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

THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté

en Physique

par

Vincent DUQUESNES

Soutenue à Dijon le **3 Octobre 2016**

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

VERSION PUBLIQUE

Directeur de thèse
Tony MONTESIN

JURY

Élisabeth GAUTIER	Directeur de Recherche CNRS, Institut Jean Lamour, Nancy	Rapporteur
Xavier FEAUGAS	Professeur, Université de La Rochelle	Rapporteur
Claude DURET THUAL	Responsable R&D, Institut de la Corrosion, St-Etienne	Examinateur
Éric FLEURY	Professeur, Université de Lorraine, Metz	Examinateur
Élise DELOYE	Directeur Technique & Innovation, Neotiss, Venarey-Les-Laumes	Co-encadrant
Nicolas CRETON	Maître de Conférences, Université de Bourgogne Fr-Comté, Dijon	Co-encadrant
Tony MONTESIN	Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon	Directeur de thèse

en collaboration avec :

NEOTISS SAS
ZA rue Marthe Paris – 21150 Venarey-Les-Laumes

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
9 avenue Alain Savary – 21078 Dijon Cedex

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Albert Bruneau, président de la société Neotiss pour m'avoir permis de réaliser cette thèse ainsi qu'Alain Dereux, directeur de l'ICB, et Sébastien Chevalier, chef de l'équipe M4OXE, pour m'avoir accueilli au sein des locaux de l'université de Bourgogne.

Je souhaite également remercier Tony Montesin, directeur de thèse, pour m'avoir aidé et soutenu tout au long de ces trois années, Elise Deloye (Neotiss) pour sa patience, son suivi pertinent des résultats ainsi que la grande qualité de nos échanges, et Nicolas Creton (ICB) pour son soutien et la confiance qu'il m'a témoignée durant ce projet de thèse.

Merci aux membres du jury : Elisabeth Gautier (CNRS), Xavier Feaugas (Université de La Rochelle), Claude Duret (Institut français de la Corrosion) pour avoir accepté de juger le présent travail, et Eric Fleury (Université de Metz) de l'avoir présidé.

Mes remerciements s'adressent aussi aux collègues du projet TESAMI : Thierry Millot, Jean-Michel Corrieu (DCNS), Yvon Millet, Julien Jourdan (TIMET), Emilie Jouanny, Lucien Allais, Sylvie Doriot (CEA), Johan Vandenborre (Subatech), pour leur aide et leurs conseils avisés.

Merci à Igor Bezverkhyy pour les expériences de chargement gazeux en hydrogène, à Mikhail Petukhov pour le soudage de l'électrode de platine, à Roland Oltra et Bruno Vuillemin pour le généreux prêt des installations utilisées lors des chargements électrochimiques, Frédéric Herbst et Rémy Chassagnon pour leur sympathie, leur soutien et leur aide au cours des analyses MEB-EDS-EBSD, à Olivier Heintz pour les analyses XPS, Nicolas Geoffroy pour la DRX, Albert Tidu (Université de Metz) pour les textures cristallographiques, et Pascal Berger (CEA) pour expériences ERDA.

Je tenais aussi à remercier Céline Dirand pour sa sympathie et son soutien tout au long de la thèse, Yvon Chassagneux (Institut français de la Corrosion) pour avoir réalisé les essais de corrosion sous contrainte, Catherine Roger (IUT Dijon) pour son aide à la mise en place des protocoles de polissage, ainsi que Stéphane Maitre, Claude Courvoisier et Emmanuel Couqueberg pour les perçages, tournages et autres usinages d'échantillons, et pour les fraises qu'ils y ont sacrifié.

Un merci tout particulier va aux collègues thésards, notamment à Armand Kanjer pour son amitié, sa franchise et ses connaissances géographiques, Vladyslav Turlo pour les informations et breuvages ukrainiens, Pauline Vitry pour son énergie et son enthousiasme communicatifs, Fabienne Peltier pour avoir su s'incliner devant mes talents d'ingénieur tout en essuyant mes remarques, Romain Beaumard pour sa bonne humeur, Rémy Bonzom, Dominique Cotton, Vincent Rault, Florent Cusenza, Apolline Lecercle, Djiby Ba et Nicolas Salles pour la bonne ambiance qu'ils ont su mettre, et à Thomas Jacquemin pour sa sympathie et ses résultats de dureté qui m'ont été très utiles.

Merci à Steeve Dejardin pour les simulations Abaqus et plus globalement merci aux collègues de l'équipe M4OXE, en particulier Luc Lavisse, Ioana Popa, Olivier Politano, Lionel Combemale, Virgil Optasanu et Gilles Caboche.

Enfin, merci à Sylvie Marquis (Neotiss) pour sa gentillesse et l'aide apportée à mon intégration au sein de la société Neotiss, Virginie Bourg pour sa sympathie, sa bonne humeur et son efficacité à toute épreuve, et à Julien Boudon sans qui les premiers exemplaires du manuscrit n'auraient probablement pas vu le jour en temps et en heure.

De manière générale, merci à toutes celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, techniquement ou humainement, à ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE ---------- - 8 -

CHAPITRE I : ETUDE EXPERIMENTALE DE L'HYDRURATION ELECTROCHIMIQUE DU TITANE ---------- 14 -

1. Introduction à la formation d'hydrures dans le titane ---------- 15 -

1.1. Généralités sur le titane et ses alliages ---------- 15 -

1.1.1. Généralités économiques et industrielles sur le titane ---------- - 15 -

1.1.2. Propriétés physico-chimiques du titane ---------- - 17 -

1.1.3. Généralités métallurgiques sur le titane et ses alliages ---------- - 19 -

1.2. Généralités sur le couple titane-hydrogène ---------- 22 -

1.3. Conditions de formation des hydrures dans le titane ---------- 24 -

1.3.1. Chargement du titane par voie gazeuse ---------- - 24 -

1.3.2. Chargement du titane par voie électrochimique ---------- - 26 -

1.4. Conséquences des hydrures sur les propriétés du titane et ses alliages ---------- 30 -

1.5. Synthèse bibliographique et description des objectifs de l'étude de l'hydruration ---------- 34 -

2. Description des protocoles de préparation des échantillons ---------- 35 -

2.1. Préparation des échantillons pour chargement cathodique ---------- 35 -

2.1.1. Echantillons chargés par la tranche ---------- - 36 -

2.1.2. Echantillons chargés par la surface ---------- - 37 -

2.2. Protocole de chargement cathodique ---------- 38 -

2.3. Préparation des échantillons pour caractérisations métallographiques ---------- 41 -

3. Etude de l'hydruration cathodique d'une nuance de référence ---------- 44 -

3.1. Caractérisation des propriétés de la nuance T40 A ---------- 44 -

3.2. Etude de la cinétique d'hydruration électrochimique de la nuance T40 A ---------- 47 -

3.2.1. Cinétique de chargement par la tranche du feuillard, à l'état poli miroir ---------- - 47 -

3.2.2. Cinétique de chargement par la surface du feuillard et effet de texture ---------- - 52 -

3.3. Influence de l'orientation cristalline sur la formation des hydrures ---------- 56 -

3.4. Effet d'un oxyde de surface sur l'hydruration électrochimique ---------- 59 -

4. Impact de la nuance d'alliage sur l'hydruration cathodique ---------- 64 -

4.1. Chargement cathodique d'une autre nuance grade 2 : le T40 B ---------- 64 -
4.1.1. Caractérisation de la nuance T40 B ---------- - 64 -
4.1.2. Effet des précipités TiFe sur la formation d'une couche d'hydrure ---------- - 68 -
4.2. Chargement cathodique d'un alliage de titane $\alpha+\beta$ ---------- 71 -
4.2.1. Caractérisation de la nuance TA6V ---------- - 71 -
4.2.2. Effet de la présence d'une phase β sur l'hydruration ---------- - 73 -
5. Etude de l'hydruration de tubes roulés-soudés ---------- 75 -
5.1. Procédé de fabrication et caractérisation des propriétés du tube ---------- 75 -
5.2. Chargement sur tube et effet du procédé de soudage sur l'hydruration ---------- 78 -
5.3. Chargement sur tube aplati et effet de la déformation mécanique ---------- 80 -
6. Discussion sur les résultats de chargement cathodique ---------- 87 -

CHAPITRE II : ETUDE DE L'IMPACT DE L'HYDROGENE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION SOUS CONTRAINTE DU TITANE ---------- 98 -

1. Généralités sur la corrosion sous contrainte ---------- - 100 -
1.1. Origines du phénomène ---------- - 100 -
1.2. Objectif des différents essais ---------- - 104 -
2. Mise en place et validation des essais de CSC ---------- - 106 -
2.1. Protocoles de préparation des échantillons ---------- - 106 -
2.1.1. Découpe et pliage des éprouvettes de corrosion sous contrainte ---------- 106 -
2.1.2. Pré-hydruration des éprouvettes de corrosion sous contrainte ---------- 112 -
2.2. Installations employées et conditions expérimentales ---------- - 116 -
2.3. Matrice d'essai ---------- - 119 -
2.4. Suivi du déroulement des essais de corrosion sous contrainte ---------- - 120 -
3. Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance T40 A ---------- - 122 -
3.1. Comportement en CSC des échantillons vierges ---------- - 122 -
3.2. Influence du traitement de pré-chargement sur la précipitation des hydrures ---------- - 131 -
3.3. Effet de la déformation mécanique sur la morphologie des hydrures ---------- - 134 -
3.4. Effet d'un oxyde de surface ---------- - 138 -
4. Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance T40 B ---------- - 140 -
4.1. Analyse des échantillons vierges après CSC ---------- - 140 -
4.2. Effet d'un traitement de pré-hydruration sur l'absorption d'hydrogène ---------- - 143 -
4.3. Impact de l'état de surface sur l'absorption en hydrogène ---------- - 145 -
4.4. Effet des teneurs en fer et en oxygène sur l'absorption d'hydrogène ---------- - 146 -
4.5. Influence des éléments interstitiels mineurs sur l'absorption d'hydrogène ---------- - 149 -
5. Discussion sur les résultats de corrosion sous contrainte ---------- - 154 -

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES ---------- - 160 -

REFERENCES---------- - 166 -

ANNEXES---------- - 174 -

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine du nucléaire, les matériaux utilisés au sein du réacteur doivent être capables de résister à des sollicitations mécaniques au sein d'un milieu agressif, ionisant et ce tout au long de la durée de vie du réacteur. Actuellement, le 304L (inox 18 % chrome, 10 % nickel) est très largement utilisé. Cependant, cet alliage présente certaines limites techniques :

- forte activation sous rayonnement ionisant
- densité élevée impliquant des masses en mouvement importantes, ce qui peut poser problème en cas de séisme et constitue un handicap de poids pour les réacteurs embarqués (bâtiments de marine).

Le titane et ses alliages constituent une solution potentielle intéressante de par le gain de masse engendré et leur faible activation par les radiations nucléaires. Comparés aux aciers 304L et 316L, ils sont presque 50 % moins denses et s'activent environ 180 fois moins [1, 2]. Cette propriété constitue un double avantage :

- elle permettrait de réduire la dose reçue par les personnels intervenant lors des opérations de démantèlement et de maintenance du réacteur, ce qui en faciliterait les interventions, améliorerait les conditions de travail, limiterait les risques pour la santé, et par voie de conséquence diminuerait également le coût de ces interventions
- elle faciliterait le recyclage des composants en fin de vie des installations en limitant la quantité de déchets à retraiter, modifiant le paradigme problématique du stockage des déchets radioactifs et permettant un allongement de la durée de vie des composants visés (internes supérieurs de cuve, générateur de vapeur, cuve)

Ces critères ainsi que le contexte économique autour du titane, en particulier les baisses successives récentes de son prix, font que le titane et ses alliages constituent de bons candidats. Cependant, jusqu'à présent, les avantages potentiels de telles solutions n'ont été que très peu exploitées, mis à part dans quelques cas de conception de chaufferies militaires embarquées [3]. En effet, de nombreux verrous technologiques entourant les conséquences de l'irradiation sur le comportement du titane nécessitent d'être levés avant d'envisager son utilisation en milieu nucléaire. Parmi les plus importants figurent la fragilisation par l'hydrogène et le durcissement sous irradiation, susceptibles de provoquer une perte de ductilité du matériau [6, 7].

Le présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet TESAMI (Titane Et Ses Alliages en Milieu Irradié), validé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) en 2012 et regroupant au total 8 partenaires académiques et industriels : AREVA (Aix-en-Provence), CEA (Saclay), DCNS (Nantes), EVEA

(Nantes), ICB (Dijon), NEOTISS (Venarey-les-Laumes), SUBATECH (Nantes) et TIMET (Ugine). Ce projet se donne pour but de constituer une base de données solide concernant le comportement, les qualités et les risques d'endommagement du titane placé au contact du fluide primaire, en milieu irradié. Il devrait ainsi permettre de vérifier la capacité du titane à être mis en œuvre dans un réacteur nucléaire. En dehors des travaux menés par la marine de guerre russe dans le domaine de la propulsion nucléaire, quasi-inaccessibles pour des raisons de confidentialité et de défense nationale, ce programme de recherche constitue la première étude à grande échelle du titane en milieu irradié.

Pour la mise en œuvre de ce projet, deux nuances sont étudiées : une nuance de titane commercialement pur T40 (grade 2) et une nuance de l'alliage TA6V. Le T40 est la nuance commercialement pure la plus utilisée industriellement, notamment pour la fabrication des tubes NEOTISS. De plus, il apparaît que pour un grand nombre de propriétés, les alliages contenant du titane, du vanadium et/ou de l'aluminium sont de bons candidats pour composer les parois du réacteur primaire d'un réacteur à fusion. Le TA6V (Ti-6Al-4V) est l'alliage α+β le plus employé industriellement. Il contient 6 % en masse d'aluminium, soit 10 % atomique, et 4 % en masse de vanadium, soit 3,6 % atomique [4]. L'aluminium est un élément alphagène et va donc se positionner préférentiellement au sein de la phase α. Le vanadium est, quant à lui, bêtagène et va donc favoriser et stabiliser l'apparition de phase β à température ambiante. Cet alliage possède de bonnes propriétés de résistance à la fatigue, une bonne durée de vie et une faible activation par radiation. Les alliages TA6V ont une microstructure biphasée constituée de la phase α (hexagonale pseudo compacte-hcp) et de la phase β (cubique centrée-bcc) [5]. La restriction à ces deux nuances permettra aux différents partenaires du projet de pouvoir comparer les résultats issus de leurs investigations et facilitera leur mise en commun.

Au sein du circuit primaire, l'effet des radiations sur l'eau produit des espèces radicalaires très réactives, c'est le phénomène de radiolyse de l'eau. La recombinaison de ces radicaux avec d'autres espèces présentes dans le milieu primaire conduit à la formation de composés chimiques potentiellement agressifs, peroxyde d'hydrogène et dihydrogène par exemple [8]. Il est connu que l'hydrogène affecte les propriétés mécaniques du titane. Le principal effet de l'hydrogène est de former des hydrures de titane qui entraînent une fragilisation du matériau [9]. Lorsque la solubilité de l'hydrogène dans le titane atteint sa valeur limite, des hydrures de titane précipitent. Des clivages au niveau de ces hydrures peuvent entraîner une rupture fragile pour des valeurs de tension inférieures à la normale [10-12]. A contrario, dans les alliages α+β et β, l'hydrogène augmente la

ductilité [13-17]. L'utilisation du titane en milieu irradié passe donc inéluctablement par la compréhension des mécanismes à l'origine de la fragilisation de ce matériau par l'hydrogène, objet de cette thèse.

Cependant, les données bibliographiques sont relativement rares sur le comportement du titane vis-à-vis de l'hydrogène en corrosion sous contrainte en conditions de circuit primaire des réacteurs nucléaires. La présente étude vise donc à caractériser ce comportement. Pour ce faire, des éprouvettes de corrosion sous contrainte ont été mises en œuvre et testées en autoclave.

Le second chapitre se concentrera sur la mise en œuvre de ces essais de corrosion sous contrainte, en particulier la caractérisation du comportement en eau lithiée en température de plusieurs nuances de titane commercialement pur ainsi que du TA6V. Dans cet objectif, des éprouvettes plates et U-bend, dont certaines pré-hydrurées, ont été immergées dans un milieu liquide à hautes température et pression.

Néanmoins, pour se placer dans des conditions d'essai sévères ainsi que pour tenter de reproduire une source importante d'hydrogène, similaire à l'hydrogène produit par la radiolyse dans les réacteurs mais hors irradiation, un traitement de pré-chargement en hydrogène de ces éprouvettes a été mis en place.

Le premier chapitre traitera du chargement en hydrogène du titane ainsi que des effets de certains paramètres sur l'hydruration. L'étude de ces paramètres a pour objectif de maîtriser les protocoles de formation de l'hydrure et d'en contrôler la sévérité pour moduler la quantité d'hydrogène introduit. D'un point de vue industriel, elle permet de mieux comprendre certains cas de fragilisation par l'hydrogène rencontrés en conditions d'exploitation et d'identifier d'éventuels facteurs limitant l'hydruration du titane.

Sera principalement traitée dans ce chapitre l'hydruration d'un feuillard T40 utilisé pour fabriquer les tubes NEOTISS soudés. Les effets du procédé de mise en forme de ce feuillard, ainsi que de sa composition chimique sur l'absorption d'hydrogène seront explorés en comparaison avec le comportement d'autres nuances. Dans une optique davantage industrielle, l'étude de l'hydruration d'un tube soudé, fabriqué à partir de ce même feuillard sera traitée.

CHAPITRE I

Etude expérimentale de l'hydruration électrochimique du titane

1. Introduction à la formation d'hydrures dans le titane ---------- - 15 -
1.1. Généralités sur le titane et ses alliages ---------- - 15 -
1.1.1. Généralités économiques et industrielles sur le titane ---------- 15 -
1.1.2. Propriétés physico-chimiques du titane ---------- 17 -
1.1.3. Généralités métallurgiques sur le titane et ses alliages ---------- 19 -
1.2. Généralités sur le couple titane-hydrogène ---------- - 22 -
1.3. Conditions de formation des hydrures dans le titane ---------- - 24 -
1.3.1. Chargement du titane par voie gazeuse ---------- 24 -
1.3.2. Chargement du titane par voie électrochimique ---------- 26 -
1.4. Conséquences des hydrures sur les propriétés du titane et ses alliages ---------- - 30 -
1.5. Synthèse bibliographique et description des objectifs de l'étude de l'hydruration ---------- - 34 -
2. Description des protocoles de préparation des échantillons ---------- - 35 -
2.1. Préparation des échantillons pour chargement cathodique ---------- - 35 -
2.1.1. Echantillons chargés par la tranche ---------- 36 -
2.1.2. Echantillons chargés par la surface ---------- 37 -
2.2. Protocole de chargement cathodique ---------- - 38 -
2.3. Préparation des échantillons pour caractérisations métallographiques ---------- - 41 -
3. Etude de l'hydruration cathodique d'une nuance de référence ---------- - 44 -
3.1. Caractérisation des propriétés de la nuance T40 A ---------- - 44 -
3.2. Etude de la cinétique d'hydruration électrochimique de la nuance T40 A ---------- - 47 -
3.2.1. Cinétique de chargement par la tranche du feuillard, à l'état poli miroir ---------- 47 -
3.2.2. Cinétique de chargement par la surface du feuillard et effet de texture ---------- 52 -
3.3. Influence de l'orientation cristalline sur la formation des hydrures ---------- - 56 -
3.4. Effet d'un oxyde de surface sur l'hydruration électrochimique ---------- - 59 -
4. Impact de la nuance d'alliage sur l'hydruration cathodique ---------- - 64 -
4.1. Chargement cathodique d'une autre nuance grade 2 : le T40 B ---------- - 64 -
4.1.1. Caractérisation de la nuance T40 B ---------- 64 -
4.1.2. Effet des précipités TiFe sur la formation d'une couche d'hydrure ---------- 68 -
4.2. Chargement cathodique d'un alliage de titane $\alpha+\beta$ ---------- - 71 -
4.2.1. Caractérisation de la nuance TA6V ---------- 71 -
4.2.2. Effet de la présence d'une phase β sur l'hydruration ---------- 73 -
5. Etude de l'hydruration de tubes roulés-soudés ---------- - 75 -
5.1. Procédé de fabrication et caractérisation des propriétés du tube ---------- - 75 -
5.2. Chargement sur tube et effet du procédé de soudage sur l'hydruration ---------- - 78 -
5.3. Chargement sur tube aplati et effet de la déformation mécanique ---------- - 80 -
6. Discussion sur les résultats de chargement cathodique ---------- - 87 -

1. Introduction à la formation d'hydrures dans le titane

1.1. Généralités sur le titane et ses alliages

1.1.1. Généralités économiques et industrielles sur le titane

Le titane est un élément chimique métallique de symbole Ti, de numéro atomique 22 et de masse molaire 47,88 g/mol. C'est un métal de transition léger, d'un aspect blanc métallique principalement employé dans les alliages de faible densité.

A l'état naturel, le titane métallique n'existe pas, on le trouve associé au fer, à l'oxygène, au calcium ou au silicium au sein de minerais tels que l'anatase (TiO_2 tétragonal centré), le rutile (TiO_2 tétragonal primitif), la titanomagnétite (Fe_2TiO_4), l'ilménite ($FeTiO_3$), la brookite (TiO_2 orthorhombique primitif) ou la pérovskite ($CaTiO_3$). Au total, on dénombre plus d'une dizaine de minéraux riches en titane, dont la plupart ne sont pas propices à l'obtention de titane du fait des limites des technologies actuelles et des problématiques de rentabilité.

En 2005, la quantité totale des minerais de titane dans la croûte terrestre était estimée à environ deux milliards et demi de tonnes, dont 600 millions de tonnes exploitables. En 2011, les principaux pays producteurs de minerais et d'oxyde de titane étaient l'Australie, l'Afrique du sud et le Canada, représentant à eux trois 70% de la production mondiale. Néanmoins, en 2009, la plupart des réserves connues de minerais de titane restait assez peu exploitée. Le nombre de producteurs de titane à haute pureté est très limité et est concentré dans les régions à forte demande intérieure. En effet, le titane étant un matériau stratégique pour les secteurs aéronautique, énergétique et militaire, les gouvernements des pays industrialisés ont organisé leur propre industrie de production.

De nos jours, le procédé Kroll est toujours le plus utilisé par l'industrie pour transformer le minerai en titane métallique. Pour ce faire, deux étapes sont nécessaires. La première consiste en une chloration de l'oxyde de titane par le dichlore gazeux, sur lit fluidisé. Le tétrachlorure de titane $TiCl_4$, liquide en dessous de 137°C, ainsi formé est récupéré, condensé, purifié, puis réduit au cours de la seconde étape du procédé Kroll. Cette réduction est réalisée sous atmosphère inerte (argon)

avec du magnésium liquide. A l'issue de ce procédé, le produit obtenu est un solide métallique poreux, semblable à une éponge, d'où son nom d'éponge de titane.

Le titane est le second métal de transition, après le fer, le plus abondant dans la croûte terrestre [18], laissant ainsi entrevoir des réserves conséquentes en matière première. Toutefois, l'accessibilité à la ressource, l'extraction, les coûts de raffinage du minerai ainsi que sa mise en œuvre délicate font du titane un métal relativement cher, limitant ses domaines d'utilisation dans un contexte économique difficile.

En effet, il s'est échangé entre 6 et 14 $ le kilogramme ces dernières années, contre 0,20 $/kg pour les aciers standards, 1,15 $/kg en moyenne pour les inox et 1,65 $/kg pour l'aluminium [19]. Cependant, la tendance actuelle, et depuis plusieurs années sur l'évolution du cours du titane, est à la baisse (voir figure 1), laissant espérer un intérêt industriel croissant pour ce matériau.

Figure 1 : Evolution du prix de l'éponge de titane de 2006 à 2016 [20]

Les principales applications des alliages de titane sont des produits à forte valeur ajoutée. Les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale constituent les premières applications historiques du titane et représentent à elles seules près d'un tiers de sa consommation mondiale. On estime par exemple qu'entre 6 et 9% de la masse totale d'un avion est constituée de titane. Il s'agit pour la majeure partie de pièces mécaniques de structure, principalement forgées, mais aussi de boulonnerie et de pièces constituantes du moteur (aubes de compresseur, carters structuraux…).

Toutefois, depuis 2009 le premier débouché en volume est l'industrie de la chimie et de l'énergie (voir Tableau 1), représentant environ 50% de la consommation de titane dans le monde, principalement pour le dessalement, le blanchiment de la pâte à papier, les échangeurs de chaleur ou le traitement des effluents et des eaux usées.

Les alliages de titane sont également employés dans l'industrie de l'équipement militaire (5% de la consommation), notamment en tant que matériaux de blindage dans la marine (porte-avions, sous-marins) et l'armée de terre (véhicules légers).

Année	2010	2011	2012
Aéronautique	35.000 – 39.000	38.000 – 44.000	40.000 – 46.000
Commerciale Applications industrielles	47.000 – 56.000	66.000 – 69.000	60.000 – 63.000
Applications militaires	7.000 – 8.000	7.000 – 8.000	6.000 – 7.000
Biens de consommation	8.000 – 10.000	9.000 – 12.000	8.000 – 10.000
TOTAL	97.000 – 113.000	120.000 – 133.000	114.000 – 126.000

Tableau 1 : Consommation estimée en titane dans le monde selon l'association titane [21]

Le reste de la consommation se répartit entre les domaines du sport, des produits de luxe, de l'automobile, de l'architecture mais également du médical. En effet, l'excellente biocompatibilité des alliages de titane ainsi que leur légèreté en font un matériau idéal pour les structures prothétiques (hanches, fémur, genou) et pour les implants biomédicaux.

1.1.2. Propriétés physico-chimiques du titane

L'attrait de certaines industries pour les alliages de titane s'explique en grande partie par les propriétés physiques et chimiques très intéressantes de ce matériau. Outre une densité de 4,51, relativement faible comparée à celle des aciers (entre 7,5 et 8,1), le titane possède une remarquable résistance à la corrosion atmosphérique et en milieu aqueux, notamment en milieu salin. Il est peu susceptible au phénomène d'érosion. Sa tenue mécanique (Résistances limites, ductilité, fatigue, etc.), qui permet de concevoir des pièces plus fines et légères, en font un matériau attractif au fort potentiel de développement.

Le titane s'oxyde naturellement et de manière spontanée à l'air, formant une couche d'oxyde de titane TiO_2 à sa surface. Une fois cette couche d'oxyde formée, elle protège le titane et lui assure une excellente résistance à la corrosion. En cas de rayure, remettant localement le métal en contact

du milieu extérieur, cette protection a la particularité de se régénérer, ce qui constitue un avantage important sur certains aciers inoxydables.

Le titane ne souffre d'aucune corrosion dans l'eau naturelle (y compris l'eau de mer et saumâtre) même à des températures proche de 90°C. Les ions métalliques, les sulfures, les sulfates, les carbonates et les chlorures présents dans l'eau n'affectent pas le titane. Une exposition du titane dans l'eau ou la vapeur d'eau à des températures supérieures à 90 °C provoque un épaississement du film d'oxyde qui réduit les vitesses de corrosion. Le titane résiste aussi parfaitement à de nombreux produits chimiques, en particulier à ceux qui contiennent du chlore. Mais il est plus sensible à certaines solutions chaudes ou concentrées (HCl, H_2SO_4, acides organiques).

A haute température (au-delà de 500°C), le titane se durcit et se fragilise en formant une couche métallique enrichie en oxygène entre le métal sain et l'oxyde : c'est l'alpha-case. Cette couche fragile est connue pour favoriser l'apparition de fissures et provoquer la rupture de la pièce [22].

Comparé à d'autres métaux, les avantages et les limites du titane apparaissent assez clairement dans le Tableau 2. En outre, il possède une température de fusion supérieure à la plupart des aciers, aux alliages d'aluminium et au cuivre. De fait, il a tendance à conserver des propriétés mécaniques satisfaisantes jusqu'à 600°C. Un autre point de comparaison intéressant est la résistance spécifique, c'est-à-dire le ratio entre sa résistance mécanique à rupture et sa densité. Cette grandeur traduit la résistance d'un matériau par unité de masse et permet de comparer, à masse égale, la résistance de différents matériaux.

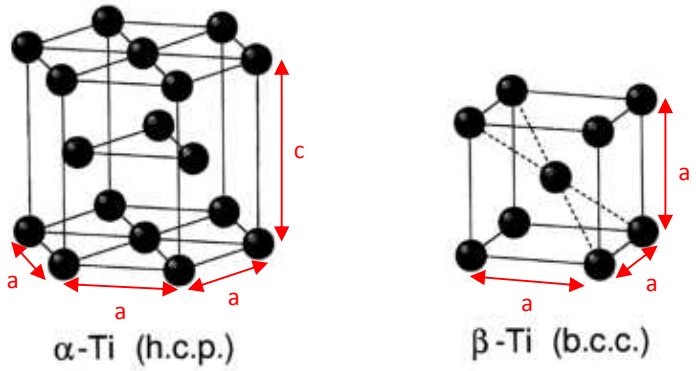
Propriété	Titane	Inox 18-10	Fer	Aluminium	Cuivre
Point de fusion	1668°C	1420°C	1535°C	658°C	1085°C
Conductivité thermique (W/m.K)	19	16	71	242	385
Densité	4,51	7,93	7,86	2,70	8,94
Module d'élasticité (MPa)	110 000	195 000	200 000	70 000	130 000
Résistance mécanique spécifique (MPa)	> 100	75	60	35	30

Tableau 2 : Comparaison des propriétés du titane à d'autres métaux et alliages

Toutes ces propriétés peuvent encore être améliorées et optimisées en alliant le titane à d'autres éléments, augmentant significativement sa résistance mécanique, sa température de transformation allotropique son point de fusion ou encore sa densité.

1.1.3. Généralités métallurgiques sur le titane et ses alliages

A température et pression ambiantes, le titane pur présente une structure cristalline hexagonale pseudo-compacte (hexagonal close-pack ou hcp en anglais). C'est-à-dire que le rapport entre les dimensions a et c de la maille hexagonale ne permet pas une compacité optimale des atomes au sein du réseau hexagonal. En effet, le rapport c/a dans le cas du titane vaut 1,5873 contre 1,6330 pour une structure parfaitement compacte. Cette différence signifie que la maille hexagonale du titane est dilatée suivant le paramètre a (voir figure 2). Cette phase hexagonale compacte est appelée la phase alpha du titane, aussi notée α-Ti.



a) b)

Figure 2 : Structures cristallines du titane a) α hexagonale pseudo-compacte, et b) β cubique centrée

Cette géométrie hexagonale confère des propriétés anisotropes aux cristaux de titane. En effet, les propriétés mécaniques ne sont pas les mêmes selon que la maille est sollicitée dans la direction c ou dans une des directions a.

Le titane pur conserve sa structure hexagonale pseudo-compacte jusqu'à 882°C. Au-delà de 882°C, il subit une transformation allotropique et adopte une structure cubique centrée (body-centered cubic ou bcc en anglais) [23 - 25] comme suggéré par la figure 3.

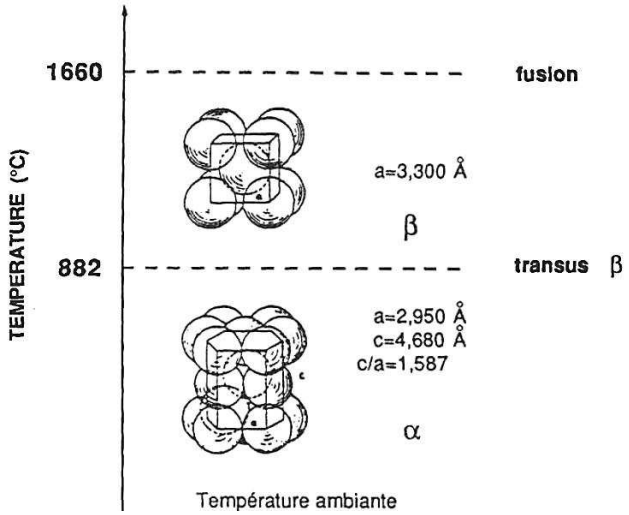


Figure 3 : Polymorphisme allotropique du titane [23]

Cette seconde structure est appelée la phase bêta du titane, aussi notée β-Ti, et possède des propriétés physiques et chimiques différentes de la phase α. Sa structure est du type cubique centrée et de paramètre de maille a = 0,331 nm. Enfin, à 1668°C le titane pur fond et passe en phase liquide.

