également mis en évidence les désorientations locales et/ou le potentiel maclage au voisinage des hydrures, conséquence du champ de contraintes généré par leur précipitation accompagnée de dilatation. Cependant, ces investigations EBSD se sont heurtées aux

limitations inhérentes de la technique, la précision ne permettant pas d'analyser les hydrures les plus fins, dont la géométrie n'est pas parfaitement résolue par EBSD. Cette analyse statistiquement représentative à l'échelle polycristalline devrait être complétée par des investigations à l'échelle plus fine (MET).

- Alliage TA6V ELI

Les investigations sur l'alliage TA6V ELI ont été moins approfondies, à la fois à cause du manque de temps et de la plus grande difficulté de préparation des échantillons hydrurés. De plus, la finesse de la microstructure rend encore plus délicate que dans le cas de l'alliage T40 l'obtention de résultats suffisamment précis en EBSD, qui n'a donc pas été utilisé pour cet alliage. Néanmoins, les mesures de concentration d'hydrogène et les observations MEB ont permis d'établir les éléments suivants :

Dans l'ensemble des conditions de chargement effectuées, les concentrations mesurées varient de 4 à 8351 wppm, soit des teneurs maximales supérieures de 11,3% par rapport à l'alliage T40, mais avec une température de « transition » entre les faibles et très fortes teneurs vers 450°C, légèrement supérieure à celle du T40. L'influence de la pression, du temps de maintien et de l'état de surface sur les concentrations d'hydrogène à l'issue du chargement sont similaires à celles de l'alliage T40, mais les effets d'endommagement dans les conditions les plus sévères sont plus accentués, avec des cas de pulvérisation des échantillons pendant le chargement. De façon inattendue, ces essais permettent éventuellement de suggérer des pistes pour la fabrication de poudres de TA6V et/ou d'hydrures, bien que cela ne soit pas l'objectif de la présente étude.

Les observations MEB de microstructures après chargement mettent en évidence à relativement faible teneur (512 wppm) des hydrures aux interfaces α/β , conformément à la littérature [7,191]. A plus forte concentration, les observations montrent les hydrures envahir quasi totalement la phase α , permettant de comprendre qualitativement l'évolution de la microstructure.

Comme pour l'alliage T40, les chargements pendant des durées très courtes, même s'ils peuvent permettre d'obtenir des concentrations élevées, conduisent à des répartitions hétérogènes d'hydrures en épaisseur, et les concentrations globales mesurées ne sont alors plus représentatives de la microstructure locale.

L'augmentation de la teneur en hydrogène et en hydrures s'accompagne comme attendu à une augmentation importante de la microdureté et donc à une modification des propriétés mécaniques.

CHAPITRE 5

Chargement dihydrogène et essais

mécaniques

I. Introduction

Ce chapitre est consacré à deux aspects des relations entre essais mécaniques et chargement dihydrogène des matériaux de l'étude. Dans un premier temps sont présentés les effets de l'hydrogène sur le comportement mécanique et l'endommagement à l'aide d'essais de minitraction et de cisaillement simple, effectués sous air à température ambiante avec une vitesse de déformation de 10⁻³ s⁻¹, dans les directions DL et DT. La seconde partie de ce chapitre est dédiée à l'influence d'une prédéformation sur la quantité globale d'hydrogène absorbée sur l'alliage T40 et les changements de microstructure induits.

II. Comportement mécanique après chargement dihydrogène

Des éprouvettes de mini-traction selon les directions DL et DT ont été usinées par électroérosion dans le plan (DL, DT) des tôles des deux alliages, selon la géométrie donnée en chapitre2 §IV.A. Des éprouvettes de cisaillement simple selon les directions DL et DT de l'alliage T40, et selon la direction DL de l'alliage TA6V ELI ont également été usinées, selon la géométrie donnée en chapitre2 §IV.B. Les éprouvettes sont utilisées sans préparation particulière de l'état de surface, soit à l'état brut de réception, ce qui est a priori compatible avec la caractérisation du comportement mécanique global. L'avantage est de disposer d'un bon parallélisme des surfaces, délicat à maitriser lors de polissage manuel sur des dimensions relativement grandes. La rugosité initiale permet également de minimiser le risque de glissement dans les mors lors de l'essai de cisaillement simple, comme évoqué en chapitre 3 §IV.B. Avant d'effectuer les essais mécaniques, les éprouvettes doivent être chargées en dihydrogène, ce qui nécessite de définir au préalable les conditions de chargement pertinentes.

A. Tests préliminaires et optimisation des conditions de chargement dihydrogène

1. Optimisation du nombre d'éprouvettes chargées simultanément

Pour augmenter le nombre d'éprouvettes pouvant être chargées simultanément en hydrogène, un meilleur remplissage du volume disponible dans la cellule a été obtenu en positionnant les éprouvettes verticalement. Une plaque de verre de dimension 70 mm x 25 mm et d'épaisseur de 1 mm, percée de rainures parallèles a été rajoutée sur le support en alumine pour assurer le maintien des éprouvettes verticales, comme l'illustre la Figure 137. Le verre a été préféré à l'alumine pour sa facilité d'usinage au jet d'eau et de remplacement en cas de casse accidentelle lors de la mise en place des éprouvettes.

Le positionnement vertical des éprouvettes permet ainsi de réduire drastiquement le nombre d'essais de chargement en dihydrogène pour chaque teneur en hydrogène visée. Il est ainsi possible de mettre huit éprouvettes de mini traction (42 mm x 16 mm) et/ou de cisaillement (30 mm x 18 mm) contre uniquement 2 seulement en position horizontale. Outre le gain de temps, l'objectif était également d'obtenir plusieurs éprouvettes ayant subi exactement les mêmes conditions de chargement.

Pour l'ensemble des essais, les concentrations en hydrogène données dans ce chapitre (résultant de mesures destructrices) sont obtenues en moyennant les résultats de mesure de deux échantillons témoins de dimension 1 x 0,5 cm² positionnés verticalement, qui sont insérés avec les éprouvettes dans la cellule. Pour confirmer les teneurs mesurées, un prélèvement au milieu des mors des éprouvettes est également effectué après chaque essai mécanique.





2. Tests de chargement dihydrogène sur éprouvettes

Pour comparer le comportement mécanique d'éprouvettes de différentes concentrations en hydrogène, la concentration maximale visée a été d'abord choisie, en se basant sur les résultats du chapitre 4 ayant permis d'obtenir des distributions d'hydrure homogènes en épaisseur et sans endommagement macroscopique dans les échantillon-tests disposés horizontalement dans la cellule. D'après la Figure 97, un chargement dihydrogène à 450°C/30bars/6h devait ainsi permettre d'obtenir une teneur en hydrogène de l'ordre de 2600 wppm pour l'état brut. Or, les éprouvettes chargées dans ces conditions ont été retrouvées à l'issue du chargement très fortement endommagées (déformées et fissurées) comme illustré par la Figure 138 (a et b), et donc inutilisables pour des essais mécaniques. De plus, la concentration mesurée sur ces éprouvettes et les échantillons témoins (moins endommagés) était respectivement 29 193 wppm et 3593 wppm, soit 11,24 (resp. 1,38) fois celle visée.

Ces résultats inattendus ont conduit à réaliser différents tests pour tenter de comprendre l'influence (i) du positionnement des échantillons dans la cellule de chargement dihydrogène (vertical *versus* horizontal), (ii) de l'écrouissage dû au mode de découpe (électroérosion, scie à fil, jet d'eau, ...), et (iii) de la taille des échantillons.

(i) Lors de tests préliminaires, d'autres conditions de chargement ont conduit également à des éprouvettes endommagées à l'issue d'un chargement en position horizontale. La Figure 138 (c et d) illustre ainsi le cas du chargement à 475°C/50min/5bars d'une éprouvette usinée par jet d'eau (méthode de découpe uniquement utilisée lors des premiers tests), avec une concentration mesurée de 10 482 wppm dans l'éprouvette tandis que les échantillons témoins étaient intacts avec une teneur en hydrogène de 478 wppm, soit 21,93 fois inférieure à celles des éprouvettes. Le positionnement des échantillons dans la cellule ne semble donc pas être le facteur primordial pour expliquer ces endommagements spectaculaires et les très fortes teneurs en hydrogène associées.

Néanmoins, les échantillons verticaux ont une surface de contact direct avec le gaz plus élevé que ceux disposés sur un support horizontal, ce qui est susceptible d'augmenter la quantité de gaz absorbée. La Figure 139 montre dans le cas d'un chargement dihydrogène à 450°C/30bars/2h, la densité d'hydrures plus élevées dans le cas d'un positionnement vertical par rapport au cas horizontal, avec une teneur en hydrogène 1,42 fois plus élevée. La Figure 140, rassemble les tests effectués à 425 et 450°C / 3 et 30 bars pendant un temps de maintien de 1 à 6 heures avec des échantillons positionnés de façon verticale et horizontale. De manière générale, les teneurs en hydrogène les plus élevées sont obtenues dans le cas des échantillons positionnés verticalement, l'effet s'accentuant avec l'augmentation de la température et de la pression appliquées.



Figure 138 : Eprouvettes de mini traction (42 mm x 16 mm) et de cisaillement (30 mm x 18 mm) et échantillons témoins de l'alliage T40 : (a) avant / (b) après chargement dihydrogène à 450°C/30bars/6h **positionnés verticalement** et éprouvette de mini traction vue de (c) face / (d) profil après chargement dihydrogène à 475°C/50 min/5 bars **positionnée horizontalement** dans la cellule

(ii) et (iii) Les échantillons témoins ont été usinés par scie à fil et les éprouvettes par électroérosion, pour des raisons pratiques et d'accessibilité aux dispositifs. Or le mode de découpe est susceptible de générer de l'écrouissage plus ou moins superficiel ainsi que des contraintes résiduelles et des variations de rugosité, susceptibles de modifier l'absorption d'hydrogène.

Plusieurs tests ont été effectués pour comparer, pour des échantillons témoins et pour des éprouvettes de cisaillement, les résultats obtenus avec une découpe par scie fil et une découpe par électroérosion. Une attention particulière a été portée à bien enlever, par un léger polissage au papier SiC 800, la rugosité présente sur les surfaces qui ont été en contact avec le fil de l'électroérosion. Une reproductibilité des résultats en concentration en hydrogène a été obtenue, entre les deux modes de découpes. Concernant les éprouvettes de cisaillement (de plus grande dimension), aucune incidence particulière a été constatée, écartant de ce fait l'éffet de taille des échantillons sur ces phénomènes sévères.

Par manque de temps, les investigations sur les causes de l'extrapolation problématique des résultats obtenus sur échantillons tests en position horizontale à des éprouvettes d'essai mécanique en position verticale n'ont pas pu être approfondies dans le cadre de ce travail et, de manière pragmatique, ont été utilisés pour les essais mécaniques les conditions de chargement issues de résultats concluants vis-à-vis et de l'homogénéité en épaisseur de l'hydruration pour les échantillons témoins et les éprouvettes de cisaillement.



Figure 139 : Aspect en imagerie MEB (électrons rétrodiffusés) de la section (DN, DL) d'un échantillon témoin positionné dans la cellule de chargement : (a) verticalement (C_H =2950 wppm) et (b) horizontalement (C_H =2071 wppm). Alliage T40, chargement 450°C/30 bars/2h.



Figure 140 : Concentrations en hydrogène d'échantillons témoins de l'alliage T40 positionnés horizontalement ou verticalement dans la cellule de chargement

La température de chargement a ainsi été fixée à 450°C, qui a permis d'obtenir une hydruration homogène avec des durées de maintien entre 1 - 2h. En fonction des valeurs de concentration en hydrogène souhaitées, la pression et le temps sont ajustés. Le Tableau 27, récapitule les conditions de chargement dihydrogène appliquées sur les éprouvettes de traction et de cisaillement pour les deux alliages, et les valeurs de concentrations correspondantes.

| Conditions de chargement dihydrogène | | T40 | | TA6V ELI | | |
|--|-----------------------|-------------------|--------------|-----------------------|-------------------|--------------|
| | С _н (wppm) | Type d'éprouvette | | С _н (wppm) | Type d'éprouvette | |
| 450°C/3bars/1h | 60 | | cisaillement | | | |
| 450°C/3bars/1h30 | 634 | | cisaillement | | | |
| 450°C/30 bars/1h | 1525 | traction | cisaillement | 598 | traction | cisaillement |
| 450°C/3 bars/2h | 2488 | traction | cisaillement | | | |
| 450°C/30 bars/2h | | | | 1947 | traction | cisaillement |

Tableau 27 : Récapitulatif des conditions de chargement dihydrogène (P ; T ; t) appliquées aux alliages éprouvettes de traction et de cisaillement pour les alliages T40 et TA6V ELI positionnées de manière verticale dans la cellule

B. Comportement mécanique de l'alliage T40 après chargement dihydrogène

1. Essais de traction selon DL et DT

La Figure 141 montre les courbes contrainte (σ) - déformation (ϵ) vraies obtenues en traction selon DL et selon DT pour les deux concentrations en hydrogène considérées (cf. Tableau 27), ainsi que celles du matériau à l'état initial. Le Tableau 28 récapitule les caractéristiques mécaniques correspondantes.

Les résultats montrent clairement, pour chaque direction de sollicitation, à la fois l'effet durcissant de l'hydrogène (augmentation de la limite d'élasticité $R_{p0,2}$) et son effet fragilisant (diminution de l'allongement à rupture A) par rapport à l'état initial, ce qui est cohérent avec la littérature pour ce type d'essai [2]. Tout comme l'état initial (0 wppm), il est observé une anisotropie de comportement mécanique pour les éprouvettes hydrurées. Par rapport à l'état initial, l'augmentation relative de $R_{p0,2}$ est du même ordre de grandeur dans les deux directions (19,2% selon DL et 22,3% selon DT) pour c_H=1525 wppm et s'accentue pour c_H=2488 wppm (52,5% selon DL et 33,1% selon DT) selon DL (resp. DT). L'allongement à rupture nettement plus faible dans la direction DL par rapport à DT, notamment pour c_H=1525 wppm, alors qu'il est voisin pour les deux directions à l'état initial et pour c_H=2488 wppm.



Figure 141 : Courbes contrainte (σ) - déformation (ϵ) vraies en traction de l'alliage T40 réalisés à 10^{-3} s^{-1} et à T_{amb}, selon DL et DT à l'état initial et après chargement dihydrogène

| | R _{p0,2} (MPa) | | R _m (MPa) | | A (%) | |
|------|-------------------------|-----|----------------------|-----|-------|----|
| wppm | DL | DT | DL | DT | DL | DT |
| 0 | 240 | 287 | 428 | 400 | 38 | 30 |
| 1525 | 286 | 357 | 384 | 422 | 8 | 21 |
| 2488 | 366 | 382 | 434 | 443 | 2,5 | 3 |

Tableau 28 : Caractéristiques mécaniques après traction de l'alliage T40 selon DL et DT à l'étatinitial et état après chargement dihydrogène

a. Observations MEB/EBSD post-mortem

A l'issue des essais de traction, des observations MEB ont été réalisées sur les éprouvettes déformées selon DL et DT, et des analyses EBSD ont été effectuées dans le plan (DL, DT) sur les éprouvettes de traction selon DT (par manque de temps les analyses n'ont pu être faites selon DL).

- Cas des éprouvettes de teneur C_H = 1525 wppm

La Figure 142 montre l'aspect général de la microstructure dans des sections de la zone utile perpendiculaires à la direction de traction - section (DT,DN) pour la traction selon DL et (DL,DN) pour la traction selon DT - éloignées (à environ 5 mm) du faciès de rupture, zones qui ne présentent pas d'endommagement notable. Des éprouvettes contenant 1525 wppm d'hydrogène dans le plan (DT, DN) pour l'essai de traction selon DL et le plan (DL, DN) pour l'essai de traction selon DT.

Les faciès de rupture après traction selon les directions de sollicitations DL et DT des éprouvettes sont présentés en Figure 143. Le faciès de rupture selon DL est typique d'une rupture fragile, avec des ruptures intergranulaires et potentiellement au niveau des hydrures. Le caractère fragile est un petit peu moins flagrant sur le faciès de rupture selon DT et quelques cupules sont perceptibles, ce qui n'est pas étonnant puisque la déformation plastique avant rupture est plus importante que dans le cas de la traction selon DL. En conséquence, la largeur finale de la zone utile est beaucoup plus importante pour les éprouvettes tractionnées selon DL (différence de largeur de 956 µm sur une largeur initiale de 4 mm).

Dans les régions les plus déformées, en particulier près du faciès de rupture selon la direction DT, les observations de surface (DL, DT) suggèrent que les hydrures semblent accompagner la déformation globale de la microstructure (cf. Figure 144(b)). La Figure 145 illustre l'aspect général de la microstructure dans une zone déformée en EBSD et proche du faciès de rupture (à une distance d'environ 100 à 200 μ m), correspondant aux zones numérotées 1 et 2, carré rouge et orange respectivement sur la Figure 144(b). En comparant les images MEB en électrons secondaires Figure 144(b) avec les cartographies IPF et de phases en EBSD (cf. Figure 145 (a et b)), il est clairement observé que les hydrures semblent s'ajuster à la déformation subie [91].