Le titane de haute pureté (99,8 % ou plus) est peu utilisé de manière industrielle, principalement à cause de son coût de production élevé et de ses propriétés mécaniques relativement faibles. On lui préférera généralement du titane commercialement pur (Ti-CP), dont la pureté est inférieure (99,5 % maximum) mais dont le comportement mécanique est supérieur. Parmi les différents Ti-CP, seuls les taux d'impuretés distinguent les nuances T35, T40, T50 et T60 (respectivement grades 1, 2, 3 et 4 selon la nomenclature anglo-saxonne). Pour le grade 1, on admet 0,5% en masse d'impuretés, 0,8% pour le grade 2, 0,9% pour le grade 3 et 1% pour le grade 4. Ces impuretés sont principalement composées d'oxygène, de fer, d'azote, de carbone et d'hydrogène.

Les alliages de titane, quant à eux, contiennent des éléments d'addition, principalement l'aluminium (Al), le vanadium (V), le molybdène (Mo), le niobium (Nb), l'étain (Sn), le zirconium (Zr), le fer (Fe), le chrome (Cr), ou encore le silicium (Si). Ces éléments se répartissent en deux catégories suivant qu'ils stabilisent la phase α (éléments alphagènes) ou qu'ils favorisent la phase β (éléments bêtagènes). L'ajout de ces éléments au sein du titane va ainsi provoquer différentes modifications. Ils vont notamment modifier légèrement les paramètres de maille, la température de transformation allotropique de l'alliage ainsi que la proportion des phases α et β qu'il contient. Le Tableau 3 résume

le caractère alpha- ou bêtagène des principaux éléments d'addition et impuretés présents dans les alliages de titane.

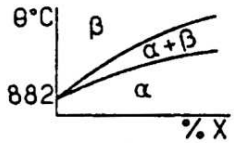
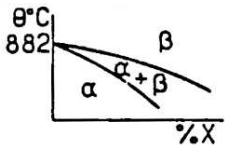
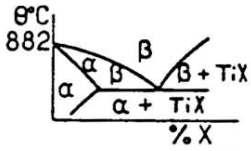
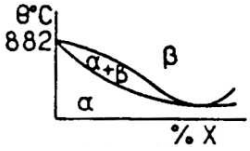
caractère	effet			insertion	substitution
alphagène			*augmentent la température de transformation allotropique T_β*	B, C, N, O	Al
bêtagène	*isomorphe*		*éléments miscibles en toutes proportions dans la phase β*		V, Mo, Nb, Ta
	eutectoïde		*peuvent former des précipités*	H	Fe, Cr, Ni, Si, Mn, W, Cu, Ag, Co
neutre			*ont peu ou pas du tout d'influence sur les phases*		Zr, Sn, Hf, Ga

Tableau 3 : Classification des principaux éléments d'alliage et leur position dans le réseau du titane [26]

Il est alors possible distinguer 3 catégories d'alliages de titane :

- les alliages α, composés à 100% de phase α hexagonale pseudo-compacte
- les alliages $\alpha+\beta$, composés d'un mélange de phase α hexagonale pseudo-compacte et de phase β cubique centrée, en proportions variables suivant l'alliage
- les alliages β, composés à 100% de phase β cubique centrée.

Le groupe des alliages $\alpha+\beta$ est très vaste et comprend un grand nombre d'alliages différents. La phase α assure une bonne résistance à la corrosion, une bonne tenue au fluage et facilite le soudage des pièces. Au contraire, la phase β diminuera la densité de l'alliage, améliorera sa ductilité et sa résistance mécanique, ce qui facilitera la mise en forme et l'usinage [26]. L'objectif des alliages $\alpha+\beta$ est donc de formuler un compromis adapté aux applications visées entre ces deux comportements différents en modulant la proportion des phases α et β. Pour maitriser les fractions volumiques respectives des phases α et β, il est ainsi nécessaire de contrôler la quantité d'éléments d'alliage alphagènes et/ou bêtagènes ajoutés lors de l'élaboration de l'alliage.

Une fois la mise à la nuance réalisée, une multitude de produits semi-finis peuvent être fabriqués : lingots, plaques, tôles, feuillards, billettes, adaptés aux différentes applications visées.

1.2. Généralités sur le couple titane-hydrogène

L'atome d'hydrogène est le plus petit de tous (0,45 Å). De fait, il lui est aisé de s'insérer dans les interstices (sites interstitiels) du réseau cristallin de certains métaux. On parle d'hydrogène en solution solide. Et lorsque la teneur en hydrogène dissous au sein du réseau cristallin est suffisante, il peut alors se combiner avec le métal et former un nouveau composé chimique appelé « hydrure ». C'est le cas avec certains métaux tels le titane, le zirconium, le tantale ou encore le vanadium.

A température ambiante, l'hydrogène est très peu soluble dans le titane, à hauteur de 20 ppm massiques environ et cette solubilité augmente avec la température [16, 27] comme visible à la figure 4.

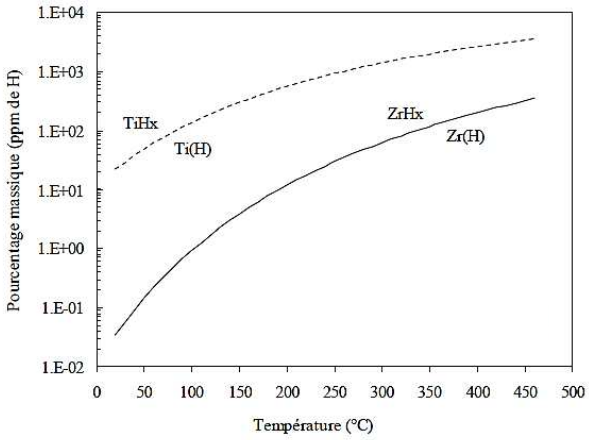


Figure 4 : Solubilité de l'hydrogène dans le titane et le zirconium en fonction de la température [28 - 30]

Vis-à-vis du titane, l'hydrogène est un élément de nature bêtagène, c'est-à-dire qu'il est beaucoup plus soluble dans la phase β que dans la phase α. Dans le cas du titane α hexagonal, il occupe les sites tétraédriques du réseau. En outre à haute température, au-delà du palier eutectoïde, et pour des teneurs en hydrogène suffisantes, la phase α est en équilibre avec la phase β. On donne le diagramme binaire titane-hydrogène à la figure 5.

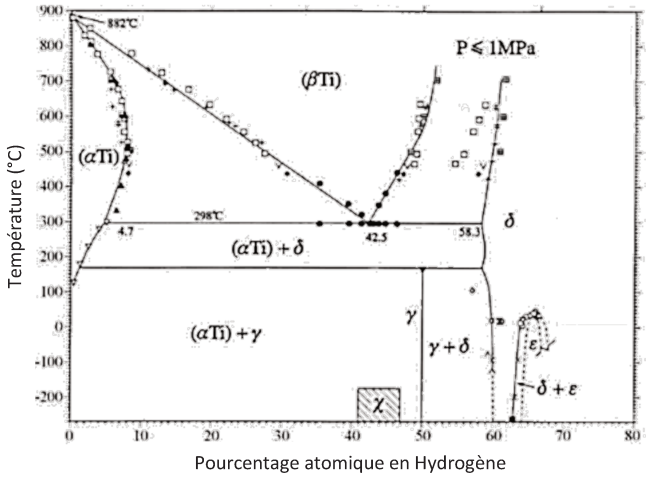


Figure 5 : Diagramme binaire Ti-H [31]

Ce diagramme d'équilibre montre que l'absorption d'hydrogène par le titane provoque une diminution de la température de transformation T_β et l'apparition d'hydrures γ-TiH et δ-TiH_{2-x} essentiellement, voire ε-TiH_2 à des teneurs très élevées, pour des températures inférieures à 300°C. L'hydrure γ est de nature métastable et possède une structure tétragonale centrée tandis que δ-TiH_2 est stable et de structure cubique à faces centrées. La transition depuis l'hexagone jusqu'au cube se fait progressivement avec l'augmentation du taux d'hydrogène [32] de manière similaire au zirconium [33].

Au-delà de cette température, la solubilité de l'hydrogène en phase α est plus importante, de l'ordre de 0,2 % massiques, soit 100 fois plus qu'à température ambiante. Pour des teneurs supérieures en hydrogène, la phase β apparaît : sa fraction volumique dépend alors de la concentration en hydrogène. La cinétique de formation de cette phase β est très dépendante de la température, de la durée d'hydrogénation et de traitements thermiques de revenu ou de vieillissement [34, 35].

Le caractère bêtagène de l'hydrogène pose également la question de son comportement vis-à-vis des alliages de titane, notamment biphasés α+β. L'alliage TA6V (Ti – 6 % Al – 4 % V) est l'alliage α+β actuellement le plus utilisé et probablement le plus largement étudié. De nombreuses sources font état de son comportement à différentes teneurs en hydrogène [15, 36 - 40]. Un diagramme de phase pseudo-binaire TA6V-H a d'ailleurs été proposé par Qazi et al. [41] (voir figure 6).

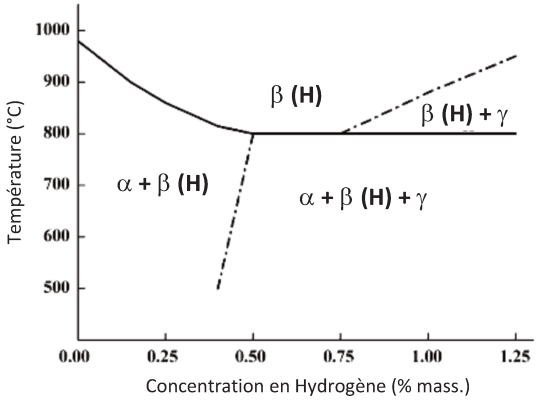


Figure 6 : Diagramme de transition de phase pseudo-binaire TA6V-H [41]

On voit ici apparaître clairement des différences par rapport au diagramme binaire Ti-H, avec notamment un domaine d'équilibre triphasé $\alpha+\beta+\gamma$ à basse température. Pour une teneur en hydrogène supérieure à sa limite de solubilité dans la phase β, il est donc possible de former des hydrures au sein de l'alliage TA6V, c'est-à-dire après saturation en hydrogène de la phase β.

La formation d'hydrure à l'intérieur du titane peut être obtenue par deux méthodes différentes :

- chargement gazeux, c'est-à-dire dihydrogène H_2 à hautes température et pression
- chargement électrochimique, en milieu aqueux, acide ou basique.

1.3. Conditions de formation des hydrures dans le titane

1.3.1. Chargement du titane par voie gazeuse

Le processus d'absorption de l'hydrogène par un métal se déroule en plusieurs étapes [42]. La première consiste en une interaction faible de type Van der Waals entre la surface métallique et les molécules gazeuses. En résulte une décomposition des molécules de dihydrogène en atomes d'hydrogène au sein d'une fine couche adsorbée :

$$H_{2\,(gaz)} \leftrightarrow 2\,H_{(adsorbé)} \qquad (I)$$

Cette réaction est réversible, c'est-à-dire que deux atomes adsorbés peuvent se recombiner en une molécule de dihydrogène qui pourra éventuellement désorber.

De cet état adsorbé, deux autres réactions découlent. La première consiste en une recombinaison de deux atomes adsorbés en une molécule de dihydrogène, dégagée selon la réaction inverse décrite précédemment. La seconde est le franchissement par certains atomes d'hydrogène de l'interface métallique et donc l'absorption d'hydrogène au sein du matériau.

Un équilibre se crée alors entre ces différentes réactions, de sorte que la quantité d'hydrogène absorbée soit équivalente à la quantité d'hydrogène désorbée. Ainsi, à l'équilibre, les réactions d'absorption et de désorption se contrebalancent. Cet état d'équilibre est résumé à la figure 7.

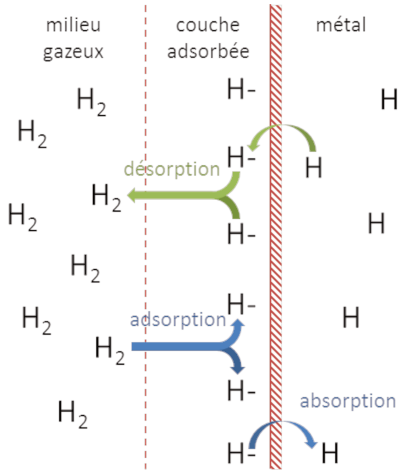


Figure 7 : Schéma d'équilibre des mécanismes impliqués dans l'absorption par voie gazeuse

Chacune des étapes du processus d'adsorption, d'absorption et de désorption possède une cinétique qui lui est propre et qui dépend de plusieurs facteurs. Ainsi, un tel équilibre se met en place dès lors que la quantité d'hydrogène absorbé en surface atteint la limite de solubilité et que les premières couches atomiques du matériau sont saturées en hydrogène.

L'absorption de l'hydrogène par le titane suit la loi de Sieverts [43] :

$$C_0 = K \,.\, \sqrt{p_{H_2}} \qquad \text{(II)}$$

avec, en supposant qu'à l'équilibre la concentration est égale à la solubilité ($C_0 = S_0$) :

$$K = S_0 \,.\, \exp\left(\frac{-\Delta H_s^\circ}{RT}\right) \qquad \text{(III)}$$

où $\Delta H_S°$ est l'enthalpie de solubilisation de l'hydrogène dans le titane (en $kJ.mol^{-1}$).

On constate ainsi (II) que la quantité d'hydrogène absorbée est proportionnelle à la racine carrée de la pression partielle de dihydrogène au sein du milieu gazeux et que la constante K suit une loi de type Arrhenius (III). La température joue donc un rôle essentiel dans les processus d'absorption et de désorption de l'hydrogène.

L'absorption dépend également d'autres facteurs. L'état de surface du métal est notamment un facteur non négligeable. En effet, la rugosité et la présence éventuelle d'une couche d'oxyde peuvent avoir une influence déterminante dans le processus. Une rugosité plus importante augmenterait la surface spécifique du métal au contact du gaz et par la même la surface d'adsorption. A contrario, une couche d'oxyde diminuerait de manière significative la cinétique d'absorption, selon son épaisseur et sa structure [44, 45].

Il est à noter que les impuretés des nuances de titane commercialement pur (Ti-CP), oxygène, azote, carbone, fer, aluminium, jouent un rôle important dans la formation des hydrures. En effet, il a été mis en évidence que le taux de fer, élément au caractère bêtagène-eutectoïde, influence de manière non négligeable la quantité d'hydrure formée au refroidissement [44], de la même manière que l'oxygène ou l'aluminium en solution solide [30]. La présence de précipités riches en fer (TiFe) fait alors office de sites de germination privilégiés pour la phase β et donc pour la formation des phases hydrurées.

1.3.2. Chargement du titane par voie électrochimique

Une autre façon pour l'hydrogène de pénétrer au sein d'un métal est en environnement liquide, par voie électrochimique, soit par imposition d'un potentiel ou d'un courant cathodique, soit par couplage galvanique avec un autre métal, aluminium, magnésium ou zinc notamment. En solution, une réduction cathodique de H_2O ou H_3O^+ permet d'obtenir l'adsorption d'hydrogène en surface du matériau.

En milieu acide, il se produit une réaction de réduction de H_3O^+ à la surface du métal (réaction de Volmer) :

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + H_{(adsorbé)} \qquad (IV)$$

En milieu alcalin, c'est la molécule d'eau qui se réduit :

$$H_2O + e^- \rightarrow HO^- + H_{(adsorbé)} \qquad (V)$$

Ces deux équations font apparaître une différence fondamentale entre l'adsorption par voie gazeuse et par voie électrochimique : l'adsorption électrochimique s'affranchit de l'étape de dissociation de la molécule de dihydrogène H_2 à la surface du métal.

Suite à l'adsorption, deux mécanismes réactionnels différents peuvent intervenir : la réaction de Heyrovsky ou bien l'absorption par le titane d'un atome d'hydrogène.

La réaction de Heyrovsky consiste en une recombinaison d'un atome d'hydrogène adsorbé avec un proton H^+ présent en solution, produisant une molécule de dihydrogène H_2.

$$H^+ + H_{(adsorbé)} + e^- \rightarrow H_2 \qquad (VI)$$

Le mécanisme de Volmer-Heyrovsky est une combinaison des équations (IV) et (VI). Il s'agit d'une réaction électrochimique. Dans ce cas, la cinétique de réaction est proportionnelle à la concentration en cations H^+ en solution. Ainsi, une solution acide aura tendance à faciliter le mécanisme [47].

Dans le cas du titane, le mécanisme communément admis est celui de Volmer-Heyrovsky, avec une réduction du proton rapide et une recombinaison en H_2 plus lente [47, 48].

Un aspect important du comportement de l'hydrogène vis-à-vis d'un matériau est la capacité de certaines substances présentes en solution à augmenter de manière significative l'absorption d'hydrogène. Il s'agit en réalité de composés ou substances inhibant les réactions de Heyrovsky et/ou de Tafel (recombinaison de deux atomes d'hydrogène adsorbés en H_2) à la surface du métal. Ces substances sont le plus souvent des sulfures S^{2-}, HS^- ou des arséniures H_2As^-. Même en petites quantités, ces substances augmentent considérablement l'absorption d'hydrogène [49].

Dans le cas de l'absorption d'un atome d'hydrogène adsorbé, deux mécanismes sont possibles.

Le premier est le mécanisme dit classique et peut être simplifié par :

$$H_{(adsorbé)} \leftrightarrow H_{(absorbé)} \qquad \text{(VII)}$$

Ce mécanisme est très similaire au mécanisme d'absorption par voie gazeuse et de la même manière les atomes d'hydrogène adsorbés se déplacent vers les sites interstitiels du réseau cristallin du titane.

Le second mécanisme consiste en une pénétration directe de protons H^+ à travers l'interface pour s'insérer en solution solide dans le métal. Ce modèle alternatif a été proposé par Crolet et al. [50]. Il est décrit par l'équilibre (VIII) :

$$H^+_{(en\ solution)} \leftrightarrow H^+_{(métal)} \qquad \text{(VIII)}$$

Ce transfert d'ions depuis la solution vers le métal ne s'opère pas uniquement par la présence de protons H^+ mais peut également être la conséquence d'une déprotonation de certains complexes en solution tels que H_2S, H_3As, H_3P, HSCN… Les espèces déprotonées et adsorbées (telles $HS^-_{(ads)}$ ou $H_2P^-_{(ads)}$) jouent alors un rôle de catalyseur favorisant le passage des protons à travers l'interface, décrit à l'équation (VIII). Ce modèle n'exclut pas la possibilité d'un transfert parallèle d'atomes adsorbés, les deux réactions (VII) et (VIII) peuvent donc avoir lieu simultanément, comme schématisé à la figure 8. Par ailleurs, ce modèle continue de faire l'objet de développements.

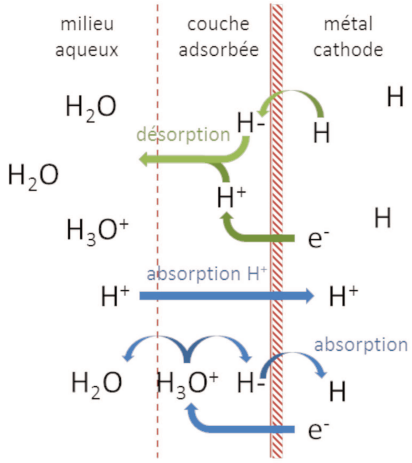
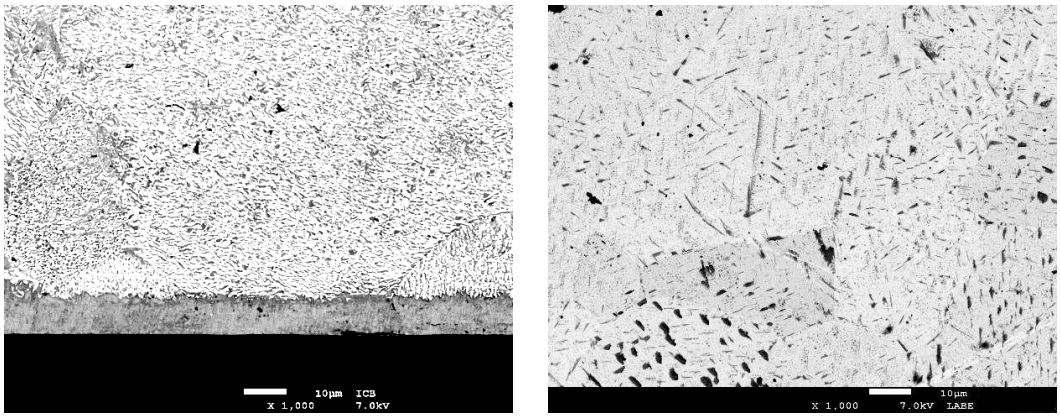


Figure 8 : Schéma d'équilibre des mécanismes impliqués dans l'absorption par voie électrochimique

Tout comme pour l'absorption par voie gazeuse, les conditions de surface sont déterminantes. Notamment la présence d'un oxyde en surface du métal aura tendance à réduire le passage des atomes d'hydrogène au niveau de l'interface. Au même titre, la nature du substrat joue un rôle important : le taux d'impureté dans le titane α (Ti-CP) ou bien la présence d'une phase β dans le cas d'un alliage α+β. En effet, la phase β permet de court-circuiter la propagation de l'hydrogène en phase α [51].

Dans le cas d'un chargement par voie gazeuse, la diffusion de l'hydrogène est pilotée par la température et la pression du gaz, la diffusion se fait alors en volume via les sites interstitiels du titane. En milieu aqueux, ce sont le courant (réaction faradique), le pH (concentration en H_3O^+ et en H^+), la présence d'espèces spécifiques en solution, et dans une moindre mesure la température, qui pilotent la diffusion de l'hydrogène [52, 53]. L'hydrure issu d'un chargement électrochimique ne se répartit donc pas dans tout le volume de l'échantillon mais forme une couche d'hydrure δ-TiH_2 de structure cubique à faces centrées [54, 55], visible à la figure 9.



a) b)

Figure 9 : Vues en coupe MEB d'un feuillard T40 chargé a) électrochimiquement, et b) par voie gazeuse

Cette différence provient de la fugacité de l'hydrogène, grandeur thermodynamique homogène à une pression, à la surface du titane, bien plus importante dans le cas d'un chargement par voie électrochimique que par voie gazeuse [56]. L'incidence des hydrures formés sur les propriétés du titane est alors bien plus superficielle par voie électrochimique que par voie gazeuse.

1.4. Conséquences des hydrures sur les propriétés du titane et ses alliages

Il a été observé à de nombreuses reprises l'influence de la présence d'hydrures sur les propriétés mécaniques des Ti-CP, et notamment un durcissement par précipitation [46]. A température ambiante, les hydrures ont également une influence néfaste sur la ductilité. La dureté élevée des hydrures, leur géométrie aciculaire (en forme d'aiguille) ainsi que leur interface avec le métal aboutissent à une rupture à faible taux de déformation. La concentration en hydrogène absorbé définit la quantité d'hydrures dans le titane, mais également la quantité d'hydrogène piégé et en solution solide, réduisant l'allongement à rupture (voir figure 10).

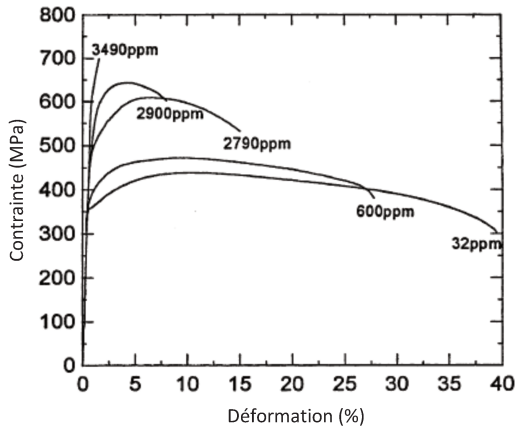


Figure 10 : Courbes de traction à température ambiante d'un T40 à différentes teneurs en hydrogène [46]

On remarque bien ici une fragilisation du comportement du titane à mesure que la teneur en hydrogène augmente. En effet, la déformation maximale à rupture diminue lorsque le taux d'hydrogène augmente, tandis que la contrainte maximale à rupture augmente. On observe même un comportement fragile du titane chargé à 3490 wppm qui rompt dans le domaine élastique et sans striction.

Cependant, à plus haute température (au-delà de 300°C), l'équilibre des phases α/β modifie le comportement du titane en fonction de la concentration en hydrogène. En effet, les phases α et β n'ont pas le même comportement mécanique, la phase β étant plus ductile que la phase α. Ainsi, en augmentant le taux d'hydrogène, on augmente la proportion en phase β, qui confère alors au titane un comportement plus ductile (voir figure 11). Cette diminution des propriétés mécaniques (R_p, R_m) se poursuit tant que la quantité de phase β augmente, jusqu'à un maximum de ductilité atteint à 100% de phase β. Une fois l'intégralité de la phase α transformée en β, à des teneurs supérieures en hydrogène, les propriétés mécaniques du titane augmentent du fait d'un durcissement lié à

l'hydrogène en solution solide. La diminution de la dureté observée en phase α est quant à elle liée au phénomène d'augmentation de la plasticité induite par l'hydrogène, appelé processus HELP (Hydrogen Enhanced Local Plasticity).

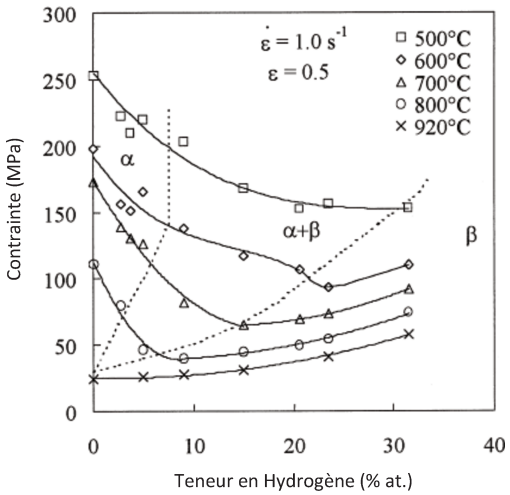
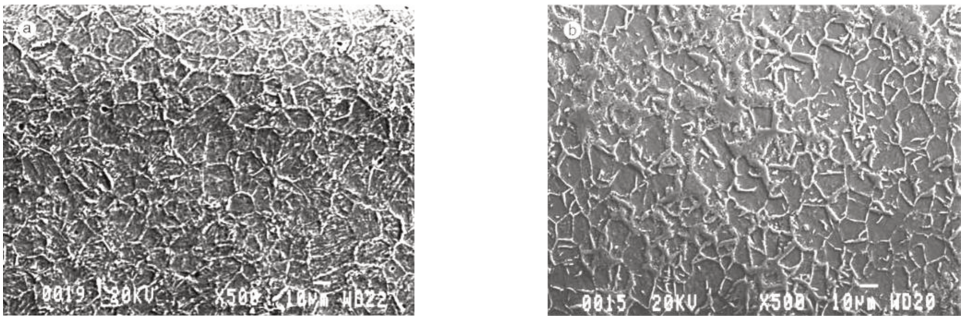


Figure 11 : Limite d'écoulement statique (à 50 % de déformation) en fonction de la teneur en hydrogène pour un T40 entre 500 et 920 °C [57]

Le maximum de ductilité est donc atteint lorsque la concentration en hydrogène coïncide avec la température de transformation allotropique T_β. Le procédé industriel thermohydrogène exploite d'ailleurs l'hydrogène en tant qu'élément d'alliage provisoire, permettant de réduire la température T_β et d'améliorer les conditions de formage du titane [57].

Lorsque la phase β est formée à haute température, plusieurs phénomènes peuvent intervenir au cours du refroidissement, en fonction de la température de départ et de la vitesse du refroidissement. Au cours d'un refroidissement lent, des hydrures se forment à partir de la phase β au niveau des joints de grains, comme visible à la figure 12.

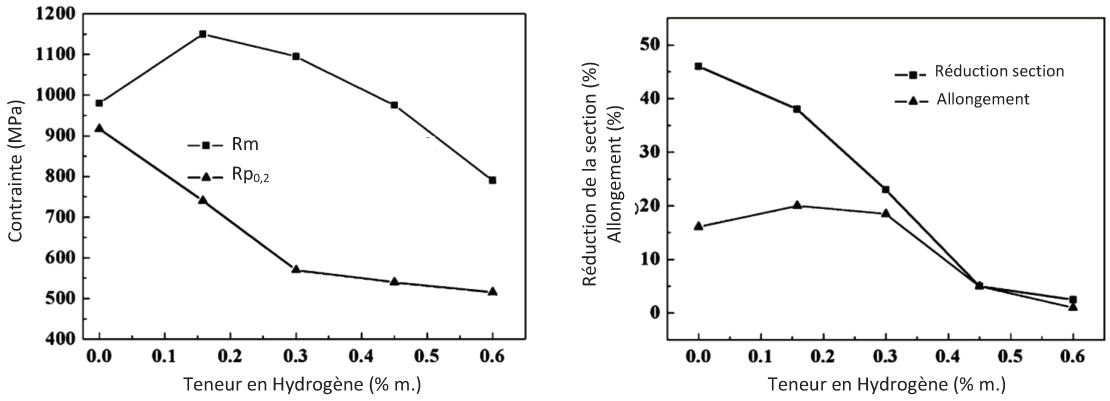


a) b)

Figure 12 : Micrographies MEB montrant la microstructure d'un T40 commercialement pur chargé en hydrogène par voie gazeuse à hauteur de a) 600 wppm, et b) 2900 wppm [46]

Ces micrographies montrent que les hydrures semblent précipiter au niveau des joints de grains et dans tout le volume du matériau. Toutefois, il a été mis en évidence par ailleurs que les hydrures peuvent aussi bien se former au cœur des grains suivant des relations d'épitaxie précises [30].

Dans le cas du TA6V, la présence d'hydrures ainsi qu'une concentration élevée en hydrogène dissous au sein de la phase β induisent une diminution de la limite d'élasticité ainsi qu'une perte de ductilité (voir figure 13).



a) b)

Figure 13 : Influence de la concentration en hydrogène sur a) les contraintes limites d'élasticité et à rupture, et b) la déformation et striction à rupture, pour un alliage TA6V trempé depuis le domaine β [37]

Cette fragilisation se caractérise par une brusque diminution de la résilience lorsque la concentration en hydrogène augmente (voir figure 14).

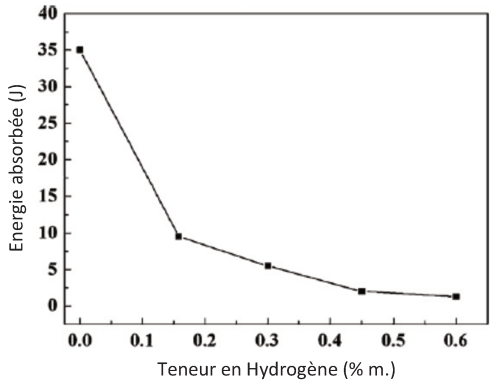


Figure 14 : Effet de la teneur en hydrogène sur la résilience d'un TA6V après trempe depuis le domaine β [37]

Cependant, au-delà de 700°C, la limite d'élasticité évolue différemment avec la concentration en hydrogène. Elle diminue lorsque la concentration en hydrogène augmente jusqu'à une certaine teneur, au-delà de laquelle elle augmente à nouveau (voir figure 15).

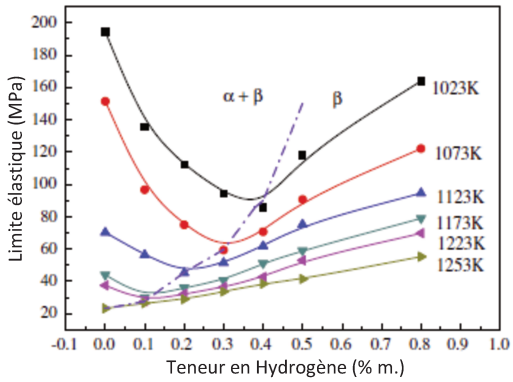


Figure 15 : $Rp_{0,2}$ d'un alliage TA6V en fonction du taux d'hydrogène à différentes températures [15]

La diminution aux faibles concentrations en hydrogène s'explique par une augmentation de la fraction volumique en phase β, améliorant la ductilité de l'alliage, tandis que l'augmentation à plus forte teneur en hydrogène est à mettre en relation avec l'hydrogène dissous en solution solide.

Il a également été mis en évidence une dépendance linéaire entre le paramètre de maille de la phase β et la concentration en hydrogène [58] tandis que la relation avec les paramètres de maille de la phase α hexagonale sont plus complexes [59].

1.5. Synthèse bibliographique et description des objectifs de l'étude de l'hydruration

Les données disponibles dans la littérature permettent d'appréhender les effets de l'hydruration, cathodique ou gazeuse, sur les propriétés, notamment mécanique, du titane. Il apparaît nettement que l'hydrogène est dommageable pour la résistance du titane et entraîne des modifications microstructurales ainsi que de sa transition allotropique. Les principales altérations apportées par l'hydrogène au titane sont synthétisées au Tableau 4.