Mais à plus fort grandissement de nombreuses marques d'endommagement et de microfissuration sont visibles. De nombreux hydrures présentent des multi-fissurations, souvent perpendiculaires à la direction de traction (cf. Figure 144(b₂)). La coalescence des microfissures résultantes semble se faire à cette échelle d'observation à l'intérieur des hydrures et/ou aux interfaces hydrures/matrice. Des cavités de forme hexagonale sont observées sur des hydrures fragmentés [6,91]. Les analyses EBSD de ces cavités montrent que leurs bords peuvent coïncider avec certains plans d'habitat entre la phase α du titane et l'hydrure, comme illustré sur la cartographie de phase de la Figure 145(a), où il a été identifié le plan d'habitat (0110). Compte-tenu de la limite de résolution atteinte en EBSD, il serait nécessaire de confirmer ces observations à une échelle plus fine (MET).

Les cartographies IPF de la direction DN et de désorientations (cf. Figure 145 (a et b)), montrent des désorientations locales et de nombreuses macles dans l'ensemble de la microstructure. Comme dans les microstructures hydrurées non déformées (cf. Figure 122 en chapitre 4), on

distingue des désorientations (éventuellement des petites macles) au voisinage des hydrures, mais ici la phase α présente nettement des manifestations de déformation plastique, avec un continuum de désorientations intragranulaires et des macles de déformation marquées, plus évidentes dans des zones peu hydrurées de la phase α . Ces macles correspondent à des macles dites de tension et de compression, notamment celles caractérisées par les angles 57°; 64,4° et 85,2° - soit respectivement une fraction surfacique de 1,3 ; 1,5 et 2,2%. La prédominance de cet angle de 85,2° a également été constatée dans des essais de traction sans hydrogène pour une déformation $\varepsilon = 16\%$ dans l'étude réalisée par Wronski et al. [179] sur un alliage T40 déformé par traction selon la direction DT.

- Cas des éprouvettes de teneur C_H = 2488 wppm

Pour la teneur en hydrogène à 2488 wppm, comme la rupture est très précoce (cf. courbes de traction en Figure 141), très peu de marques d'endommagement sont observées en dehors de la zone proche de la rupture globale. Les rares fissures constatées se trouvent principalement à l'interface entre la phase α et les hydrures, ainsi que, comme observé à 1525 wppm, des fissurations multiples dans les hydrures, souvent perpendiculaires à la direction de traction.

De plus, à une distance d'environ 1,5 μ m du faciès de rupture dans le plan (DL, DT), quelques fissures de longueurs entre 200 à 300 μ m sont observées perpendiculairement à la direction de traction (cf. Figure 146(a)). L'analyse EBSD en Figure 146(b) montre à cette échelle que la propagation des microfissures semble majoritairement s'appuyer sur les hydrures δ .



Figure 142 : Imageries rétrodiffusées de la microstructure en épaisseur de la zone utile des éprouvettes mais loin du lieu de rupture pour les essais de traction selon DL et DT de l'alliage T40 hydruré (C_H =1525 wppm)

CHAPITRE 5. CHARGEMENT DIHYDROGENE ET ESSAIS MECANIQUES



Figure 143 : Faciès de rupture après essai de traction, selon DL et DT de l'alliage T40 préalablement chargé en dihydrogène (C_H =1525 wppm)



Figure 144 : Images MEB (électrons rétrodiffusés) en surface dans le plan (DL, DT) de la zone utile après traction réalisés à 10^{-3} s⁻¹ et à T_{amb}, selon (a) DL et (b) DT de l'alliage T40 hydruré (C_H =1525 wppm)



Figure 145 : Analyses OIM dans le plan (DL, DT) de l'alliage T40 après traction selon DT à 10^{-3} s⁻¹ et à T_{amb}, pour C_H = 1525 wppm (a) zone n°1 et (b) zone n°2 de l'image de la Figure 144(b)



Figure 146 : Faciès de rupture et fissuration de l'alliage T40 après traction réalisés à 10^{-3} s⁻¹ et à T_{amb}, selon DT pour C_H = 2488 wppm (a) Aspect général au MEB (b) Cartographies EBSD dans le plan DL, DT

2. Essais de cisaillement simple à l'air selon DL et DT

La Figure 147(a) illustre les courbes contrainte-déformation en cisaillement pour les différentes concentrations en hydrogène considérées. Sont représentées également les courbes de l'état initial sans hydrogène, ainsi qu'un état « recuit » ayant subi un recuit à 450°C représentatif des conditions thermiques subies par le matériau pendant le chargement dihydrogène. On constate que les différences entre les deux courbes sont faibles, de l'ordre au maximum d'une dizaine de MPa. En première approximation, les variations de comportement peuvent donc être attribuées à l'effet de l'hydrogène. Comme en traction, le durcissement augmente avec la teneur en hydrogène, avec une augmentation de contraintes par rapport au matériau sans hydrogène de l'ordre de 14% pour c_H=1525 wppm et de 40% pour c_H=2488 wppm (pour γ =15%). A cause de l'anisotropie, les courbes de cisaillement selon DT diffèrent légèrement de celles selon DL, avec un durcissement plus important selon DT aux fortes déformations (pour γ >20% environ). Dans tous les cas, l'essai de cisaillement simple permet d'obtenir de grandes déformations plastiques sans endommagement macroscopique, avec des hydrures accommodant de fortes déformations locales, même pour les plus fortes concentrations en hydrogène. Ces résultats confirment l'importance de la contrainte hydrostatique (nulle en cisaillement) et du mode de chargement mécanique dans la fragilisation par l'hydrogène [214].



Figure 147 : (a) Courbes contrainte (τ) - déformation (γ) en cisaillement simple selon DL et DT de l'alliage T40, avec et sans hydrogène. Le schéma montre la géométrie de l'échantillon cisaillé γ = arctan (θ) avec un exemple d'éprouvette après cisaillement simple : (b₁) où C_H = 0 wppm et γ = 85 % (b₂) fissurations macroscopiques aux bords de l'échantillon (C_H = 2488 wppm et γ = 80

La Figure 148 présente des exemples de microstructures cisaillées selon DL pour différentes teneurs en hydrogène (de 634 à 2488 wppm) et à des amplitudes de déformation de γ = 15 % et 80 %, correspondant aux carrés de couleur bleu sur la Figure 147(a). Le carré rouge de la Figure 147(b₂) montre de la fissuration macroscopique qui s'initie sur les bords libres de l'éprouvette sollicités en traction, comme observé dans différents matériaux lors des essais de cisaillement sans hydrogène [189]. La fissure se propage dans l'éprouvette selon une direction globale proche de la direction de cisaillement, avec des mécanismes locaux impliquant des ruptures d'hydrures similaires à celles observées en traction.





Figure 148 : Aspect de la zone cisaillée selon DL de l'alliage T40 au MEB après γ = 15% pour (a) C_H = 634 wppm ; (b) C_H = 1525 wppm ; (c₁) C_H = 2488 wppm et γ = 80 % ; (c₂) C_H = 2488 wppm

Dans une zone différente du même échantillon de la Figure 148(b), la Figure 149 montre la microstructure déformée jusqu'à γ = 15 % (C_H = 1525 wppm) en imagerie d'électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi que les cartographies IPF α selon DN et la superposition des phases et des macles présents obtenus par EBSD sur une zone de dimension 140 x 110 μ m² dans le plan (DL,

DT) avec un pas de 90 nm. Tout comme l'état initial sans hydrogène (cf. Figure 73), les macles majoritaires sont celles des angles 64,3° et 85,2°- soit respectivement une fraction surfacique de 2,1 et 3,1%, et, comme dans le cas de la traction (cf. Figure 145) les macles de déformation les plus visibles se développent surtout dans les zones ne contenant pas les hydrures visibles sur la Figure 149 (en rétrodiffusé). Par contre la Figure 149(a₂), suggère la présence d'hydrures δ dans la plupart des macles. Comme les cartographies de phases ne permettent pas de distinguer clairement la géométrie des hydrures, qui sont bien visibles dans les images MEB, potentiellement dû à un pas de scan trop grand, ces résultats sur les relations entre hydrures et macles sont à considérer avec précaution. Quelques cas suggérant la déviation d'hydrures par des macles peuvent être suspectés (cf. zoom sur la Figure 148(b)) lors des observations MEB.



Figure 149 : Imagerie d'une zone cisaillée selon DL de l'alliage T40 après γ = 15% et cartographies EBSD : (a₁) IPF α selon DN et (a₂) superposition phase et macle (C_H = 1525 wppm)

C. Comportement de l'alliage TA6V ELI

1. Essais de traction à l'air

La Figure 150 montre les courbes contrainte (σ) - déformation (ϵ) vraies obtenues en traction, et le Tableau 29 récapitule les caractéristiques mécaniques correspondantes pour l'alliage TA6V ELI hydruré avec deux teneurs en hydrogène différentes : C_H = 598 wppm et C_H = 1947 wppm, (cf. Tableau 27). Afin de pouvoir comparer avec l'état initial, les courbes et informations selon DL et DT sont également présentées.

Pour chacune des directions de sollicitation, les résultats mettent en évidence l'effet de fragilisation induit par l'hydrogène, entraînant une réduction de l'allongement à la rupture A. Les courbes présentent une bonne reproductibilité, avec quelques variations de valeur d'allongement à la rupture, potentiellement à cause des variations de microstructure et texture dues aux macro-zones présentes dès l'état initial dans les volumes relativement faibles de zone utile des éprouvettes de mini-traction.

L'impact de l'hydrogène sur le durcissement lors de la traction selon DL, avec augmentation de la limite d'élasticité $R_{p0,2}$, n'est observé que pour $C_H = 1947$ wppm, mais l'allongement à rupture et l'allongement réparti diminuent régulièrement avec la teneur en hydrogène par rapport au cas sans hydrogène, pour les deux concentrations considérées. Pour la direction selon DT, l'effet de l'hydrogène est faible pour $C_H = 598$ wppm, par contre la fragilisation est spectaculaire pour $C_H = 1947$ wppm, les échantillons ayant rompu avant que la limite élastique du matériau ne soit atteinte. Selva et al. [215] et Q. Bignon et al. [9,149] montrent une rupture précoce (pour des déformations de l'ordre de 3%) lors de la traction d'un alliage TA6V contenant 1627 wppm d'hydrogène, dans une direction transverse d'une billette, majoritairement perpendiculaires aux axes <c> de la phase α .

Les faciès de rupture après traction selon les directions DL et DT des éprouvettes chargées à 1947 wppm sont présentés en Figure 151 (a et b). Initialement sans hydrogène et pour les deux directions, le mode de rupture était ductile (présence de cupules, cf. Figure 65(b)), mais avec l'hydrogène, cette rupure devient fragile et intergranulaire. A une échelle d'observation plus fine, on distingue des morphologies de type « flute » et davantage allongée selon la direction DL que DT, cohérent avec une limite à rupture plus importante selon DL.

La Figure 151(c) présente l'aspect de la surface dans le plan (DL, DT) près du faciès de rupture après traction selon la direction DL, pour C_H = 1947 wppm. De l'endommagement est constaté près du faciès de rupture, avec la présence de fissures principalement aux interfaces α/β , puis secondairement aux interfaces α/α , observations cohérentes avec la littérature [7,9,10,149]. Ces fissures sont généralement perpendiculaires à la direction de sollicitation. À une distance de 80 à 100 µm du faciès de rupture, aucune fissure n'est observée.



Figure 150 : Courbes contrainte (σ) - déformation (ϵ) vraies en traction de l'alliage TA6V ELI réalisés à 10⁻³ s⁻¹ et à T_{amb}, selon DL et DT à l'état initial et état après chargement dihydrogène

| | R _{p0,2} (MPa) | | R _m (№ | 1Pa) | A (%) | | |
|------|-------------------------|------|-------------------|------|------------|-------------|--|
| wppm | DL | DT | DL | DT | DL | DT | |
| 0 | 1026 | 1107 | 1182 | 1221 | 10,8 | 11,8 | |
| 598 | 1035 | 1137 | 1175 | 1215 | 8,31/ 8,77 | 9,81/ 10,18 | |
| 1947 | 1123 | - | 1297 | - | 6,98/ 7,25 | 1,03/ 1,55 | |

Tableau 29 : Caractéristiques mécaniques après traction de l'alliage TA6V ELI selon DL et DT à l'état initial et état après chargement dihydrogène



Figure 151 : Observations MEB de l'alliage TA6V ELI hydruré (où C_H = 1947 wppm) : faciès de rupture en traction selon (a) DL et (b) DT ; (c) en surface dans le plan (DT, DL) après traction selon DL

III. Influence d'une prédéformation sur la quantité d'hydrogène absorbée sur l'alliage T40

Deux méthodes ont été utilisées pour induire de la déformation plastique avant un chargement dihydrogène : localement via des empreintes de microdureté, et de façon globale via des essais de prédéformation en cisaillement simple. Les chargements dihydrogène ont tous été effectués à la température de 450°C, dans des conditions de pression et durée de maintien ajustées selon des résultats préliminaires.

- A. Méthodologies de pré-déformation avant chargement dihydrogène
 - 1. Essai de microdureté Vickers

Des empreintes de microdureté Vickers (24 empreintes par échantillon) ont été effectuées sur la surface d'échantillons de dimension 4 mm x 4 mm dans le plan (DL,DT), polis en surface jusqu'à l'OPS. Différentes charges ont été appliquées (en N) : de 4,91 ; 9,81 et 19,6, produisant des longueurs de diagonales d'empreintes de 80 μ m/115 μ m/165 μ m en moyenne, tel illustré en Figure 152. Les échantillons, positionnés horizontalement dans la cellule, ont été ensuite chargés en hydrogène dans les conditions 450°C/300 bars/1 min et 450°C/50 bars/5 min. Des échantillons de référence sans empreintes, poli OPS et brut ont également été chargés.



Figure 152 : Schéma des empreintes de microdureté Vickers effectuées sur la surface des échantillons de l'alliage T40 avant chargement dihydrogène (a) vue en perspective ; (b) vue dans le plan (DL,DT) (c) taille moyenne des empreintes pour les différentes charges appliquées

2. Essai de cisaillement simple

Des essais de cisaillement simple sur des éprouvettes à l'état brut ont été effectués selon DL et DT jusqu'à différentes amplitudes de déformation : $\gamma = 5\%$, 10%, 15%, 30%, 50%, 85%. La Figure 153 montre les courbes contrainte-déformation correspondantes. Des échantillons de dimension 4 mm x 3 mm dans le plan (DC, NPC) des éprouvettes ont ensuite été prélevées par scie à fil dans la zone utile déformée. Les deux surfaces (inférieure et supérieure) des échantillons ont été polies jusqu'au papier SiC 1200. Les échantillons ont ensuite été chargés, avec un positionnement vertical dans la cellule, à 450°C sous une pression de 15 bars pendant 10 min et 1h.



Figure 153 : Courbes contrainte (τ) - déformation (γ) en cisaillement simple de l'alliage T40 sans hydrogène jusqu'à des valeurs de déformation γ = 5 % à 85% selon (a) DL et (b) DT

B. Chargement dihydrogène après essai de microdureté Vickers

La Figure 154 présente les valeurs de concentration en hydrogène mesurées après chargement en dihydrogène des échantillons pré-déformés localement par des empreintes de microdureté en surface de différentes charges, ainsi que d'échantillons de référence sans empreintes, à l'état poli et à l'état brut. Pour la condition 450°C/300 bars/1 min, les valeurs de concentration d'hydrogène sont voisines pour tous les échantillons. La concentration minimale est celle de l'état poli ($C_H = 155$ wppm) et la valeur maximale ($C_H = 168$ wppm) correspond à l'échantillon avec les empreintes sous la charge la plus élevée, 19,6 N. En revanche, pour la condition 450°C/50 bars/5 min, on observe une variation significative entre les états non pré-déformés (poli et brut) et ceux avec les empreintes où la teneur maximale en hydrogène atteinte est de 2364 wppm. Quelques observations MEB préliminaires en surface et en épaisseur ont pu être effectuées (cf. Figure 155). Dans la Figure 155(a), l'aspect de la surface dans le plan (DL,DT) au voisinage d'une empreinte évoque à la fois le relief produit par le gonflement accompagnant la formation d'hydrures, observé sur les échantillons tests (Cf. Figures 106 et 108 du chapitre 4), et des bandes parallèles évocatrices de mécanismes de déformation plastique (bandes de glissement et/ou maclage), sans que des manifestations de déformation très localisée aux coins de l'empreinte n'apparaissent clairement, tandis que le contraste des images en électrons rétrodiffusés (cf. Figure 155(b)) est compatible avec celui produit par des hydrures. Dans les coupes transverses (cf. Figure 155 (c)), quelques variations de densité et d'orientation des hydrures sont perceptibles depuis la surface au niveau des empreintes, mais une analyse plus approfondie des gradients et des mesures EBSD seraient nécessaires.



Figure 154 : Concentrations d'hydrogène mesurées sur l'alliage T40 poli, brut et pré-déformé par microdureté avant chargement dihydrogène



Figure 155 : Observations de l'alliage T40 pré-déformé par microdureté puis chargé sous dihydrogène (450°C/50bars/5min) : Imagerie MEB de la surface en (a) électrons secondaires (b) électrons retrodifusés et en épaisseur (c) empreinte de microdureté

C. Chargement dihydrogène après essai de cisaillement simple

1. Quantité d'hydrogène mesurée après chargement dihydrogène

Des échantillons provenant d'éprouvettes ayant subi une déformation en cisaillement simple jusqu'à des amplitudes de déformation de γ = 5% à γ = 85% (conditions similaires aux analyses de microstructures présentées en chapitre 3, cf. Figure 72 et Figure 75), ainsi que des échantillons à l'état initial, ont été exposés à un chargement dihydrogène à 450°C sous une

pression de 15 bars, pendant 10 min et pendant 1h. Il est à noter que durant le maintien de 1h, une légère fuite a été constatée, produisant une fluctuation ponctuelle de pression entre 26 et 10 bars. La pression moyenne pendant l'essai a été in fine de 14,89 bars.

La Figure 156 présente les concentrations en hydrogène résultantes pour les deux conditions de chargement considérées. Dans les états de référence non déformés, on obtient C_H =89 wppm dans le cas d'un chargement de 10 min, et C_H =6890 wppm dans le cas d'un chargement de 1h, soit une concentration multipliée par 77,4 pour une durée multipliée seulement par 6. Cependant, ces valeurs sont globalement compatibles avec les résultats obtenus dans les échantillons tests pour des états de surface brut, et en tenant compte que le positionnement vertical conduit à augmenter l'absorption de l'hydrogène.

Pour un chargement avec maintien de 10 min, la concentration après cisaillement selon DL augmente avec γ , passant de C_H=187 wppm pour γ =5% à C_H=4087 wppm pour γ =85%. Elle augmente également pour le précisaillement selon DT mais de façon significative seulement à partir de γ =15% (C_H=853 wppm) et atteint C_H=1565 wppm pour γ =85%.

Pour un chargement avec maintien de 1h les concentrations sur les échantillons prédéformés augmentent d'environ un ordre de grandeur par rapport au maintien de 10 min, et de manière similaire pour les deux directions de sollicitation. Les concentrations maximales obtenues sont ainsi C_H=40230 wppm selon DL et 38807 selon DT.

Ces résultats montrent clairement l'effet de la déformation plastique sur la capacité d'absorption d'hydrogène et permettent de cerner les cinétiques en jeu. Les structures de dislocations formées à température ambiante peuvent être source de pièges pour l'hydrogène et/ou de nouveaux chemins de court-circuit de diffusion, mais le chauffage nécessaire au chargement hydrogène provoque probablement leur réarrangement ou restauration. On peut alors supposer que l'énergie stockée par les dislocations favorise les transformations de phase, notamment le passage en phase β du titane, dans laquelle la solubilité de l'hydrogène est nettement plus élevée que dans la phase α , et permettant au refroidissement d'obtenir une plus grande densité d'hydrures. Ces résultats sont à rapprocher de l'étude faite par S. Boulila [207] qui a étudié l'influence du taux de laminage sur l'hydrogénation d'un alliage de titane Ti50. Ses résultats montrent que pour tous les cas étudiés une saturation à 40000 wppm d'hydrogène est obtenue, de façon d'autant plus rapide que le taux de laminage est plus important (de l'ordre de 3000 min pour un taux de réduction de 30% à moins de 200 min pour une réduction de 85%, mais le matériau et les conditions d'hydrogénation ne sont pas les mêmes que dans la présente étude).

Les différences de concentrations mesurées entre le précisaillement selon DL et selon DT résultent probablement d'effets complexes d'anisotropie. On peut remarquer d'après les investigations faites au chapitre 3 §IV.B, que les évolutions de textures en cisaillement diffèrent



assez nettement après γ = 85%, ainsi que l'aspect de fragmentation de la microstructure et du maclage. Le lien avec la capacité d'absorption de l'hydrogène n'est cependant pas évident.



Page 232

2. Spectres DRX de l'alliage T40 déformé / hydruré

La Figure 157 montre les diffractogrammes de l'alliage T40 obtenues à l'état initial, à l'état déformé à 85% en cisaillement simple et à différents états déformés en cisaillement simple puis hydrurés à 450°C/15bars/1h. Les teneurs en hydrogène pour ces échantillons varient de 0 à 40 230 wppm.

Les analyses DRX ont été effectuées avec un angle incident de 6° sur les échantillons dont l'état de surface a été polie à l'OPS.

Pour l'état déformé à 85% sans hydrogène, la présence des pics α est détecté tel que l'état initial mais avec des largeurs de pics plus importantes, ce qui est cohérent avec l'effet de la déformation qui induit une augmentation de défauts cristallins.

Les spectres DRX obtenus pour les échantillons déformés puis hydrurés dont les teneurs en hydrogène sont comprises entre 32 494 et 40 230 wppm, identifient en plus de la phase α , la présence des phases d'hydrures γ -TiH (QFC) ; δ -TiHx (1.5<x<1.972) (CFC) et ϵ -TiH_x (1.8<x<2) (QFC) ainsi que la présence de la phase β .



Figure 157 : Diffractogrammes de l'alliage T40 après différents états de déformation et de teneurs en hydrogène

3. Investigations microstructurales

La Figure 158, illustre la microstructure résultante en épaisseur dans le plan (DL, DN) de l'alliage T40 cisaillé selon DL (γ = 5 %, 30 % et 85 %) puis chargé à 450°C/15 bars/1h.

Les images MEB en électrons secondaires montrent un endommagement important des échantillons, avec la présence en épaisseur de fissures macroscopiques, s'accentuant avec l'amplitude de la pré-déformation, et donc la concentration en hydrogène (cf. Figure 158). Des ilots de phase β sont observés aux joints des grains (cf. Figure 158 (a₃)).

Quelques analyses EBSD ont pu être faites dans le plan (DL,DN) pour les prédéformations γ =5% et γ =30 %. Les cartographies IPF de la direction DN et de répartition des phases (cf. Figure 159) révèlent une transformation significative de la microstructure initiale de l'alliage T40, confirmant un changement de phase pendant l'essai de maintien. Dans les zones analysées, une transformation partielle de la phase α en hydrure γ est mise en évidence, représentant une densité surfacique de 7% pour γ =5 % et 32% pour γ =30 %. Les hydrures présentent des morphologies de grains arrondies sensiblement différentes de la microstructure initiale.

La texture de la phase α ne correspond plus à celle de l'état initial, les figures de pôles {0001} montrent que les orientations préférentielles des axes <c> de la phase hexagonale sont centrées autour de la direction DL. Les hydrures γ ont une texture marquée, analogue à celle observée en Figure 120(b), les axes <c> de la maille quadratique présentent un renforcement autour d'une direction située à environ 40-50° de la direction DN dans le plan (DN, DT).

De plus, la présence d'hydrures de types δ et ϵ , ainsi que de la phase β , est également observée, confirmant les analyses DRX.



Figure 158 : Imageries en épaisseur (DL, DN) de l'alliage T40 cisaillé selon DL puis chargé verticalement sous dihydrogène à 450°C/ 15 bars / 1h avec (a) γ = 5 % ; (b) γ = 30 % et (c) γ = 85%

Page 235



Figure 159 : Analyses EBSD en épaisseur (DL, DN) de l'alliage T40 cisaillé selon DL puis chargé verticalement sous dihydrogène à 450°C/ 15 bars / 1h avec (a) γ = 5 % et (b) γ = 30 %, correspond à l'image rétrodiffusée (b₁) de la Figure 158

IV. Synthèse

L'optimisation de la cellule de chargement pour les éprouvettes d'essais de mini traction et de cisaillement simple a été effectuée, par positionnement vertical. Un ajustement des conditions de chargement dihydrogène avec des échantillons témoins, testés en position verticale et horizontale a été effectué. Il a été observé une concentration plus importante pour les échantillons positionnés verticalement, s'accentuant avec l'augmentation de la température et de la pression appliquées, et conduisant à des différences de répartition des hydrures en épaisseur.

- Alliage T40 hydruré puis déformé :

Pour les essais de traction, deux concentrations différentes d'hydrogène ont été utilisées (C_H = 1525 et 2488 wppm). L'effet de durcissement et de fragilisation de l'hydrogène a été mis en évidence pour les deux directions de sollicitations, DL et DT. Les faciès de rupture observés étaient caractérisés par une rupture fragile. Une anisotropie claire a été observée, avec des marques d'endommagement telles que des fissures et des macles. Des multi-fissurations ont été identifiées au sein des hydrures, souvent perpendiculaires à la direction de traction. La présence de cavités de forme hexagonale a été observée dans la direction DT, dont les bords de cavités coïncident parfois avec le plan d'habitat entre la phase α et l'hydrure. Le plan d'habitat (0110) a été observé.

Pour les essais de cisaillement, quatre concentrations différentes d'hydrogène ont été utilisées ($C_H = 60, 634, 1525$ et 2488 wppm). Bien que l'effet durcissant de l'hydrogène soit visible, aucune fragilisation macroscopique n'a été observée dans l'alliage, même pour de grandes déformations plastiques, et pour les deux directions de sollicitation considérées. Une importante accommodation des hydrures à la déformation est ainsi possible pour des sollicitations avec des chargements à contrainte hydrostatique nulle. Néanmoins, l'interprétation des interactions entre les hydrures, la déformation et les maclages apparait complexe et doit être approfondie.

- Alliage TA6V ELI hydruré puis déformé :

Pour les essais de traction, deux concentrations différentes d'hydrogène ont été utilisées (C_H = 598 et 1947 wppm). L'effet fragilisant de l'hydrogène a été observé sur toutes les éprouvettes, mais l'effet durcissant de l'hydrogène n'a était uniquement visible que selon l'axe de sollicitation DL et pour la concentration de 1947 wppm. Les faciès de rupture étaient fragilisés et intergranulaires. Quelques fissures ont été observées comme marques d'endommagement.
- Alliage T40 pré-déformé puis hydruré :

Des empreintes de microdureté de charges différentes (4,91 ; 9,81 et 19,6N) ont été réalisées sur une surface polie. Il a été mis en évidence l'influence significative de l'empreinte de dureté sur les valeurs de C_H, qui augmente avec la charge appliquée. Les observations de surface dans le plan (DL,DT), ont montré au voisinage d'empreintes la présence de marques de déformation plastique et/ou d'hydrures. En épaisseur selon le plan (DL,DN), quelques variations de densité et d'orientation des hydrures sont observées proche de l'empreinte. Pour compléter ces observations, des analyses EBSD seraient nécessaires.

Des essais de pré-déformation par cisaillement simple ont été réalisés avec des amplitudes de déformation $\gamma = 5$ à 85%. Globalement, une influence significative de la pré-déformation sur la quantité d'hydrures formés a été observée. Pour un chargement dihydrogène à 450°C/15bars/10min, les teneurs en hydrogène varient entre 89 et 4087 wppm, respectivement l'état initial ($\gamma = 0\%$) et l'état pour $\gamma = 85\%$ cisaillé selon DL. L'effet d'anisotropie est clairement visible, la concentration en hydrogène selon la direction DT est plus faible que selon DL, et s'accentue pour les plus fortes déformations. Pour un chargement dihydrogène à 450°C/15bars/1h, les échantillons se sont endommagés/fissurés pendant le chargement, et les teneurs en hydrogène mesurées sont beaucoup plus importantes, de l'ordre de 6800 wppm pour l'état initial ($\gamma = 0\%$) et 40000 wppm, pour l'état prédéformé avec $\gamma = 85\%$. Les analyses microstructurales MEB/DRX ont révélé la présence des phases α , β , δ , γ et ϵ . Les cartographies IPF ont montré une transformation importante de la microstructure et de la texture initiale de l'alliage T40 avec une présence significative de la phase γ , qui occupe entre 7 et 32% des surfaces analysées pour $\gamma = 5$ et 30%.

Conclusion générale et Perspectives

L'objectif initial de ce travail était d'analyser l'influence de l'hydrogène sur le comportement mécanique et l'endommagement des alliages de titane T40 et TA6V ELI dans des sollicitations variées, via notamment la caractérisation microstructurale des microstructures produites par un chargement dihydrogène d'alliages de titane en vue d'étudier les interactions entre les hydrures formés, les mécanismes de déformation plastique et les fissurations induites par l'hydrogène.

La caractérisation de l'état initial a confirmé les résultats de la littérature sur la microstructure et le comportement mécanique en traction de ce type d'alliages anisotropes, présentant une texture cristallographique marquée et des modes de déformation plastique par glissement et/ou maclage. De plus le comportement lors d'essais non standard (cisaillement simple, essai de disques) a été caractérisé. L'ensemble de ces essais sur tôles minces constitue une base pour la comparaison avec des essais sous hydrogène, et fournit des éléments d'alimentation ou de validation de simulations numériques ultérieures.

Concernant le chargement en hydrogène, la première étape a consisté à développer au LSPM des moyens expérimentaux de chargement en dihydrogène à partir d'un équipement haute pression (l'essai de disques), permettant de soumettre le matériau à des conditions variées de pression et de température. Les premières tentatives ont montré qu'à température ambiante et jusqu'à 150°C, l'essai de disque, qui permet simultanément d'induire chargement dihydrogène et déformation plastique élevée n'a pas mis en évidence de formation d'hydrures ni de fragilisation par l'hydrogène des alliages considérés, même pour des chargements longs (48h) sous pression de 350 bars. Une cellule de chargement dihydrogène permettant le maintien simultané en température (de l'ambiante jusqu'à 500°C) et en pression (de 3 à 400 bars) a alors été développée et utilisée pour charger les échantillons. Elle a permis d'obtenir à l'issue du refroidissement des concentrations globales d'hydrogène dans les échantillons variant de plusieurs ordres de grandeur, typiquement de 1 à 10⁴ wppm. L'étude de l'effet des conditions de chargement en pression, température et durée de maintien sur la concentration obtenue a montré que le paramètre principal gouvernant la quantité d'hydrogène absorbée est la température. La température de transition pour l'obtention de fortes teneurs en hydrogène est de l'ordre de 425°C pour le T40 et 450°C pour le TA6V. Selon le diagramme d'équilibre Ti-H, cette transition est cohérente avec le passage dans le domaine $\alpha+\beta$ du titane lors du maintien en température, compte-tenu de la plus grande solubilité de l'hydrogène dans la phase β . A température donnée, l'augmentation de la pression et du temps de maintien augmentent la concentration globale obtenue, et la combinaison de haute pression (300 bars) et de temps « courts » (1 à 10 min) permet d'obtenir une concentration d'hydrogène équivalente à celle de temps « longs » (6h) à des pressions plus faibles. Les résultats ont également mis en évidence l'effet de l'état de surface des échantillons sur la quantité d'hydrogène absorbée, qui dépend du temps de maintien. Pour les chargements « courts » les concentrations d'hydrogène obtenues les plus importantes sont obtenues pour des surfaces initialement dans un état brut, et pour un état poli pour des chargements « longs ».

Des investigations à l'échelle du MEB-EBSD ont été menées pour caractériser les microstructures après chargement et la répartition en épaisseur des hydrures formés. En surface, une rugosité hétérogène est observée sur des surfaces initialement polies, conséquence des dilatations accompagnant la formation d'hydrures. L'analyse par DRX des échantillons après chargement dihydrogène a mis en évidence la présence d'hydrures δ et γ , ainsi que l'évolution des paramètres de maille du titane. Les investigations MEB dans des sections longitudinales des échantillons ont permis d'analyser l'homogénéité ou non de répartition des hydrures dans l'ensemble de l'épaisseur. Dans le cas de chargements « courts », des gradients de densité d'hydrures ont ainsi été mis en évidence, qui permettent de comprendre qualitativement les évolutions de microstructure pour de fortes concentrations d'hydrogène. L'invasion de l'ensemble de la microstructure par les hydrures semble résulter d'une compétition entre courts-circuits de diffusion par les joints de grains, ralentissement de la diffusion par les hydrures formés et saturation des sites de nucléation à l'intérieur des grains. Une analyse plus détaillée à l'échelle du polycristal a été menée par EBSD dans le cas de l'alliage T40 chargé à 450°C pendant 6h sous 3 bars de dihydrogène, afin d'analyser les éléments cristallographiques accessibles à cette échelle. La nature des hydrures, des plans d'habitat apparents et des relations d'orientations sont cohérents avec la littérature. L'analyse a permis de mettre de plus en évidence l'influence de l'orientation des grains sur la nature et la densité surfacique des hydrures formés. Globalement les hydrures δ sont majoritaires à l'intérieur des grains et sont de taille plus petite que les hydrures γ , mais les hydrures γ sont plus nombreux au niveau des joints de grains, où la microstructure est de type eutectoïde. La question de formation simultanée ou non des deux types d'hydrures reste ouverte. Les analyses EBSD ont également montré les désorientations locales et/ou maclage au voisinage des hydrures, cohérents avec les contraintes locales générées par les dilatations produites par la formation des hydrures.

Dans les conditions de chargement les plus sévères, un endommagement rédhibitoire pour des essais mécaniques ultérieurs sur les échantillons a été constaté après chargement, plus intense pour les états de surface initialement brut et plus marqué pour l'alliage TA6V ELI. Incidemment ont ainsi été mis en évidence des conditions de chargement produisant des phénomènes de

décrépitation rencontrés dans les procédés de fabrications de poudres à partir de l'hydrogénisation des échantillons.