Alliage	Microstructure	Propriétés mécaniques
T40	▪ Apparition d'une phase β-Ti à T>300°C dont la proportion augmente avec la teneur en H et la température ▪ Précipitation hydrure γ, δ ou ε en fonction des conditions de refroidissement et de la teneur en H ▪ Formation couche δ-TiH_2 à la surface par polarisation cathodique	▪ Perte de ductilité (allongements maximal et réparti) ▪ Diminution des propriétés mécaniques (R_p, R_m) à faible teneur en H (mécanisme HELP dans α-Ti) puis jusqu'à disparition de α-Ti (hausse proportion β-Ti ductile), augmentation des propriétés mécaniques au-delà (durcissement par H en solution solide dans β-Ti) ▪ Durcissement structural (précipitation hydrures au refroidissement) à température ambiante, perte de ductilité et augmentation des propriétés mécaniques avec la teneur en H
TA6V	▪ Augmentation de la fraction volumique en phase β-Ti avec la concentration en H et la température ▪ Formation hydrure γ-TiH au-delà de la limite de solubilité de H dans β-Ti et pour un refroidissement rapide (trempe)	▪ Augmentation de la ductilité par hausse de la fraction volumique en β-Ti à T>500°C, puis fragilisation et perte de ductilité par H en solution solide dans le titane 100 % β ▪ A température ambiante (après refroidissement) baisse des propriétés mécaniques, de la ductilité et perte de résilience (fragilisation) lorsque la concentration en H augmente

Tableau 4 : Récapitulatif des conséquences de l'hydrogène sur la microstructure et les propriétés mécaniques du titane commercialement pur T40 grade 2 et de l'alliage α+β TA6V

Cependant, le phénomène de chargement cathodique en lui-même a été assez peu étudié. En particulier, les effets de certains paramètres sur la formation de la couche d'hydrure à température ambiante sont mal connus : déformation mécanique, rugosité et oxyde de surface, texture, mise en forme du matériau ou encore composition chimique. Ainsi, les objectifs de ce chapitre consistent à comprendre les conséquences de ces paramètres sur la couche d'hydrure formée par voie électrochimique.

L'un des principaux objectifs du projet TESAMI est la caractérisation du comportement du titane en corrosion sous contrainte dans un réacteur. Pour remplir ce dernier, il fallait pouvoir amener une source d'hydrogène capable de rendre compte de la production d'hydrogène en réacteur nucléaire issue du phénomène de radiolyse de l'eau, mais hors irradiation. La synthèse d'hydrure est la solution retenue pour pré-hydrurer les éprouvettes de corrosion sous contrainte.

Les deux options de chargement, gazeux et électrochimique, apporteraient un état initial de l'hydrogène différent : réparti dans le volume pour un chargement par voie gazeuse et réparti sous la forme d'une couche à la surface du matériau dans le cas d'un chargement électrochimique, davantage représentative du mécanisme de flux d'hydrogène diffusant. De plus, le chargement gazeux implique la mise en œuvre de température et pression élevées. Ces conditions de chargement pourraient modifier le matériau ainsi que relaxer les contraintes des éprouvettes cintrées en U, utilisées pour les essais de corrosion sous contrainte. A contrario, le chargement par voie électrochimique s'effectue à température et pression ambiantes et permet de s'affranchir de ces problématiques.

La source d'hydrogène des éprouvettes de corrosion sous contrainte sera ainsi constituée par une couche d'hydrure formée par voie électrochimique. Il est donc important d'en maîtriser la synthèse, ainsi que de comprendre l'influence de différents facteurs impliqués lors du chargement. Mais il est aussi intéressant d'en identifier les paramètres limitants, pour des raisons évidentes de durabilité du matériau.

2. Description des protocoles de préparation des échantillons

2.1. Préparation des échantillons pour chargement cathodique

Les matériaux testés sont approvisionnés sous forme de feuillards et de tôles. Les échantillons sont ainsi découpés sous forme de coupons de largeur 10 mm par 25 mm de long avant d'être percés et vissés à un porte-échantillon en laiton conçu spécifiquement pour ces expériences. Un échantillon fixé à ce support est présenté à la figure 16.

Figure 16 : Photographie d'un échantillon vissé à un support en laiton avant enrobage

2.1.1. Echantillons chargés par la tranche

Dans le cas d'un enrobage type tranche, l'échantillon monté sur son porte-échantillon est inséré dans un moule cylindrique en polytétrafluoroéthylène (PTFE). Une résine de type araldite (époxy) est ensuite coulée dans le moule et polymérisée à chaud pendant 3 heures à 80°C puis à nouveau 3h à 130°C. Il en résulte une résine jaune et dure qui sera ensuite usinée afin que son diamètre corresponde à la cote de la cellule de chargement et que la surface en contact avec les joints de la cellule assure une bonne étanchéité. L'échantillon est ensuite poli jusqu'à l'obtention d'une surface polie miroir permettant une bonne répétabilité des résultats.

Une précaution supplémentaire est également prise : après polissage, un délai d'au moins 16h est observé avant de procéder au chargement de l'échantillon, permettant à la couche d'oxyde natif (film passif) de se former au contact de l'air après le polissage, afin de s'assurer que l'état d'oxydation de la surface soit toujours équivalent et induise le minimum d'incertitude. Le principe de chargement des échantillons par la tranche est décrit à la figure 17.

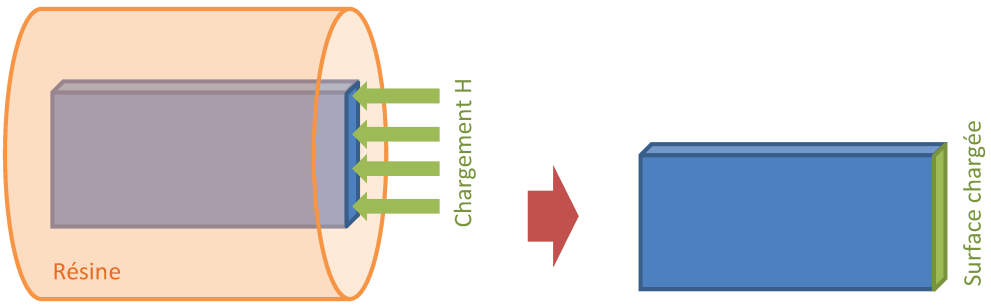


Figure 17 : Schéma de principe du chargement par la tranche

2.1.2. Echantillons chargés par la surface

Pour réaliser un chargement par la surface de l'échantillon, cette dernière est préalablement équipée d'un écran de protection, empêchant la résine ainsi que l'agent de démoulage d'entrer en contact avec elle et donc de la polluer. Puis l'échantillon est inséré dans un moule cylindrique semi-creux équipé d'un noyau, conçu spécifiquement pour ce type de chargement, tel que présenté à la figure 18.

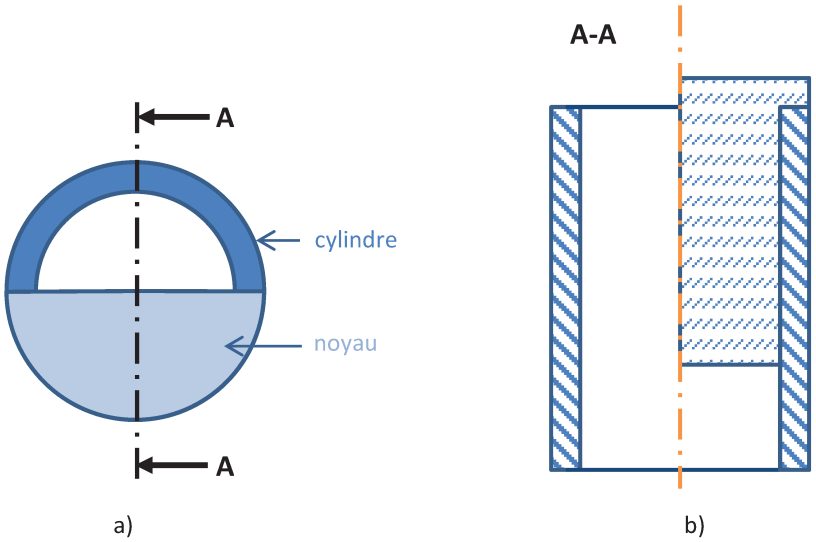


Figure 18 : Schéma du moule d'enrobage utilisé pour la préparation d'échantillons à charger par la surface vu a) de dessus et b) en coupe A-A

Le moule est alors emboité sur le porte-échantillon de sorte que la surface de l'échantillon soit en contact avec la surface plane du noyau du moule. La résine est ensuite coulée et polymérisée pendant 12 heures à température ambiante. Une fois la résine durcie, le moule est enlevé.

La surface de l'échantillon est libérée en ôtant l'écran de protection puis nettoyée à l'acétone et à l'alcool afin d'éliminer les éventuels résidus d'adhésif à la surface. La surface libre de l'échantillon est alors chargée suivant le principe représenté à la figure 19.

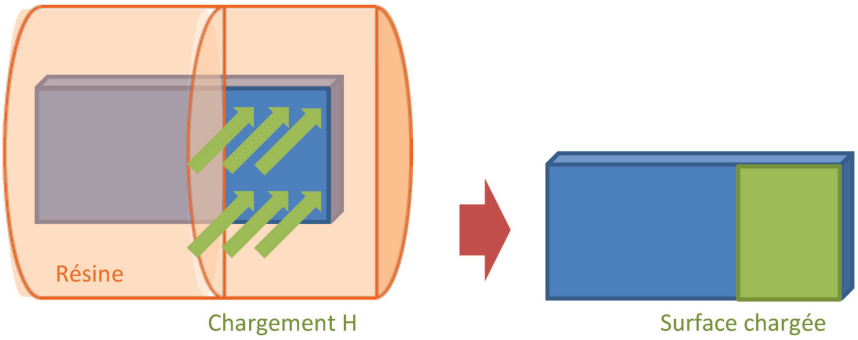
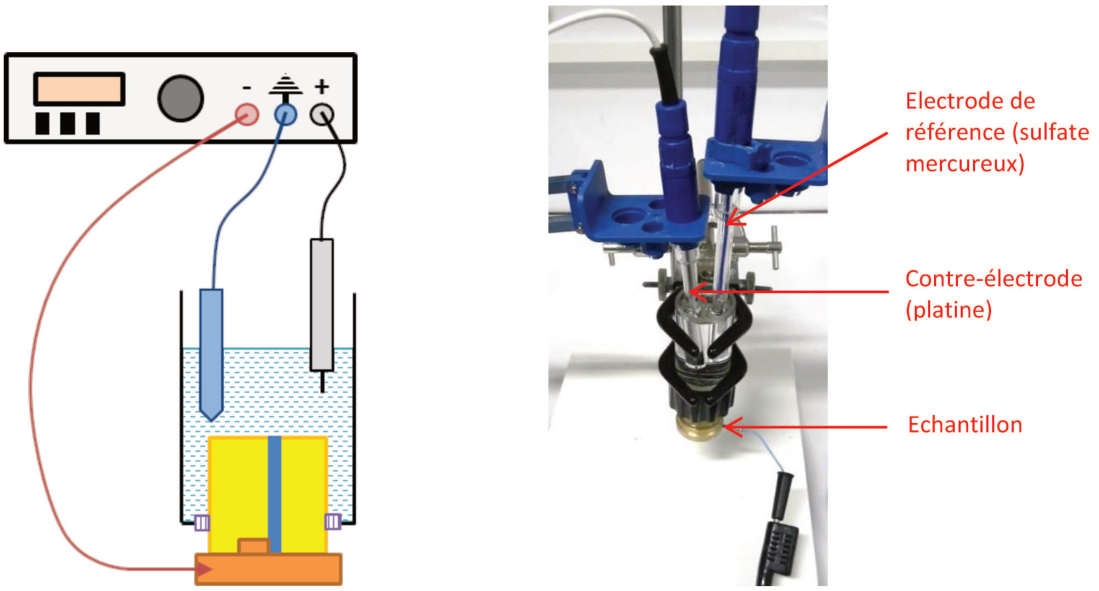


Figure 19 : Schéma de principe du chargement par la surface

De la même manière que dans le cas d'un chargement par la tranche, la résine est éliminée après chargement afin de récupérer l'échantillon chargé.

2.2. Protocole de chargement cathodique

L'hydruration des échantillons a été réalisée au sein d'une cellule de chargement cylindrique fermée autour de l'échantillon, au niveau du porte-échantillon, à l'aide d'un joint d'écrasement et ouverte à l'autre extrémité afin d'y plonger les électrodes et de permettre aux gaz (H_2 et O_2) de s'échapper. Une image de l'installation est présentée à la figure 20.



a) b)

Figure 20 : a) Schéma, et b) photographie de l'installation utilisée pour les chargements cathodiques

Les chargements ont été réalisés avec un potentiostat TACUSSEL PJT24-1 dans des conditions définies selon [53, 60, 61] :

- montage 3 électrodes permettant un suivi du potentiel
- solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) diluée à 0,05 mol.L^{-1}, soit à pH = 1,5
- régime galvanostatique, densité de courant constante de 10 mA.cm^{-2} pendant la durée de l'expérience, entre 30 minutes et 48 heures
- température ambiante.

Il a par ailleurs été mis en évidence qu'au-delà de 10 mA.cm^{-2}, une densité de courant plus élevée ne garantissait pas une absorption plus efficace en hydrogène [47, 52].

Dans ces conditions, des réactions électrochimiques interviennent sur les deux électrodes. D'une part, à la surface de la contre-électrode de platine (anode), un dégagement gazeux est observé, lié à l'oxydation de la molécule d'eau :

$$H_2O \rightarrow 2\ H^+ + ½\ O_2 + 2\ e^- \qquad (IX)$$

D'autre part, à la surface de l'électrode de travail (cathode) que constitue l'échantillon, trois réactions interviennent : la réduction du dioxygène dissous en solution, la formation de bulles liée à la formation de dihydrogène et l'hydruration de la surface de l'échantillon :

$$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O \qquad (X)$$

$$2\ H_3O^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2 \qquad (XI)$$

$$Ti + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow TiH_2 \qquad (XII)$$

La première est une réaction parasite qui perturbe les deux autres et emploie une partie du courant. La réaction (X) a ainsi tendance à minimiser le rendement des réactions (XI) et (XII). Ainsi, le dioxygène généré à la surface de l'électrode platine au cours de la réaction (IX) peut inhiber tout ou partie de l'adsorption et donc de l'absorption d'hydrogène. Il est donc essentiel au cours des chargements de bien veiller à ce que l'électrode de platine soir suffisamment éloignée de la surface de l'échantillon pour assurer une bonne reproductibilité de l'expérience.

La seconde est une combinaison des réactions de Volmer (IV) et de Heyrovsky (VI) présentées précédemment (voir partie 1.3.2). L'équation réactionnelle (XI) explique alors le dégagement de dihydrogène constaté à la surface de l'échantillon, réaction diminuant également l'efficacité du courant cathodique et donc le rendement réactionnel d'hydruration.

La réaction (XII) est celle que l'on cherche ici à favoriser. C'est elle qui conduit à la formation d'hydrure δ-TiH_2 dont la caractérisation est, entre autres, l'objet de la présente étude.

A l'aide de ce protocole de chargement cathodique, des chargements ont été réalisés sur différents types d'échantillons, permettant de mettre en évidence les effets de certains paramètres expérimentaux, texture du métal, contraintes, soudure :

- chargement feuillard/tôle par la tranche à l'état poli miroir
- chargement feuillard/tôle par la surface à l'état brut de feuillard ou oxydé
- chargement de tubes roulés-soudés
- chargement de tubes aplatis
- chargement d'éprouvettes de corrosion sous contrainte (U-bends, lamelles plates).

Une telle diversité de tailles et de formes d'échantillon impose d'adapter le courant afin de s'assurer une densité de courant constante quelle que soit la géométrie de l'échantillon. Le Tableau 5 récapitule les valeurs de courants imposées pour chaque catégorie d'échantillon.

Echantillon	**T40 A**		**T40 B**	**TA6V**	**Tube**	**Tube aplati**	
configuration	*tranche*	*surface*	*tranche*	*tranche*	*surface*	*section*	*surface*
surface exposée (cm^2)	0,124	1	0,16	0,18	5,1	3	2
courant imposé I (mA)	1,24	10	1,6	1,8	51	30	20

Tableau 5 : Récapitulatif des valeurs de courants imposées en fonction de l'échantillon chargé

Au cours des chargements, plusieurs variations du potentiel sont observées. De petites variations, souvent brutales mais d'amplitude limitée sont associées au dégagement de bulles à la surface de l'échantillon tandis que des fluctuations plus importantes interviennent tout au long du chargement. Dans un premier temps, le potentiel diminue rapidement (réduction dioxygène) pour se stabiliser et remonter très progressivement (épaississement couche d'hydrure) [54, 53], jusqu'à ne quasiment plus varier à la fin du chargement dans le cas d'expériences longues (48h). Le suivi du potentiel permet ainsi de détecter une anomalie éventuellement survenue lors du chargement. Par

exemple, un potentiel inhabituellement bas serait le signe d'une quantité d'oxygène dissous importante et donc une absorption d'hydrogène par le titane limitée (réduction de O_2 parasite).

2.3. Préparation des échantillons pour caractérisations métallographiques

A la suite de ces traitements de chargement cathodique, les échantillons sont désenrobés, c'est-à-dire que la résine isolante est ôtée mécaniquement avant que les coupons chargés ne soient extraits. Ils sont ensuite disposés sur le flanc afin d'être enrobés dans une résine conductrice, comme schématisé à la figure 21.

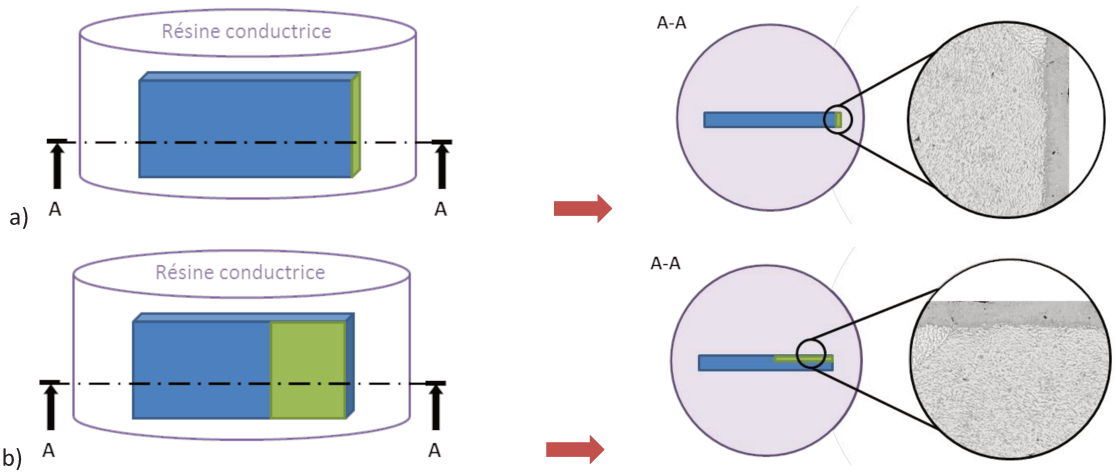


Figure 21 : Schéma de principe de l'enrobage pour l'observation MEB d'échantillons chargés a) par la tranche et b) par la surface du feuillard

Cette résine conductrice facilite les observations au Microscope Electronique à Balayage, principal outil d'analyse et d'observation utilisé au cours de cette étude (JEOL JSM 7600F). Il s'agit d'une résine de type acrylique chargée en graphite et qui polymérise à froid. Le pic exothermique durant la polymérisation n'excède pas 70°C, condition essentielle pour ne pas amorcer la diffusion de l'hydrogène depuis la surface hydrurée [62], ce qui altérerait la couche observée. Plusieurs essais d'enrobage à chaud ont d'ailleurs montré que la couche d'hydrure avait une structure différente d'un enrobage à froid, différences visibles à la figure 22.

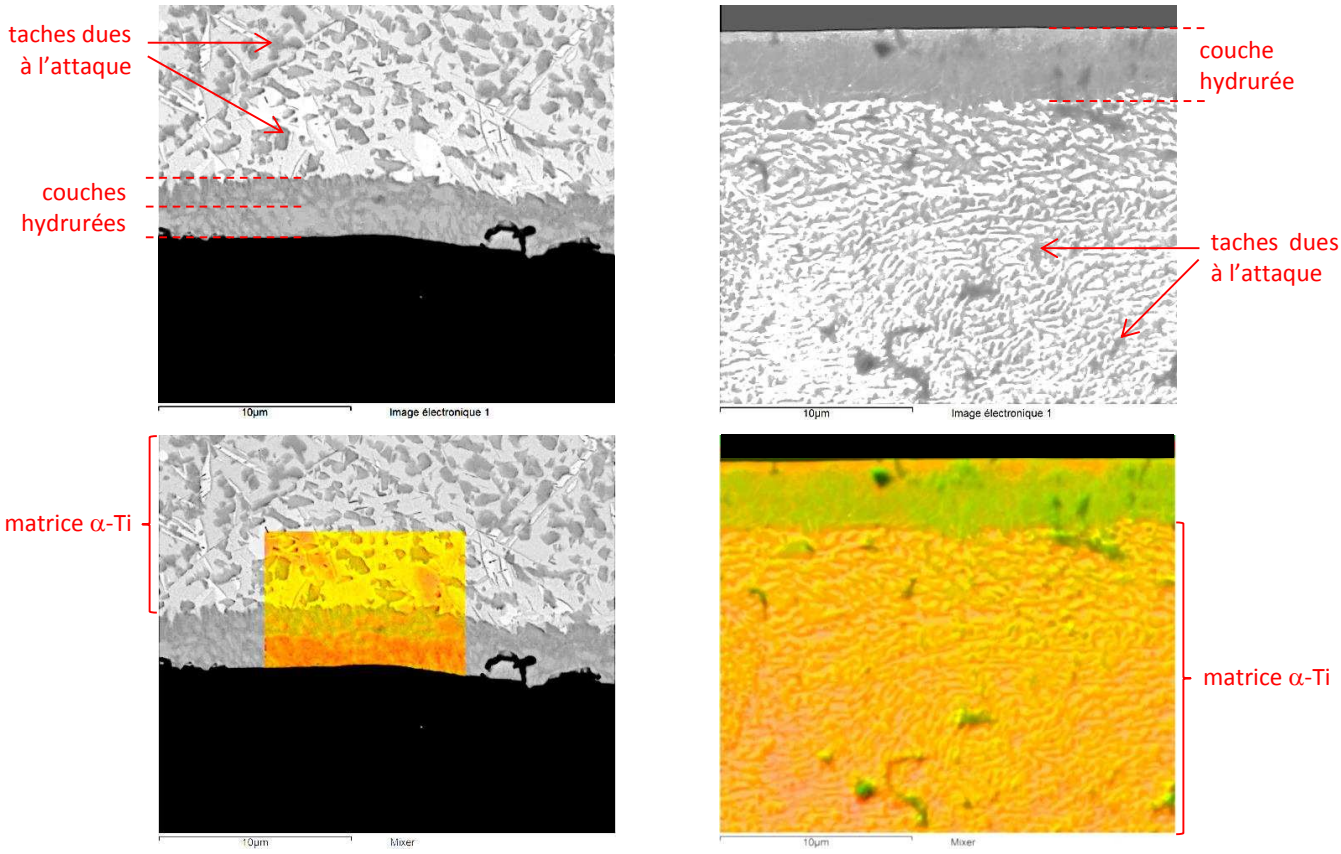


Figure 22 : Observation MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés et cartographies EDS (signaux Ti et O additionnés) d'échantillons chargés 2h puis a) enrobé à chaud et b) enrobé à froid

Il est visible ici une différence de structure de la couche hydrurée entre ces deux images, confirmée par des cartographies EDS. D'une part l'échantillon enrobé à chaud présente deux couches distinctes à sa surface et d'autre part l'échantillon enrobé à froid présente une seule couche monolithique à sa surface. La diffusion de l'hydrogène semble avoir été amorcée durant le processus d'enrobage à chaud qui se déroule à 180°C sous 250 bar de pression pendant 2 minutes. L'enrobage à froid sera alors préféré pour les préparations métallographiques d'échantillons hydrurés.

L'échantillon est ensuite poli selon le protocole détaillé à l'annexe I. Avec un tel polissage, l'état de surface obtenu est du type poli miroir. L'état de surface a fait l'objet d'une caractérisation en microscopie à force atomique (voir cartographie topographique AFM figure 23). La rugosité surfacique moyenne est ici estimée à Sa = 6 nm.

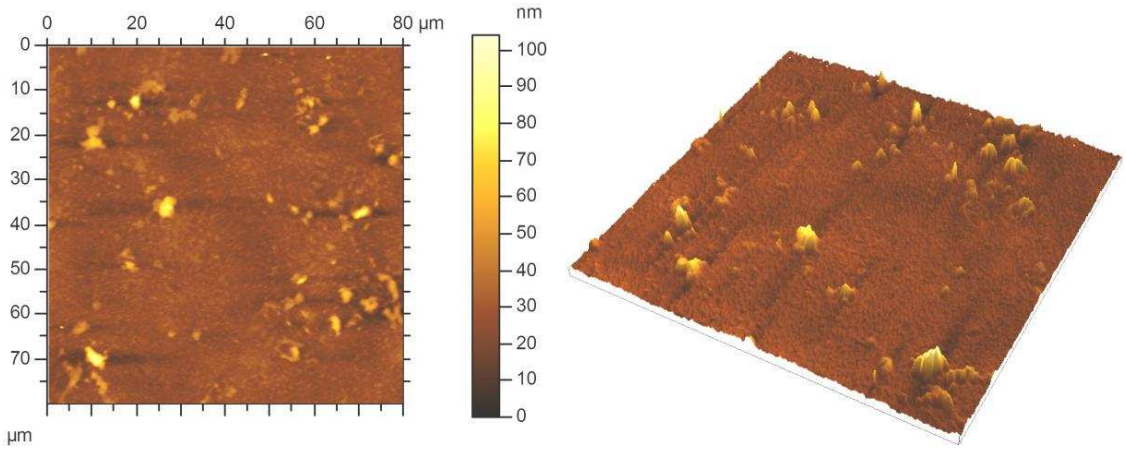


Figure 23 : Etat de surface obtenu après polissage analysé en microscopie à force atomique (AFM)

Afin de révéler la microstructure, une attaque chimique est réalisée. L'attaque de révélation classique est habituellement effectuée avec une solution de Kroll composée d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique concentrés. Pour des raisons de sécurité et de praticité d'usage, une attaque ne nécessitant pas l'utilisation d'acide fluorhydrique a été développée :

- 20 mL d'eau distillée
- 10 mL d'hydroxyde de potassium (KOH) concentré à 38%
- 10 mL de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) concentré à 30%
- maintien en immersion statique durant 30 secondes à 1 minute.

Le principal inconvénient de cette solution réside dans l'oxydation générée à la surface de l'échantillon. Un maintien trop long en immersion ferait apparaître des tâches sombres, visibles en microscopie électronique à balayage, et qui pourraient être confondues dans certains cas avec les hydrures.

Les observations en microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisées à l'aide d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés afin de percevoir le contrast chimique provoqué par une diminution du numéro atomique moyen de l'hydrure ($\bar{Z}_{TiH2}$ = 8) par rapport au titane métallique (Z = 22). Le faisceau d'électrons est le plus souvent, sauf mention contraire, accéléré sous une tension de 7 kV pour limiter la poire d'interaction, maximiser le signal rétrodiffusé depuis la surface et ainsi assurer des observations davantage superficielles.

3. Etude de l'hydruration cathodique d'une nuance de référence

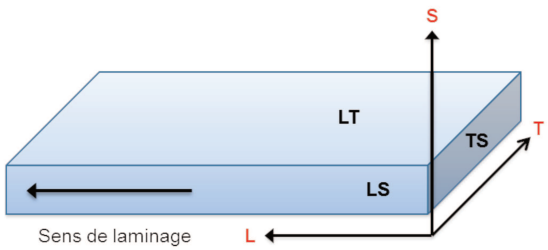
3.1. Caractérisation des propriétés de la nuance T40 A

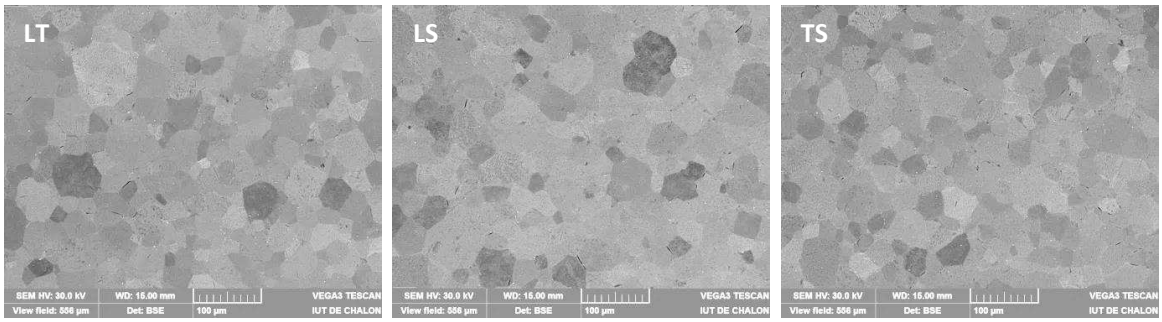
Le principal matériau étudié au cours de ce travail est une nuance de titane commercialement pur nommée T40, ou grade 2 selon la nomenclature anglo-saxonne. Il sera noté T40 A dans la suite du manuscrit. L'ASTM définit par ailleurs la gamme de composition des nuances de titane grade 2. On donne au Tableau 6 les teneurs admissibles ainsi que les teneurs mesurées au sein du T40 A.

Elément	Ti	Fe	O	N	C	H
Teneur maxi (ppm m.)		*3000*	*2500*	*300*	*1000*	*150*
Teneur nominale (% m.)	*99,2*					
Teneur T40 A	bal.	460	800	< 20	95	27

Tableau 6 : Teneurs limites admises pour un alliage de titane grade 2 (T40) selon ASTM B265, comparaison avec les teneurs mesurées au sein de la nuance T40 A

On constate que le T40 A possède des teneurs en impuretés bien en dessous des limites fixées par l'ASTM. Avec un taux d'éléments d'addition aussi bas, le T40 est une nuance composée à 100% de phase α-Ti. Il s'agit d'un alliage fourni sous la forme de feuillard de 1,24 mm d'épaisseur laminé et recuit. La microstructure de l'alliage T40 A a été caractérisée sur la surface LT et sur les tranches TS et LS (voir figure 24) à l'aide d'un microscope électronique à balayage TESCAN VEGA3. Cet appareil dispose d'une meilleure résolution de contraste en imagerie d'électrons rétrodiffusés à haute tension que le JEOL JSM 7600F. Il sera donc principalement utilisé pour les analyses et l'observation des grains.





a) b) c)

Figure 24 : Microstructure de la nuance T40 A observée au MEB dans le sens a) LT, b) LS, et c) TS

Ces trois micrographies permettent d'affirmer que les grains ont une morphologie équiaxe et une taille moyenne de 35 µm. Il est important de noter que la solubilité du fer dans le titane α est limitée à environ 30 ppm à température ambiante [63, 64]. Aussi, lorsque la teneur en fer dépasse cette limite, des précipités intermétalliques TiFe sont présents au sein de la matrice α-Ti. Ces précipités sont ici de taille inférieure à 1 µm et ont une répartition éparse dans le volume de l'échantillon (figure 25).

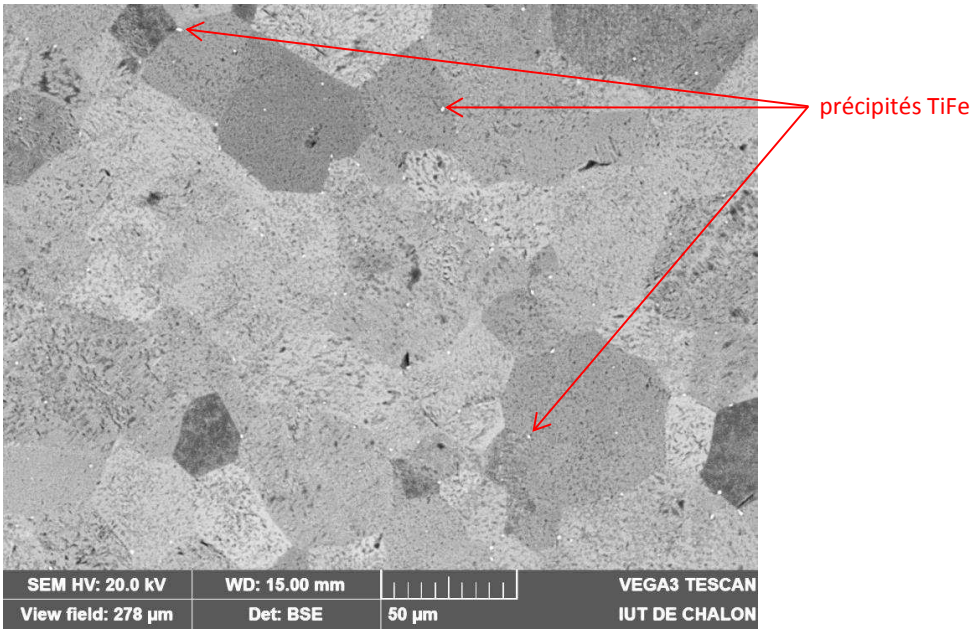


Figure 25 : Observation MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés de la microsctructure du T40 A

Certains de ces précipités sont situés au niveau des joints de grains ou des points triples et présentent des formes géométriques et/ou allongées tandis que les autres, d'allure plus sphérique, se répartissent au sein des grains. Ces précipités ont un effet sur les propriétés du T40, notamment

un nombre important de précipités aurait pour conséquence un durcissement structural. La dureté du matériau a alors été mesurée dans les trois sens LT, TS et LS (figure 26) sur un microduromètre PRESI MX3 avec une charge de 0,5 kg.

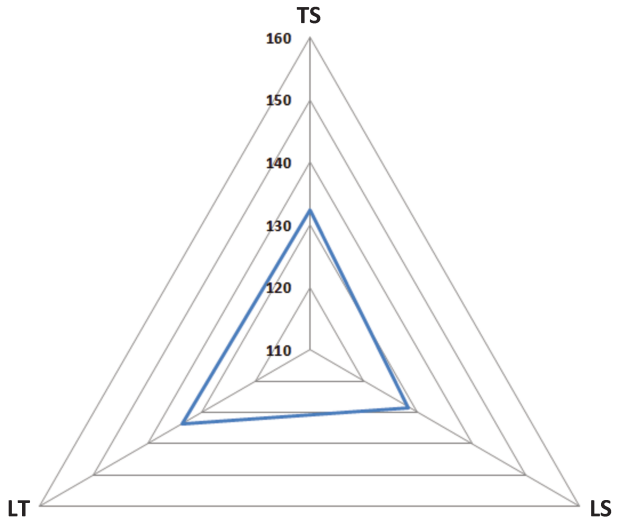


Figure 26 : Répartition de la dureté en fonction du sens de mesure pour le feuillard T40 A

La dureté maximale est mesurée dans le sens LT avec une valeur de 134 HV tandis que dans les sens LS, la dureté avoisine les 130 HV. Les différences constatées sont donc très faibles ce qui laisse à penser que la répartition des précipités TiFe est homogène et que le matériau est faiblement texturé. La texture du feuillard T40 A a été mesurée par diffraction des rayons X et les figures de pôles sont présentées à la figure 27.

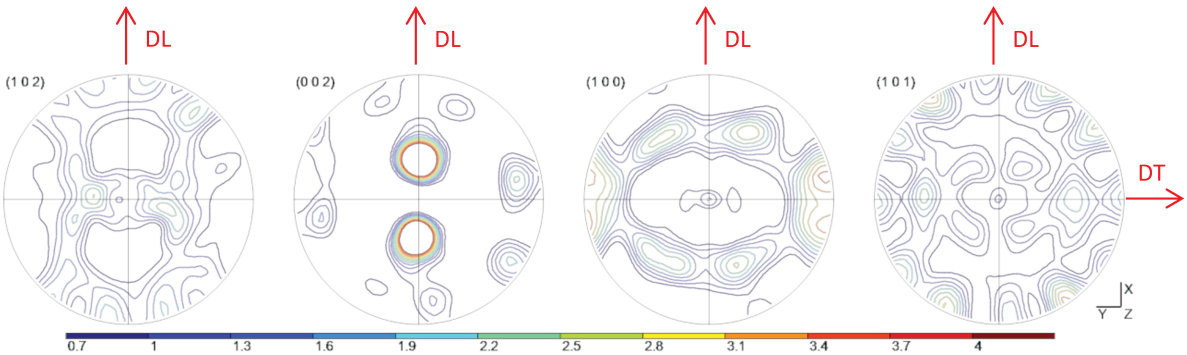


Figure 27 : Figures de pôle obtenues par DRX sur la face LT du feuillard T40 A

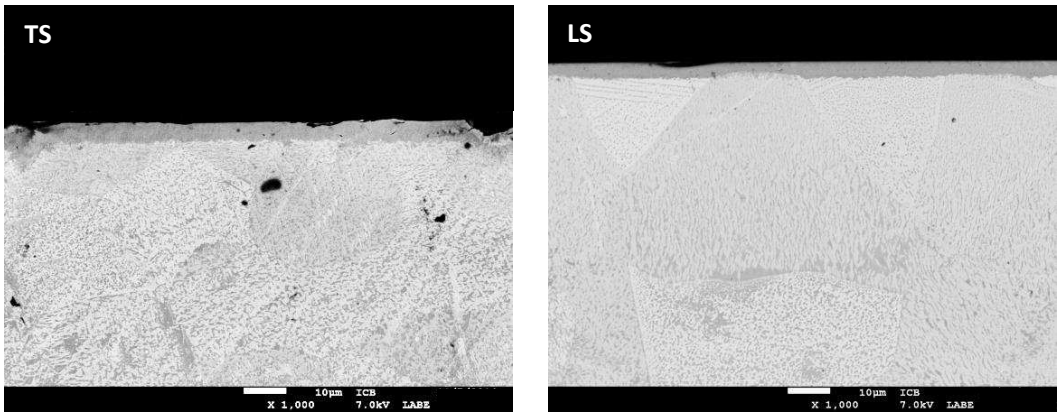
On observe ici une texture très marquée avec la présence de deux pôles répartis de part et d'autre de l'axe c (normal au plan (002)), ce qui est en contradiction avec le postulat déduit des mesures de dureté. Il semble donc que la texture identifiée induise des différences de duretés peu

significatives. Une telle texture traduit le mode de fabrication par laminage du titane hexagonal avec une légère inclinaison de l'axe c par rapport à la normale à la surface du feuillard, d'environ 30° dans la direction de laminage (DL).

3.2. Etude de la cinétique d'hydruration électrochimique de la nuance T40 A

3.2.1. Cinétique de chargement par la tranche du feuillard, à l'état poli miroir

La nuance T40 A a fait l'objet de chargements cathodiques par la tranche. Dans cette configuration de chargement, la surface est préparée à l'état poli miroir. Néanmoins, le feuillard possède deux tranches différentes : la tranche LS et la tranche TS. Des chargements ont été réalisés sur ces deux tranches (voir figure 28) durant 4h dans le but de mettre en évidence une éventuelle différence de comportement vis-à-vis de l'hydruration.



a) b)

Figure 28 : Vue en coupe de la surface des tranches a) TS et b) LS, chargées pendant 4h

La couche hydrurée est d'une épaisseur très similaire dans un cas et dans l'autre. Pour la tranche TS, la couche a une épaisseur moyenne de 4,9 µm pour 4,8 µm dans le cas de la tranche LS avec un écart type maximum de 0,2 µm. Aussi, pour des raisons pratiques de préparation d'échantillon, seule la tranche TS sera chargée dans la suite de l'étude.

Cette couche a été caractérisée par différents moyens. Des analyses en diffraction des rayons X à incidence rasante ont, par exemple, été entreprises (voir figure 29). Ce diffractogramme a été obtenu sur un diffractomètre Brucker D8 avec une anticathode de cuivre à 15° d'incidence fixe.

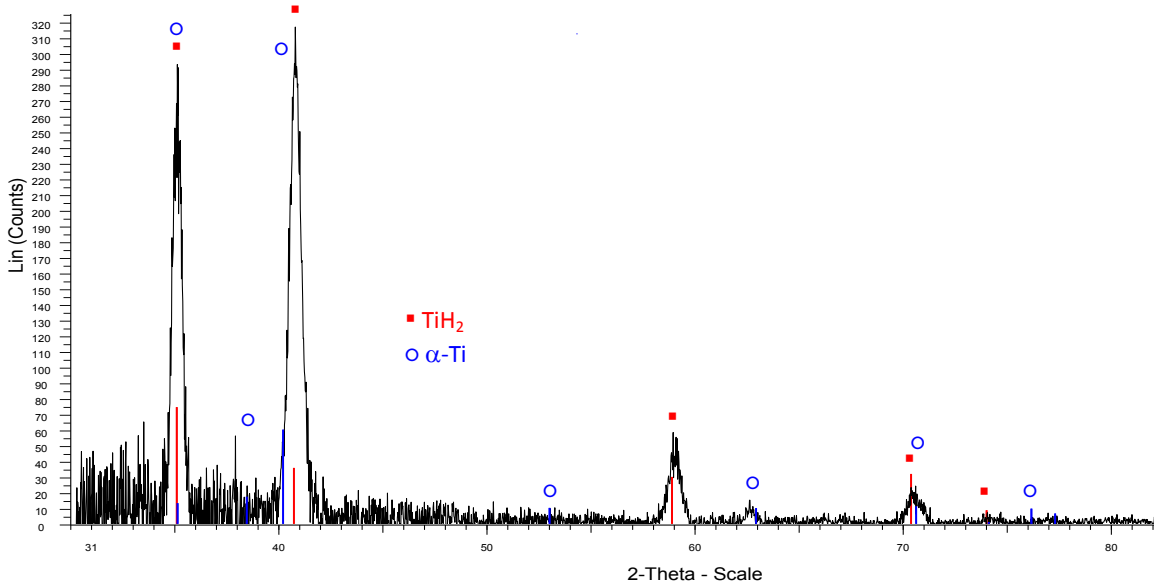


Figure 29 : Diffractogramme acquis sur la tranche du feuillard T40 A chargé 4h

Les pics du titane α apparaissent clairement ainsi que les pics de l'hydrure TiH_2, de structure cristalline cubique à faces centrées. Certains pics α-Ti sont décalés vers les petits angles par rapport à leur position standard connue, traduisant une dilatation de la maille. Ce constat est cohérent avec une présence d'hydrogène dissous en solution solide. D'autant que le diffractogramme RX a été acquis avec un angle d'incidence faible ce qui restreint l'épaisseur analysée et augmente la proportion de mailles α sous-jacentes à la couche de surface, donc enrichies en hydrogène.

Le signal est assez bruité, même avec un temps de comptage de 2 secondes par pas, traduisant une mauvaise qualité de diffraction. On remarque également que les pics sont relativement larges, ce qui implique que les cristallites de TiH_2 sont petites. Le calcul de la taille des cristallites par plusieurs méthodes différentes (Rietveld, Williamson et Hall) permet d'estimer cette taille à 20 nm environ.

En microscopie électronique à balayage, la couche hydrurée apparaît sous forme colonnaire (voir figure 30). De telles colonnes pourraient être le signe de l'orientation cristalline du grain sous-jacent.

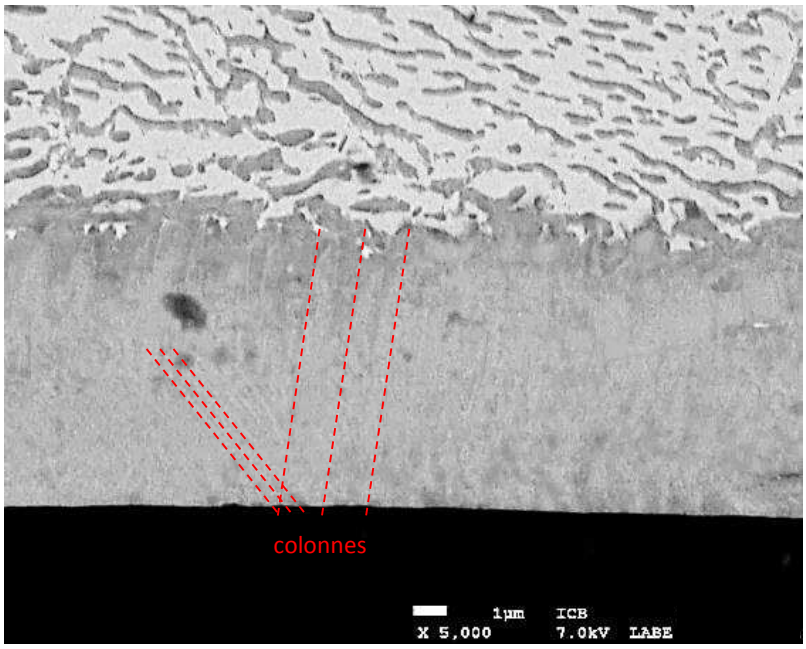
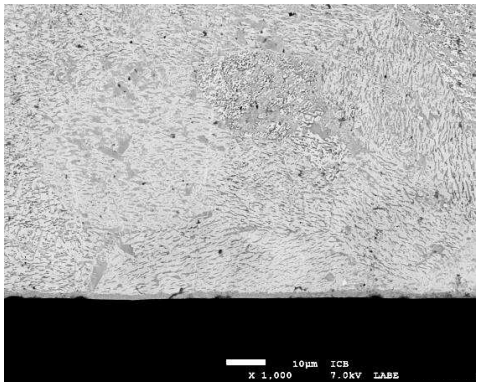
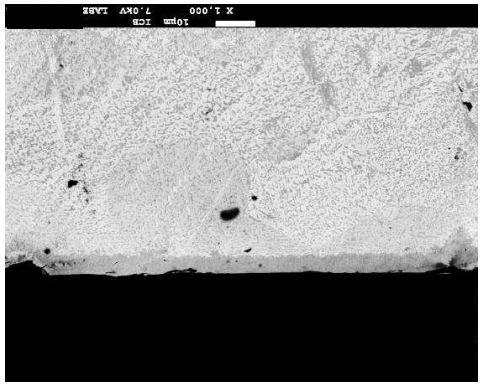


Figure 30 : Vue en coupe de la couche formée à la surface du T40 A après 8h de chargement

Les opérations de chargement cathodique ont été conduites à différentes durées, de 30 minutes à 48 heures pour les plus longues. De façon générale, il est observé à l'œil nu après chaque chargement une disparition de la brillance miroir de l'échantillon qui laisse place à une surface mate aux reflets gris. De la même manière la couche de surface a été observée en microscopie électronique à balayage (voir figure 31).



a)



b)

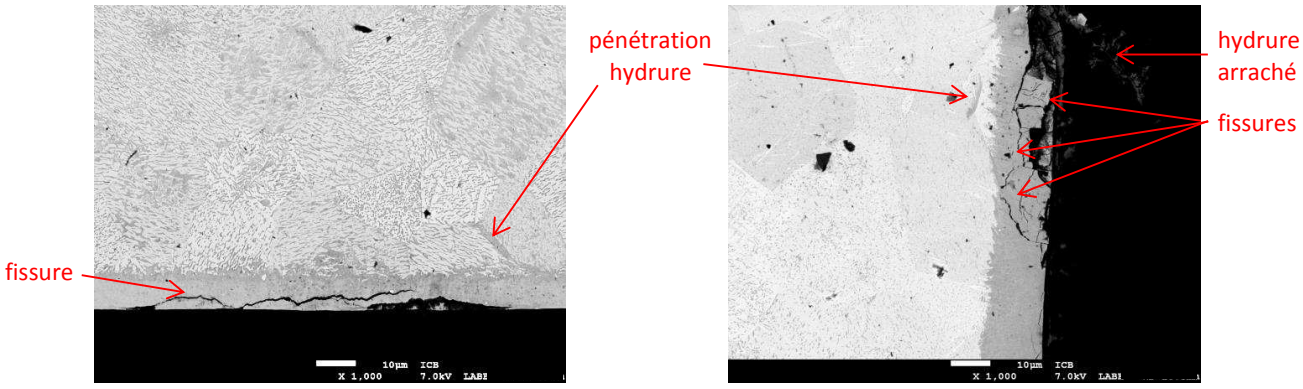


Figure 31 : Vues en coupe d'échantillons chargés a) 1h, b) 4h, c) 8h et d) 48h

On peut remarquer sur ces images que l'épaisseur de la couche d'hydrure formée augmente avec la durée de chargement.

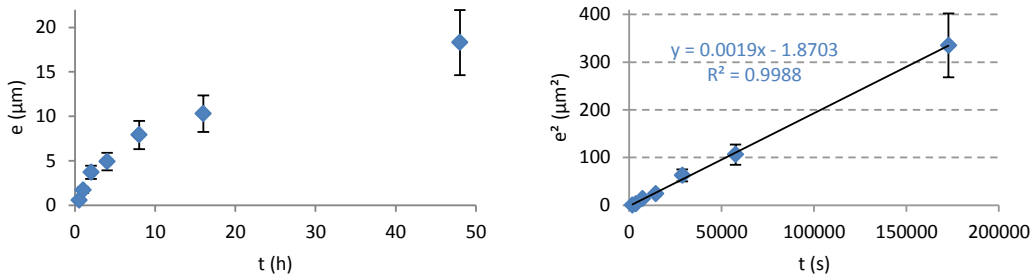
Pour les durées prolongées (8h et 48h), un phénomène de fissuration de la couche apparaît (figure 31c et figure 31d). L'apparition de ces fissures est liée au coefficient d'expansion chimique de l'hydrure qui occupe un volume plus important que le titane initialement présent (coefficient de Pilling-Bedworth). La valeur de ce coefficient dans le cas du titane α et d'un hydrure δ est comprise entre 1,2 et 1,3 (augmentation volumique de 20 à 30 %) en fonction de la stœchiométrie de l'hydrure [30, 65]. Ainsi, une couche fine induira de faibles déformations et accommodera la dilatation volumique aisément tandis que dans le cas d'une couche épaisse la dilatation induira des contraintes bien plus importantes jusqu'à dépasser localement la limite mécanique de l'hydrure, provoquant alors la propagation de fissures au sein de la couche. Ce phénomène est d'ailleurs probablement accentué par le dégagement de dihydrogène et la présence de bulles. Pour un chargement de 48h, le simple rinçage à l'eau distillée peut même entraîner la desquamation de particules d'hydrures. Il est en particulier visible à la figure 31d des fragments d'hydrure, arrachés pendant l'enrobage ou le polissage.

Toutefois, des mesures de microdureté à différentes charges (de 0,05 à 0,5 kg) réalisées à la surface d'échantillons chargés n'ont révélé aucun durcissement, ou trop faible pour être considéré comme significatif au regard des incertitudes de mesure (augmentation de 5 à 10 HV). Ce fait pose la question de la ductilité de l'hydrure et sa capacité à s'écrouir [66].

On observe également des hydrures sous la forme d'aiguilles, présentes plus profondément dans le matériau (figure 31c et d). Ces hydrures sont surtout observés pour des chargements longs. Ils constituent des pénétrations présentes, pour certaines au niveau des joints de grains, et pour d'autres à l'intérieur même d'un grain. Les pénétrations d'hydrure apparaissent parfois séparées de

la couche hydrurée et parfois rattachée à celle-ci. Il est probable que certaines pénétrations qui ne semblent pas rattachées à la couche le soient tout de même dans le volume (micrographie 2D vs. diffusion 3D) et que certaines autres précipitent au droit d'un défaut piégeant permettant de dépasser localement la limite de solubilité de l'hydrogène dans le α-Ti [67]. Quoi qu'il en soit, la présence de ces pénétrations est la conséquence d'une diffusion et d'une précipitation inhomogène de l'hydrogène, qui peuvent trouver elles-mêmes leur origine dans la présence de défauts au sein du métal. Certains ont pu favoriser la diffusion de l'hydrogène, créant localement une profondeur de propagation plus importante, tandis que d'autres ont joué un rôle de piège, créant localement une sursaturation en hydrogène et entraînant la précipitation d'un hydrure. La combinaison de ces deux phénomènes, à diverse contribution chacun, permet d'expliquer la présence de ces pénétrations à plus ou moins longue distance de la surface. L'impact du mécanisme d'absorption directe du proton, décrit à l'équation (VIII) n'est également pas à négliger et peut se substituer à la présence de défauts favorables à la diffusion de l'hydrogène dans notre explication.

A partir de ces observations, l'épaisseur de la couche hydrurée est mesurée. Pour ce faire, la valeur moyenne est calculée selon la méthode décrite à l'annexe II. Les mesures sont réalisées après chaque chargement et permettent alors de tracer la courbe de cinétique de formation de cette couche en reportant son épaisseur (voir figure 32a) en fonction de la durée de chargement.



a) b)

Figure 32 : a) épaisseur mesurée et b) carré de l'épaisseur, en fonction de la durée de chargement

A la figure 32a, la courbe représentant l'épaisseur de la couche d'hydrure en fonction du temps de chargement semble parabolique. Cette assertion est confirmée en reportant le carré de cette épaisseur en fonction du temps sur la figure 32b, présentant un coefficient de régression plutôt fiable. La cinétique d'hydruration cathodique suit donc une loi parabolique du type :

$$e^2 = k.t \qquad \text{(XIII)}$$

avec e l'épaisseur mesurée (en mètres), k la constante cinétique (ici k = 1,9 .10^{-15} $m^2.s^{-1}$) et t la durée de chargement (en secondes).

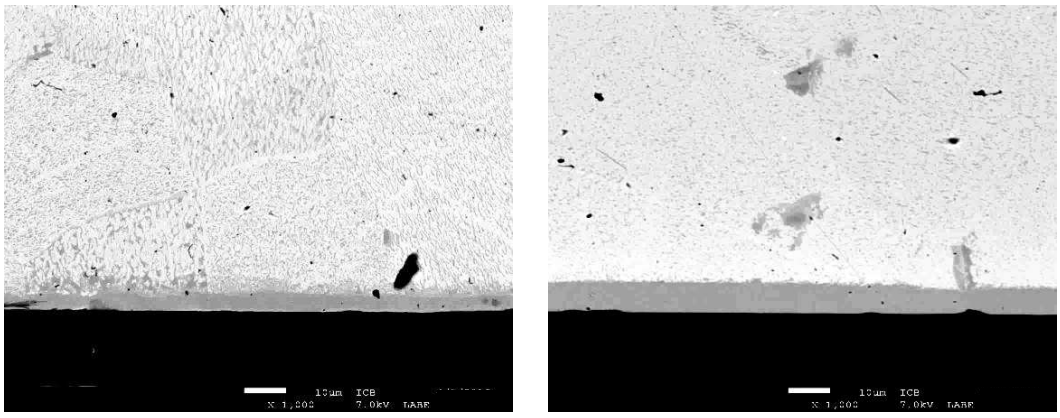
Une cinétique parabolique signifie que la formation de l'hydrure dans ces conditions est limitée par l'étape de transport d'espèces jusqu'à l'interface réactive. En l'occurrence la cinétique dépend de la diffusion des protons depuis la solution jusqu'à l'interface métal/hydrure.

Sachant cela, les conditions de surface, telles la rugosité ou la présence d'un oxyde, sa nature, sa structure, ou sa composition, peuvent alors avoir une influence non négligeable sur l'hydruration électrochimique du titane.

3.2.2. Cinétique de chargement par la surface du feuillard et effet de texture

Le T40 A possède une texture (voir partie 3.1) qui est la conséquence du mode de fabrication du feuillard par laminage. Il a d'ores et déjà été observé que la texture n'avait pas ou peu d'influence sur l'hydruration des tranches LS et TS du matériau, cependant il paraît important de le vérifier dans le cas de la surface LT du feuillard.

Afin de mettre en évidence un effet de la texture du feuillard sur l'hydruration, la surface LT de celui-ci a été polie suivant le protocole décrit à l'annexe I jusqu'à obtenir un état poli miroir. Puis les échantillons ont été enrobés comme décrit à la partie 2.1.2 et chargés cathodiquement à différentes durées. Ils ont ensuite été observés sur la tranche en microscopie électronique à balayage (figure 33).



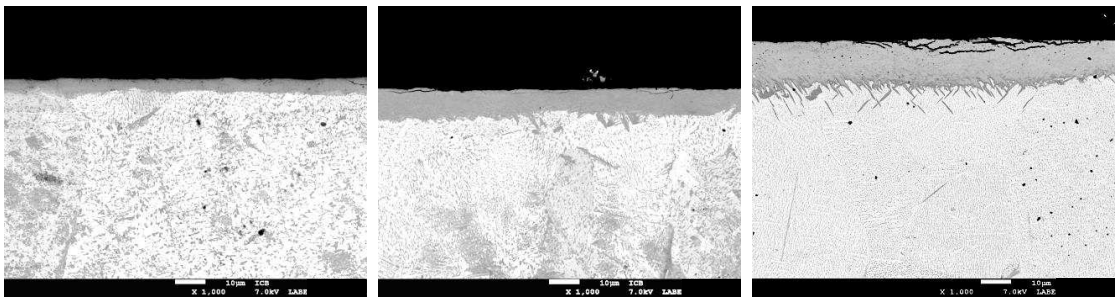
a) b)

Figure 33 : Vue en coupe d'échantillons chargés par la surface polie miroir a) 4h et b) 16h

Aucune différence significative n'est visible sur ces images en termes de forme de la couche de surface par rapport aux observations réalisées sur les tranches polies miroir chargées. Et de la même manière l'épaisseur de cette couche augmente avec la durée de chargement.

Par ailleurs, l'un des objectifs du projet TESAMI, et de ce travail en particulier, est de tester le matériau dans des conditions s'approchant au maximum des conditions opérationnelles. En conséquence, des essais de chargement par la surface à l'état brute de feuillard, c'est-à-dire tel que procuré par le fournisseur, ont été réalisés.

Plusieurs durées de chargement ont été testées, de 4 à 48 heures et les observations effectuées en microscopie électronique à balayage sont données à la figure 34.



a) b) c)

Figure 34 : Vue en coupe d'échantillons chargés par la surface brute a) 4h, b) 16h, et c) 48h

Là aussi l'épaisseur de la couche hydrurée augmente avec la durée de chargement, un phénomène de fissuration apparaît au niveau de la couche de surface pour les chargements de longue durée, et il est intéressant de noter que les pénétrations d'hydrures semblent plus nombreuses que précédemment. Elles apparaissent plus tôt, sont visibles dès 4h de chargement contre 8h précédemment, et plus profondément présentes, notamment pour les durées les plus longues (48h).

Les épaisseurs mesurées sont reportées en fonction de la durée de chargement et comparées aux épaisseurs mesurées dans le cas d'échantillons chargés par la tranche polie miroir (décrits dans la partie précédente) à la figure 35. Sur ce graphique, on observe que les épaisseurs mesurées sur les échantillons chargés par la surface polie miroir (carrés violets) sont très proches des valeurs obtenues par la surface brute (triangles rouges). On en déduit donc que le comportement en hydruration cathodique est similaire avec une surface polie miroir ou avec une surface brute. La texture a donc une influence plus importante que l'état de surface sur la couche d'hydrure.

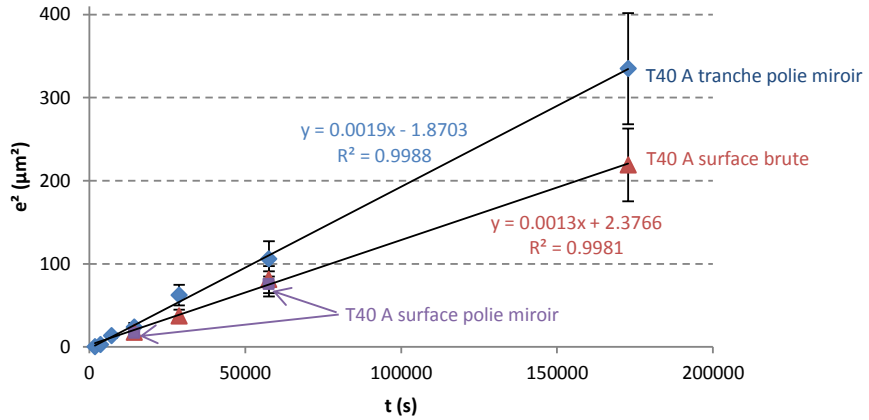


Figure 35 : Carré de l'épaisseur de la couche d'hydrure en fonction de la durée de chargement

Cet impact de la texture se caractérise par une cinétique de formation de la couche d'hydrure plus faible dans le cas des chargements par la surface par rapport aux chargements par la tranche. La régression nous donne ici un coefficient k = 1,3 .10^{-15} $m^2.s^{-1}$.

Un tel effet de texture est lié à l'orientation cristalline des grains par lesquels l'hydrogène pénètre dans le titane. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par des observations réalisées en microscopie électronique à balayage sur un échantillon chargé par la surface pendant 48 heures (figure 36).Cet effet est moins visible pour des durées de chargement plus courtes car l'épaisseur de la couche est trop faible pour mettre en évidence des écarts significatifs d'un grain à l'autre.

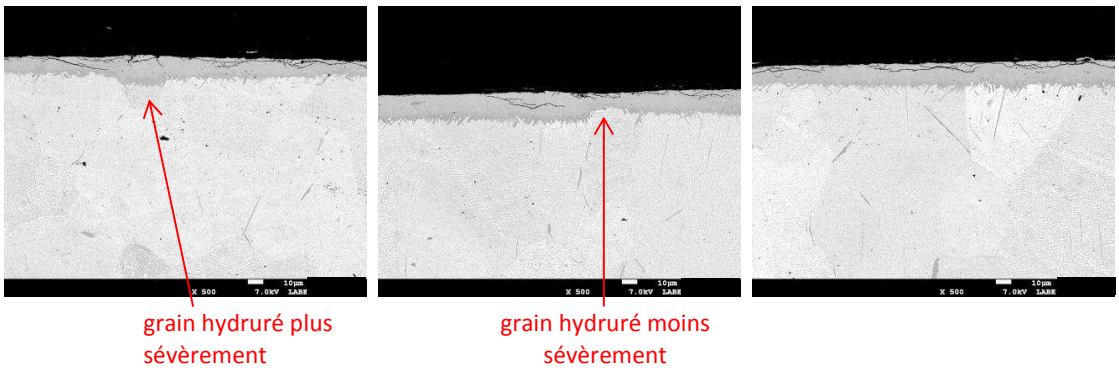


Figure 36 : Vues en coupe MEB d'un échantillon chargé 48h par la surface

On remarque ici que l'hydrure ne se comporte pas de la même manière vis-à-vis de tous les grains. Il apparaît que certains grains sont plus sévèrement hydrurés tandis que d'autres semblent moins favorables à l'absorption de l'hydrogène.

Les pénétrations d'hydrure ne semblent pas non plus se comporter de la même manière d'un grain à l'autre, que ce soit par leur nombre, leur taille (longueur, épaisseur) ou leur orientation. Et au sein d'un même grain, elles s'orientent de manière similaire et forment entre elles un angle de 60° (voir figure 37).

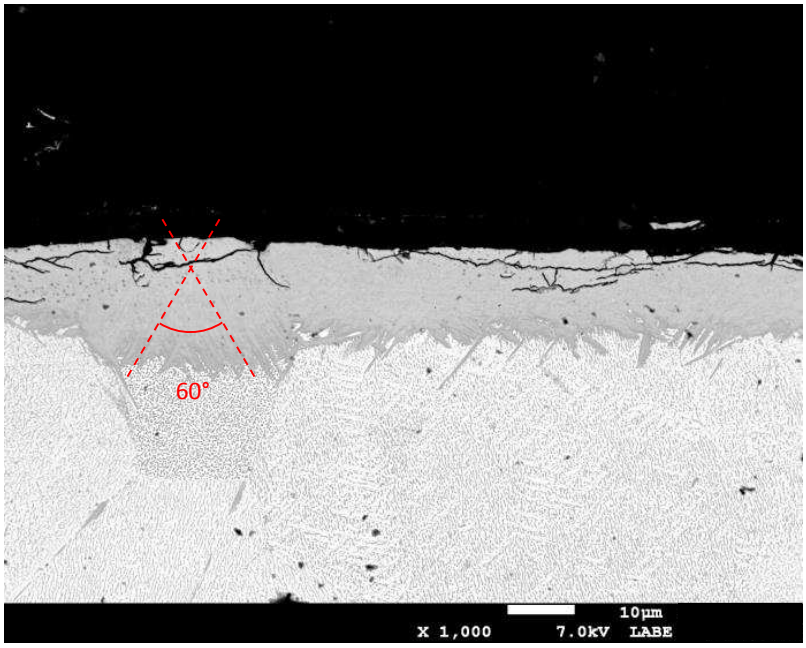


Figure 37 : Observation MEB des pénétrations d'hydrure et mesure de leur orientation

La mesure des angles a été réalisée à l'aide du logiciel de dessin vectoriel GeoGebra, comme décrite à l'annexe III. Il s'agit de l'angle entre les deux plans formés par deux pénétrations. Pour en calculer la valeur moyenne, il a fallu multiplier les mesures d'angles entre les pénétrations au sein de nombreux grains. Les angles que forment les pénétrations entre elles au sein d'un même grain sont environ de 60°, en s'appuyant sur l'hypothèse que les hydrures croissent suivant des plans d'habitat définis et réguliers et que les grains sont quasi-parfaits. Cette valeur d'angle est cohérente avec les plans d'habitat de l'hydrure δ $(10\bar{1}0)$, $(10\bar{1}1)$ et $(10\bar{1}2)$ connus [68, 69] autorisant une symétrie d'ordre 3 autour de l'axe c : 0, 60, 120°.