Des essais mécaniques de traction et de cisaillement simple ont été effectués sur des échantillons sélectionnés pour une teneur élevée (environ 1500 et 2500 wppm) et une répartition homogène d'hydrures en épaisseur. En traction, les courbes contraintesdéformation montrent le durcissement et la fragilisation produites par l'hydrogène, particulièrement marqué pour les plus fortes teneurs en hydrogène. Les observations microstructurales mettent en évidence des faciès de rupture fragile et des sites d'endommagement cohérents avec la littérature. Les résultats de cisaillement simple sont plus originaux et montrent la capacité de déformation jusqu'à de grandes déformations plastiques sans endommagement ni fragilisation notable, confirmant l'influence du type de chargement mécanique sur les phénomènes de fragilisation, notamment la pression hydrostatique, nulle en première approximation en cisaillement simple.

Enfin, quelques essais de prédéformation plastique avant chargement hydrogène ont été menés sur l'alliage T40, d'une part par des empreintes superficielles de microdureté, d'autre part par des essais de cisaillement jusqu'à des amplitudes de prédéformation de 5 à 85%. Dans tous les cas, les concentrations en hydrogène mesurées sur les échantillons prédéformés augmentent avec la prédéformation et sont d'un ordre de grandeur supérieures à celle obtenues près chargement d'échantillons à l'état initial, mettant en évidence le rôle de la déformation plastique et donc des dislocations dans l'absorption d'hydrogène ainsi que leur rôle moteur dans les changements de phase. Ainsi les observations microstructurales réalisées montrent une transformation complète de la microstructure, avec la formation massive d'hydrures γ et la présence de phase β résiduelle.

En conclusion, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus dans ce travail constitue une première étape pour appréhender les conditions de formation des hydrures et les interactions entre hydrures et déformation plastique dans les alliages de titane.

Du point de vue expérimental, de nombreuses pistes restent à améliorer et à approfondir :

- sur le chargement en hydrogène avec le dispositif actuel, une amélioration du système d'ouverture des vannes contrôlant la sortie de gaz serait nécessaire pour éviter les risques d'oxydation accidentelle à l'issue du maintien sous pression et température. Par ailleurs, le chargement en hydrogène d'échantillons d'oxydation contrôlée permettrait de mieux comprendre les interactions entre oxydation et absorption d'hydrogène

 le dispositif actuel présente la particularité de permettre des essais jusqu'à des pressions élevées (typiquement 300-400 bars). Pour des essais à des pressions plus faibles (typiquement <30 bars) la conception d'une cellule à la mise en œuvre plus accessible serait pertinente - des investigations EBSD plus approfondies et des analyses complémentaires en MET seraient nécessaires pour comprendre les mécanismes de formation des hydrures en fonction de l'orientation cristalline locale et les différences d'hydruration au voisinage des joints de grain et à l'intérieur des grains. Des études sur polycristaux ou multicristaux de titane à grains centimétriques seraient particulièrement intéressantes pour étudier l'influence de l'orientation des grains sur les processus d'absorption/diffusion/hydruration de l'hydrogène dans le titane.

- des analyses fines des microstructures de surface et de subsurface permettraient de mieux comprendre l'influence de l'état de surface (rugosité, contraintes résiduelles, ...) sur l'absorption d'hydrogène

- les résultats préliminaires obtenus sur l'effet d'une prédéformation plastique sur la concentration d'hydrogène et la transformation de microstructures doivent être confirmés et approfondis

Du point de vue de la modélisation, les résultats obtenus peuvent aider à comprendre les cinétiques de formation des hydrures et d'absorption de l'hydrogène. Les données quantitatives sur les valeurs de concentration d'hydrogène et sur la morphologie des hydrures dans diverses conditions de chargement sont utiles pour alimenter ou valider différentes simulations. Ainsi, une approche purement phénoménologique de la formation d'hydrures, inspirée de travaux sur le zirconium a été utilisée par S. Chroeun lors de son stage master [216] pour prévoir par simulations éléments finis les concentrations et champs de distribution d'hydrogène dans des cas de chargement du chapitre 4. Le modèle utilise l'évolution avec la température du coefficient de diffusion, de la solubilité et de la cinétique de précipitation, soit 6 paramètres, identifiés partiellement à l'aide de la littérature et par identification inverse sur les concentrations mesurées. Les résultats obtenus, présentés sur la Figure 160, sont encourageants et permettent de reproduire les tendances expérimentales. Ils constituent un premier pas pour appréhender les relations entre chargement thermomécanique et hydrogène. Les simulations permettent également de prévoir des distributions homogènes ou non en épaisseur qualitativement cohérentes avec les observations expérimentales (Figure 161). Cependant, pour prévoir les tendances expérimentales d'évolution de la concentration d'hydrogène, d'une part à température donnée pour différentes pression et durée de maintien (Figure 160a), et d'autre part en fonction de la température à pression donnée (Figure 160b), les paramètres identifiés pour la loi de Sieverts, utilisée comme conditions aux limites, ne correspondent pas à l'évolution attendue selon la littérature des coefficients de cette loi avec la température pour le titane [82]. Le choix des conditions aux limites pertinentes à imposer en surface de l'échantillon lors du chargement en hydrogène reste une question ouverte, d'autant plus que la modélisation ne tient pas compte de l'influence de l'état de surface sur les résultats, comme montré au chapitre 4. L'ensemble des résultats obtenus pendant la thèse ouvre donc la voie à de nombreuses pistes de dialogue expérience-modélisation.



Figure 160 : Résultats de simulation par éléments finis de la concentration d'hydrogène totale (C_H) dont sous forme d'hydrures (Cp) dans un échantillon de titane dans le cas de chargement dihydrogène (a) à T=475°C pour différentes pression et durées de maintien et (b) à différentes températures sous une pression de 3 bars pendant 6h



Figure 161 : Simulation par éléments finis de la concentration d'hydrogène totale (C_H) en épaisseur et profils de concentration correspondants dans un cas (a) de distribution homogène (475°C/ 3 bars/6h), (b) de distribution hétérogène (475°C/400 bars/1 min)

ANNEXES



Figure 163

2 m

Annexe 2

• Etape 1 :

Les échantillons sont découpés soit à la scie à fil ou soit à l'électroérosion, ROBOCUT α -C400iC.

• Etape 2 : Polissage mécanique

| Polissage mécanique | | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------------------|---------|----------|----------|----------|-----|--|--|--|--|
| Etape n° | 1 2 3 4 | | 4 | 5 | 6 | | | | | |
| Papier Abrasif | SiC 600 SiC 800 SiC 1000 SiC | | SiC 1200 | SiC 2400 | SiC 4000 | | | | | |
| Lubrifiant | eau | eau eau | | eau | eau | eau | | | | |
| Rotation plateau (tours/min) | 100 | | | | | | | | | |
| Durée | 3 r | nin | 5 min | | | | | | | |

• Etape 3 : Polissage mécanique de finition (OPS)

| Polissage de finition | T40 TA6V ELI | | | | |
|------------------------------|--------------|-------------------|--|--|--|
| Etape n° | 7 | | | | |
| Drap polissage | DiaPro Mol | | | | |
| Lubrifiant | OP-S | OP-S +10% H2O2 | | | |
| Rotation plateau (tours/min) | 50 | | | | |
| Durée | 20 min | | | | |
| Rinçage à l'eau | 20 min | | | | |

Tableau 30 : Méthode de polissage (a) mécanique et (b) et de finition appliquée sur les alliages de titane T40 et TA6V ELI

Annexe 3

| DÉSIGNATIONS | AECMA : - Désignation HT - Symbolique | ח : FE-PA2601, e : X6NiCrTiM | FE-PA92- | AIR : E-Z 6 NCT 25 WL : 1.4944 BS : HR 51, HR 650 UNS : S66286 | | | | | |
|--------------------------------|---|---|--|---|----------------|------------|-------------------|--|--|
| COMPOSITION | Carbone : 0.05 | Chrome : 15.00 | Titane : 2.00 | Molybdène : 1.25 | Vanad : 0.2 | lium 25 | Nickel : 26.00 | | |
| CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES | Après mise e vieillissemen • Traction à - Résistance - Limite d'éla N/mm2 - Allongemen - Résilience H | en solution et it : température a : 1000 N/mm2 asticité à 0,2 % nt sur 5d : 25 % <cu 80="" :="" cm2<="" j="" td=""><td>ambiante : 2 6 : 650 % 2</td><td colspan="5">1.25: 0.2526.00Traction rapide en température :• à 200 °C : - Résistance : 950 N/mm2-Limite d'élasticité à 0,2 % : 600N/mm2- Allongement sur 5d : 20 %• à 400 °C : - Résistance : 900 N/mm2- Limite d'élasticité à 0,2 % : 550N/mm2- Allongement sur 5d : 18 %• à 600 °C : - Résistance : 850 N/mm2- Limite d'élasticité à 0,2 % : 520N/mm2- Limite d'élasticité à 0,2 % : 520N/mm2</td></cu> | ambiante : 2 6 : 650 % 2 | 1.25: 0.2526.00Traction rapide en température :• à 200 °C : - Résistance : 950 N/mm2-Limite d'élasticité à 0,2 % : 600N/mm2- Allongement sur 5d : 20 %• à 400 °C : - Résistance : 900 N/mm2- Limite d'élasticité à 0,2 % : 550N/mm2- Allongement sur 5d : 18 %• à 600 °C : - Résistance : 850 N/mm2- Limite d'élasticité à 0,2 % : 520N/mm2- Limite d'élasticité à 0,2 % : 520N/mm2 | | | | | |
| PROPRIÉTÉS PHYSIQUES | Coefficient m/m. °C : entre 20 °C entre 20 °C entre 20 °C entre 20 °C | : moyen de dil : et 200 °C : 16 : et 400 °C : 17 : et 600 °C : 17 : et 800 °C : 19 | atation en 5,7 x 10 ⁻⁶ 7,2 x 10 ⁻⁶ 7,8 x 10 ⁻⁶ 9,1 x 10 ⁻⁶ | Module d'élasticité en N/mm²: - à 20 °C : 201 x 10³ Densité : 7,9 Conductivité thermique en W.m/m². °C : - à 20 °C : 13 | | | | | |
| APPLICATIONS | Disques et ailettes de turbines à gaz et vapeur. Boulonnerie à chaud. Pièces travaillant sous contraintes élevées en température. | | | | | | | | |
| PROPRIÉTÉS D'EMPLOI | Acier inoxydable austénitique refondu par électrode consommable. Excellente résistance à l'oxydation à chaud jusqu'à 900/950 °C. Bonnes caractéristiques mécaniques jusqu'à 650/700 °C. | | | | | | | | |

Tableau 31 : Caractéristiques de l'acier XN26TW fourni par AUBERT & DUVAL (pour de la cellule de chargement en dihydrogène)

Annexe 4



Figure 164 : Cartographie des facteurs de Schmid maximaux de l'alliage T40 pour les systèmes de glissement : (a) prismatique, (b) basal, pyramidal : (c) $\pi_1 < a > et$ (d) $\pi_1 < c + a > et$ (e) pyramidal $\pi_2 < c + a >$, dans le cas de (1) Traction selon DT et (2) Cisaillement selon DL et DT

Annexe 5





| T40 | Température (°C) | 3 bars 10 min | 3 bars 6H | 30 bars 10 min | 30 bars 1H | 30 bars 2H | 30 bars 3H | 30 bars 4H | 30 bars 6H | 300 bars 1min | 300 bars 10 min | 300 bars 6H | 400 bars 1min |
|----------|---------------------|------------------|--------------|-------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|------------------|--------------------|----------------|------------------|
| LI (OPS) | 300 | 2,0 | 3,0 | 3,1 | - | - | - | - | 5,1 | - | 6,5 | 21,2 | - |
| | 400 | 8,1 | 15,3 | - | - | - | - | - | 18,4 | - | 45,3 | - | - |
| | 425 | 78,4 | 107,2 | - | - | - | - | - | 528,3 | - | 114,7 | - | - |
| | 450 | 88,2 | 2694,0 | 875,2 | 1276,6 | 1720,0 | 2191,7 | 2986,1 | 3189,6 | 150,2 | 1205,1 | - | - |
| РО | 475 | 98,3 | 3663,3 | 2594,8 | - | - | - | - | 4324,3 | 1930,8 | 2780,4 | - | 1601,4 |
| | 500 | 125,1 | 4702,4 | - | - | - | - | - | 7502,2 | - | - | - | - |
| | 300 | 1,8 | 2,2 | 2,8 | - | - | - | - | 5,2 | - | 32,1 | 36,1 | - |
| 0 | 400 | 9,1 | 3,3 | - | - | - | - | - | 9,6 | - | 68,3 | - | - |
| 20 | 425 | 77,2 | 67,6 | - | - | - | - | - | 514,4 | - | 189,8 | - | - |
| SiC 1 | 450 | 89,3 | 2590,7 | 950,8 | 1382,6 | 1908,5 | 2289,3 | 2932,5 | 2936,7 | 155,3 | 1315,8 | - | - |
| | 475 | 95,7 | 2991,8 | 2841,7 | - | - | - | - | 3688,3 | 3046,3 | 2875,4 | - | 3010,3 |
| | 500 | 125,9 | 4020,7 | | - | - | - | - | 5752,1 | - | - | - | - |
| | 300 | 1,7 | 2,1 | 2,6 | - | - | - | - | 5,2 | - | 68,1 | 118,4 | - |
| С | 400 | 8,8 | 3,5 | - | - | - | - | - | 8,5 | - | 79,3 | - | - |
| 60 | 425 | 81,2 | 39,7 | - | - | - | - | - | 223,4 | - | 195,5 | - | - |
| Ö | 450 | 91,3 | 2545,7 | 1006,0 | 1579,1 | 1983,4 | 2283,4 | 2695 | 2773,7 | 156,9 | 1345,2 | - | - |
| S | 475 | 92,7 | 2751,5 | 2867,4 | - | - | - | - | 3614,9 | 3190,5 | 2904,1 | - | 2524,1 |
| | 500 | 132,0 | 3509,1 | - | - | - | - | - | 5546,2 | - | - | - | - |
| | 300 | 1,1 | 1,3 | 2,4 | - | - | - | - | 5,5 | - | 24,0 | 120,4 | - |
| | 400 | 6,1 | 2,2 | - | - | - | - | - | 7,5 | - | 81,0 | - | - |
| UT | 425 | 82,3 | 45,3 | - | - | - | - | - | 151,1 | - | 257,1 | - | - |
| BR | 450 | 92,4 | 2200,4 | 1152,0 | 1868,7 | 2071,23 | 2321,3 | 2596,7 | 2598,1 | 158,7 | 1625,4 | - | - |
| | 475 | 91,3 | 2557,9 | 2801,1 | - | - | - | - | 3532,3 | 2650,4 | 2933,7 | - | 2355,0 |
| | 500 | 135,2 | 3061,7 | - | - | 3556,1 | - | - | 6645,0 | - | - | - | - |

Tableau 32 : Récapitulatif des concentrations en hydrogène obtenues après chargement dihydrogène de l'alliage T40 (T, P, t, s)



Figure 166 : Concentrations d'hydrogène mesurées après chargement dihydrogène pour l'alliage TA6V ELI (T, P, t, s)

| TA6V ELI | Température (°C) | 3 bars 10 min | 3 bars 6H | 30 bars 10 min | 30 bars 1H | 30 bars 1H30 | 30 bars 2H | 30 bars 3H | 30 bars 4H | 30 bars 6H | 300 bars 10 min | 300 bars 6H | 400 bars 1min |
|--|---------------------|------------------|--------------|-------------------|---------------|-----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|----------------|------------------|
| (OPS+10% H ₂ o ₂) | 300 | 5,2 | 13,0 | 7,3 | - | - | - | - | - | 14,0 | 23,1 | 26,7 | - |
| | 400 | 5,4 | 30,7 | - | - | - | - | - | - | 64,3 | 52,3 | - | - |
| | 425 | 7,6 | 55,8 | - | - | - | - | - | - | 65,1 | 145,1 | - | - |
| | 450 | 38,1 | 512,0 | 38,4 | 44,6 | 523,7 | 1279,0 | 1552,7 | 1889,7 | 2327,3 | 859,2 | - | - |
| DLI | 475 | 111,5 | 2323,3 | 1114,7 | - | - | - | - | - | 5642,3 | 1633,0 | - | 2589,3 |
| P(| 500 | 205,3 | 6325,2 | - | - | - | - | - | - | 8351,8 | - | - | - |
| | 300 | 5,1 | 12,2 | 12,3 | - | - | - | - | - | 12,3 | 16,9 | 24,5 | - |
| 00 | 400 | 11,0 | 18,3 | - | - | - | - | - | - | 19,3 | 96,2 | - | - |
| C 120 | 425 | 12,0 | 16,2 | - | - | - | - | - | - | 22,4 | 243,1 | - | - |
| | 450 | 44,1 | 406,6 | 46 | 57,1 | 620,2 | 1975,5 | 2085,0 | 2155,8 | 2185,1 | 1025,1 | - | - |
| Si | 475 | 58,7 | 2180,4 | 1165,2 | - | - | - | - | - | 4615,1 | 2456,1 | - | 2878,2 |
| | 500 | 96,6 | 3508,2 | | - | - | - | - | - | 5322,6 | - | - | - |
| | 300 | 4,8 | 12,5 | 10,3 | - | - | - | - | - | 10,5 | 14,9 | 25,4 | - |
| 0 | 400 | 11,5 | 16,6 | - | - | - | - | - | - | 13,6 | 99,2 | - | - |
| 60 | 425 | 12,7 | 11,1 | - | - | - | - | - | - | 19,7 | 251,3 | - | - |
| <u>i</u> | 450 | 62,4 | 342,1 | 70,2 | 185,9 | 744,5 | 2003,2 | 2083,2 | 2125,81 | 2134,3 | 1083,3 | - | - |
| S | 475 | 65,0 | 2089,0 | 1350,7 | - | - | - | - | - | 4186,7 | 2698,2 | - | 2904,4 |
| | 500 | 108,7 | 2943,1 | - | - | - | - | - | - | 5088,0 | - | - | - |
| | 300 | 4,9 | 11,8 | 9,5 | - | - | - | - | - | 9,5 | 16,0 | 24,3 | - |
| | 400 | 11,1 | 18,4 | - | - | - | - | - | - | 18,2 | 112,3 | - | - |
| UT | 425 | 11,2 | 17,5 | - | - | - | - | - | - | 21,0 | 105,4 | - | - |
| BR | 450 | 89,5 | 323,2 | 120,2 | 491,1 | 1319,0 | 2095,1 | 2108,7 | 2123,2 | 2128,6 | 1589,7 | - | - |
| | 475 | 111,4 | 1593,2 | 2922,3 | - | - | - | - | - | 3270,2 | 2783,0 | - | 2548,3 |
| | 500 | 187,4 | 2899,7 | - | - | - | 3330,3 | - | - | 5002,3 | - | - | - |