Ces faits semblent montrer que l'orientation cristalline joue un rôle de premier ordre sur l'absorption d'hydrogène ainsi que sur la sévérité de l'hydruration de surface du matériau.

3.3. Influence de l'orientation cristalline sur la formation des hydrures

Il a précédemment été mis en évidence (partie 3.2.2) que l'orientation cristalline jouerait un rôle important dans l'absorption d'hydrogène, certains grains y étant plus ou moins sensibles. Certaines observations effectuées révèlent une orientation privilégiée pour l'hydruration des grains (figure 38).

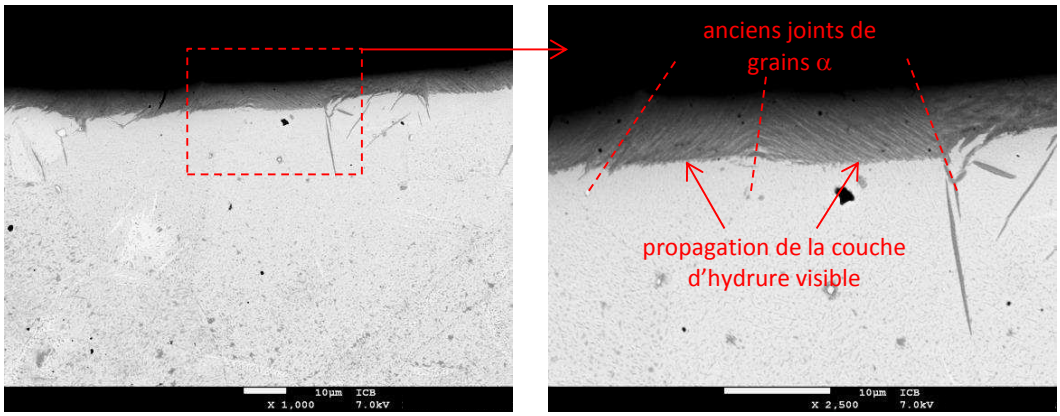


Figure 38 : Vue en coupe de la surface d'un échantillon en T40 A chargé 16h, propagation des hydrures

On voit là distinctement les anciens joints de grains ainsi que la direction suivant laquelle l'hydrogène pénètre dans chaque grain. Les colonnes d'hydrure suggèrent alors que l'hydrure croît suivant une direction cristalline préférentielle.

De plus, en présence de défauts plans au sein du grain, tels une macle ou un joint de grains, l'hydrure peut être amené à voire sa direction de propagation déviée, voire stoppée (figure 39).

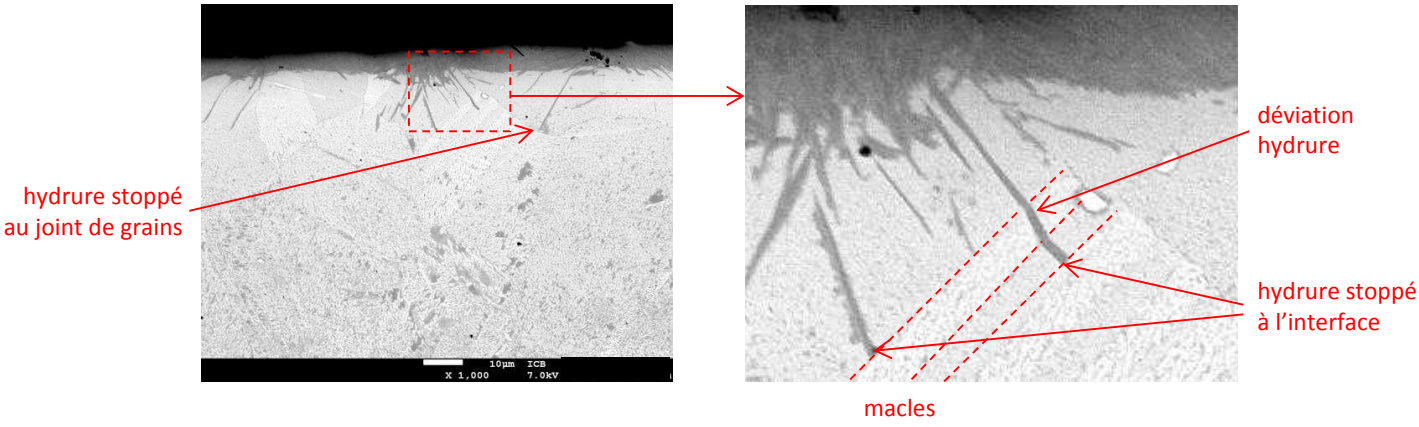


Figure 39 : Vue en coupe de la surface d'un échantillon de T40 A chargé 16h, déviation des hydrures

L'effet de l'orientation cristalline et des interfaces de défauts cristallins sur la propagation des hydrures est ici prégnant. Afin d'étudier le lien entre orientation cristalline et hydruration, des analyses EBSD ont été entreprises. Pour ce faire, des échantillons chargés pendant 48 heures ont été enrobés puis polis selon le protocole décrit à l'annexe I.

A la suite de ce protocole, des cartographies EBSD ont été acquises à l'aide du MEB JEOL JSM 7600F sur des échantillons chargés 48 heures. Ces cartographies d'orientation cristalline des grains sont présentées à la figure 40.

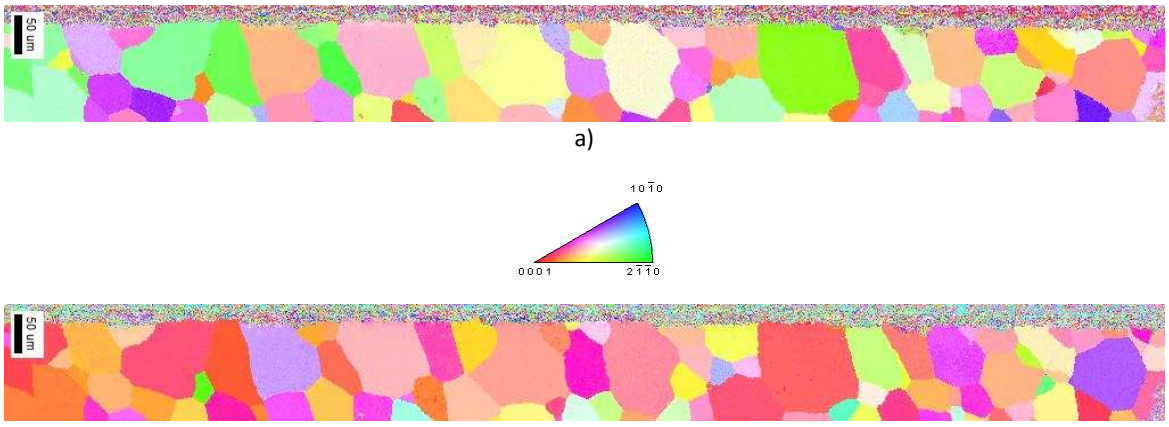
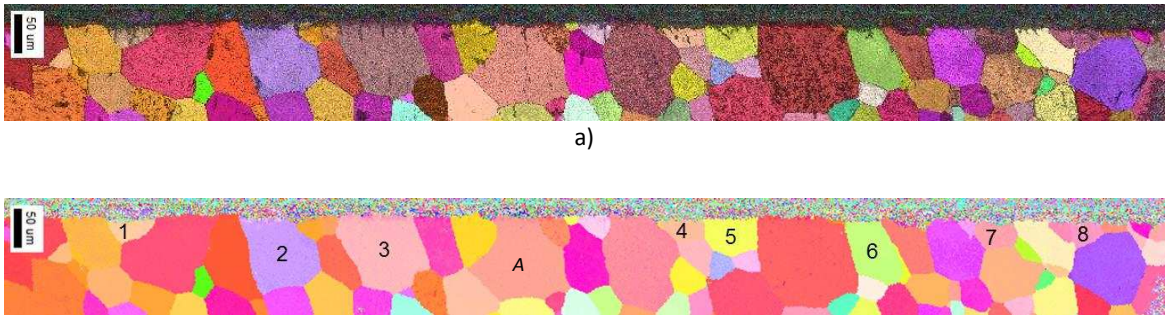


Figure 40 : Cartographies EBSD réalisées sur un échantillon chargé 48 heures par la surface a) orientation perçue par le détecteur, et b) orientation à la surface hydrurée

On peut voir à la figure 40a la couche d'hydrure de surface, où les pixels ne sont pas indexés, ainsi que les grains de titane α sous-jacents à la surface. Cette représentation est réalisée selon l'axe du détecteur, c'est-à-dire normale à la surface analysée. Néanmoins, la surface analysée ne correspond pas à la surface hydrurée, puisque l'analyse est réalisée sur la tranche de l'échantillon tandis que c'est l'orientation des grains par rapport à la surface par laquelle l'hydrogène pénètre qui importe.

Aussi, les cartographies acquises ont été réorientées afin de représenter la projection de l'orientation du grain par rapport à la surface chargée et non plus par rapport à la surface analysée, ce qui a permis d'aboutir à la figure 40b. On remarque alors que les teintes les plus représentées sont relativement proches de la direction <0001>, qui correspond à l'axe c de la structure cristalline hexagonale : nuances de mauve, rouge, rose, orange, jaune. Ces nuances de couleur traduisent la texture de surface du feuillard précédemment mise en évidence.

En superposant la cartographie d'orientation avec l'image MEB, la figure 41a est formée. Cette représentation permet d'identifier aisément les grains les plus sévèrement hydrurés, c'est-à-dire le long desquels l'épaisseur de la couche d'hydrure est significativement plus épaisse (sans tenir compte des pénétrations locales). En l'occurrence, ils sont repérés à la figure 41b et notés de 1 à 8.



a)

b)

Figure 41 : Cartographies EBSD a) superposée à l'image MEB, et b) indexation des grains les plus hydrurés

L'objectif est alors d'établir une tendance entre cette sensibilité à l'hydrogène et les directions suivant lesquelles l'hydrogène a été absorbé. Pour ce faire, trois plages angulaires autour de la direction <0001> ont été définies, 0-25°, 25-65° et 65-90°. La figure 42a représente ces trois plages sur la zone analysée. Il est alors remarquable que les grains les plus hydrurés se retrouvent dans la plage médiane 25-65°, dont les grains précédemment repérés.

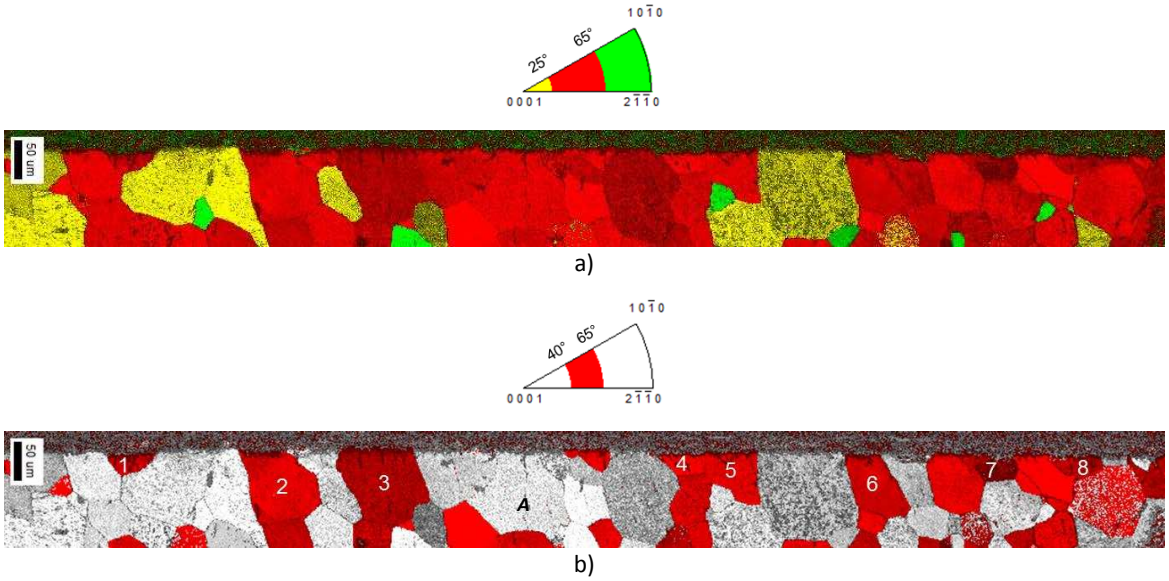


Figure 42 : Cartographie d'orientation des grains réalisée par plages d'angles autour de l'axe c, a) sur trois plages d'angles (0°-25° jaune, 25°-65° rouge, 65°-90° vert), et b) sur une plage d'angles réduite (40°-65°)

Cette plage angulaire représente un cône creux autour de l'axe c, ce qui signifie que les directions cristallographiques favorables à l'absorption de l'hydrogène sont incluses dans ce cône. Les directions trop proches de l'axe c ou du plan de base de la structure hexagonale semblent, a priori, défavorables à l'hydruration.

Et pour ce qui est des grains pré-indexés, la figure 42b met en évidence une tendance bien plus précise, pour des angles compris entre 40 et 65° autour de l'axe c. Les directions cristallographiques comprises dans ce cône sont donc celles qui favorisent l'hydruration de la nuance étudiée. Ces résultats ont été obtenus sur trois autres zones de taille identique. Les directions cristallines mises en cause traversent probablement des plans cristallins peu denses et donc propices aux sauts d'atomes d'hydrogène d'un site interstitiel à un autre.

Il apparaît également que certaines avancées locales de l'hydrure soient davantage la conséquence de défauts cristallins que de l'orientation cristalline (voir grain A à la figure 42b). La direction de diffusion de l'hydrogène joue donc un rôle important sur la pénétration de l'hydrure, au même titre que certains défauts cristallins, macles, joints de grains, qui peuvent se révéler favorables ou pénalisants pour la diffusion de l'hydrogène.

La texture peut donc se révéler délétère pour ce qui est des propriétés mécaniques du titane exposé à l'hydrogène, mais peut être éventuellement employée comme barrière à la pénétration de l'hydrogène dans le cas où elle serait maîtrisée. Les procédés de mise en forme du feuillard ont donc un rôle très important dans cet objectif.

3.4. Effet d'un oxyde de surface sur l'hydruration électrochimique

Afin de comprendre l'effet d'une couche d'oxyde de surface sur l'absorption d'hydrogène par le titane, des expériences d'oxydation à haute température ont été réalisées. Il a été mis en évidence qu'une couche de TiO_2 rutile avait un impact positif sur la réduction de la quantité d'hydrogène pénétrant au sein du titane [45]. Un protocole d'oxydation se basant sur des données internes à NEOTISS a ainsi été mis au point. Ce traitement est réalisé au sein d'un four programmable NEYTECH Qex, sur des échantillons identiques à ceux utilisés pour les chargements cathodiques, dans les conditions suivantes :

- 850°C
- 15 minutes

- air ambiant (pression atmosphérique)
- refroidissement hors four (trempe à l'air).

Des conditions aussi sévères peuvent avoir un impact significatif sur le matériau. Un traitement thermique à 850°C pourrait entrainer un grossissement de grains, un recuit de certains défauts ainsi qu'une modification de la texture.

A la suite de ces traitements, des observations en microscopie électronique à balayage ont été effectuées et révèlent la formation d'une couche (figure 43) uniforme à la surface de l'échantillon qui apparaît plus sombre en imagerie d'électrons rétrodiffusés et semble adhérente à la surface du substrat. Au-dessous de cette couche, se trouve une zone dont la structure et la sensibilité à l'attaque chimique apparaissent différentes du reste du substrat, il s'agit de la zone d'alpha-case, correspondant à une solution solide de titane α enrichie en oxygène [70, 71].

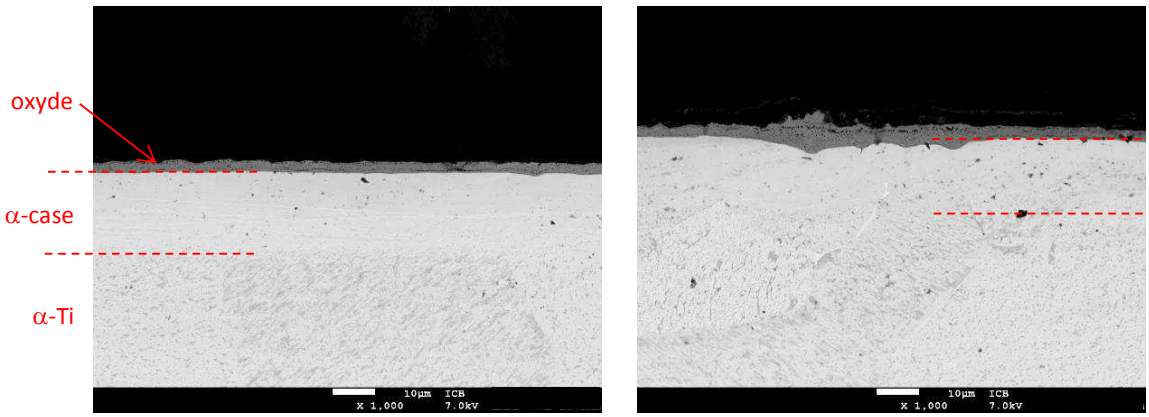


Figure 43 : Vue en coupe MEB de la surface du T40 A oxydé à haute température (850°C)

La couche d'oxyde formée possède une épaisseur de 3 µm, toutefois l'épaisseur apparaît plus importante par endroits. L'alpha-case quant à lui s'étend sur 18 µm d'épaisseur. Les deux couches sont présentes sur toute la périphérie des échantillons.

Une observation directe de la surface oxydée (figure 44) permet de s'apercevoir que la couche de surface est constituée de cristaux qui recouvrent effectivement l'intégralité de l'échantillon. Les cristaux apparaissent au MEB de forme allongée et de taille comprise entre 200 nm et 1 µm.

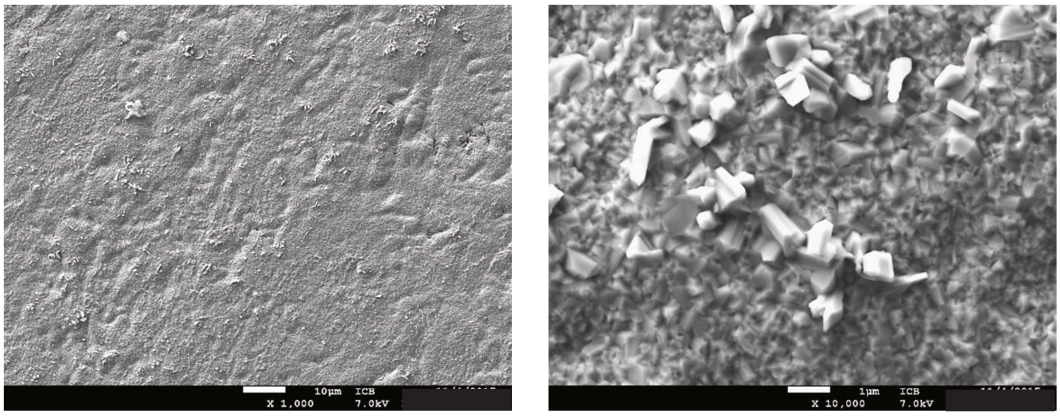


Figure 44 : Vue MEB en électrons secondaires de la surface du T40 oxydé à haute température

Une analyse par diffraction des rayons X a permis d'identifier cette couche comme étant une phase de nature TiO_2 et de structure rutile (figure 45). Il est également remarquable qu'une autre phase oxydée est formée : Ti_2O.

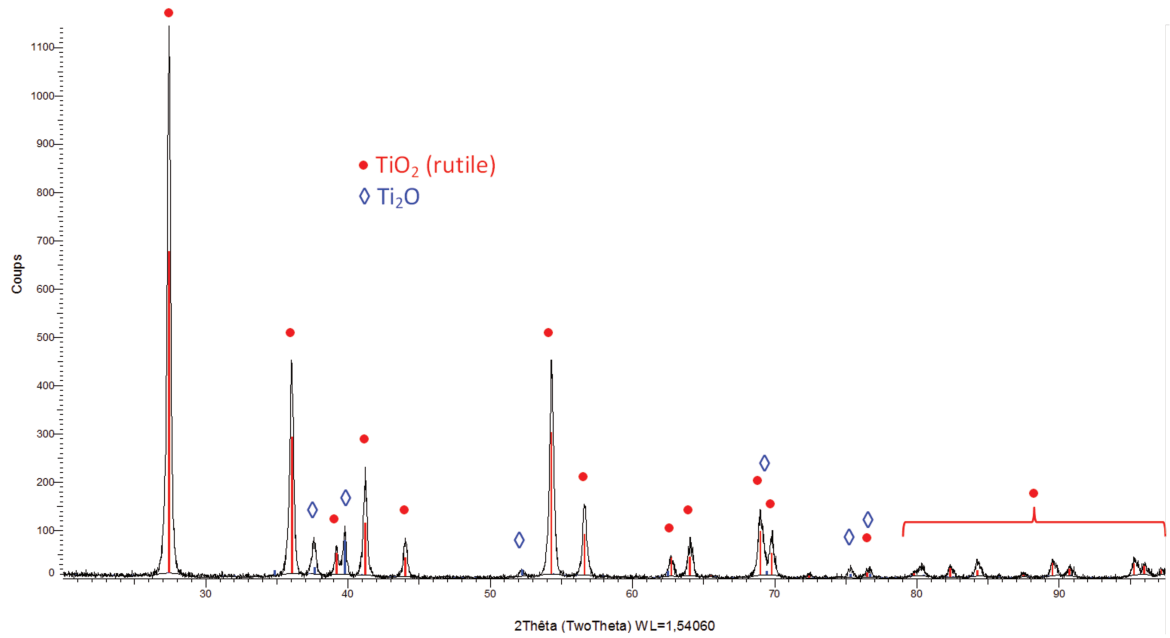


Figure 45 : Diffractogramme acquis sur la surface du T40 A oxydé à haute température

Cependant, des observations plus détaillées révèlent que cette couche comporte plusieurs défauts, visibles à la figure 46.

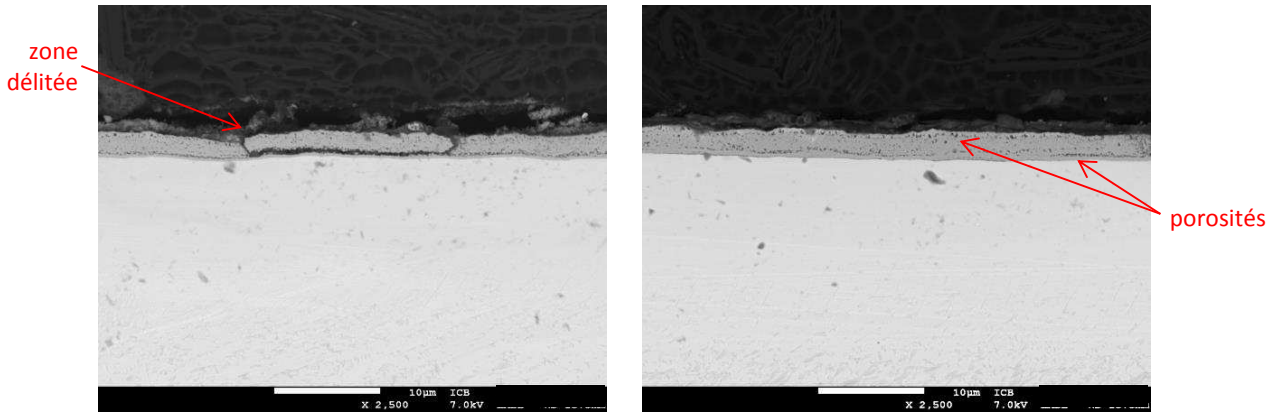


Figure 46 : Vue en coupe MEB de la surface du T40 A oxydé à haute température

On constate clairement ici que la couche n'est pas parfaitement adhérente puisque des morceaux de l'oxyde se sont détachés par endroit. Et même si ces délitements se sont révélés peu nombreux (3 sur l'ensemble de l'échantillon), cette zone peut constituer une brèche dans la protection à l'hydrogène. De même, des porosités ont été observées au niveau de l'oxyde et ce, tout le long de la couche. De telles porosités constituent des points faibles à la fois mécaniques, favorisant le délaminage de l'oxyde et affaiblissant son adhérence, et chimiques, facilitant potentiellement le passage de l'hydrogène.

Des chargements cathodiques ont été réalisés sur ces échantillons pré-oxydés, pendant 48 heures. La microstructure du T40 A pré-oxydé et chargé en hydrogène a été observée au MEB (voir figure 47).

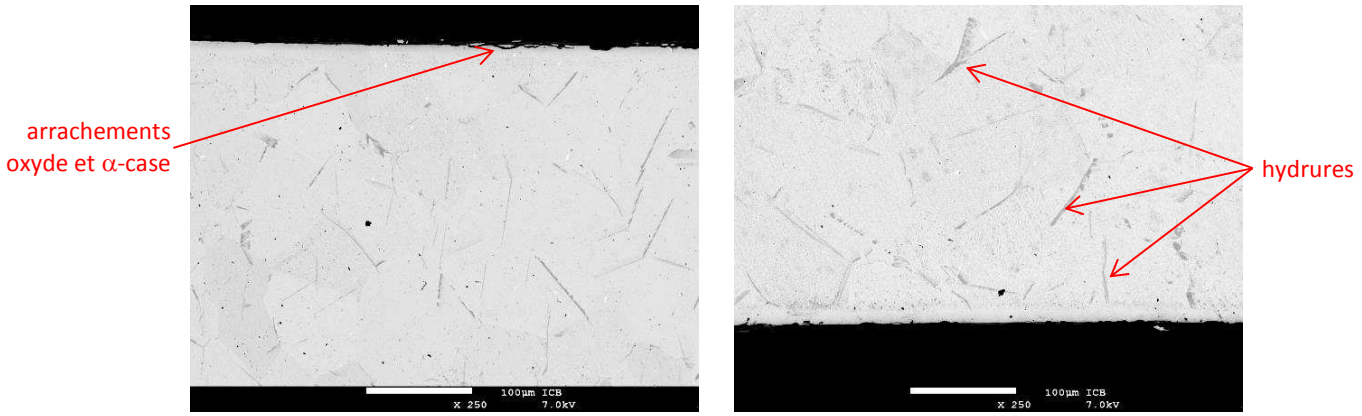
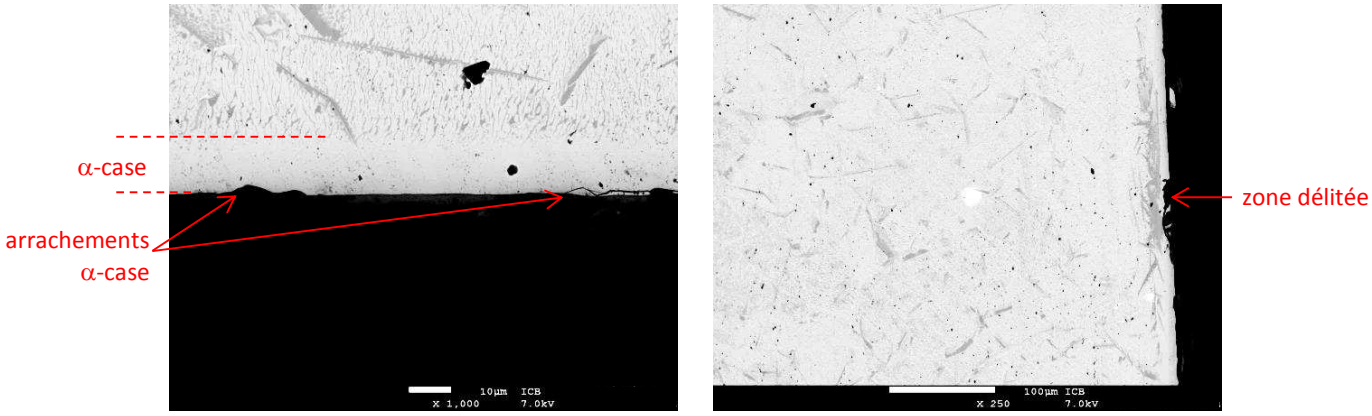


Figure 47 : Vue en coupe des faces opposées du T40 A oxydé puis hydruré électrochimiquement pendant 48h

On observe alors plusieurs phénomènes. Tout d'abord, une décohésion à l'interface métal-oxyde a occasionné des arrachements conséquents de l'oxyde. Plus localement la zone d'alpha-case a également subi des arrachements, probablement liés à une fragilisation par l'oxygène et l'hydrogène en solution solide.

Ensuite, des hydrures ont été observés dans tout le volume du matériau, répartis sous forme d'aiguilles allongées. On rappelle ici que seule une face de l'échantillon a été mise en contact avec la solution lors du chargement (voir partie 2.1.2, figure 19). Après chargement, on retrouve pourtant une répartition homogène des hydrures. L'hydrogène semble avoir pénétré depuis toutes les faces de l'échantillon. Les différents défauts identifiés précédemment dans la couche d'oxyde ont pu faciliter la propagation de l'hydrogène sur toute la superficie de l'échantillon.

Egalement, la zone d'alpha-case semble être dépourvue d'hydrure (voir figure 48a). Un tel phénomène peut s'expliquer par la différence de coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le titane α pur et dans une solution solide d'oxygène dans α-Ti. En effet, il a été démontré que le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le titane hexagonal serait deux fois plus important avec une teneur en oxygène de 15% atomiques [72]. Egalement, la présence d'oxygène en solution solide augmente sensiblement la solubilité de l'hydrogène en phase α [73]. Ces deux données limitent donc la probabilité de précipitation de l'hydrure dans la zone d'alpha-case.



a) b)

Figure 48 : Observations MEB du T40 A oxydé puis chargé en hydrogène pendant 48h, a) arrachements dans l'alpha-case, et b) zone délitée

A la figure 48b, on observe également qu'à la suite d'un délitement de la couche d'oxyde, de l'hydrure s'est formé autour de ce point d'entrée dans l'alpha-case. L'alpha-case, pour toutes les raisons citées précédemment, est d'ordinaire défavorable à la précipitation des hydrures. Soit il s'agit

d'une zone où l'alpha-case est totalement absent, soit la teneur locale en hydrogène au niveau de cette zone est élevée. Sur la figure 48b, on observe un hydrure se propageant parallèlement à la surface sans pénétrer la zone d'alpha case. La première hypothèse semble donc plus probable et l'alpha-case, fragile, se serait délité localement de manière préalable au chargement, créant une « porte d'entrée » à l'hydrogène.

L'effet protecteur de l'oxyde semble ici tout relatif. Cependant, l'expérience a permis de mettre clairement en évidence la différence de mode de diffusion de l'hydrogène et de précipitation de l'hydrure induites par la présence de cet oxyde en surface du titane. Il faut également nuancer ces conclusions au regard du fait qu'il s'agit d'un essai préliminaire, donc peu optimisé. Le résultat aurait pu être différent pour d'autres conditions de pré-oxydation du matériau.

On peut donc conclure ici que le traitement d'oxydation testé ici n'a pas pleinement joué son rôle de barrière, mais modifie le mode de diffusion de l'hydrogène. Il empêche une couche continue de se former à la surface mais permet parallèlement à des hydrures de précipiter sous forme d'aiguilles dans le volume de l'échantillon.

4. Impact de la nuance d'alliage sur l'hydruration cathodique

4.1. Chargement cathodique d'une autre nuance grade 2 : le T40 B

4.1.1. Caractérisation de la nuance T40 B

Dans le but d'étudier l'impact de la composition d'alliage sur le comportement en hydruration, une seconde nuance de T40, nommée T40 B dans la suite du document, a fait l'objet de chargements cathodiques et a été analysée de manière comparative aux résultats obtenus dans le cas du T40 A. Cette nuance a été approvisionnée sous forme de tôles de 1,6 mm d'épaisseur. On donne au Tableau 7 les teneurs admissibles selon l'ASTM, ainsi que les teneurs mesurées au sein des deux nuances T40 A et T40 B pour comparaison.