Tableau 33 : Récapitulatif des concentrations en hydrogène obtenues après chargement dihydrogène de l'alliage TA6V ELI

Annexe 6



Figure 167 : Analyses AFM surfacique d'échantillons de l'alliage T40 poli puis exposé à un chargement dihydrogène de 6h en température et en pression



DL

•

DT





Figure 168 : Exemple de l'évolution hétérogène de la surface d'un grain par rapport aux grains voisins pour l'alliage T40 après chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h

Annexe 7

| No m du JDG | N° Grain X1 | N° Grain X2 | Désorientation entre X1 et X2 (en °) | %δ | Relation d'orientation α/δ | | Relation d'orientation α/γ | % total hydrure |
|----------------------|-------------------|-------------------|--|------|--|------|--|--------------------|
| 1a | 1 | 11 | 68,56 | 9,8 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>48,9</td><td>OR3<ory<orx<or1< td=""><td>58,7</td></ory<orx<or1<></td></or2<or3<or4<> | 48,9 | OR3 <ory<orx<or1< td=""><td>58,7</td></ory<orx<or1<> | 58,7 |
| 1b | 1 | 7 | 68,62 | 13,1 | OR2 <or3<or4< td=""><td>16,4</td><td>OR1<or3<orx< td=""><td>29,5</td></or3<orx<></td></or3<or4<> | 16,4 | OR1 <or3<orx< td=""><td>29,5</td></or3<orx<> | 29,5 |
| 1c | 1 | 8 | 79,42 | 16,3 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>2,6</td><td>ORx<or3< td=""><td>18,9</td></or3<></td></or2<or3<or4<> | 2,6 | ORx <or3< td=""><td>18,9</td></or3<> | 18,9 |
| 1d | 1 | 16 | 8,22 | 7,9 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>20,2</td><td>OR3<or1<ory< td=""><td>28,1</td></or1<ory<></td></or2<or3<or4<> | 20,2 | OR3 <or1<ory< td=""><td>28,1</td></or1<ory<> | 28,1 |
| 1e | 1 | 17 | 20,21 | 3,8 | OR3 <or1<or2<or4< td=""><td>53,8</td><td>OR3<orx<ory<or1< td=""><td>57,6</td></orx<ory<or1<></td></or1<or2<or4<> | 53,8 | OR3 <orx<ory<or1< td=""><td>57,6</td></orx<ory<or1<> | 57,6 |
| 1f | 1 | 2 | 46,78 | 9 | OR1 <or3<or2<or4< td=""><td>23,1</td><td>OR3<orx<or1< td=""><td>32,1</td></orx<or1<></td></or3<or2<or4<> | 23,1 | OR3 <orx<or1< td=""><td>32,1</td></orx<or1<> | 32,1 |
| 1g | 1 | 3 | 21,76 | 10,3 | OR3 <or2<or4< td=""><td>2,1</td><td>OR1</td><td>12,4</td></or2<or4<> | 2,1 | OR1 | 12,4 |
| 1h | 1 | 18 | 75,38 | 13,4 | OR1 <or3<or4<or2< td=""><td>5,6</td><td>OR1<or3< td=""><td>19,0</td></or3<></td></or3<or4<or2<> | 5,6 | OR1 <or3< td=""><td>19,0</td></or3<> | 19,0 |
| 1i | 1 | 10 | 14,19 | 16,6 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>13,1</td><td>OR3<or1< td=""><td>29,7</td></or1<></td></or2<or3<or4<> | 13,1 | OR3 <or1< td=""><td>29,7</td></or1<> | 29,7 |
| 2a | 2 | 17 | 41,92 | 15,9 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>17,3</td><td>OR3<orx<or1< td=""><td>33,2</td></orx<or1<></td></or2<or3<or4<> | 17,3 | OR3 <orx<or1< td=""><td>33,2</td></orx<or1<> | 33,2 |
| 2b | 2 | 4 | 29,55 | 10,8 | OR1 <or3<or2<or4< td=""><td>9,6</td><td>OR3<ory<orx< td=""><td>20,4</td></ory<orx<></td></or3<or2<or4<> | 9,6 | OR3 <ory<orx< td=""><td>20,4</td></ory<orx<> | 20,4 |
| 2c | 2 | 14 | 50,35 | 11,3 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>2,2</td><td>OR3<or1< td=""><td>13,5</td></or1<></td></or2<or3<or4<> | 2,2 | OR3 <or1< td=""><td>13,5</td></or1<> | 13,5 |
| 2d | 2 | 21 | 88,67 | 9,3 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>5,9</td><td>OR3<orx< td=""><td>15,2</td></orx<></td></or1<or3<or4<> | 5,9 | OR3 <orx< td=""><td>15,2</td></orx<> | 15,2 |
| 2e | 2 | 3 | 48,19 | 8,8 | OR1 <or2<or4<or3< td=""><td>30,9</td><td>ORx<or3<or1< td=""><td>39,7</td></or3<or1<></td></or2<or4<or3<> | 30,9 | ORx <or3<or1< td=""><td>39,7</td></or3<or1<> | 39,7 |
| 3a | 3 | 18 | 56,18 | 8,8 | OR1 <or4<or3< td=""><td>30,9</td><td>OR3<orx<or1< td=""><td>39,7</td></orx<or1<></td></or4<or3<> | 30,9 | OR3 <orx<or1< td=""><td>39,7</td></orx<or1<> | 39,7 |
| 3b | 3 | 10 | 34,39 | 10,3 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>21</td><td>OR3<or1<orx< td=""><td>31,3</td></or1<orx<></td></or1<or3<or4<> | 21 | OR3 <or1<orx< td=""><td>31,3</td></or1<orx<> | 31,3 |
| 3c | 3 | 22 | 32,72 | 12,6 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>8,3</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>20,9</td></orx<or3<></td></or2<or3<or4<> | 8,3 | OR1 <orx<or3< td=""><td>20,9</td></orx<or3<> | 20,9 |
| 4a | 4 | 14 | 29,25 | 12,1 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>1,6</td><td>OR1</td><td>13,7</td></or2<or3<or4<> | 1,6 | OR1 | 13,7 |
| 4b | 4 | 13 | 57,65 | 16,4 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>7,6</td><td>ORx<or1<or3< td=""><td>24,0</td></or1<or3<></td></or2<or3<or4<> | 7,6 | ORx <or1<or3< td=""><td>24,0</td></or1<or3<> | 24,0 |
| 4c | 4 | 9 | 41,56 | 7,3 | OR1 <or2<or4<or3< td=""><td>3,7</td><td>ORx<or1<or3< td=""><td>11,0</td></or1<or3<></td></or2<or4<or3<> | 3,7 | ORx <or1<or3< td=""><td>11,0</td></or1<or3<> | 11,0 |
| 4d | 4 | 16 | 17,95 | 11,4 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>18,4</td><td>OR3<ory<or1< td=""><td>29,8</td></ory<or1<></td></or2<or3<or4<> | 18,4 | OR3 <ory<or1< td=""><td>29,8</td></ory<or1<> | 29,8 |
| 4e | 4 | 17 | 17,18 | 4,1 | OR1 <or3<or2<or4< td=""><td>55,9</td><td>OR3<orx<ory<or1< td=""><td>60,0</td></orx<ory<or1<></td></or3<or2<or4<> | 55,9 | OR3 <orx<ory<or1< td=""><td>60,0</td></orx<ory<or1<> | 60,0 |
| 5a | 5 | 9 | 87,44 | 14,2 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>1,7</td><td>OR1<or3< td=""><td>15,9</td></or3<></td></or2<or3<or4<> | 1,7 | OR1 <or3< td=""><td>15,9</td></or3<> | 15,9 |
| 5b | 5 | 6 | 18,66 | 6,1 | OR2 <or3<or4< td=""><td>32</td><td>ORx<or3< td=""><td>38,1</td></or3<></td></or3<or4<> | 32 | ORx <or3< td=""><td>38,1</td></or3<> | 38,1 |
| 5c | 5 | 8 | 27,07 | 8,2 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>12,2</td><td>ORx<or3< td=""><td>20,4</td></or3<></td></or1<or3<or4<> | 12,2 | ORx <or3< td=""><td>20,4</td></or3<> | 20,4 |
| 5d | 5 | 16 | 62,85 | 9,5 | OR1 <or3<or2<or4< td=""><td>10</td><td>ORx<or3<or1< td=""><td>19,5</td></or3<or1<></td></or3<or2<or4<> | 10 | ORx <or3<or1< td=""><td>19,5</td></or3<or1<> | 19,5 |
| 6a | 6 | 9 | 83,57 | 16,1 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>4,1</td><td>ORx<or3< td=""><td>20,2</td></or3<></td></or2<or3<or4<> | 4,1 | ORx <or3< td=""><td>20,2</td></or3<> | 20,2 |

| 6b | 6 | 23 | 25,29 | 12,2 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>19,5</td><td>ORx<or3< td=""><td>31,7</td></or3<></td></or1<or3<or4<> | 19,5 | ORx <or3< td=""><td>31,7</td></or3<> | 31,7 |
|-----|----|----|-------|------|---|------|--|------|
| 6c | 6 | 24 | 19,37 | 12 | OR1 <or4<or3< td=""><td>19</td><td>ORx<or3< td=""><td>31,0</td></or3<></td></or4<or3<> | 19 | ORx <or3< td=""><td>31,0</td></or3<> | 31,0 |
| 6d | 6 | 7 | 15,26 | 12,1 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>4,4</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>16,5</td></orx<or3<></td></or1<or3<or4<> | 4,4 | OR1 <orx<or3< td=""><td>16,5</td></orx<or3<> | 16,5 |
| 6e | 6 | 8 | 18,09 | 21,9 | OR2 <or3<or1<or4< td=""><td>1</td><td>ORx<or3< td=""><td>22,9</td></or3<></td></or3<or1<or4<> | 1 | ORx <or3< td=""><td>22,9</td></or3<> | 22,9 |
| 7a | 7 | 24 | 32,21 | 8 | OR4 <or1<or3< td=""><td>4</td><td>ORx<or3< td=""><td>12,0</td></or3<></td></or1<or3<> | 4 | ORx <or3< td=""><td>12,0</td></or3<> | 12,0 |
| 7b | 7 | 8 | 11,77 | 14,4 | OR2 <or1<or4<or3< td=""><td>3,9</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>18,3</td></orx<or3<></td></or1<or4<or3<> | 3,9 | OR1 <orx<or3< td=""><td>18,3</td></orx<or3<> | 18,3 |
| 7c | 7 | 11 | 10,15 | 5,9 | OR2 <or4<or3< td=""><td>1,9</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>7,8</td></orx<or3<></td></or4<or3<> | 1,9 | OR1 <orx<or3< td=""><td>7,8</td></orx<or3<> | 7,8 |
| 9a | 9 | 13 | 45,81 | 6,2 | OR4 <or3< td=""><td>3,4</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>9,6</td></orx<or3<></td></or3<> | 3,4 | OR1 <orx<or3< td=""><td>9,6</td></orx<or3<> | 9,6 |
| 9b | 9 | 23 | 69,54 | 5,9 | OR4 <or1<or3< td=""><td>29,7</td><td>OR3<orx< td=""><td>35,6</td></orx<></td></or1<or3<> | 29,7 | OR3 <orx< td=""><td>35,6</td></orx<> | 35,6 |
| 10a | 10 | 18 | 83,44 | 8,4 | OR1 <or2<or4<or3< td=""><td>2,5</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>10,9</td></orx<or3<></td></or2<or4<or3<> | 2,5 | OR1 <orx<or3< td=""><td>10,9</td></orx<or3<> | 10,9 |
| 10b | 10 | 11 | 56,69 | 9,5 | OR2 <or4<or3< td=""><td>1,1</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>10,6</td></orx<or3<></td></or4<or3<> | 1,1 | OR1 <orx<or3< td=""><td>10,6</td></orx<or3<> | 10,6 |
| 10c | 10 | 25 | 82,13 | 14,9 | OR1 <or3<or4< td=""><td>2</td><td>ORy<or1<orx<or3< td=""><td>16,9</td></or1<orx<or3<></td></or3<or4<> | 2 | ORy <or1<orx<or3< td=""><td>16,9</td></or1<orx<or3<> | 16,9 |
| 10d | 10 | 12 | 51,38 | 8,4 | OR4 <or1<or3< td=""><td>0,4</td><td>OR1</td><td>8,8</td></or1<or3<> | 0,4 | OR1 | 8,8 |
| 11a | 11 | 25 | 30,88 | 22,2 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>2</td><td>OR1<or3<orx< td=""><td>24,2</td></or3<orx<></td></or1<or3<or4<> | 2 | OR1 <or3<orx< td=""><td>24,2</td></or3<orx<> | 24,2 |
| 11b | 11 | 12 | 9,5 | 9,1 | OR2 <or3<or4< td=""><td>4,4</td><td>ORx<or3< td=""><td>13,5</td></or3<></td></or3<or4<> | 4,4 | ORx <or3< td=""><td>13,5</td></or3<> | 13,5 |
| 11c | 11 | 19 | 19,53 | 8,9 | OR1 <or2<or3<or4< td=""><td>3,3</td><td>OR3</td><td>12,2</td></or2<or3<or4<> | 3,3 | OR3 | 12,2 |
| 12a | 12 | 19 | 20,28 | 2,2 | OR4 <or3< td=""><td>0,2</td><td>-</td><td>2,4</td></or3<> | 0,2 | - | 2,4 |
| 12c | 12 | 25 | 35,24 | 10,9 | OR4 <or3< td=""><td>2,9</td><td>OR3</td><td>13,8</td></or3<> | 2,9 | OR3 | 13,8 |
| 13a | 13 | 14 | 72,1 | 11,4 | OR3 <or2<or4< td=""><td>2,1</td><td>OR1<ory< td=""><td>13,5</td></ory<></td></or2<or4<> | 2,1 | OR1 <ory< td=""><td>13,5</td></ory<> | 13,5 |
| 13b | 13 | 15 | 67,46 | 18,1 | OR4 <or2<or3< td=""><td>8,2</td><td>OR1<or3< td=""><td>26,3</td></or3<></td></or2<or3<> | 8,2 | OR1 <or3< td=""><td>26,3</td></or3<> | 26,3 |
| 14a | 14 | 21 | 74,63 | 18,8 | OR4 <or3< td=""><td>3,1</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>21,9</td></orx<or3<></td></or3<> | 3,1 | OR1 <orx<or3< td=""><td>21,9</td></orx<or3<> | 21,9 |
| 14b | 14 | 15 | 54,04 | 20,2 | OR2 <or1<or3<or4< td=""><td>2,9</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>23,1</td></orx<or3<></td></or1<or3<or4<> | 2,9 | OR1 <orx<or3< td=""><td>23,1</td></orx<or3<> | 23,1 |
| 19a | 19 | 20 | 52,22 | 12,7 | OR1 <or3<or2<or4< td=""><td>2,6</td><td>OR1<orx<or3< td=""><td>15,3</td></orx<or3<></td></or3<or2<or4<> | 2,6 | OR1 <orx<or3< td=""><td>15,3</td></orx<or3<> | 15,3 |

Tableau 34 : Récapitulatif des ORs et plans d'habitats déterminés dans les joints de grains analysés du polycristal T40 dans le plan (DL, DN) après chargement dihydrogène à 450°C/3bars/6h

Annexe 8





500°C/30bars (8351 wppm)



Figure 169 : Exemples de rugosité locale mesurées par AFM d'échantillons de l'alliage TA6V ELI poli puis exposé à un chargement en dihydrogène de 30 bars pendant 6h en température Observation (i) vue de face avec un angle de 0° et (ii) vue zoomée en perspective avec un angle de 45°

Bibliographie

- E. Conforto, I. Guillot, X. Feaugas, Solute hydrogen and hydride phase implications on the plasticity of zirconium and titanium alloys: a review and some recent advances, Phil. Trans. R. Soc. A. 375 (2017) 20160417. https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0417.
- [2] C.L. Briant, Z.F. Wang, N. Chollocoop, Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium, Corrosion Science 44 (2002) 1875–1888. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00159-7.
- [3] Briant C. L., Sharvan Kumar K., Wang Z., Hydriding of titanium, First annual report. Brown University Contract No. N00014-96-1-0272 (1997) 63.
- [4] C.Q. Chen, S.X. Li, H. Zheng, L.B. Wang, K. Lu, An investigation on structure, deformation and fracture of hydrides in titanium with a large range of hydrogen contents, Acta Materialia 52 (2004) 3697–3706. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.04.024.
- [5] Q. Wang, S. Xu, J.-S. Lecomte, C. Schuman, L. Peltier, X. Shen, W. Song, Crystallographic orientation dependence of hydride precipitation in commercial pure titanium, Acta Materialia 183 (2020) 329–339. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.11.027.
- [6] J. Huez, X. Feaugas, A.L. Helbert, I. Guillot, M. Clavel, Damage Process in Commercially Pure α-Titanium Alloy without (Ti40) and with (Ti40-H) Hydrides, Metallurgical And Materials Transactions A (n.d.) 14.
- [7] A. Poloni, Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de deux alliages de titane, le T40 et le TA6V ELI, sous polarisation cathodique en eau de mer par une approche locale de la rupture, These de doctorat, La Rochelle, 2020. https://www.theses.fr/2020LAROS003.
- [8] Q. Bignon, Oxydation et prise d'hydrogène d'alliages de titane en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée : mécanismes, cinétiques et effet sur le comportement mécanique, Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes (ComUE), 2018. https://www.theses.fr/2018GREAI079.
- [9] Q. Bignon, F. Martin, Q. Auzoux, Y. Wouters, Hydrogen impact on the mechanical properties of three titanium alloys, in: 3rd International Conference on Metals and Hydrogen, 3rd International conference on metals and hydrogen, Gand, Belgium, 2018. https://hal.science/hal-02416233.
- [10] J. Kim, E. Plancher, C.C. Tasan, Hydrogenation-induced lattice expansion and its effects on hydrogen diffusion and damage in Ti–6Al–4V, Acta Materialia 188 (2020) 686–696. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.029.
- [11] B. Yuan, C. Li, H. Yu, D. Sun, Effect of hydrogen content and stress state on roomtemperature mechanical properties of Ti-6Al-4V alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 19 (2009) s423–s428. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(10)60082-9.