Elément	Ti	Fe	O	N	C	H
Teneur maxi (ppm m.)		*3000*	*2500*	*300*	*1000*	*150*
Teneur nominale (% m.)	*99,2*					
Teneur T40 A	bal.	460	800	< 20	95	27
Teneur T40 B	bal.	1200	850	70	90	25

Tableau 7 : Teneurs limites admises pour un alliage de titane grade 2 (T40) selon ASTM B265, comparaison avec les teneurs mesurées au sein des nuances T40 B et T40 A

On constate ici une différence importante au niveau de la teneur en fer, presque trois fois supérieure pour le T40 B. Un niveau plus élevé en fer a des conséquences en ce qui concerne la microstructure et les propriétés mécaniques du matériau, notamment un durcissement structural. En outre, la teneur en fer impacte directement le nombre de précipités TiFe présents au niveau de la microstructure, comme le montre la figure 49.

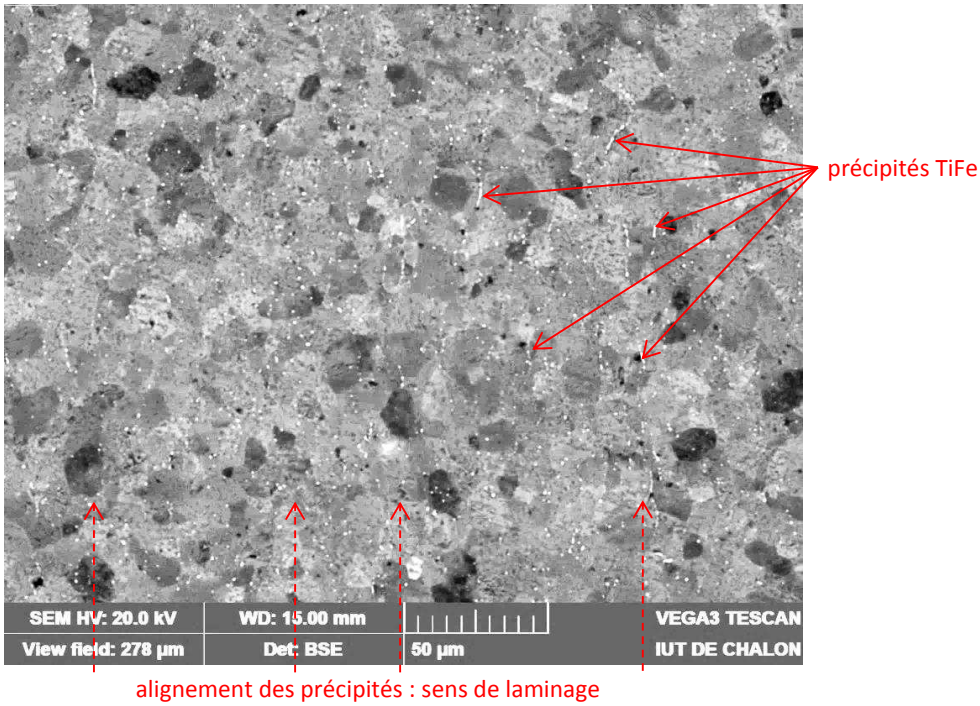


Figure 49 : Observation MEB de la microsctructure du T40 B (tranche LS)

Le taux de fer plus élevé implique une densité de précipités plus importante au sein de la matrice. Il est remarquable que ces précipités sont ici souvent de forme allongée, contrairement au T40 A qui présentait des précipités à la géométrie plus sphérique. Une autre remarque est l'alignement de ces précipités dans le sens de laminage.

Un autre élément de comparaison visible est la taille de grains. La microstructure du T40 B présente des grains de 10 à 15 µm de diamètre, plus petits que dans le cas du T40 A qui avait une taille moyenne de grains de 35 µm. Une taille de grain ainsi raffinée est le fruit de différences significatives dans le mode d'élaboration, laminage, recuit, mais également de la présence des nombreux précipités, qui pourraient bloquer la recristallisation de l'alliage et la croissance des grains. Il est donc possible que la microstructure du T40 B présente une cristallinité moins importante que le T40 A.

En observant la microstructure du T40 B (figure 50) dans les trois sens, on s'aperçoit que les grains ont une taille et une forme similaire quelle que soit la direction d'observation, ce qui suggère une géométrie de grains équiaxes.

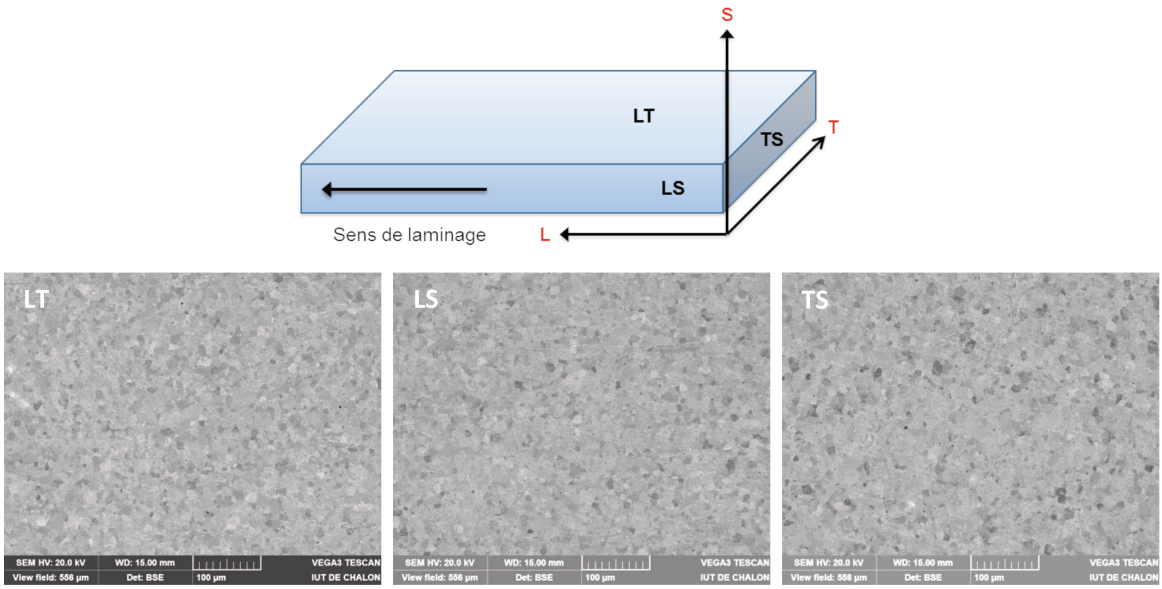


Figure 50 : Microstructure de la nuance T40 B observée au MEB dans le sens a) LT, b) LS, et c) TS

De la même manière qu'à la figure 49, dans les sens d'observation LS et TS, les précipités se trouvent alignés avec une morphologie allongée. Dans la direction LT, les alignements de précipités semblent plus larges et diffus, moins clairement définis.

Toutes les différences ainsi identifiées au niveau de la microstructure devraient impliquer des propriétés mécaniques différentes. La dureté du T40 B a ainsi été mesurée dans les trois directions LT, LS et TS et reportées, pour comparaison à la nuance T40 A, à la figure 51.

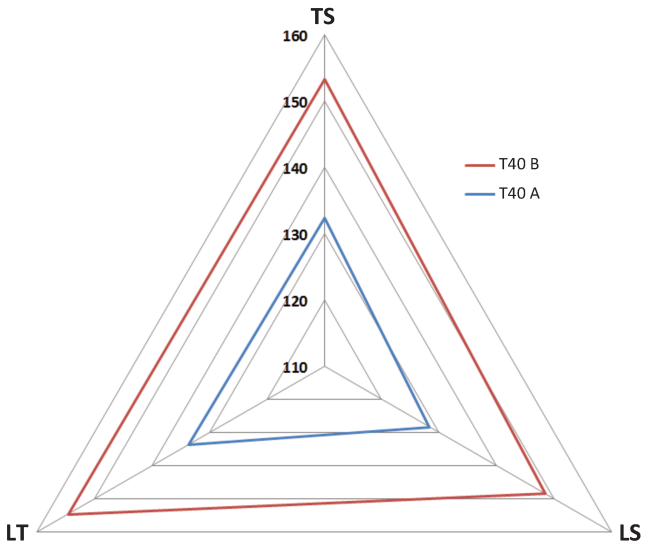


Figure 51 : Répartition de la dureté en fonction du sens de mesure pour la tôle T40 B, comparaison avec la dureté du feuillard T40 A

Il est clair que les duretés mesurées sont supérieures dans le cas du T40 B, aux environs de 150 HV, que pour le T40 A, précédemment estimées à 135 HV. Ce durcissement du T40 B a deux origines, explicitées avec l'analyse de la microstructure : une taille de grain plus faible (effet Hall-Petch) et une densité de précipités TiFe plus importante (durcissement structural). Il est également possible que les teneurs en impuretés plus élevées, oxygène et azote notamment, aient une influence sur la dureté.

Toutefois, la répartition de la dureté semble très similaire dans les deux cas, c'est-à-dire qu'il y a peu de différence d'une direction à l'autre. A titre comparatif, la texture du feuillard T40 B a été mesurée par diffraction des rayons X et les figures de pôles sont présentées à la figure 52.

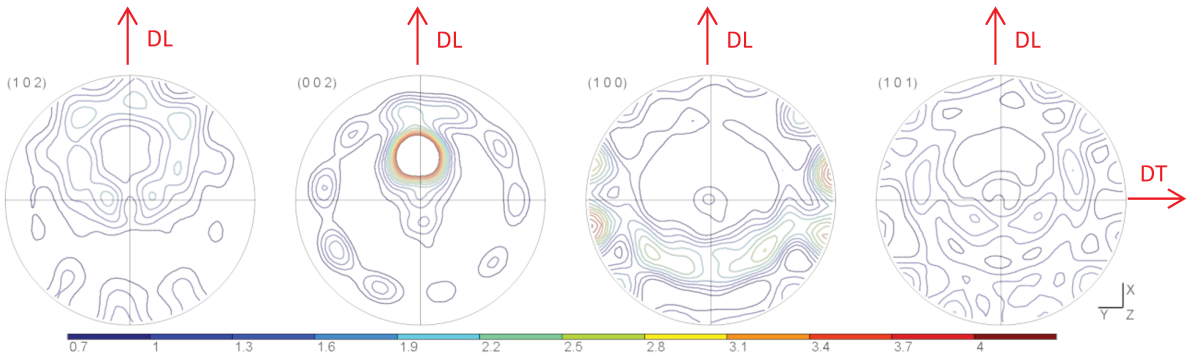


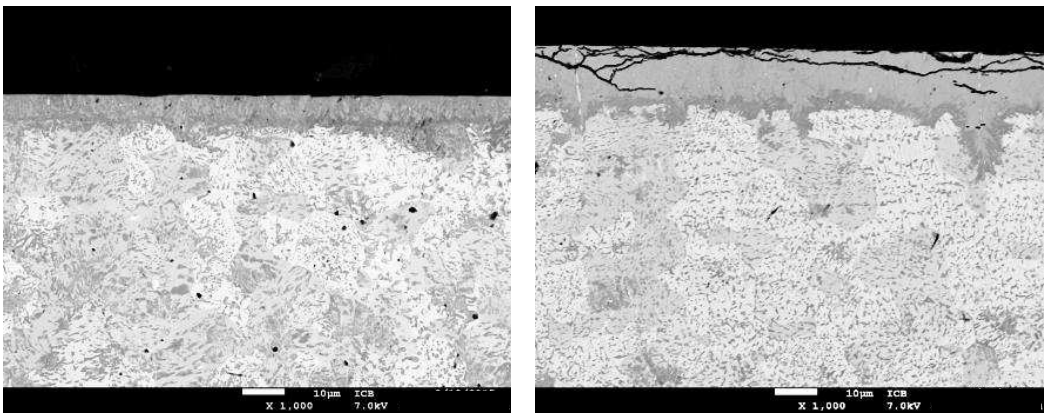
Figure 52 : Figures de pôle obtenues par DRX sur la face LT du feuillard T40 B

De même que pour le T40 A, on note ici une texture marquée, en particulier un pôle visible à la représentation du plan (002), avec l'axe c incliné d'environ 30° par rapport à la normale à la

surface du feuillard. Cette figure marque une différence supplémentaire avec le T40 A. Un pôle seul ainsi incliné est la conséquence d'un procédé de mise en forme asymétrique, induisant un cisaillement très important dans l'épaisseur du matériau.

4.1.2. Effet des précipités TiFe sur la formation d'une couche d'hydrure

Les différences significatives mises en évidence ci-avant vont nous permettre d'étudier l'effet de la nuance sur la formation de l'hydrure, à la fois en termes de composition chimique, de mise en forme ou d'état de surface. A ces fins, des échantillons plats découpés à partir de la nuance T40 B ont été hydrurées électrochimiquement sur la tranche TS avec un état de surface poli-miroir. Plusieurs durées ont été testées et analysées en microscopie électronique à balayage (Figure 53).



a) b)

Figure 53 : Vues en coupe d'échantillons de T40 B chargés a) 4h, b) 48h

On remarque alors que, de manière similaire au cas du T40 A, il se forme en surface une couche d'hydrure. De la même façon l'épaisseur de cette couche augmente avec la durée de chargement et pour des durées importantes de chargement un phénomène de fissuration apparaît au sein de la couche de surface ainsi que des pénétrations locales d'hydrure (voir figure 53b).

Cependant, sa structure ainsi que l'interface métal/hydrure semblent moins bien définis que pour le T40 A. Ce constat est fait pour toutes les durées de chargements et peut s'expliquer par la différence de cristallinité avec le T40 A. En effet, les grains du T40 B sont moins bien définis et la microstructure contient des défauts en quantité probablement plus importante. Ces défauts pouvant faire barrière à la diffusion de l'hydrogène.

La différence de texture peut également jouer un rôle. Elle traduit la présence d'un champ de contraintes de cisaillement au sein du matériau. Ces contraintes peuvent avoir une incidence sur la propagation de l'hydrogène et la fréquence de saut d'un site interstitiel à un autre.

En mesurant l'épaisseur de la couche d'hydrure formée après différentes durées et en comparant ces valeurs aux résultats du T40 A, on peut les reporter en fonction de la durée de chargement afin d'obtenir la courbe tracée à la figure 54.

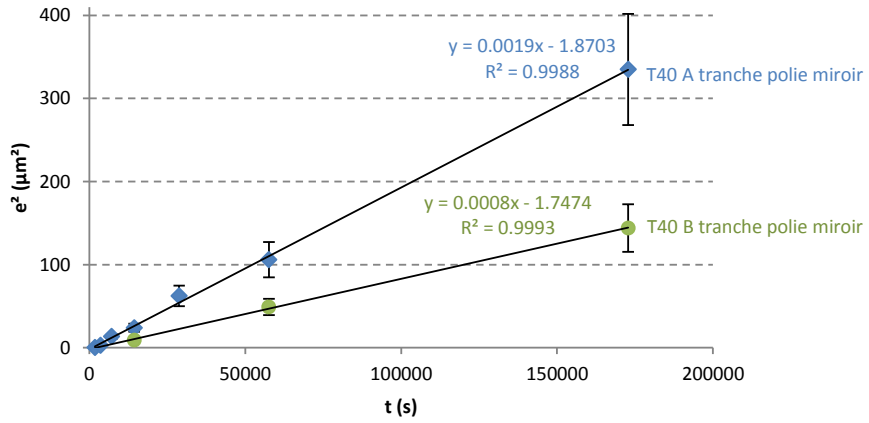


Figure 54 : Carré de l'épaisseur de la couche d'hydrure en fonction de la durée de chargement, comparaison entre le T40 B et le T40 A

On constate ici que la cinétique de formation de la couche d'hydrure à la surface du matériau est très inférieure pour le T40 B à ce qu'elle est pour le T40 A. La constante cinétique vaut ici k = 0,8 $.10^{-15}$ $m^2.s^{-1}$, soit inférieur de 58% à la cinétique mesurée pour le T40 A. Il est probable que le taux de fer ainsi que la différence de texture jouent un rôle prépondérant dans la manière dont l'hydrogène pénètre dans le titane.

Les contraintes de cisaillement peuvent éventuellement limiter la percolation des sites interstitiels. La déformation de cisaillement est également connue pour augmenter le nombre d'interfaces internes au métal, joints de macles et sous joints de grains en particulier. Et il a été démontré précédemment que ces interfaces pouvaient dévier, voire stopper la progression de l'hydrure. Pour s'en assurer, des analyses en microscopie électronique en transmission (MET) pourraient être menées avant et après hydruration.

Au contraire la teneur en fer plus élevée pose d'autres questions, en particulier au voisinage des précipités TiFe. Il a notamment été constaté que les précipités TiFe allongés répartis au sein du

T40 B et proches de la surface chargée favoriseraient localement la pénétration de l'hydrogène et donc la formation d'hydrure plus profondément (voir figure 55).

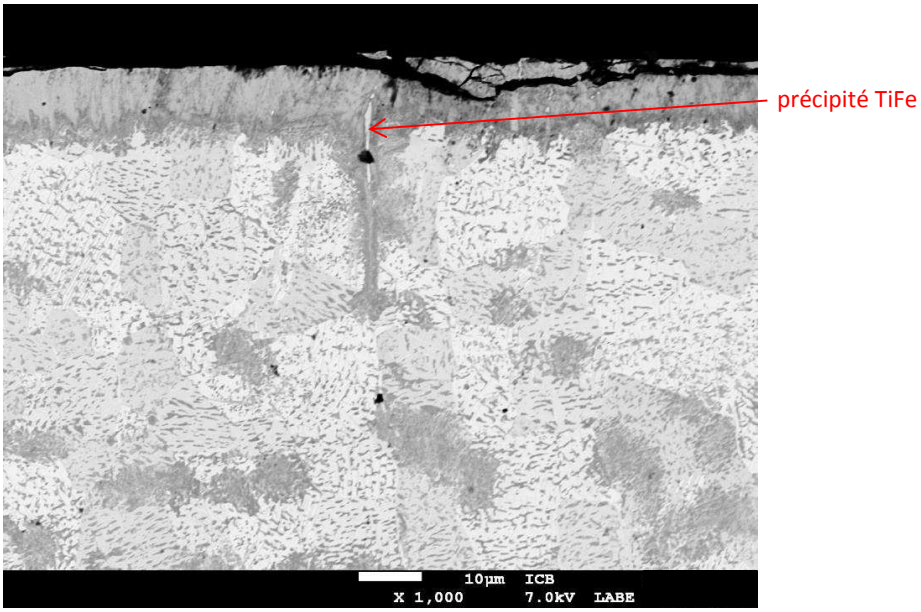


Figure 55 : Vue en coupe de la surface d'un échantillon de T40 B chargé 48h

L'hydrure semble se former autour du précipité, lui servant alors de support de germination. Il a d'ailleurs été observé un fait similaire dans le cas de chargements en hydrogène gazeux [46] où une teneur élevée en fer favorisait la rétention de l'hydrogène. L'interface métal/précipité constitue potentiellement un chemin privilégié de diffusion pour l'hydrogène le long du précipité par rapport à la matrice titane α.

La teneur en fer importante du feuillard T40 B semble jouer un rôle par l'intermédiaire des précipités TiFe. En effet, même si, dans nos conditions, l'épaisseur moyenne de la couche d'hydrure formée est plus faible, et la cinétique de formation de cette couche plus lente, l'interface entre la matrice α-Ti et les précipités TiFe semble jouer un rôle de piège à hydrogène et de lieu privilégié de précipitation des hydrures. La morphologie allongée des précipités est alors localement favorable à l'incursion plus profonde d'hydrures. La question se pose alors en termes de propriétés mécaniques du matériau ainsi hydruré, à savoir si l'interface métal-précipité seule est plus favorable, ou non, que la double interface métal/hydrure-précipité à la propagation de la déformation mécanique. Pour déterminer si l'hydrure serait la source d'une fragilisation et d'une rupture prématurée, des tests de résilience sur feuillards vierge et hydruré pourraient être réalisés.

4.2. Chargement cathodique d'un alliage de titane α+β

4.2.1. Caractérisation de la nuance TA6V

La matrice du titane commercialement pur est composée à 100% de phase α-Ti parsemé de précipités intermétalliques TiFe. Néanmoins, les résultats obtenus sur ce type d'alliage ne préjugent pas de ce qu'il en serait pour des alliages commerciaux α+β et donc de l'influence de la phase β sur l'absorption d'hydrogène et l'hydruration du matériau. Dans cet objectif l'alliage TA6V, alliage le plus étudié mais également le plus largement utilisé, a été considéré dans le cadre du présent travail.

De même que pour les deux nuances de T40 précédemment étudiées, l'ASTM définit la gamme de composition de l'alliage TA6V, nommé grade 5 selon la nomenclature anglo-saxonne, et précise les teneurs nominales en éléments d'alliage et admissibles en impuretés (Tableau 8).

Elément	Ti	Al	V	Fe	O	N	C	H
Teneur maxi (ppm m.)				*2500*	*2000*	*200*	*1000*	*150*
Teneur maxi (% m.)	*90,0*	*6,0*	*4,0*					
Teneur mesurée TA6V	bal.	6,2	4,0	1400	1900	45	200	45

Tableau 8 : Teneurs limites admises pour un alliage de titane grade 5 (TA6V) selon ASTM B265, comparaison avec les teneurs mesurées dans le TA6V étudié au cours du projet TESAMI

On constate alors que le taux d'aluminium est légèrement plus élevé que la norme et que les éléments d'impuretés sont contrôlés sensiblement en dessous de la limite admise. Le taux de vanadium est, quant à lui, tout à fait en accord avec la norme et permet de stabiliser une fraction volumique en phase β à température ambiante [5, 74] traduisant son caractère bêta-gène isomorphe vis-à-vis du titane.

La microstructure révèle d'ailleurs la présence de phase β, apparaissant en microscopie électronique à balayage sous forme d'un réseau de filaments plus clairs, visible à la figure 56.

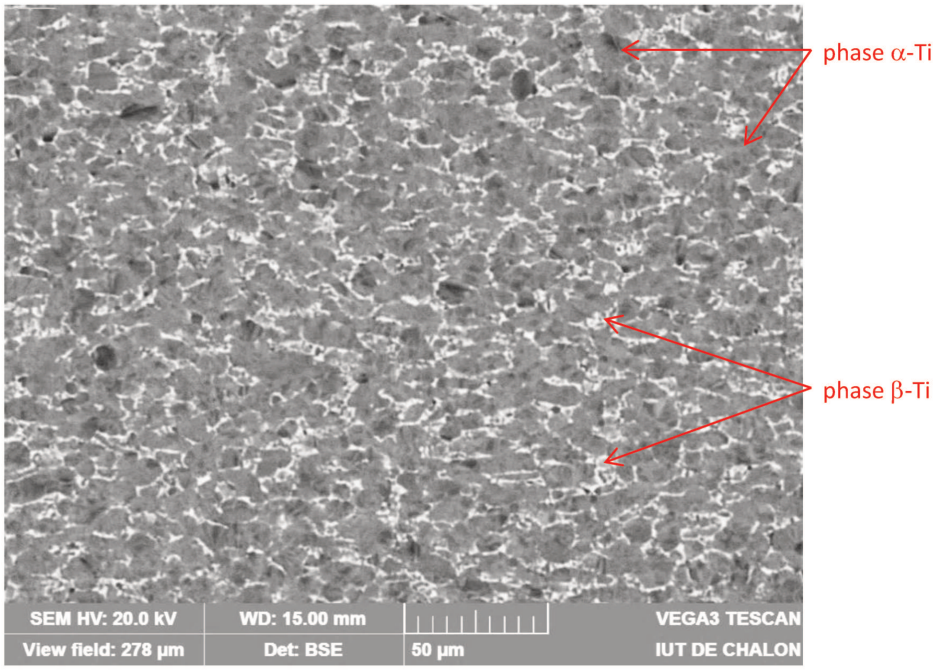
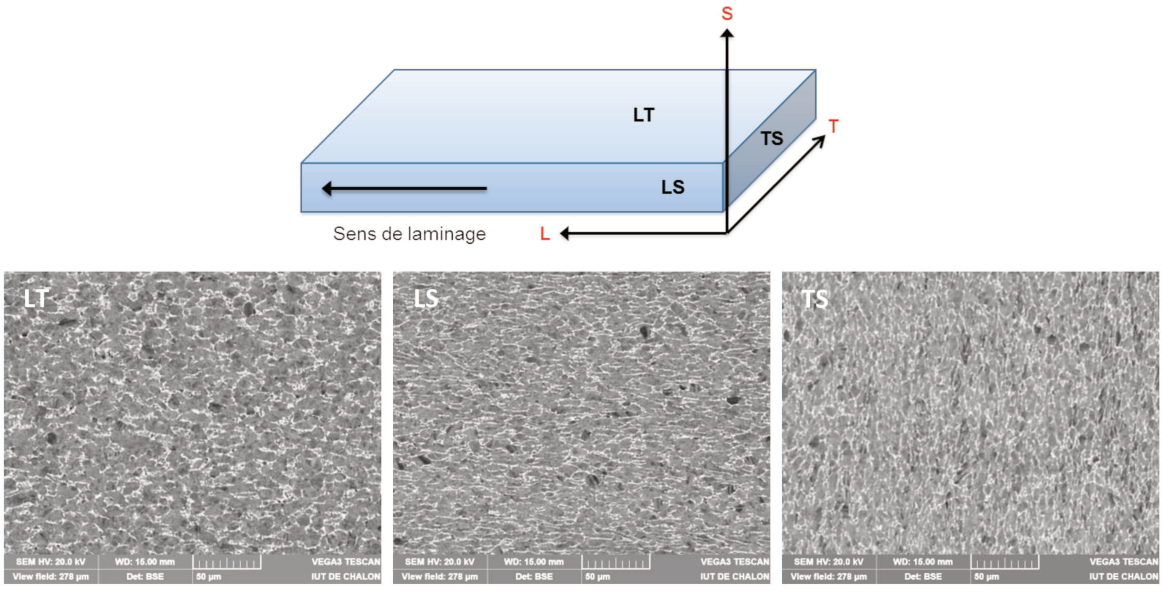


Figure 56 : Microstructure du TA6V observée au MEB

La phase β se trouve répartie en décoration autour des grains α et représente une fraction volumique de 7 % de l'alliage.

Observée dans les trois directions, la microstructure s'avère orientée avec des grains α plus allongés dans la longueur (LS) et la largeur (TS) de la tôle, reliquat du procédé de fabrication par laminage (figure 57b et c).



a) b) c)

Figure 57 : Microstructure de la nuance TA6V observée au MEB dans le sens a) LT, b) LS, et c) TS

La microstructure de l'alliage est manifestement différente dans le plan LT par rapport aux plans d'observation LS et TS. Ces morphologies de grains laissent présager une certaine anisotropie des propriétés, notamment mécaniques, du TA6V. La dureté a donc été mesurée dans les trois sens d'observation et reportée à la figure 58.

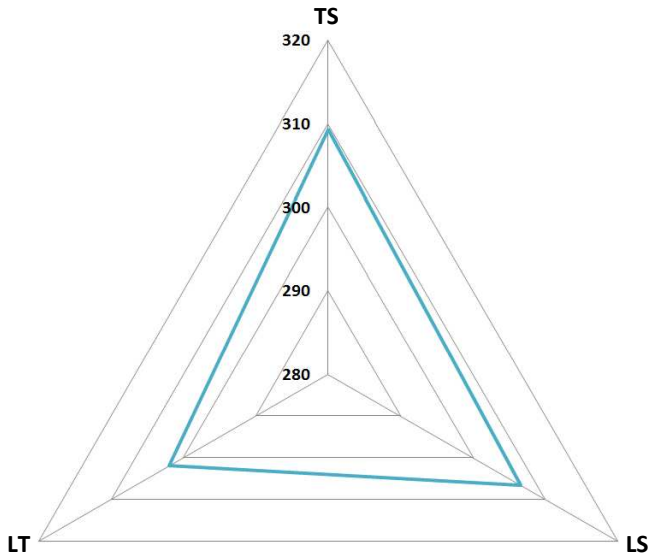
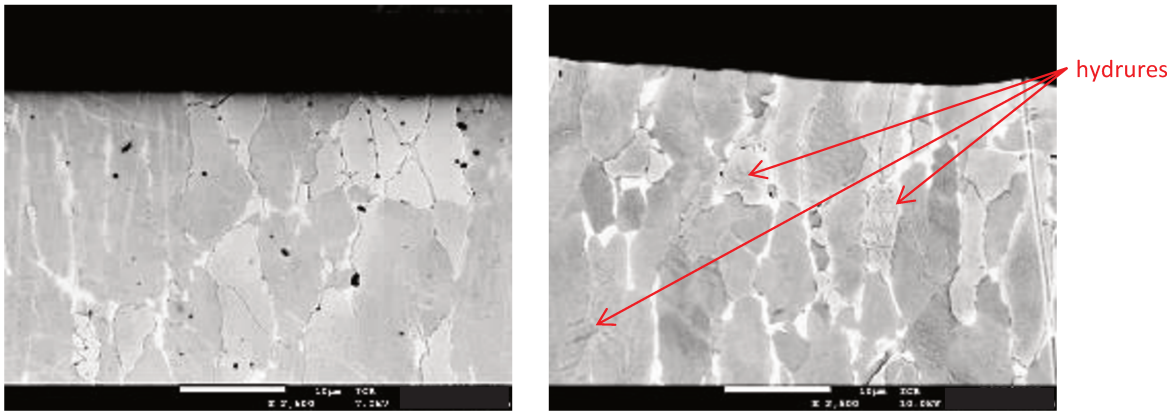


Figure 58 : Répartition de la dureté en fonction du sens de mesure pour la tôle TA6V

On constate ici que la dispersion des valeurs de dureté en fonction du sens de mesure est moins importante que la microstructure aurait pu le laisser présager. La dureté du TA6V étudié s'établit ainsi entre 300 et 310 HV, ce qui est faible mais cohérent avec la norme.

4.2.2. Effet de la présence d'une phase β sur l'hydruration

Tout comme les deux nuances présentées précédemment, le TA6V a fait l'objet de chargements cathodiques par la tranche TS de la tôle polie miroir. Après chargement, la surface chargée revêt un aspect encore partiellement brillant, contrairement aux chargements sur T40. Les échantillons ont ensuite été observés en coupe en microscopie électronique à balayage (figure 59).



a) b)

Figure 59 : Vues en coupe d'échantillons de TA6V chargés a) 4h, et b) 48h

Ces observations mettent clairement en évidence des différences microstructurales entre les durées de chargement et par rapport aux deux nuances de T40. En outre, et quelle qu'ait été la durée de chargement, aucune couche d'hydrure n'a été observée à la surface des échantillons. Cependant pour tous les échantillons de TA6V chargés en hydrogène, un dégazage a été constaté dans l'enceinte du MEB, se traduisant par une durée importante de mise au vide de l'enceinte. Ce dégazage est vraisemblablement lié à une désorption de l'hydrogène libre présent en solution solide dans la phase β de l'alliage, déclenchée par l'abaissement de la pression en surface de l'échantillon.

Il semble donc bien que, même pour des temps courts de chargement, le TA6V ait absorbé de l'hydrogène. Pour des durées de chargement de 4 heures, ou inférieures, aucun hydrure n'a pu être détecté au MEB, y compris à fort grossissement (x10 000), ce qui confirme l'absorption de l'hydrogène en phase β.

Pour des durées de chargement plus importantes, 16 et 48 heures en l'occurrence, la présence d'hydrures est observable (figure 59b) au sein de certains grains α. Ces hydrures se raréfient pour des zones observées de plus en plus profondes. L'alliage TA6V contient une fraction volumique en phase β de l'ordre de 7%. L'hydrogène étant bêta-gène, il est probable que les chargements cathodiques résultent en un enrichissement de la phase β en hydrogène interstitiel [41, 51]. De plus, la fraction volumique de 7% ne permet pas une percolation de la phase β au sein de l'alliage. Une fois la solubilité maximale de l'hydrogène atteinte dans les poches de titane β, l'absorption supplémentaire d'hydrogène provoque alors la germination de l'hydrure à l'interface α/β et la croissance de ce dernier vers l'intérieur du grain α.

5. Etude de l'hydruration de tubes roulés-soudés

5.1. Procédé de fabrication et caractérisation des propriétés du tube

L'une des applications du projet TESAMI réside dans l'emploi potentiel de tubes en titane au sein des réacteurs nucléaires. Ces tubes sont fabriqués dans l'usine NEOTISS située à Venarey-les-Laumes, selon le procédé schématisé à la figure 60.