- [12] V. Madina, I. Azkarate, Compatibility of materials with hydrogen. Particular case: Hydrogen embrittlement of titanium alloys, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 5976–5980. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.01.058.
- [13] Y. Charles, M. Gaspérini, J. Disashi, P. Jouinot, Numerical modeling of the Disk Pressure Test up to failure under gaseous hydrogen, Journal of Materials Processing Technology 212 (2012) 1761–1770. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.03.022.
- Y. Charles, M. Gaspérini, N. Fagnon, K. Ardon, A. Duhamel, Finite element simulation of hydrogen transport during plastic bulging of iron submitted to gaseous hydrogen pressure, Engineering Fracture Mechanics 218 (2019) 106580.
 https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2019.106580.
- [15] F. Amendola, Rapport de stage de Master 2_MET_Université Paris-Saclay_Analyse expérimentale de la fragilisation par l'hydrogène d'alliages de titane pour l'aéronautique (Permaswage), Université Paris 13, 2017.
- [16] P.-F. Louvigné, Etude de veille sur le marché du titane 2015 -2017, Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, 2017. https://www.mineralinfo.fr/fr.
- [17] P.-F. Louvigné, Etude de veille sur le marché du titane 2018 2020, Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire, 2021. https://www.mineralinfo.fr/fr.
- [18] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, Springer Science & Business Media, 2007. Doi : 10.1007/978-3-540-73036-1.
- [19] Y. Combres, Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques 3 (1997) 20.
- [20] C. Leyens, M. Peters, eds., Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, 1st ed., Wiley, 2003. https://doi.org/10.1002/3527602119.
- [21] H. Jousset, Viscoplasticité et microstructures d'un alliage de titane : effets de la température et de la vitesse de sollicitation, phdthesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008. https://pastel.hal.science/tel-00428968.
- [22] F. Guillemot, Etude metallurgique d'alliages de titane pour applications biomedicales, These de doctorat, Rennes, INSA, 2000. https://www.theses.fr/2000ISAR0012.
- [23] Y. Combres, B. Champin, Traitements thermiques des alliages de titane, Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques (1995) 27.
- [24] J.B. Newkirk, A.H. Geisler, Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium, Acta Metallurgica 1 (1953) 370–374. https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90113-8.
- [25] W.G. Burgers, On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium, Physica 1 (1934) 561–586. https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)80244-3.
- [26] A. Settefrati, Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable, 2012.
- [27] Y. Combres, Propriétés du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques M557 (2010) 20.
- [28] S. Dufrenoy, Influence des transformations surfaciques induites par traitements thermomécaniques sur la tenue en fatigue du Ti-10V-2Fe-3Al, Thèse de doctorat, Université Paris 13, 2016.
- [29] E. Farabi, V. Tari, P.D. Hodgson, G.S. Rohrer, H. Beladi, The role of phase transformation mechanism on the grain boundary network in a commercially pure titanium, Materials Characterization 169 (2020) 110640. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110640.

- [30] W.-F. Ho, A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti–7.5Mo with c.p. Ti, Ti–15Mo and Ti–6Al–4V alloys, Journal of Alloys and Compounds 464 (2008) 580–583. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.10.054.
- [31] Y.B. Chun, S.H. Yu, S.L. Semiatin, S.K. Hwang, Effect of deformation twinning on microstructure and texture evolution during cold rolling of CP-titanium, Materials Science and Engineering: A 398 (2005) 209–219. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.03.019.
- [32] V. V. Andreeva, Behavior and Nature of Thin Oxide Films on Some Metals in Gaseous Media and in Electrolyte Solutions, (1964). https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.2.35t.
- [33] K. Aniołek, M. Kupka, A. Barylski, Ł. Mieszczak, Characteristic of Oxide Layers Obtained on Titanium in the Process of Thermal Oxidation, Archives of Metallurgy and Materials (2016) 853–856. https://doi.org/10.1515/amm-2016-0144.
- [34] K. Aniołek, A. Barylski, M. Kupka, G. Dercz, Cyclic Oxidation of Titanium Grade 2, Materials 13 (2020) 5431. https://doi.org/10.3390/ma13235431.
- [35] Aniołek K, Łosiewicz B, Kubisztal J, Osak P, Stróż A, Barylski A, Kaptacz S, Mechanical Properties, Corrosion Resistance and Bioactivity of Oxide Layers Formed by Isothermal Oxidation of Ti-6Al-7Nb Alloy, Coatings 11 (2021). https://doi.org/10.3390/coatings11050505.
- [36] R. Charrière, G. Lacaille, M.P. Pedeferri, J. Faucheu, D. Delafosse, Characterization of the gonioapparent character of colored anodized titanium surfaces, Color Research & Application 40 (2015) 483–490. https://doi.org/10.1002/col.21911.
- [37] Y. Millet, Corrosion du titane et de ses alliages, Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques (2012) 20.
- [38] Mecahnical properties of Ti-6Al-4V6_TIMETAL 6-4 Properties | Anisotropy | Chemistry, n.d. https://www.scribd.com/document/401283071/TIMETAL-6-4-Properties.
- [39] Been (J.) Et Grauman (J.S.), Titanium and titanium alloys, in: Uhlig's Corrosion Handbook, 2000.
- [40] E. Schmid, Neuere untersuchungen an metallkristallen, In Proc. 1st Int. Congr. Appl. Mech (1924) 342–353.
- [41] H. Conrad, Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium, Progress in Materials Science 26 (1981) 123–403. https://doi.org/10.1016/0079-6425(81)90001-3.
- [42] D.R. Chichili, K.T. Ramesh, K.J. Hemker, The high-strain-rate response of alpha-titanium: experiments, deformation mechanisms and modeling, Acta Materialia 46 (1998) 1025– 1043. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00287-5.
- [43] A.A. Pochettino, N. Gannio, C.V. Edwards, R. Penelle, Texture and pyramidal slip in Ti, Zr and their alloys, Scripta Metallurgica et Materialia 27 (1992) 1859–1863. https://doi.org/10.1016/0956-716X(92)90033-B.
- [44] D. Shechtman, D.G. Brandon, Orientation dependent slip in polycrystalline titanium, J Mater Sci 8 (1973) 1233–1237. https://doi.org/10.1007/BF00549337.
- [45] B. Legrand, Relation between the electronic structure and ease of gliding in hexagonal close-packed metals., PHIL. MAG. B. 49 (1984) 171–184.
- [46] J. Desquines, Contribution à l'analyse de la rupture des composants mécaniques polycristallins, IRSN, Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, 2018.
- [47] M. Besse, P. Castany, T. Gloriant, Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence, Acta Materialia 59 (2011) 5982–5988. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.006.

- [48] P. Castany, M. Besse, T. Gloriant, In situ TEM study of dislocation slip in a metastable β titanium alloy, Scripta Materialia 66 (2012) 371–373. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.11.036.
- [49] A. Hocini, Étude comparative du comportement mécanique et des mécanismes de déformation sous cisaillement simple monotone et cyclique des alliages de titane élaborés par métallurgie des poudres : structures harmoniques versus alliages conventionnels, phdthesis, Université Sorbonne Paris Cité, 2017. https://theses.hal.science/tel-03270799.
- [50] C.S. Lee, H. Margolin, Deformation of a Burgers oriented bimetallic bicrystal of alphabeta (Ti-13Mn), Metall Trans A 17 (1986) 451–460. https://doi.org/10.1007/BF02643952.
- [51] J.W. Christian, S. Mahajan, Deformation twinning, Progress in Materials Science 39 (1995) 1–157. https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7.
- [52] E.K. Amouzou, Caractérisation et modélisation multi-échelles de l'anisotropie et de l'hétérogénéité de la déformation plastique du alpha-titane en conditions de traction, phdthesis, Université de Lorraine, 2015. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01754460.
- [53] B.& Noble, Texture and Anisotropy: Preferred Orientations in Polycrystals and their Effect on Materials Properties | Paperback, n.d. https://www.barnesandnoble.com/w/texture-and-anisotropy-u-f-kocks/1100954778.
- [54] University of Cambridge, DoITPoMS-Deformation Twinning, (n.d.). https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superelasticity/twinning.php.
- [55] E. SCHMID, W. BOAS, Plasticity of crystals, Hughes and company (1950).
- [56] N.E. Paton, W.A. Backofen, Plastic deformation of titanium at elevated temperatures, Metall Trans 1 (1970) 2839–2847. https://doi.org/10.1007/BF03037822.
- [57] H. Francillette, Etude experimentale et numerique des evolutions de textures du zirconium 702 au cours du laminage et de la compression plane a la temperature ambiante, These de doctorat, Paris 13, 1997. https://www.theses.fr/1997PA132011.
- [58] Q. Wang, Crystallographic analysis of hydride phase transformation and its effect on mechanical property of commercial pure titanium, phdthesis, Université de Lorraine, 2021. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03335527.
- [59] Y.N. Wang, J.C. Huang, Texture analysis in hexagonal materials, Materials Chemistry and Physics 81 (2003) 11–26. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(03)00168-8.
- [60] H.P. Lee, C. Esling, H.J. Bunge, Development of the Rolling Texture in Titanium, Texture, Stress, and Microstructure 7 (1987) 317–337. https://doi.org/10.1155/TSM.7.317.
- [61] B. Barkia, Viscoplasticité à l'ambiante du titane en relation avec ses teneurs en oxygène et hydrogène, phdthesis, Ecole Polytechnique, 2014. https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01137807.
- [62] V. Doquet, B. Barkia, A micromechanical model of the viscoplastic behaviour of titanium accounting for its anisotropic and strain-rate-dependent viscosity, Mech Time-Depend Mater 19 (2015) 153–166. https://doi.org/10.1007/s11043-015-9257-9.
- [63] A. Roth, M.A. Lebyodkin, T.A. Lebedkina, J.-S. Lecomte, T. Richeton, K.E.K. Amouzou, Mechanisms of anisotropy of mechanical properties of α-titanium in tension conditions, Materials Science and Engineering: A 596 (2014) 236–243. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.061.
- [64] W. Tirry, S. Bouvier, N. Benmhenni, W. Hammami, A.M. Habraken, F. Coghe, D. Schryvers, L. Rabet, Twinning in pure Ti subjected to monotonic simple shear deformation, Materials Characterization 72 (2012) 24–36. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2012.07.001.

- [65] J.S. Lecomte, M.J. Philippe, P. Klimanek, Plastic deformation of a Ti-6% Al-4% V alloy with a strong transverse-type crystallographic α-texture at elevated temperatures, Materials Science and Engineering: A 234–236 (1997) 869–872. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00416-4.
- [66] J.S. Lecomte, M.J. Philippe, P. Klimanek, Mecanismes de deformation et proprietes mecaniques de l'alliage de titane Ti-6AI-4V dans la gamme de temperature 25-800 C, Revue de Métallurgie Cahiers d'information Techniques 96 (1999) 201–208.
- [67] J.-S. Lecomte, Étude de la plasticité du TA6V entre 25°C et 800°C, phdthesis, Université Paul Verlaine Metz, 2000. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775393.
- [68] C. Buirette, Étude des mécanismes de propagation de fissure dans un alliage de titane TA6V soudé par faisceau d'électrons, These de doctorat, Toulouse, INPT, 2011. https://www.theses.fr/2011INPT0103.
- [69] K.L. Biavant-Guerrier, Etude de l'amorçage de fissures de fatigue dans le Ti-6Al-4V, phdthesis, Ecole Centrale Paris, 2000. https://theses.hal.science/tel-00466425.
- [70] T.B. Britton, S. Birosca, M. Preuss, A.J. Wilkinson, Electron backscatter diffraction study of dislocation content of a macrozone in hot-rolled Ti–6Al–4V alloy, Scripta Materialia 62 (2010) 639–642. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.01.010.
- [71] C. Buirette, J. Huez, N. Gey, A. Vassel, E. Andrieu, Study of crack propagation mechanisms during Charpy impact toughness tests on both equiaxed and lamellar microstructures of Ti–6Al–4V titanium alloy, Materials Science and Engineering: A 618 (2014) 546–557. https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.048.
- [72] I. Bantounas, D. Dye, T.C. Lindley, The effect of grain orientation on fracture morphology during high-cycle fatigue of Ti–6Al–4V, Acta Materialia 57 (2009) 3584–3595. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2009.04.018.
- [73] U. Bathini, T.S. Srivatsan, A. Patnaik, T. Quick, A Study of the Tensile Deformation and Fracture Behavior of Commercially Pure Titanium and Titanium Alloy: Influence of Orientation and Microstructure, J. of Materi Eng and Perform 19 (2010) 1172–1182. https://doi.org/10.1007/s11665-010-9613-5.
- [74] S. Nemat-Nasser, W.G. Guo, J.Y. Cheng, Mechanical properties and deformation mechanisms of a commercially pure titanium, Acta Materialia 47 (1999) 3705–3720. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00203-7.
- [75] L. Yan, S. Ramamurthy, J.J. Noël, D.W. Shoesmith, Hydrogen absorption into alpha titanium in acidic solutions, Electrochimica Acta 52 (2006) 1169–1181. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.07.017.
- [76] V. Duquesnes, De l'hydruration du titane et ses alliages : impact des paramètres de mise en forme du matériau et conséquences sur sa durabilité en milieu corrosif, These de doctorat, Dijon, 2016. https://www.theses.fr/2016DIJOS054.
- [77] P.L. Andrew, A.A. Haasz, Models for hydrogen permeation in metals, Journal of Applied Physics 72 (1992) 2749–2757. https://doi.org/10.1063/1.351526.
- [78] I. Moro, Fragilisation par l'hydrogène gazeux d'un acier ferrito-perlitique de grade API X80, phd, 2009. http://ethesis.inp-toulouse.fr/archive/00001031/.
- [79] A.-M. Brass, J. Chêne, L. Coudreuse, Fragilisation des aciers par l'hydrogène: mécanismes, Techniques de l'ingénieur. Matériaux Métalliques (2000) M176-1.
- [80] P. Cotterill, The hydrogen embrittlement of metals, Progress in Materials Science 9 (1961) 205–301. https://doi.org/10.1016/0079-6425(61)90005-6.
- [81] J.F. Fernández, F. Cuevas, M. Algueró, C. Sánchez, Influence of the preparation conditions of titanium hydride and deuteride TiHx(Dx) ($X \approx 2.00$) on the specific heat around

the δ-ε transition, Journal of Alloys and Compounds 231 (1995) 78–84. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01841-7.

- [82] K. Watanabe, Equilibrium pressures of hydrogen and deuterium dissolved in titanium, zirconium and hafnium at low concentrations, Journal of Nuclear Materials 136 (1985) 1–5. https://doi.org/10.1016/0022-3115(85)90025-X.
- [83] A.D. McQuillan, A.C.D. Rivett, An experimental and thermodynamic investigation of the hydrogen-titanium system, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences 204 (1997) 309–323. https://doi.org/10.1098/rspa.1950.0176.
- [84] J.P. Hirth, Effects of hydrogen on the properties of iron and steel, Metall Trans A 11 (1980) 861–890. https://doi.org/10.1007/BF02654700.
- [85] A. López-Suárez, J. Rickards, R. Trejo-Luna, Analysis of hydrogen absorption by Ti and Ti– 6Al–4V using the ERDA technique, International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 1107–1113. https://doi.org/10.1016/S0360-3199(02)00202-1.
- [86] A. López-Suárez, J. Rickards, R. Trejo-Luna, Mechanical and microstructural changes of Ti and Ti–6Al–4V alloy induced by the absorption and desorption of hydrogen, Journal of Alloys and Compounds 457 (2008) 216–220. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.031.
- [87] A. López-Suárez, Influence of surface roughness on consecutively hydrogen absorption cycles in Ti–6Al–4V alloy, International Journal of Hydrogen Energy 35 (2010) 10404–10411. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.163.
- [88] T. Fukuzuka, K. Shimogori, H. Satoh, F. Kamikubo, H. Hirose, Application of Surface Air Oxidizing to Prevent Hydrogen Embrittlement of Titanium in the Chemical Plant, (1981). https://doi.org/10.1520/STP28059S.
- [89] Y. Zeng, J.J. Noël, P.R. Norton, D.W. Shoesmith, Hydrogen transport through thin titanium oxides, Journal of Electroanalytical Chemistry 649 (2010) 277–285. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.06.022.
- Y. Zhu, T. Wook Heo, J.N. Rodriguez, P.K. Weber, R. Shi, B.J. Baer, F.F. Morgado, S. [90] Antonov, K.E. Kweon, E.B. Watkins, D.J. Savage, J.E. Chapman, N.D. Keilbart, Y. Song, Q. Zhen, B. Gault, S.C. Vogel, S.T. Sen-Britain, M.G. Shalloo, C. Orme, M. Bagge-Hansen, C. Hahn, T.A. Pham, D.D. Macdonald, S. Roger Qiu, B.C. Wood, Hydriding of titanium: Recent trends and perspectives in advanced characterization and multiscale modeling, Current Solid State and Materials Science 26 (2022)Opinion in 101020. https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.101020.
- [91] X. Feaugas, E. Conforto, Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium, in: PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement, EDP Sciences, Argelès-sur-Mer, France, 2009: pp. 161–178. https://doi.org/10.1051/ptox/2009012.
- [92] J. Wen, Effet de l'hydrogène sur la microstructure et la déformation en laminage à froid du titane de pureté commerciale et d'un alliage de titane β métastable, These de doctorat, Université de Lorraine, 2017. https://www.theses.fr/2017LORR0167.
- [93] F.H. Beck, Effect of hydrogen on the mechanical properties of titanium and its alloys, 1975. https://ntrs.nasa.gov/citations/19750018024.
- [94] D.N. Williams, Report on Hydrogen in Titanium and Titanium Alloys, Titanium Metallurgical Laboratory, Battelle Memorial Institute, 1958.
- [95] F.H. FROES and I.L. CAPLAN, Titanium '92: Science and Technology. Proceedings of a Symposium Sponsored by the Titanium Committee of the Minerals, Metals and Materials Structural Metals Division Held at the World Titanium Conference (7th) in San Diego,

California on June 29-July 2, 1992. Volume 3., (n.d.). https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA274798.

- [96] Julitte Huez, Influence de l'hydrogène sur les mécanismes d'endommagement du titane alpha et d'un alliage de titane biphasé alpha/bêta, Université Technologique de Compiègne, 1996. https://www.theses.fr/1996COMPD950.
- [97] D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher, C.E. Cross, Th. Boellinghaus, Hydrogen trapping in β-21S titanium alloy, Materials Science and Engineering: A 421 (2006) 200–207. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.067.
- [98] D. Khatamian, Solubility and partitioning of hydrogen in metastable Zr-based alloys used in the nuclear industry, Journal of Alloys and Compounds 293–295 (1999) 893–899. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00388-6.
- [99] D. Khatamian, V.C. Ling, Hydrogen solubility limits in α- and β-zirconium, Journal of Alloys and Compounds 253–254 (1997) 162–166. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02947-7.
- [100] F.D. Manchester, Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys, ASM International, 2000.
- [101] W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz, METAL HYDRIDES, 1968, 1968. https://www.osti.gov/biblio/4796428.
- [102] A. San-Martin, F.D. Manchester, The H–Ti (Hydrogen-Titanium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 8 (1987) 30–42. https://doi.org/10.1007/BF02868888.
- [103] E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, High fugacity hydrogen effects at room temperature in titanium based alloys, Journal of Alloys and Compounds 404–406 (2005) 613–616. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.172.
- [104] H. Margolin, Hydrogen and sliding at α / β interfaces of titanium alloys, Scripta Metallurgica et Materialia 24 (1990) 2397–2400. https://doi.org/10.1016/0956-716X(90)90100-U.
- [105] H. Numakura, M. Koiwa, HYDRIDE PRECIPITATION IN TITANIUM, in: M.F. Ashby, J.P. Hirth (Eds.), Perspectives in Hydrogen in Metals, Pergamon, 1986: pp. 501–509. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034813-1.50070-X.
- [106] G.G. Libowitz, Metallic hydrides; fundamental properties and applications, Journal of Physics and Chemistry of Solids 55 (1994) 1461–1470. https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90571-1.
- [107] H.-J. Christ, A. Senemmar, M. Decker, K. Prü\ner, Effect of hydrogen on mechanical properties of β -titanium alloys, Sadhana 28 (2003) 453–465. https://doi.org/10.1007/BF02706443.
- [108] D. Eliezer, T.H. Böllinghaus, Hydrogen effects in titanium alloys, in: R.P. Gangloff, B.P. Somerday (Eds.), Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies, Woodhead Publishing, 2012: pp. 668–706. https://doi.org/10.1533/9780857093899.3.668.
- [109] I.I. Phillips, P. Poole, L.L. Shreir, Hydride formation during cathodic polarization of Ti-II. Effect of temperature and pH of solution on hydride growth, Corrosion Science 14 (1974) 533–542. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(74)80063-6.
- [110] T.P. Papazoglou, M.T. Hepworth, The diffusion of hydrogen in titanium, Trans Met Soc AIME 242 (1968).
- [111] D.L. Johnson, H.G. Nelson, Determination of hydrogen permeation parameters in alpha titanium using the mass spectrometer, MT 4 (1973) 569–573. https://doi.org/10.1007/BF02648711.
- [112] N. Pushilina, M. Syrtanov, E. Kashkarov, T. Murashkina, V. Kudiiarov, R. Laptev, A. Lider, A. Koptyug, Influence of Manufacturing Parameters on Microstructure and Hydrogen

Sorption Behavior of Electron Beam Melted Titanium Ti-6Al-4V Alloy, Materials 11 (2018) 763. https://doi.org/10.3390/ma11050763.

- [113] R.J. Wasilewski, G.L. Kehl, Diffusion of hydrogen in titanium, Metallurgia (England) Published August 1971 - December 1977 as Metall. Met. Form. Vol: 50 (1954). https://www.osti.gov/biblio/4398780.
- [114] Y. Hirohata, Y. Aihara, T. Hino, N. Miki, S. Nakagawa, Evaluation of hydrogen sorption and desorption for Ti-6A1-4V alloy as a vacuum vessel material, in: C. Varandas, F. Serra (Eds.), Fusion Technology 1996, Elsevier, Oxford, 1997: pp. 363–366. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82762-3.50061-6.
- [115] J. Gu, D. Hardie, Effect of hydrogen on structure and slow strain rate embrittlement of mill annealed Ti6Al4V, Materials Science and Technology 12 (1996) 802–807. https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.10.802.
- [116] L. Luo, Y. Su, J. Guo, H. Fu, Formation of titanium hydride in Ti–6Al–4V alloy, Journal of Alloys and Compounds 425 (2006) 140–144. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.014.
- [117] E.L. Owen, Some aspects of stress corrosion cracking of alpha-beta titanium alloys in aqueous environment, These de doctorat, The Ohio State University, 1970. https://etd.ohiolink.edu/!etd.send_file?accession=osu1486662399720171&disposition=inli ne.
- [118] J.M. Howe, M.M. Tsai, Discussion of on the mechanism of hydride formation in α -Ti alloys, Scripta Metallurgica et Materialia 28 (1993) 533–535. https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90096-B.
- [119] O.S. Abdul-Hamid, R.M. Latanision, Diffusion of hydrogen in titanium, Hydrogen Effects in Materials; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA (2013) 205–214.
- [120] V. Razafindramanana, Amélioration et compréhension du mécanisme d'activation de l'alliage FeTi dopé avec de l'hafnium, pour le stockage de l'hydrogène, phd, Université du Québec à Trois-Rivières, 2017. http://depot-e.uqtr.ca/id/eprint/8389/.
- [121] A. Racine, Influence de l'orientation des hydrures sur les modes de déformation, d'endommagement et de rupture du Zircaloy-4 hydruré., phdthesis, Ecole Polytechnique X, 2005. https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00002307.
- [122] E. Zuzek, J.P. Abriata, A. San-Martin, F.D. Manchester, The H-Zr (hydrogen-zirconium) system, Bulletin of Alloy Phase Diagrams 11 (1990) 385–395. https://doi.org/10.1007/BF02843318.
- [123] J.H. Root, W.M. Small, D. Khatamian, O.T. Woo, Kinetics of the δ to γ zirconium hydride transformation in Zr-2.5Nb, Acta Materialia 51 (2003) 2041–2053. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00004-1.
- [124] D.O. Northwood, U. Kosasih, Hydrides and delayed hydrogen cracking in zirconium and its alloys, International Metals Reviews 28 (1983) 92–121. https://doi.org/10.1179/imtr.1983.28.1.92.
- [125] V. Perovic, G.C. Weatherly, S.R. MacEwen, M. Leger, The influence of prior deformation on hydride precipitation in zircaloy, Acta Metallurgica et Materialia 40 (1992) 363–372. https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90310-B.
- [126] J.B. Bai, C. Prioul, D. François, Hydride embrittlement in ZIRCALOY-4 plate: Part I. Influence of microstructure on the hydride embrittlement in ZIRCALOY-4 at 20 °C and 350 °C, Metall Mater Trans A 25 (1994) 1185–1197. https://doi.org/10.1007/BF02652293.
- [127] J.B. Bai, N. Ji, D. Gilbon, C. Prioul, D. François, Hydride embrittlement in ZIRCALOY-4 plate: Part II. interaction between the tensile stress and the hydride morphology, MMTA 25 (1994) 1199–1208. https://doi.org/10.1007/BF02652294.

- [128] M.I. Luppo, A. Politi, G. Vigna, Hydrides in α-Ti: Characterization and effect of applied external stresses, Acta Materialia 53 (2005) 4987–4996. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.06.004.
- [129] D.S. Shih, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum, Hydrogen embrittlement of α titanium: In situ TEM studies, Acta Metallurgica 36 (1988) 111–124. https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90032-6.
- [130] G.C. Weatherly, The precipitation of γ-hydride plates in zirconium, Acta Metallurgica 29 (1981) 501–512. https://doi.org/10.1016/0001-6160(81)90074-2.
- [131] C.E. Ells, Hydride precipitates in zirconium alloys, Journal of Nuclear Materials 28 (1968) 129–151. https://doi.org/10.1016/0022-3115(68)90021-4.
- [132] C.Q. Chen, S.X. Li, K. Lu, The deformation behaviors of gamma hydrides in titanium under cyclic straining, Acta Materialia 51 (2003) 931–942. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00495-0.
- [133] C.Q. Chen, S.X. Li, Tensile and low-cycle fatigue behaviors of commercially pure titanium containing γ hydrides, Materials Science and Engineering: A 387–389 (2004) 470–475. https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.117.
- [134] N.E. Paton, R.A. Spurling, Hydride habit planes in titanium-aluminum alloys, Metall Trans A 7 (1976) 1769–1774. https://doi.org/10.1007/BF02817895.
- [135] J.S. Bradbrook, G.W. Lorimer, N. Ridley, The precipitation of zirconium hydride in zirconium and zircaloy-2, Journal of Nuclear Materials 42 (1972) 142–160. https://doi.org/10.1016/0022-3115(72)90021-9.
- [136] I.W. Hall, Basal and near- basal hydrides in Ti- 5AI- 2.5Sn, Metall Trans A 9 (1978) 815– 820. https://doi.org/10.1007/BF02649790.
- [137] P.E. Irving, C.J. Beevers, Some observations on the deformation characteristics of titanium hydride, J Mater Sci 7 (1972) 23–30. https://doi.org/10.1007/BF00549545.
- [138] C. Hammond, R.A. Spurling, N.E. Paton, Hydride precipitation and dislocation substructures in Ti-5 pct Al-2.5 pct Sn, Metall Trans A 15 (1984) 813–817. https://doi.org/10.1007/BF02644555.
- [139] K. Videm, S. Lamolle, M. Monjo, J.E. Ellingsen, S.P. Lyngstadaas, H.J. Haugen, Hydride formation on titanium surfaces by cathodic polarization, Applied Surface Science 255 (2008) 3011–3015. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.090.
- [140] A. Poloni, A. Oudriss, J. Creus, C. Berziou, E. Conforto, C. Savall, S. Frappart, T. Millot, A. Mathis, X. Feaugas, Hydrogen absorption and hydride formation in pure titanium T40 (grade 2) and TA6V ELI (grade 23) under cathodic polarization in artificial seawater, MATEC Web Conf. 321 (2020) 09002. https://doi.org/10.1051/matecconf/202032109002.
- [141] Q. Wang, J.-S. Lecomte, C. Schuman, L. Peltier, Nanoindentation study of hydride diffusion layer in commercial pure titanium, Materials Science and Engineering: A 832 (2022) 142428. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.142428.
- [142] L. Lunde, M. Seiersten, Offshore Applications for Titanium Alloys, in: Titanium and Titanium Alloys, John Wiley & Sons, Ltd, 2003: pp. 483–497. https://doi.org/10.1002/3527602119.ch19.
- [143] E. Conforto, I. Guillot, X. Feaugas, Solute hydrogen and hydride phase implications on the plasticity of zirconium and titanium alloys: a review and some recent advances, Phil. Trans. R. Soc. A. 375 (2017) 20160417. https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0417.
- [144] E. Conforto, X. Feaugas, Hydrides formation and dissolution processes in zirconium alloys: crystallographic orientation relationships and stability after temperature cycling, in: 2015: pp. 231–238.

- [145] E. Conforto, S. Cohendoz, C. Berziou, P. Girault, X. Feaugas, Formation and Dissolution of Hydride Precipitates in Zirconium Alloys: Crystallographic Orientation Relationships and Stability after Temperature Cycling, Materials Science Forum 879 (2017) 2330–2335. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.2330.
- [146] Y. Chang, A.J. Breen, Z. Tarzimoghadam, P. Kürnsteiner, H. Gardner, A. Ackerman, A. Radecka, P.A.J. Bagot, W. Lu, T. Li, E.A. Jägle, M. Herbig, L.T. Stephenson, M.P. Moody, D. Rugg, D. Dye, D. Ponge, D. Raabe, B. Gault, Characterizing solute hydrogen and hydrides in pure and alloyed titanium at the atomic scale, Acta Materialia 150 (2018) 273–280. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.02.064.
- [147] G.A. Young, J.R. Scully, Effects of hydrogen on the mechanical properties of a Ti-Mo-Nb-Al alloy, Scripta Metallurgica et Materialia 28 (1993) 507–512. https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90091-6.
- [148] R.N. Singh, P. Ståhle, A.R. Massih, A.A. Shmakov, Temperature dependence of misfit strains of δ -hydrides of zirconium, Journal of Alloys and Compounds 436 (2007) 150–154. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.07.049.
- [149] Q. Bignon, Oxydation et prise d'hydrogène d'alliages de titane en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée: mécanismes, cinétiques et effet sur le comportement mécanique, 2018.
- [150] G.J.C. Carpenter, J.F. Watters, R.W. Gilbert, Dislocations generated by zirconium hydride precipitates in zirconium and some of its alloys, Journal of Nuclear Materials 48 (1973) 267– 276. https://doi.org/10.1016/0022-3115(73)90023-8.
- [151] E. Conforto, D. Caillard, B.-O. Aronsson, P. Descouts, Crystallographic properties and mechanical behaviour of titanium hydride layers grown on titanium implants, Philosophical Magazine 84 (2004) 631–645. https://doi.org/10.1080/14786430310001627386.
- [152] E. Conforto, D. Caillard, A fast method for determining favourable orientation relationships and interface planes: Application to titanium-titanium hydrides transformations, Acta Materialia 55 (2007) 785–798. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.06.061.
- [153] M. Veleva, S. Arsene, M.-C. Record, J.L. Bechade, J. Bai, Hydride embrittlement and irradiation effects on the hoop mechanical properties of pressurized water reactor (PWR) and boiling-water reactor (BWR) ZIRCALOY cladding tubes: Part II. Morphology of hydrides investigated at different magnifications and their interaction with the processes of plastic deformation, Metall Mater Trans A 34 (2003) 567–578. https://doi.org/10.1007/s11661-003-0092-2.
- [154] J.B. Bai, C. Prioul, D. Fran, Hydride Embrittlement in ZIRCALOY-4 Plate: Part I. Influence of Microstructure on the Hydride Embrittlement in ZIRCALOY-4 at 20 ~ and 350 ~, Metallurgical and Materials Transactions A (n.d.) 13.
- [155] J. Wen, N. Allain, E. Fleury, Determination of orientation relationships between FCChydride and HCP-titanium and their correlation with hydrides distribution, Journal of Alloys and Compounds 817 (2020) 153297. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153297.
- [156] H. Abdolvand, Progressive modelling and experimentation of hydrogen diffusion and precipitation in anisotropic polycrystals, International Journal of Plasticity 116 (2019) 39– 61. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2018.12.005.
- [157] D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, Mechanical properties of titanium hydride, Journal of Alloys and Compounds 381 (2004) 215–220. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.04.073.