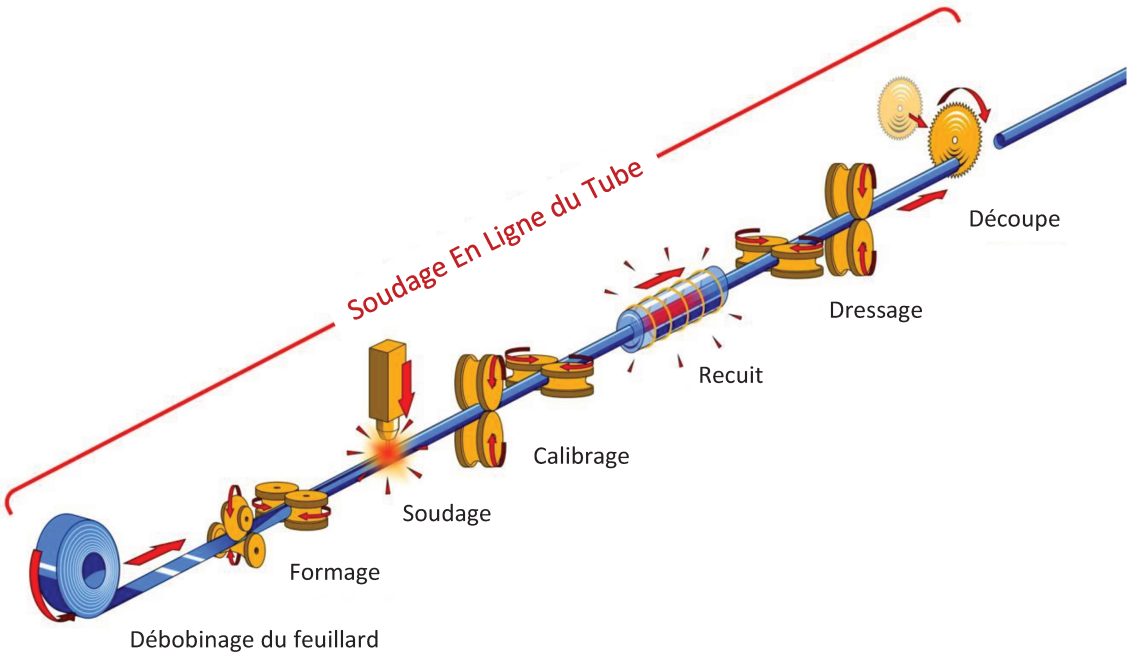


Figure 60 : Procédé de fabrication des tubes roulés-soudés par NEOTISS

Ce type de tube est dit roulé-soudé. Il est mis en forme à partir d'un feuillard fourni sous forme de bobines. Le feuillard est d'abord déroulé depuis la bobine puis déformé par une série de galets permettant d'atteindre une forme cylindrique en rapprochant les deux rives du feuillard avant de les souder. Le soudage des tubes en titane se fait grâce à un banc de soudage TIG (Tungsten Inert Gas), en ligne, sous gaz protecteur. Le tube ainsi formé est ensuite calibré entre plusieurs galets de dimensionnement afin d'obtenir la géométrie souhaitée. Il subit alors un recuit de détensionnement, permettant de relaxer une partie des contraintes induites par les étapes précédentes du processus, avant d'être dressé pour obtenir la rectitude voulue. Le tube ainsi formé et mis aux cotes est enfin découpé à la longueur désirée.

Ce procédé permet la fabrication de tubes en continu, de matériau (inox, duplex, laiton, titane), de diamètre et de longueur variables. Dans le cas de la présente étude, les tubes approvisionnés ont été fabriqués à partir d'une bobine de feuillard T40 A, d'épaisseur 1,24 mm pour un diamètre final extérieur du tube de 19 mm.

Pour les besoins de ce travail, plusieurs tronçons de tube ont été prélevés directement sur la ligne de fabrication afin de se positionner dans des conditions industrielles de mise en œuvre du produit. Ils ont ensuite été découpés pour obtenir des bagues de 10 mm environ. Ces bagues ont alors fait l'objet de caractérisations en microdureté dans plusieurs directions, au niveau de la soudure, à l'opposé de la soudure ainsi qu'à 90° et 270° de la soudure. Les valeurs de dureté mesurées ont été reportées à la figure 61.

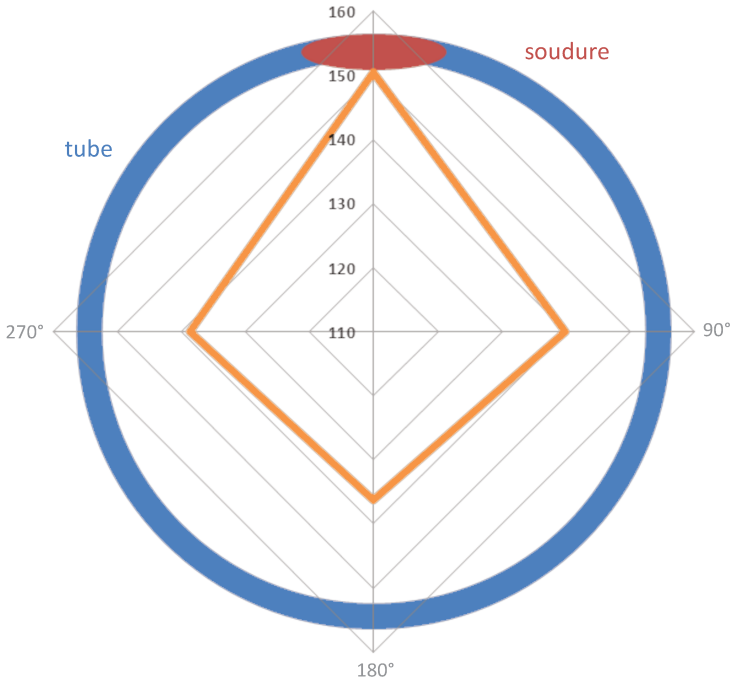
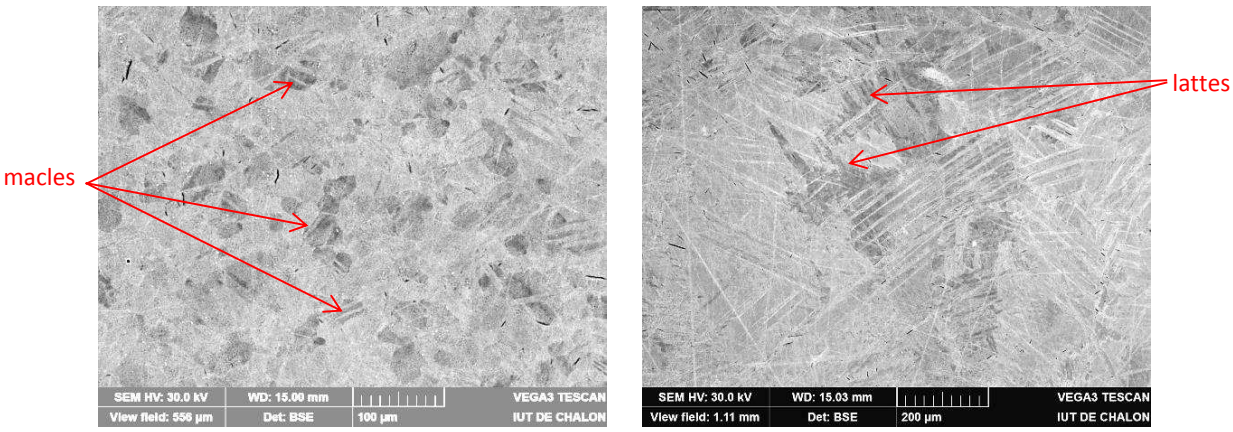


Figure 61 : Caractérisation de la dureté d'un tube fabriqué selon le procédé NEOTISS

On remarque que la dureté mesurée à l'opposé de la soudure, à 136 HV, est proche de la dureté mesurée sur la tranche TS du feuillard initial, à 128 HV (voir partie 3.1). Et les deux duretés mesurées à 90 et 270° de la soudure s'établissent à 140 et 139 HV respectivement. Il apparaît donc que le procédé de fabrication induise un très léger durcissement au sein du titane.

Au niveau de la soudure, la dureté est sensiblement plus élevée avec une valeur moyenne de 150 HV. Cette hausse de la dureté peut avoir deux origines : une pollution en éléments étrangers ou

bien une modification microstructurale importante. Des analyses chimiques réalisées par ailleurs (LECO) par NEOTISS ont montré que la soudure ne souffrait d'aucune pollution, et que le gaz protecteur avait donc bien joué son rôle lors du soudage. C'est pourquoi des analyses de la microstructure ont été réalisées en microscopie électronique à balayage (voir figure 62).



a) b)

Figure 62 : Microstructure observée sur la tranche du tube, a) dans le métal de base, et b) au centre de la soudure

La microstructure observée dans le métal de base présente des grains dont la géométrie semble équiaxe. Ils sont cependant affectés de nombreuses macles, qui étaient bien plus rares dans les grains du feuillard initial, témoins du procédé de fabrication et des déformations importantes subies par le feuillard.

Au niveau du centre de la soudure, qui représente la zone fondue du cordon soudé, la microstructure est très différente. On peut y observer notamment de nombreuses structures en lattes avec des grains de forme très aléatoire et le plus souvent souvent allongée. Une telle morphologie est le signe d'un refroidissement brutal subi par le matériau après le soudage, propre au procédé de fabrication.

Ces différentes observations corroborent l'augmentation de la dureté constatée au niveau du centre du cordon de soudure.

5.2. Chargement sur tube et effet du procédé de soudage sur l'hydruration

Afin de réaliser des chargements cathodiques sur des tronçons de tube en titane, et comprendre l'impact de la soudure sur l'hydruration, un montage a été conçu et fabriqué spécifiquement à cet effet.

Tout d'abord, la contre-électrode de platine à fil utilisée jusqu'ici est apparue inadaptée aux contraintes de ce nouveau type de chargement. En effet, la surface de l'électrode à fil est limitée et bien plus faible que la surface à charger, et pourrait occasionner plusieurs problèmes au cours des expériences de chargement : effet d'écrantage par les bulles, potentiel trop élevé, ou bien une mauvaise répartition des lignes de courant à la surface de l'échantillon. Aussi, une électrode de platine a été confectionnée à partir d'une grille tissée de fils de platine sur laquelle a été soudée un fil, également de platine. Cette électrode est alors suffisamment large pour couvrir l'intégralité de l'échantillon et garantir l'uniformité de la répartition des lignes de courant à sa surface.

Un porte-échantillon en laiton a également été conçu et usiné, ainsi qu'une patte de maintien en titane, fabriquée à partir du feuillard T40 A, permettant de maintenir la bague sur le porte-échantillon et assurer la polarisation de l'échantillon.

Une fois la bague fixée sur le porte-échantillon, elle est enrobée dans une résine à polymérisation froide en prenant soin de laisser émerger la bague 6 mm au-dessus de la surface de la résine. L'enrobage est enfin usiné pour adapter son diamètre à la cellule de chargement (voir figure 63).

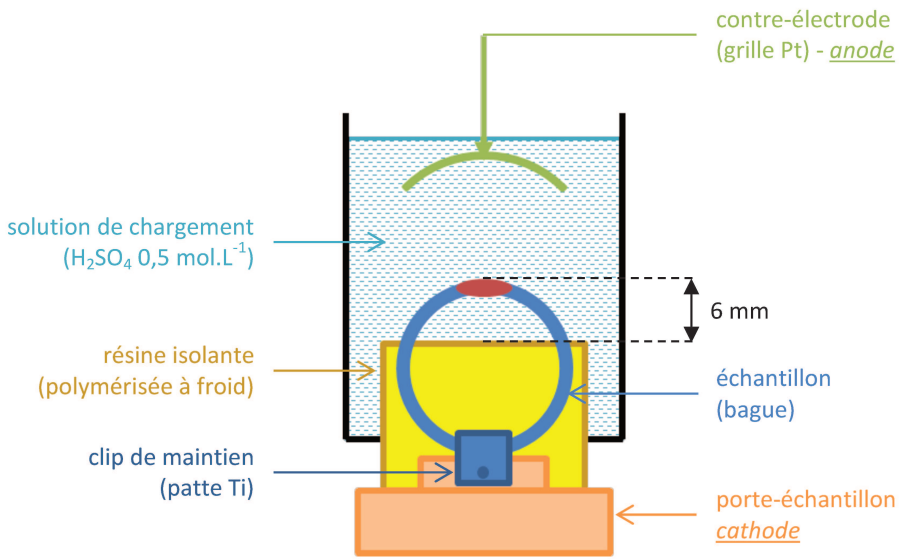


Figure 63 : Schéma de principe du chargement de tronçons de tube

Plusieurs bagues ont ainsi été hydrurées durant 16 heures avant d'être analysées en microscopie électronique à balayage. Les images issues de ces analyses sont détaillées à la figure 64 et permettent de mettre en évidence des différences significatives entre les différentes zones observées.

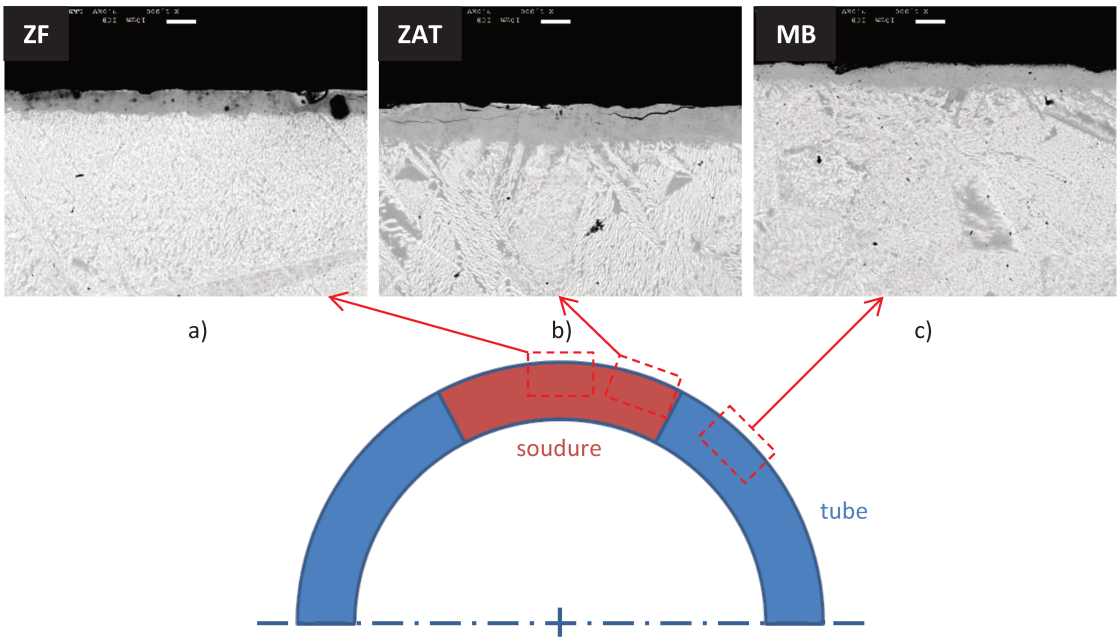


Figure 64 : Observations de différentes zones du tube chargé 16h, a) dans la zone fondue (ZF), b) dans la zone affectée thermiquement (ZAT), et c) dans le métal de base (MB)

Pour ce qui est du métal de base (figure 64c), l'épaisseur d'hydrure mesurée après 16 heures de chargement est d'environ 9 µm. Ce résultat est similaire à l'épaisseur obtenue sur le feuillard T40 A après 16 heures de chargement par la surface brute, c'est-à-dire telle qu'utilisée pour la mise en forme des tubes pour lequel la couche avait une épaisseur de 8,9 µm. Le procédé de fabrication du tube semble donc avoir une influence limitée sur l'hydruration du métal de base.

Au niveau de la soudure, il est nécessaire de distinguer deux zones : le centre de la soudure, qui correspond à la zone fondue (ZF), et l'extérieur de la soudure, identifiée comme la zone affectée thermiquement (ZAT). On constate alors que l'hydrure s'est formé de manière très différente entre ces deux zones.

En premier lieu, la couche d'hydrure est plus épaisse dans la ZAT que dans le métal de base, mesurée à 12 µm, et plus mince dans la ZF, mesurée à 7,5 µm. Cette différence d'épaisseur est vraisemblablement liée à des différences microstructurales entre ces deux zones.

Ensuite, la morphologie de la couche est très différente dans les deux cas. Pour la zone fondue, l'interface hydrure/métal est parallèle à la surface, et peu de pénétrations locales d'hydrures ont été observées. A l'inverse, le nombre de pénétrations d'hydrures dans la ZAT est très important, de l'ordre de 90 mm^{-1}. Une telle densité de pénétrations est également plus élevée que celle constatée dans le métal de base (40 mm^{-1}).

La microstructure de la ZAT est issue d'une transformation du métal de base par la chaleur transmise depuis la zone fondue toute proche. Il en résulte généralement un grossissement des grains et parfois un recuit de certains défauts. La sévérité de l'hydruration de la ZAT s'explique donc probablement par cette différence de microstructure, puisque le nombre de défauts cristallins, susceptibles de freiner la diffusion de l'hydrogène, est potentiellement plus faible dans la ZAT que dans la ZF.

Il semble alors clair que la microstructure ainsi que les défauts cristallins jouent un rôle important dans les différences observées. Toutefois il ne s'agit que d'essais préliminaires, réalisés sur une nuance de T40 particulière, pour des paramètres géométriques de tube particuliers et dans des conditions d'hydruration spécifiques. Il sera alors nécessaire de multiplier le nombre d'essais en faisant varier certains paramètres de fabrication du produit afin de se placer dans des conditions plus réalistes vis-à-vis de la gamme de fabrication possible.

5.3. Chargement sur tube aplati et effet de la déformation mécanique

Un autre paramètre identifié comme pouvant avoir un impact sur la formation des hydrures est la déformation mécanique [75]. Afin de tester cette relation entre déformation mécanique et hydruration, il est nécessaire d'appliquer à un échantillon des déformations importantes et ainsi l'écrouir de manière significative afin d'obtenir un champ de contraintes résiduelles.

Pour ce faire, des tronçons de tube ont été aplatis suivant une méthode normalisée. Ce type d'essai est usuellement appliqué à des tubes fabriqués par NEOTISS et permet de contrôler la qualité du tube en production, et en particulier de sa soudure. Ce type d'essai est réalisé selon la norme ASTM B338-13a. Pour tester le tube, ce dernier est placé sur le bâti d'une presse, la soudure disposée latéralement. Une cale est placée à côté du tube qui est ensuite écrasé par la plaque mobile de la presse jusqu'à entrer en contact avec la cale (voir figure 65). Dans le cas du titane grade 2, la hauteur H de la cale à employer est calculée en millimètres par l'équation (XIV) donnée par la norme, avec t l'épaisseur du feuillard utilisé pour fabriquer le tube en mm et D le diamètre extérieur du tube (ici 1,24 et 19 mm respectivement) :

$$H\ (mm) = \frac{1{,}07 \times t}{0{,}07 + \frac{t}{D}} \qquad \text{(XIV)}$$

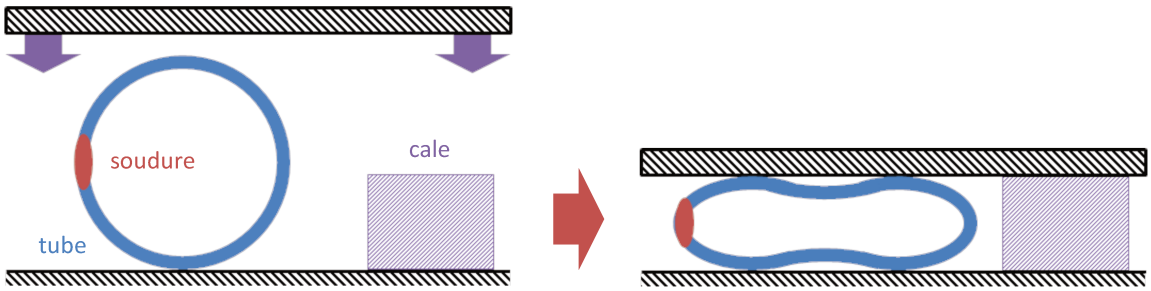


Figure 65 : Schématisation du protocole d'aplatissement des tubes

Dans notre cas, étant données les dimensions du tube, la hauteur calculée est de 9,1 mm. Toutefois, dans un esprit de sévérité accrue du test, l'aplatissement a été effectué avec une hauteur de cale de 8 mm. Le résultat de ce procédé est un tube à la section bi-ellipsoïdale, semblable à la forme d'une arachide.

Dans le but d'identifier la répartition des contraintes au sein du tube aplati, une modélisation de ces champs de contrainte a été réalisée sous le logiciel ABAQUS CAE Explicit. Le modèle ici utilisé est simplifié et constitue une première approche du phénomène. Il a pour objectif de dégager des tendances concernant la répartition des contraintes. En outre, il s'agit d'un modèle bidimensionnel admettant l'hypothèse de contraintes planes. Les plaques d'aplatissement sont considérées indéformables et la loi de comportement implémentée pour le tube est du type élastoplastique parfait, avec les caractéristiques mécaniques E = 110 MPa, R_e = 280 MPa et ν = 0,37. De plus, le modèle ne tient pas compte des frottements mis en jeu entre les plaques et le tube. Le résultat de cette simulation est présenté à la figure 66.

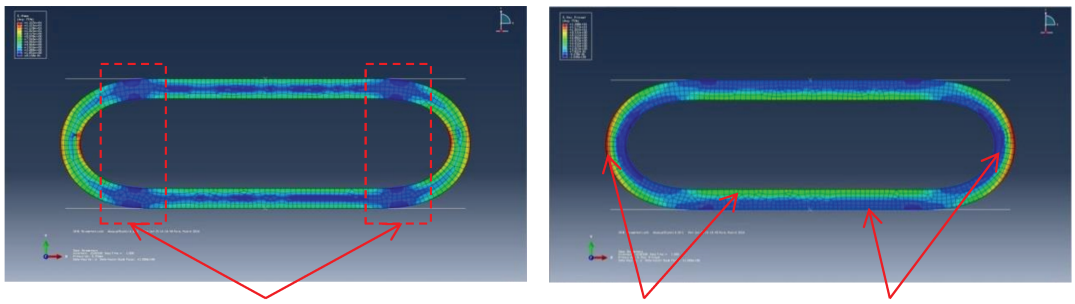


Figure 66 : Simulation de l'état de contrainte du tube aplati réalisée avec le logiciel Abaqus, a) en module de la contrainte (valeur absolue), et b) en contrainte maximale (valeur relative)

On constate que le modèle conduit à une forme légèrement différente de celle obtenue après aplatissement en conditions réelles, notamment en raison de l'absence de frottement dans le calcul. Néanmoins, il est tout de même possible d'identifier différentes zones au sein desquelles la répartition et l'intensité des contraintes sont différentes.

Par exemple, sur la figure 66a, deux zones sont identifiables comme étant pas ou peu déformées, ce qui est cohérent avec la comparaison des rayons de courbure. En effet, dans ces zones, la courbure est très proche, voire identique, à la courbure initiale du tube avant écrasement. Les déformations, et donc les contraintes, y sont par conséquent très faibles.

La zone centrale du tube aplati est également particulière puisqu'elle présente un gradient de contraintes : contraintes de compression sur la face externe du tube et de traction sur sa face interne. Le gradient de contrainte le plus important est constaté au niveau des extrémités de l'ellipse, c'est-à-dire la zone soudée et la zone opposée à la soudure.

Sur un plan pratique, et malgré le gradient important constaté au niveau des extrémités du tube aplati, aucun endommagement n'a été constaté au niveau de la soudure à l'œil nu ni au microscope électronique à balayage. Ce n'est, en revanche, pas le cas de la zone opposée à la soudure qui a révélé la présence de microfissuration, signe d'une relaxation locale des contraintes (voir figure 67). Les propriétés mécaniques de la soudure sont donc supérieures au reste du tube, ce qui est cohérent avec la dureté plus élevée mesurée.

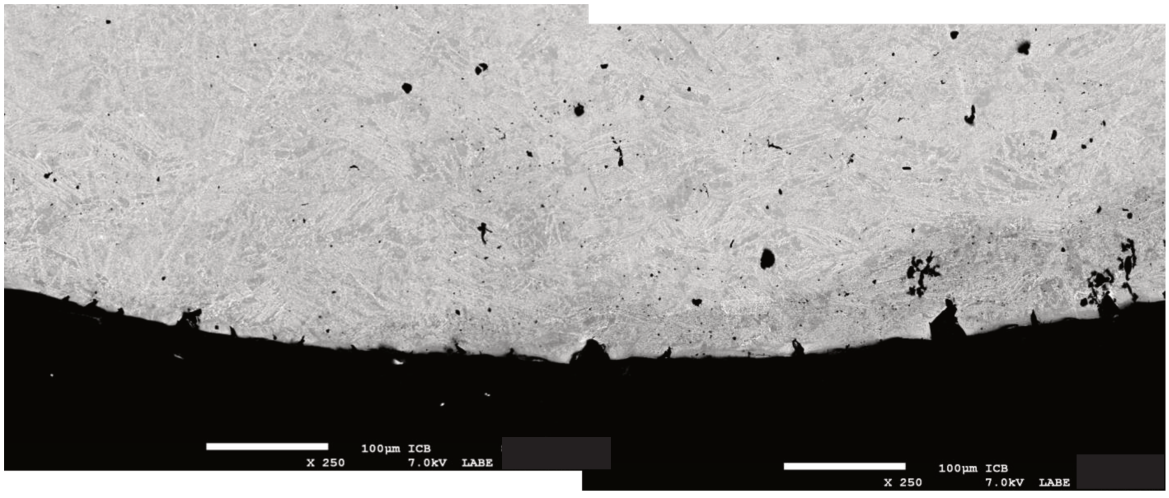


Figure 67 : Vue en coupe de la zone opposée à la soudure du tube aplati avant chargement

Habituellement, lors d'un tel contrôle de production, l'état apparent de la soudure ainsi que l'absence de fissure sur le tube aplati sont vérifiés à l'œil nu ainsi qu'à l'aide d'une loupe

grossissante. Dans notre cas, cette vérification s'est révélée conforme aux exigences du test, nonobstant qu'aient été observées de telles microfissures au MEB.

Ces différentes zones seront observées séparément par la suite, après chargement cathodique. Par ailleurs, un porte-échantillon spécifique a été conçu et fabriqué pour permettre de réaliser les expériences de chargement cathodiques des tubes aplatis. Ce porte-échantillon peut être employé pour charger les tubes aplatis verticalement ou horizontalement, ainsi que schématisé à la figure 68.

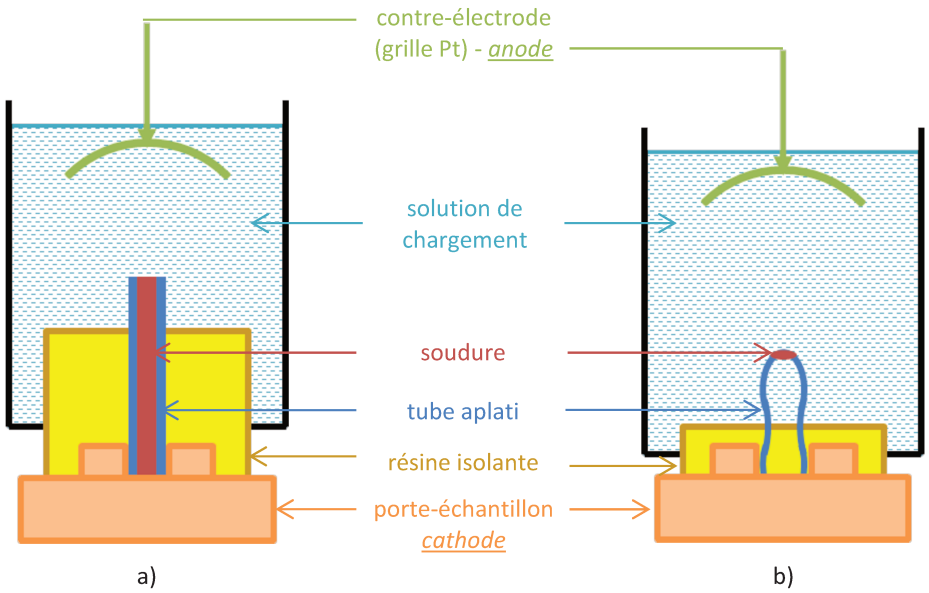
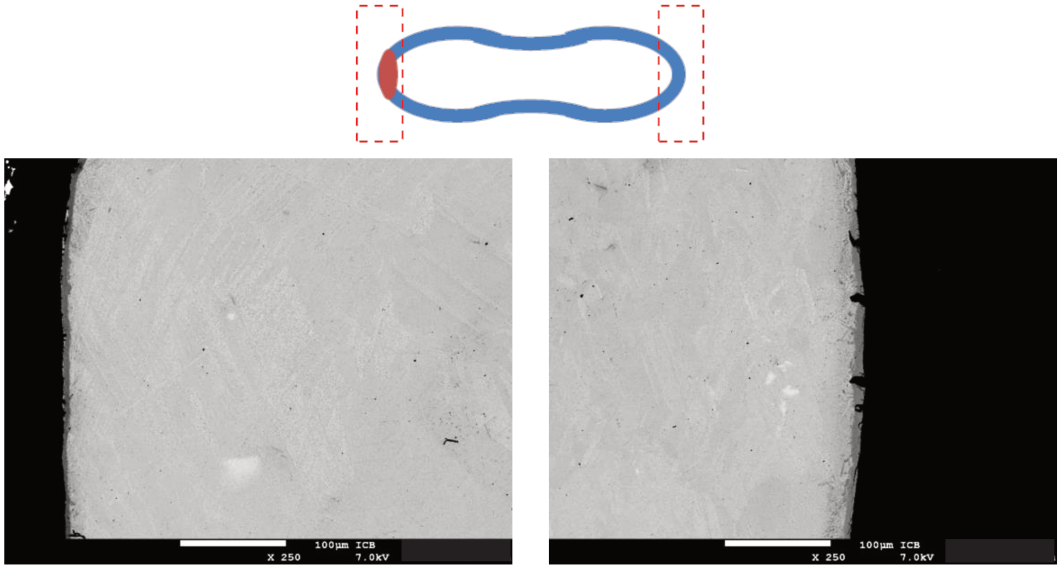


Figure 68 : Schéma de la configuration de chargement sur tube aplati, a) par sa section (verticalement), et b) par la surface (horizontalement)

Les analyses réalisées sur des tubes aplatis chargés dans l'une et l'autre des deux configurations présentées n'ont mis en évidence aucune différence d'un cas par rapport à l'autre. Pour des raisons de praticité, les résultats ainsi que les analyses MEB se concentreront sur des échantillons de tubes aplatis chargés par la section (figure 68a).

En premier lieu, l'hydruration des extrémités aboutit à la formation d'une couche hydrurée de 7 µm d'épaisseur sur la soudure, similaire à la couche observée au centre de la soudure des tubes non déformés (partie 5.2), et de 10 µm d'épaisseur dans la partie opposée (voir figure 69).

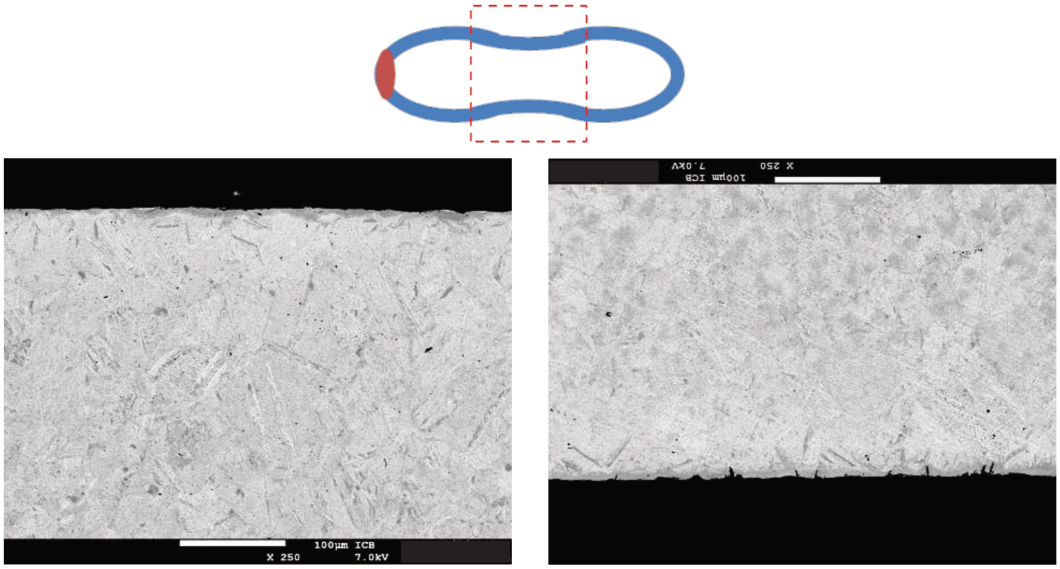


a) b)

Figure 69 : Observation de la couche d'hydrure formée après 16h de chargement, a) au centre de la soudure, et b) à l'opposé

On remarque également qu'au niveau des microfissures la couche d'hydrure semble s'être propagée de manière indifférente à ces fissures. Les épaisseurs d'hydrure mesurées sont comparables à celles mesurées sur les tubes non déformés chargés, confirmant bien la déformation limitée de la soudure ainsi que la relaxation des contraintes au niveau des fissures.