- [158] B. Kappesser, H. Wipf, Diffusion of Hydrogen and Deuterium in Titanium Hydride and Deuteride, J. Phys. IV France 06 (1996) C8-76. https://doi.org/10.1051/jp4:1996813.
- [159] H. Wipf, B. Kappesser, R. Werner, Hydrogen diffusion in titanium and zirconium hydrides, Journal of Alloys and Compounds 310 (2000) 190–195. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00945-2.
- [160] K.S. Chan, A fracture model for hydride-induced embrittlement, Acta Metallurgica et Materialia 43 (1995) 4325–4335. https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)00133-G.
- [161] R. Choubey, M.P. Puls, Crack initiation at long radial hydrides in Zr-2.5nb pressure tube material at elevated temperatures, Metall Mater Trans A 25 (1994) 993–1004. https://doi.org/10.1007/BF02652274.
- [162] M.P. Puls, S.-Q. Shi, J. Rabier, Experimental studies of mechanical properties of solid zirconium hydrides, Journal of Nuclear Materials 336 (2005) 73–80. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.08.016.
- [163] I. Guillot, X. Feaugas, M. Clavel, Dislocation-hydride interactions at low plastic strain in titanium, Scripta Materialia 44 (2001) 1011–1017. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00672-8.
- [164] Irving, P. E., & Beevers, C. J., Some metallographie and lattice parameter observations on titanium hydride, Metallurgical Transactions 2 (1971) 613–615.
- [165] K.G. Barraclough, C.J. Beevers, Some observations on the deformation characteristics of bulk polycrystalline zirconium hydrides, J Mater Sci 4 (1969) 518–525. https://doi.org/10.1007/BF00550212.
- [166] R. Choubey & M. P. Puls, Crack initiation at long radial hydrides in Zr-2.5nb pressure tube material at elevated temperatures | Metallurgical and Materials Transactions A, Metallurgical And Materials Transactions A Volume 25 (1994) pages 993-1004.
- [167] R.J. Bourcier, D.A. Koss, HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF TITANIUM SHEET UNDER MULTIAXIAL STATES OF STRESS, in: M.F. Ashby, J.P. Hirth (Eds.), Perspectives in Hydrogen in Metals, Pergamon, 1986: pp. 729–737. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034813-1.50102-9.
- [168] H.K. Birnbaum, Hydrogen related failure mechanisms in metals, in: Environmental Sensitive Fracture of Engineering Materials, Proceedings of Symposium on Environmental Effects on Fracture, Chicago, Illinois, 1977: pp. 326–360. https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA064854.
- [169] G.A. Lenning, C.M. Craighead, R.I. Jaffee, Constitution and mechanical properties of titanium-hydrogen alloys, JOM 6 (1954) 367–376. https://doi.org/10.1007/BF03398020.
- [170] M. Grange, J. Besson, E. Andrieu, Anisotropic behavior and rupture of hydrided ZIRCALOY-4 sheets, Metall Mater Trans A 31 (2000) 679–690. https://doi.org/10.1007/s11661-000-0010-9.
- [171] Lunde L., Nyborg R., Hydrogen Absorption of Titanium Alloys During Cathodic Polarization, Engineering Solutions to Industrial Corrosion Problems Sandefjord (1993).
- [172] D. Hardie, S. Ouyang, Effect of hydrogen and strain rate upon the ductility of millannealed Ti6Al4V, Corrosion Science 41 (1999) 155–177. https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00109-7.
- [173] H.G. Nelson, D.P. Williams, J.E. Stein, Environmental hydrogen embrittlement of an α-β titanium alloy: Effect of microstructure, Metall Trans 3 (1972) 473–479. https://doi.org/10.1007/BF02642051.

- [174] R. Gaddam, R. Pederson, M. Hörnqvist, M.-L. Antti, Fatigue crack growth behaviour of forged Ti–6Al–4V in gaseous hydrogen, Corrosion Science 78 (2014) 378–383. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.009.
- [175] S. Bouvier, N. Benmhenni, W. Tirry, F. Gregory, M.E. Nixon, O. Cazacu, L. Rabet, Hardening in relation with microstructure evolution of high purity α-titanium deformed under monotonic and cyclic simple shear loadings at room temperature, Materials Science and Engineering: A 535 (2012) 12–21. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.12.033.
- [176] S. Bouvier, R. Brenner, T. Chauveau, B. Bacroix, Micromechanical modelling of monotonic loading of CP α-Ti: Correlation between macroscopic and microscopic behaviour, Materials Science and Engineering: A 573 (2013) 222–233. https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.02.022.
- [177] N. Ben Mhenni, Caractérisation et modélisation du comportement mécanique des alliages de titane pour la mise en forme à froid des produits plats, These de doctorat, Paris 13, 2012. https://www.theses.fr/2012PA132060.
- [178] Y. Balcaen, Etude des mécanismes de déformation du titane T40 en formage incrémental, phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse INPT, 2013. https://theses.hal.science/tel-00934317.
- [179] S. Wronski, K. Wierzbanowski, M. Jędrychowski, J. Tarasiuk, M. Wronski, A. Baczmanski,
 B. Bacroix, Microstructure evolution of titanium after tensile test, Materials Science and Engineering: A 656 (2016) 1–11. https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.041.
- [180] François Brisset, Microscopie électronique à balayage et microanalyses, EDP Sciences, n.d. https://www.gn-meba.org/ouvrages.htm.
- [181] J. Ruste, Microscopie électronique à balayage Images, applications et développements, Techniques de l'ingénieur (2013) 27.
- [182] OIM Analysis | EDAX, (n.d.). https://www.edax.com/products/ebsd/oim-analysis.
- [183] L.N. Brewer, D.P. Field, C.C. Merriman, Mapping and Assessing Plastic Deformation Using EBSD, in: A.J. Schwartz, M. Kumar, B.L. Adams, D.P. Field (Eds.), Electron Backscatter Diffraction in Materials Science, Springer US, Boston, MA, 2009: pp. 251–262. https://doi.org/10.1007/978-0-387-88136-2_18.
- [184] L. Lutterotti, S. Matthies, Hjin. Wenk, MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction, CPD NEWSLETTER 21 (1999) 14–15.
- [185] N. Broll, Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X, Techniques de l'ingénieur (1996) 21.
- [186] ISO 11114-4:2005 Transportable gas cylinders Compatibility of cylinder and valve materials with gas contents Part 4: Test methods for selecting metallic materials resistant to hydrogen embrittlement (ISO 11114-4:2005), (n.d.).
- [187] K. Ardon, Analyse expérimentale et numérique de l'essai de disque de rupture : Cas de l'acier AISI 4135 testé sous hydrogène gazeux, phdthesis, Université Sorbonne Paris Cité, 2015. https://theses.hal.science/tel-02918094.
- [188] French standard NF E 29-732, 2016. Gas Containers Cylinders and Containers for Compressed Hydrogen Test Method for Selecting Construction Materials, (n.d.).
- [189] S. Bouvier, H. Haddadi, P. Levée, C. Teodosiu, Simple shear tests: Experimental techniques and characterization of the plastic anisotropy of rolled sheets at large strains, Journal of Materials Processing Technology 172 (2006) 96–103. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.09.003.

- [190] M. Serghat, Etude du laminage à froid d'alliages de titane : mécanismes de déformation et évolutions de texture, phdthesis, Université Paul Verlaine Metz, 1994. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01776862.
- [191] L. Deconinck, T. Depover, K. Verbeken, The mechanism of hydride formation during electrochemical hydrogen charging of Ti–6Al–4V, Materials Today Sustainability 22 (2023) 100387. https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100387.
- [192] A. Marchenko, Multiscale investigation of room-temperature viscoplasticity and sustained load cracking of Titanium. Influence of hydrogen and oxygen content., phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2015. https://pastel.hal.science/tel-01285515.
- [193] C. Fizanne, Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme, phdthesis, INSA de Rennes, 2014. https://theses.hal.science/tel-01127331.
- [194] N. Liu, Y. Wang, W. He, J. Li, A. Chapuis, B. Luan, Q. Liu, Microstructure and textural evolution during cold rolling and annealing of commercially pure titanium sheet, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 28 (2018) 1123–1131. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(18)64748-X.
- [195] S. Naka, A. Lasalmonie, P. Costa, L.P. Kubin, The low-temperature plastic deformation of α-titanium and the core structure of a-type screw dislocations, Philosophical Magazine A 57 (1988) 717–740. https://doi.org/10.1080/01418618808209916.
- [196] K. Zhang, K.V. Yang, S. Lim, X. Wu, C.H.J. Davies, Effect of the presence of macrozones on short crack propagation in forged two-phase titanium alloys, International Journal of Fatigue 104 (2017) 1–11. https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2017.07.002.
- [197] J. Baillieux, Effet de l'oxydation sur le comportement mécanique de structures minces en alliages de titane, phdthesis, Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2015. https://theses.hal.science/tel-04239020.
- [198] Q. Cridling, R. Charriere, D. Jamon, M. Lenci, M. Pedeferri, D. Delafosse, Anodized titanium oxide thickness estimation with ellipsometry, reflectance spectra extrema positions and electronic imaging: importance of the interfaces electromagnetic phase-shift, Thin Solid Films 709 (2020) 138181. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138181.
- [199] T. Wang, L. Wang, Q. Lu, Z. Fan, Changes in the esthetic, physical, and biological properties of a titanium alloy abutment treated by anodic oxidation, The Journal of Prosthetic Dentistry 121 (2019) 156–165. https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2018.03.024.
- [200] M. Dechamps, P. Lehr, Sur l'oxydation du titane α en atmosphère d'oxygène: rôle de la couche oxydée et mécanisme d'oxydation, Journal of the Less Common Metals 56 (1977) 193–207. https://doi.org/10.1016/0022-5088(77)90041-8.
- [201] R. Charrière, G. Lacaille, M.P. Pedeferri, J. Faucheu, D. Delafosse, Characterization of the gonioapparent character of colored anodized titanium surfaces, Color Research & Application 40 (2015) 483–490. https://doi.org/10.1002/col.21911.
- [202] R. Charrière, Q. Cridling, M. Maillet, M. Pedeferri, D. Delafosse, Determination of oxidized metals' oxide layer thickness from local extrema of reflectance spectra: theoretical basis and application to anodized titanium, Meas. Sci. Technol. 31 (2020) 125601. https://doi.org/10.1088/1361-6501/ab9cde.
- [203] M. Maillet, Q. Cridling, M. Lenci, M. Pedeferri, R. Charrière, Multi-angle color prediction of glossy anodized titanium samples through the determination of the oxide layer structural parameters, J. Opt. Soc. Am. A 38 (2021) 1065. https://doi.org/10.1364/JOSAA.425367.

- [204] N.-L. Do, Etude de l'oxydation thermique du titane et du zirconium sous irradiation aux ions d'argon dans le domaine du MeV (E ≤ 15 MeV), phdthesis, Ecole Polytechnique X, 2012. https://pastel.hal.science/pastel-00780772.
- [205] N. Eliaz, D. Eliezer, D.L. Olson, Hydrogen-assisted processing of materials, Materials Science and Engineering: A 289 (2000) 41–53. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00906-0.
- [206] Titanium (CAS Number 7704-98-5): Strem Product Catalog, (n.d.). https://www.strem.com/catalog/v/93-2211/77/titanium_7704-98-5.
- [207] S. Boulila, Propriétés d'absorption de l'hydrogène sur un titane commercial pur Ti50A ayant subi du laminage à froid, phdthesis, Université de Lorraine ; Université du Québec à Trois-Rivières, 2021. https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03354061.
- [208] Margolin, H., Portisch, H., Hydrogen-Induced Expansions in Titanium-Aluminum Alloys, Trans. Metall. Soc. AIME 242 (1968).
- [209] T.P. Chapman, D. Dye, D. Rugg, Hydrogen in Ti and Zr alloys: industrial perspective, failure modes and mechanistic understanding, Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences 375 (2017) 20160418. https://doi.org/10.1098/rsta.2016.0418.
- [210] Y. Hirooka, M. Miyake, T. Sano, A study of hydrogen absorption and desorption by titanium, Journal of Nuclear Materials 96 (1981) 227–232. https://doi.org/10.1016/0022-3115(81)90566-3.
- [211] T. Takeshita, Some applications of hydrogenation-decomposition-desorption-recombination (HDDR) and hydrogen-decrepitation (HD) in metals processing, Journal of Alloys and Compounds 231 (1995) 51–59. https://doi.org/10.1016/0925-8388(95)01873-5.
- [212] T. Chen, C. Suryanarayana, C. Yang, Advanced titanium materials processed from titanium hydride powder, Powder Technology 423 (2023) 118504. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118504.
- [213] Q. Wang, S. Xu, Y. Zhao, J.-S. Lecomte, C. Schuman, Multi-dimensional morphology of hydride diffusion layer and associated sequential twinning in commercial pure titanium, Journal of Materials Science & Technology 103 (2022) 105–112. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.07.010.
- [214] C.St. John, W.W. Gerberich, The effect of loading mode on hydrogen embrittlement, Metall Trans 4 (1973) 589–594. https://doi.org/10.1007/BF02648714.
- [215] C. Blanc, C. Bosch, G. Hénaff, Étude des couplages microstructure environnement mécanique. Recueil des Journées Jeunes Chercheurs 2019, Presses des MINES-TRANSVALOR, 2019. https://www.pressesdesmines.com/produit/etude-des-couplagesmicrostructure-environnement-mecanique/.
- [216] S. Chroeun, Simulations par éléments finis de l'effet des hydrures sur les champs mécaniques dans le titane, Université Sorbonne Paris Nord, 2023.
<u>RESUME</u>

La compréhension et la prévention de la fragilisation par l'hydrogène des alliages de titane revêtent une importance capitale en raison de l'intérêt de ces matériaux pour l'allègement des structures. La formation d'hydrures est un facteur déterminant dans ce processus et dépend de la composition, de la microstructure et du mode de chargement de l'hydrogène des alliages de titane. Dans la présente étude, des éprouvettes issues de tôles laminées à chaud d'alliage monophasé α (T40 - Grade 2) et d'alliage biphasé α + β (TA6V ELI - Grade 23), sont soumises à différentes conditions de température (20 à 500°C) et de pression de dihydrogène (3 à 400 bars) durant une durée de maintien entre 1 min et 6 heures. La quantité d'hydrogène absorbée par le matériau est mesurée par catharométrie, et les microstructures sont analysées par MEB-EBSD et par diffraction des rayons X qui ont révélé la précipitation d'hydrures γ -TiH et δ -TiH_x, (1.5<x<1.972) et ε -TiH_x (1.8<x<2). Les résultats des concentrations en hydrogène varient dans une large gamme, de 10⁻¹ à 10⁴ wppm, selon l'historique du chargement appliqué. Les analyses microstructurales révèlent une précipitation d'hydrures dont la distribution en surface et en volume est fortement influencée par les conditions de chargement en dihydrogène, telles que la température, la pression, le temps d'exposition, l'état de surface et la prédéformation. Les conditions sont optimisées afin d'assurer une précipitation homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon, tout en évitant les dommages importants induits par les conditions sévères d'hydrogénation. Le comportement mécanique et les dommages causés par l'hydrogène sont par la suite analysés à travers des essais de cisaillement simple et de traction sur des miniéprouvettes.

Mots-clés : Alliage de titane, hydrogène, pression, hydrure, microstructure, MEB-EBSD

ABSTRACT

The understanding and prevention of hydrogen embrittlement in titanium alloys are of paramount importance due to the significance of these materials in structural lightweighting. The formation of hydrides is a crucial factor in this process and depends on the composition, microstructure, and hydrogen loading mode of titanium alloys. In the present study, specimens derived from hot-rolled sheets of single-phase α alloy (T40 - Grade 2) and two-phase α + β alloy (TA6V ELI - Grade 23) are subjected to various temperature conditions (20 to 500°C) and hydrogen pressure (3 to 400 bars) for a holding duration ranging from 1 minute to 6 hours. The amount of hydrogen absorbed by the material is measured through catharometry, and the microstructures are analyzed using SEM-EBSD and X-ray diffraction, which revealed the precipitation of y-TiH and δ -TiHx (1.5<x<1.972) hydrides, as well as ϵ -TiHx (1.8<x<2). The hydrogen concentration results vary widely, ranging from 10^{-1} to 10^{4} wppm, depending on the applied loading history. Microstructural analyses reveal the precipitation of hydrides, whose distribution in surface and volume is strongly influenced by hydrogen loading conditions, such as temperature, pressure, exposure time, surface condition, and pre-deformation. Conditions are optimized to ensure homogeneous precipitation throughout the sample thickness while avoiding significant damage induced by severe hydrogenation conditions. Subsequently, the mechanical behavior and hydrogen-induced damage are analyzed through simple shear and tension tests on mini-specimens.

Keywords : Titanium alloy, hydrogen, pressure, hydride, microstructure, SEM-EBSD