Pour ce qui est de la zone centrale, la modélisation a montré que le matériau se trouvait sollicité en compression sur la face extérieure et en traction sur la face intérieure du tube. A première vue, on constate peu de différences d'une face à l'autre : l'épaisseur de la couche hydrurée mesure 8,2 µm sur le côté en compression et 9 µm sur la face en tension (voir figure 70).



a) b)

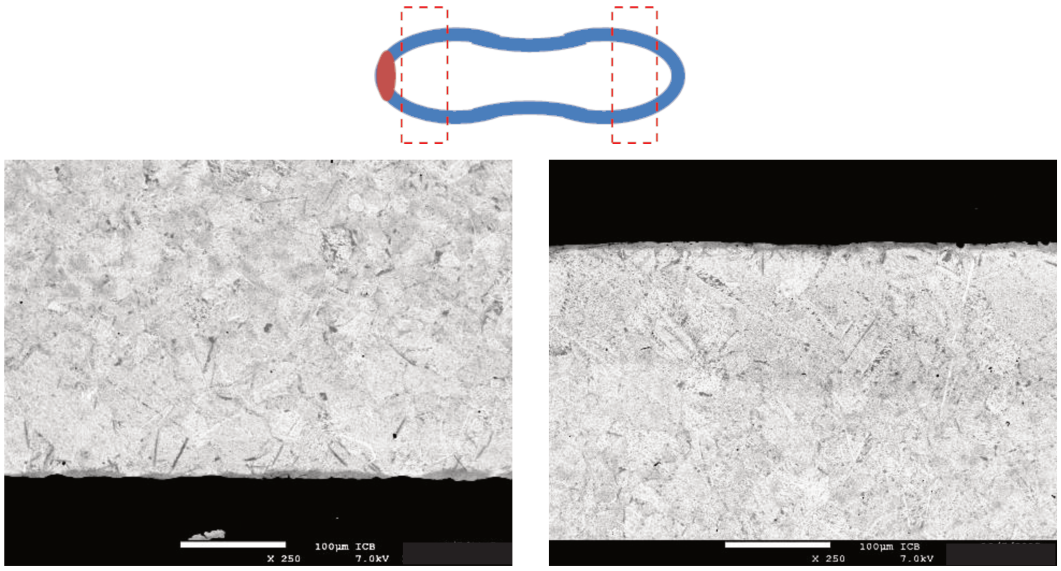
Figure 70 : Observation de la couche d'hydrure formée après 16h de chargement dans la zone centrale, a) sur la face externe (compression), et b) sur la face interne du tube (tension)

Toutefois, il est remarquable que la morphologie des hydrures est relativement différente entre les deux côtés. En effet, les différentes pénétrations d'hydrure observées ne se comportent pas de la même manière suivant que la surface est en compression ou bien en tension. Dans le cas de la face externe (en compression), la profondeur maximale atteinte par ces pénétrations s'établit à 80 µm, contre 150 µm depuis la surface interne (en traction). Egalement le nombre de pénétrations d'hydrures est différent d'une face à l'autre. On en dénombre 30 par millimètre sur la face compressée tandis qu'elles sont 58 par millimètre sur la face en traction. Toutes ces valeurs sont des résultats moyens calculés sur un minimum de 3 zones, ce qui représente une zone observée totale d'environ 1,5 mm sur chaque face, mesurées à l'aide du logiciel GeoGebra. De la même manière, l'angle moyen de ces pénétrations par rapport à la surface est de 40° côté compression pour 61° du côté en tension.

Il est donc assez net que la contrainte joue un rôle non négligeable sur la morphologie des hydrures formés par voie électrochimique. Une conclusion similaire avait été formulée sur des alliages de zirconium hydrurés à haute température [76, 77]. Il avait alors été mis en évidence que la présence d'un champ de contrainte orientait les hydrures de manière préférentielle au sein de la matrice.

Cependant, les valeurs des paramètres morphologiques sont à comparer au cas du tube non aplati mais aussi aux zones identifiées comme peu déformées. Dans ces zones, la couche d'hydrure formée à la surface du tube aplati est en tout point similaire à ce qu'elle est dans le cas du

chargement de tubes vierges. L'épaisseur ainsi que la morphologie de la couche y sont identiques. L'épaisseur mesurée sur les deux faces du tube aplati est de 9 µm (voir figure 71).



a) b)

Figure 71 : Observation de la couche d'hydrure formée après 16h de chargement dans une zone peu déformée, a) sur la face externe, et b) sur la face interne du tube

L'analyse des pénétrations d'hydrures révèle une morphologie similaire d'une face à l'autre avec des paramètres géométriques très similaires, voire identiques. Pour ce qui est de l'épaisseur de la couche hydrurée, elle est de 9 µm ce qui est comparable à ce qui est obtenu sur le métal de base du tube ainsi que sur les deux faces de la zone centrale du tube aplati.

Concernant la profondeur maximale atteinte par les pénétrations, elle est de 150 µm sur la face externe et de 160 µm sur la face interne. Ces deux valeurs sont très proches et sont comparables à la mesure réalisée depuis la face interne du tube aplati, en tension (150 µm).

Pour ce qui est du nombre de pénétrations, il est identique sur les deux faces de la zone observée, à savoir de 35 pénétrations par millimètre. Il était de 58 mm^{-1} sur la face en tension du tube aplati et de 30 mm^{-1} sur la face en compression.

Enfin, l'angle moyen des pénétrations par rapport à la surface s'établit à 62° sur le côté extérieur du tube aplati et à 65° du côté intérieur. Ces résultats sont similaires avec l'angle moyen mesuré sur la face en tension de la zone centrale (61°).

On voit donc bien ici que le champ de contrainte présent au sein de la partie centrale du tube après son écrasement induit des différences significatives dans la morphologie de l'hydrure formé en surface, tout particulièrement les pénétrations locales d'hydrures observées dans les différentes zones identifiées. Une déformation en compression a tendance à rendre les pénétrations plus parallèles à la surface et moins profondes tandis qu'une déformation de traction augmente leur nombre et leur profondeur. Dans le cas de la compression, la propagation de l'hydrogène est donc favorisée de manière parallèle à la surface, ce qui explique la profondeur réduite de pénétration. Au contraire, la traction a pour effet de dilater les paramètres de maille du réseau cristallin, rendant plus facile le passage de l'hydrogène, ce qui explique la profondeur maximale de pénétration plus importante ainsi que le nombre de pénétrations plus élevé.

6. Discussion sur les résultats de chargement cathodique

Les chargements cathodiques de longue durée réalisés sur le feuillard T40 A ont permis de former une couche d'hydrure à la surface du matériau. Cette couche s'est révélée relativement continue et homogène sur toute la surface exposée à la solution. Cependant, pour certains grains, il est apparu que la couche formée était localement plus épaisse. D'autres observations MEB ont révélé que la couche avait une structure en forme de colonnes qui s'alignent parallèlement les unes aux autres dans un même grain. Il a aussi été mis en évidence le rôle clé joué par certains défauts plans, joints de grains et de macles. Ces défauts peuvent dévier la progression de l'hydrure, parfois même la stopper, ou parfois la favoriser.

Ces différents constats semblent alors faire apparaître l'idée que l'hydrogène absorbé suit des directions de propagation privilégiées au sein des grains. En conséquence, la sévérité de l'hydruration serait directement dépendante de l'orientation cristallographique des grains présents en surface et par lesquels l'hydrogène pénètre.

Des cartographies EBSD ont été réalisées sur des échantillons chargés pendant 48 heures par la surface à l'état brute de feuillard afin de tenter de mettre en évidence une tendance sur l'orientation cristalline des grains les plus sensibles à l'hydruration. Ces analyses ont révélé une sensibilité accrue à l'hydruration pour une plage d'angles relativement restreinte autour de l'axe c. Lorsque le plan parallèle à la surface est le plan de base (0001), le plan prismatique $(10\bar{1}0)$ ou bien le plan $(2\bar{1}\bar{1}0)$, l'hydruration est moins sévère que dans le cas où l'hydrogène pénètre selon une

direction inclinée entre 40 et 65° autour de l'axe c. Cette plage d'angles peut alors être représentée par un cône de révolution creux dont l'axe de symétrie est confondu avec l'axe c.

Le procédé de fabrication du feuillard induit une texturation qui se caractérise par une inclinaison de l'axe c par rapport à la surface du feuillard dans la direction de laminage. Aux vues des résultats, cette inclinaison pourrait s'avérer favorable pour ce qui est de l'hydruration du matériau, mais délétère pour ce qui est de ses conséquences en termes de propriétés mécaniques, si elle se trouvait dans la plage angulaire mentionnée avant. La texture induite par le procédé de mise en forme peut donc être favorable à la pénétration de l'hydrogène dans le titane et défavorable à l'intégrité du matériau.

Il semble ainsi que, dans nos conditions de chargement et pour notre matériau, l'hydruration du titane soit plus sévère suivant des directions incluses dans ce cône. Cependant, la pénétration de l'hydrogène se fait suivant des directions cristallographiques précises et dont les indices <uvtw> sont discrets. Il pourrait alors être intéressant de restreindre encore davantage la plage des directions les plus favorables à l'incursion de l'hydrogène dans le titane dans le but d'identifier les directions précises et de connaître la cause du caractère favorable de ces directions, densité atomique des plans traversés, ou bien sauts plus aisés d'un site interstitiel à un autre le long de ces directions.

Il est donc certain que l'orientation cristalline joue un rôle de premier ordre sur l'hydruration du titane, en particulier sur l'épaisseur formée à la surface du matériau. Néanmoins, il est également apparu que certains défauts du réseau cristallin, notamment plans, influençaient de manière significative la façon dont l'hydrure se forme et se propage dans les grains. Certains joints de grains et de macle se sont révélés être des barrières efficaces à la propagation de l'hydrogène et certaines macles ont dévié cette propagation, confirmant l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène diffuse selon des directions privilégiées au sein du réseau α-Ti.

Il a été mis en évidence l'influence que les conditions de surface, et notamment la présence d'un oxyde, pouvaient avoir sur l'hydruration [44, 45]. Il est alors apparu important de tester l'effet d'un oxyde TiO_2 de type rutile à la surface du matériau sur l'hydruration, en particulier dans le but de préciser sa fonction protectrice vis-à-vis de l'absorption d'hydrogène.

Les essais de pré-oxydation du T40 A ont été menés à 850°C dans un four sous air à pression atmosphérique et ont abouti à la formation d'une couche de rutile de 3 µm d'épaisseur à la surface

du matériau ainsi que d'une couche d'alpha-case de 18 µm d'épaisseur située sous la couche d'oxyde. Il est apparu que la couche d'oxyde comportait localement certains défauts d'adhérence, bien que rares, et globalement de nombreuses porosités.

Néanmoins, un tel traitement a également pu modifier la microstructure, par grossissement de grains pas exemple, ce qui peut en conséquence modifier le comportement du matériau. Et dans le cas où la couche d'oxyde formée serait plus fine, l'effet protecteur serait a priori également différent.

A la suite de ces traitements d'oxydation, la surface de plusieurs échantillons ont fait l'objet de chargements cathodiques pendant 48 heures. A la suite de ces chargements, les échantillons ont été observés sur la tranche en microscopie électronique à balayage. Il a alors été constaté que la couche d'oxyde n'avait pas été altérée par le traitement d'hydruration, et qu'aucun hydrure n'avait précipité au sein de la couche d'alpha-case.

L'absence d'hydrure précipité dans la couche d'alpha-case trouve une double explication dans le coefficient de diffusion et dans la solubilité de l'hydrogène dans le titane α. En effet, il a été montré que le coefficient de diffusion de l'hydrogène était multiplié par 2 en présence d'oxygène en solution solide [72], limitant dans un premier temps sa précipitation. Egalement, il est à noter que la solubilité de l'hydrogène est significativement accrue en présence d'oxygène [73], ce qui laisse à penser que dans notre cas la zone d'alpha-case consiste en une phase α enrichie en oxygène ainsi qu'en hydrogène, tous deux dissous en solution solide.

De plus, contrairement aux autres chargements à température ambiante, qui entrainaient la formation d'une couche d'hydrure à la surface de l'échantillon, ici les hydrures se sont trouvés répartis dans tout le volume de l'échantillon sous forme d'aiguilles dispersées aléatoirement et de manière éparse. La microstructure qui en découle est tout à fait comparable au cas de chargements gazeux, donc à plus haute température [46, 78]. Un tel constat pose à la fois la question du régime de diffusion de l'hydrogène à température ambiante et du rôle de barrière à l'hydrogène attendu de la couche d'oxyde. En effet, le mécanisme permettant à l'hydrogène de diffuser à l'échelle de plusieurs millimètres en 48h à température ambiante est inconnu.

Pour en formuler une interprétation, plusieurs pistes sont à envisager. En outre la couche d'oxyde permet peut-être de diminuer la fugacité de l'hydrogène à la surface du matériau. L'importance du mécanisme d'absorption directe du proton décrite à la partie 1.3.2 (modèle Crolet et al. [50]) est peut-être également sous-estimée, ou bien la présence de cette couche d'oxyde modifie la part de contribution des deux mécanismes d'absorption électrochimique.

Enfin, pour ce qui concerne la fonction de barrière à l'hydruration que la couche d'oxyde devait remplir, son efficacité s'est révélée limitée. Il est même probable que la présence d'hydrogène en volume soit plus dommageable pour le comportement mécanique du titane et que la présence de ces hydrures dans toute l'épaisseur facilite la propagation de fissure au sein du matériau. En plus de quoi il est important de garder à l'esprit que la couche d'oxyde ainsi que l'alpha-case ont également un effet de fragilisation du titane. Cependant, ces essais se sont limités à une température, une durée et une atmosphère précise. Un tel résultat est donc à relativiser au regard des nombreux essais qui seraient à réaliser et qui permettraient d'en modérer les conclusions.

L'étude de l'hydruration sur plusieurs nuances de titane a permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes. En premier lieu, la comparaison du comportement en hydruration de deux nuances de T40, l'une (T40 B) enrichie en fer par rapport à l'autre (T40 A). D'autres différences ont également été mises en évidence, notamment au niveau de la microstructure, avec des grains plus petits et de forme moins clairement définie pour le T40 B, ainsi que des précipités intermétalliques TiFe plus nombreux, conséquence de la teneur plus élevée en fer.

Dans les deux cas, les expériences de chargement cathodique ont abouti à la formation d'une couche d'hydrure en surface dont l'épaisseur augmente avec la durée de chargement. Cependant, cette couche a semblé bien mieux définie dans le cas du T40 A et l'interface hydrure/métal plus précisément visible. Les deux cinétiques de chargement ont été établies et par comparaison ont permis de mettre en évidence que la cinétique de formation de la couche d'hydrure sur la tranche polie du T40 B est inférieure de près de 60% à ce qu'elle est sur la tranche du T40 A. Cette différence de cinétique s'explique principalement par la microstructure moins recristallisée du T40 B, et notamment une concentration en défauts plus importante, piégeant potentiellement l'hydrogène et limitant la progression de l'hydrure. De plus, une telle hypothèse est en cohérence avec la cinétique parabolique, qui traduit un phénomène limité par le transport des espèces.

Néanmoins, cette cinétique très différente est à mettre en regard d'un comportement local potentiellement plus néfaste au comportement mécanique du matériau. En l'occurrence, le chargement du T40 B a révélé une précipitation privilégiée de l'hydrure au niveau des précipités TiFe, le long de l'interface métal/précipité. Ces précipités étant plus nombreux et plus volumineux, notamment de forme allongée, dans le cas du T40 B, l'hydrure pénètre ainsi localement de manière plus profonde, ce qui pourrait constituer des zones de fragilisation. La facilitation apportée par un taux de fer plus important à la précipitation de l'hydrure avait par ailleurs été mis en évidence par des chargements gazeux.

L'autre alliage testé est une nuance de TA6V. Il s'agit d'un alliage de titane contenant 6% massiques d'aluminium et 4% massiques de vanadium. A ce titre il possède une fraction de phase β à température ambiante, environ 7% en volume. Il s'agit donc d'un alliage biphasé α+β.

Les essais de chargement réalisés sur cet alliage n'ont pas révélé la présence d'hydrure pour les durées courtes (4 heures et en deçà). Cependant, pour des durées plus longues de chargement, des hydrures ont été observés dans la phase α et ce jusqu'à plusieurs millimètres de la surface. L'hydrogène est de nature bêta-gène [27, 31, 35], aussi est-il bien plus soluble en phase β qu'en phase α. De fait l'hydrogène s'insère vraisemblablement dans la phase β qui court-circuite alors la phase α. Une fois la limite de solubilité de l'hydrogène atteinte dans le titane β, l'hydrure précipite en phase α depuis l'interface α/β vers l'intérieur du grain α. En l'absence de phase α, c'est-à-dire dans le cas d'alliages purement β, la précipitation de l'hydrure est obtenue à des durées bien plus longues [29, 79, 80]. De plus, cette précipitation est retardée d'autant plus que l'aluminium présent en phase α y augmente la solubilité de l'hydrogène. Toutefois, cette précipitation peut avoir lieu à des profondeurs bien plus importantes que pour les nuances commercialement pures (voir figure 72), a priori aussi profondément qu'une zone de phase β contiguë à la surface peut l'être.

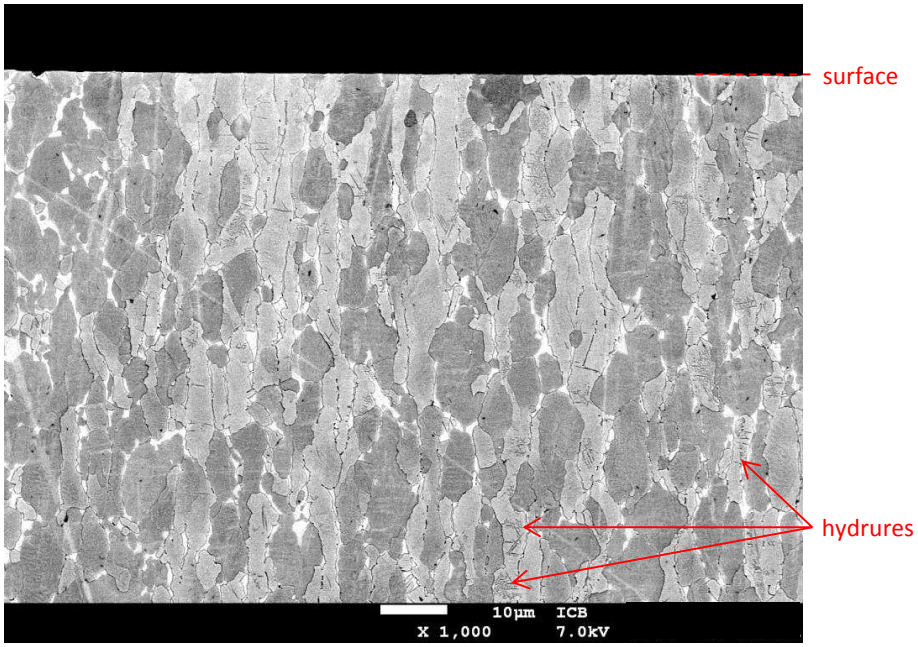


Figure 72 : Micrographie MEB d'un alliage TA6V chargé 48h par la tranche à l'état poli miroir

Il apparaît ainsi clairement que la nuance d'alliage a un effet fondamental sur le comportement du matériau vis-à-vis de l'hydrogène. En premier lieu, la teneur en impureté d'une nuance commercialement pure influence la recristallisation de l'alliage, et impacte donc directement la facilité pour l'hydrogène de pénétrer et de précipiter. Cependant, une teneur trop élevée en fer occasionnerait une précipitation locale préférentielle au niveau des précipités TiFe. Le mode de fabrication du feuillard peut également avoir une influence cruciale. En effet, c'est lui qui détermine la texture finale du matériau. Il a été montré que l'orientation cristalline, donc la texture, avait un rôle non négligeable dans l'absorption d'hydrogène. La maîtrise du procédé est donc une donnée indispensable à la compréhension de l'hydruration du titane.

Pour ce qui est des alliages biphasés α+β, la présence de phase β joue le rôle de court-circuit sur la diffusion de l'hydrogène qui précipite dans les grains α une fois la phase β saturée. Cependant, la nuance testée ici possède une microstructure équiaxe. Il serait intéressant d'expérimenter le comportement du même alliage avec une microstructure duplexe en présence de lattes au sein de certains grains.

Les expériences de chargement cathodiques de tubes fabriqués par NEOTISS à partir du feuillard T40 A ont conduit à la formation d'une couche d'hydrure relativement inhomogène à la surface du tube. La couche d'hydrure formée à la surface du métal de base s'est révélée tout à fait comparable aux cas de chargement par la surface du feuillard T40 A. Ce premier constat tend à montrer que le procédé de mise en forme des tubes NEOTISS est relativement neutre du point de vue de la sensibilité du feuillard à l'hydruration.

L'aspect inhomogène de la couche d'hydrure apparaît lorsqu'on s'intéresse à la soudure du tube, et en particulier aux différentes zones qui composent cette soudure, zone fondue (ZF) et zone affectée thermiquement (ZAT). La couche d'hydrure formée au centre de la soudure, c'est-à-dire au niveau de la ZF s'est révélée significativement plus fine (7 µm) que pour le métal de base (9 µm), tandis qu'il s'est agi du contraire au niveau de la ZAT avec une couche d'hydrure plus épaisse (12 µm).

Un autre aspect de la couche d'hydrure formée est sa morphologie. En outre, pour certaines configurations de chargement et pour des durées importantes de chargement, des pénétrations d'hydrures ont été observées, plus ou moins localement. Elles se présentent sous la forme d'aiguilles, reliées ou non à la couche continue formée en surface. Ces pénétrations d'hydrure modifient la morphologie de la couche hydrurée et ne sont pas identiques dans tous les cas. En l'occurrence, ces pénétrations ont fait l'objet d'un dénombrement et sont différentes d'une zone à l'autre. Dans le

métal de base, on compte environ 40 pénétrations par millimètre observé tandis qu'elles sont moins de 5 mm^{-1} dans la ZF et près de 90 mm^{-1} dans la ZAT. La microstructure, là encore, est la cause de telles différences.

L'hydrure formé consiste donc parfois en une simple couche homogène et continue, et parfois en une couche continue accompagnée de pénétrations d'hydrures, plus ou moins nombreuses, modifiant ainsi la morphologie globale de la couche. Une couche ainsi constituée peut alors être caractérisée par différents paramètres morphologiques, densité de pénétrations (mm^{-1}), profondeur maximale ou encore l'angle moyen d'inclinaison des pénétrations par rapport à la surface. L'analyse de ces paramètres morphologiques s'est notamment avérée pertinente dans la compréhension des effets mécaniques sur la formation de la couche d'hydrure.

La couche d'hydrure formée à la surface des échantillons peut adopter plusieurs formes. Il a entre autre été noté qu'elle se présentait sous la forme d'une couche continue et parallèle à la surface chargée, dans le cas de chargements de surfaces polies miroir et pour des durées courtes, ou bien de cette même couche agrémentée de pénétrations en forme d'aiguilles. Ces aiguilles ne se répartissent pas de la même manière dans tous les échantillons. Elles peuvent être plus ou moins nombreuses, plus ou moins profondes, plus ou moins inclinées par rapport à la surface. L'état de surface, la microstructure ainsi que les sollicitations mécaniques ont toutes les trois une influence sur ces observations.

Quatre paramètres ont été identifiés et qui permettent de caractériser la morphologie de la couche d'hydrure :

- l'épaisseur (hors pénétrations)
- la densité de pénétrations (par mm)
- la profondeur maximale de pénétration
- l'angle moyen de pénétration (par rapport à la surface).

Le Tableau 9 synthétise les 4 paramètres morphologiques de la couche d'hydrure, étudiés dans différentes configurations de chargement.

Ech.	*T40 A*	Tube			Tube aplati			
Zone	*Surface LT*	Soudure ZF	Soudure ZAT	Métal de base	Soudure ZF	Centre interne (tension)	Centre externe (compr.)	Zones non déform.
Epaisseur	*8,9 µm*	7,5 µm	12 µm	9 µm	7 µm	9 µm	8,2 µm	9 µm
Densité	*26 mm^{-1}*	< 5 mm^{-1}	90 mm^{-1}	40 mm^{-1}	< 5 mm^{-1}	58 mm^{-1}	30 mm^{-1}	35 mm^{-1}
Prof. max	*80 µm*	20 µm	100 µm	40 µm	25 µm	150 µm	80 µm	150 µm
Angle	*62°*	-	64°	62°	-	61°	40°	58°

Tableau 9 : Synthèse des paramètres morphologiques des hydrures de différents échantillons chargés 16h

Chaque colonne représente l'ensemble des paramètres morphologiques de la couche d'hydrure, pour un échantillon ou une zone définie d'un échantillon. La colonne bleue représente les valeurs obtenues après 16 heures de chargement sur la surface brute du feuillard T40 A. Ces valeurs serviront de référence à la comparaison des autres échantillons hydrurés. Les valeurs vertes représentent les cas où la valeur mesurée est significativement plus faible que la valeur de référence et les valeurs mauves significativement plus élevées.

L'analyse colonne par colonne de ce tableau permet de dégager certaines tendances. Pour ce qui est de la soudure, les résultats sont tout à fait similaires dans la ZF, qu'il s'agisse du tube fabriqué par NEOTISS ou bien de ce même tube après aplatissement. Et dans les deux cas, les paramètres sont en dessous des valeurs références. Les données recueillies au niveau de la ZAT du tube semblent confirmer une sensibilité accrue de cette zone à l'hydrogène. Dans ces deux cas la microstructure semble jouer un rôle prépondérant, favorablement dans le premier et de manière défavorable dans le second.

Pour ce qui est du métal de base, les valeurs sont très proche du cas référence, ainsi que pour les zones peu déformées du tube aplati. Ce constat semble confirmer que le procédé de fabrication du tube n'altère pas, ou de manière peu significative, la microstructure et la sensibilité du feuillard à l'hydrogène.

Enfin, l'effet des contraintes et des déformations mécaniques est clairement visible lorsqu'on compare les valeurs mesurées dans la zone centrale du tube aplati, en particulier d'une face par rapport à l'autre. Les simulations d'état de contrainte réalisées ont montré que la face externe de cette zone est sollicitée en compression tandis que la face interne est soumise à une contrainte de traction. Les valeurs du tableau révèlent que la contrainte n'a pas ou peu d'influence sur l'épaisseur de la couche formée. Toutefois, les principales différences apparaissent sur les autres paramètres

morphologiques. Dans le cas de contraintes de tension, les pénétrations d'hydrure sont plus nombreuses et plus profondes que la référence. A l'inverse, la face en compression montre un nombre de pénétration ainsi qu'une profondeur maximale comparables à la référence, mais un angle de pénétration moyen significativement plus faible. Il semble donc que la contrainte joue un rôle davantage sur la morphologie de la couche hydrurée que sur l'épaisseur de la couche en elle-même. Une contrainte de traction augmente le nombre de pénétrations d'hydrure ainsi que leur profondeur maximale, tandis qu'une contrainte de compression semble limiter l'angle avec lequel les pénétrations se forment, les rendant plus « parallèles » à la surface. Ce résultat avait été obtenu par ailleurs dans le cas de chargement d'alliages de zirconium [76, 77]. Il avait alors été mis en évidence une orientation préférentielle des hydrures en présence d'un champ de contrainte.

Les tendances ainsi mises en exergue se trouvent exacerbées en analysant des éprouvettes U-bends chargés cathodiquement, utilisées dans le chapitre qui suit pour caractériser le comportement en corrosion sous contrainte de nos matériaux. Pour de tels échantillons, le taux de déformation est maîtrisé et permet d'atteindre des niveaux de contraintes plus importants qu'avec l'aplatissement de tube. Mais de manière similaire, une face se trouve sollicitée en traction et l'autre face en compression. Pour le tube aplati, seules les contraintes résiduelles, issues de l'écrouissage du titane, sont présentes au moment du chargement en hydrogène, puisque la pression exercée pour l'aplatir n'est pas maintenue après aplatissement. Au contraire, le U-bend a été maintenu sous sollicitation statique durant le processus d'hydruration. Ce maintien empêche le retour élastique du matériau et soumet alors la partie déformée de l'échantillon à une composante purement élastique qui vient s'ajouter aux contraintes résiduelles issues du pliage de l'échantillon.

La mise en œuvre de tels échantillons en forme de U a, par la suite, permis de s'atteler au second objectif de cette étude qui vise à caractériser le comportement en corrosion sous contrainte du titane et ses alliages.

CHAPITRE II

Etude de l'impact de l'hydrogène sur le comportement en corrosion sous contrainte du titane

1. Généralités sur la corrosion sous contrainte ---------- 100 -
1.1. Origines du phénomène ---------- 100 -
1.2. Objectif des différents essais ---------- 104 -
2. Mise en place et validation des essais de CSC ---------- 106 -
2.1. Protocoles de préparation des échantillons ---------- 106 -
2.1.1. Découpe et pliage des éprouvettes de corrosion sous contrainte ---------- - 106 -
2.1.2. Pré-hydruration des éprouvettes de corrosion sous contrainte ---------- - 112 -
2.2. Installations employées et conditions expérimentales ---------- 116 -
2.3. Matrice d'essai ---------- 119 -
2.4. Suivi du déroulement des essais de corrosion sous contrainte ---------- 120 -
3. Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance T40 A ---------- 122 -
3.1. Comportement en CSC des échantillons vierges ---------- 122 -
3.2. Influence du traitement de pré-chargement sur la précipitation des hydrures ---------- 131 -
3.3. Effet de la déformation mécanique sur la morphologie des hydrures ---------- 134 -
3.4. Effet d'un oxyde de surface ---------- 138 -
4. Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance T40 B ---------- 140 -
4.1. Analyse des échantillons vierges après CSC ---------- 140 -
4.2. Effet d'un traitement de pré-hydruration sur l'absorption d'hydrogène ---------- 143 -
4.3. Impact de l'état de surface sur l'absorption en hydrogène ---------- 145 -
4.4. Effet des teneurs en fer et en oxygène sur l'absorption d'hydrogène ---------- 146 -
4.5. Influence des éléments interstitiels mineurs sur l'absorption d'hydrogène ---------- 149 -
5. Discussion sur les résultats de corrosion sous contrainte ---------- 154 -

Lorsqu'ils sont soumis à des conditions d'environnement particulières (température, pression, pH), les alliages de titane peuvent montrer une sensibilité à l'hydrogène. La précipitation d'hydrures issus de cette prise en hydrogène est susceptible de modifier les propriétés de l'alliage. Pour ce qui est de la corrosion, le titane est réputé pour sa résistance, même au sein de milieux agressifs. Cependant, la passivation du titane pourrait être perturbée par une sollicitation mécanique intense en conditions thermochimiques et mécaniques sévères. Les objectifs de cette étude du comportement d'alliages de titane en corrosion sous contrainte (CSC) sont alors de plusieurs ordres :

- comprendre les mécanismes mis en jeu lors de la diffusion de l'hydrogène au sein du solide ainsi que ses conséquences sur le comportement du matériau
- identifier les origines et conséquences de la précipitation des hydrures dans le volume des éprouvettes
- établir si l'environnement thermochimique de réacteur nucléaire a un impact sur la résistance du matériau à la corrosion et sur son vieillissement.

Les expériences de corrosion sous contrainte seront réalisées sans irradiation du milieu, ni du matériau. L'étude de l'effet des radiations sur le comportement des alliages de titane ne sera donc pas traitée ici. La source d'hydrogène ne sera ainsi pas obtenue par radiolyse [81] mais par dissolution dans le milieu liquide de dihydrogène gazeux ainsi qu'en pré-formant une couche d'hydrure à la surface de certaines éprouvettes. Pour ce faire, la préparation des échantillons s'appuie sur la pré-hydruration développée au Chapitre I, préalable essentiel à la mise en œuvre des expérimentations de CSC. En outre la température d'essai de 350°C, représentative de l'application visée, est sensée déclencher la diffusion de l'hydrogène en volume dans le solide.

Afin d'accélérer les cinétiques de dégradation du matériau, les conditions de sollicitation mécanique et d'exposition thermochimique ont été choisies proches mais volontairement plus sévères que celles rencontrées en milieu primaire. Plusieurs types d'éprouvettes seront alors testés en autoclave, déformées (U-bends) ou non (lamelles), et dont l'état de surface initial pourra être modifié par traitement de pré-hydruration, pré-oxydation ou bien pré-polissage. L'évaluation du comportement des différentes nuances d'alliage testées se fera sur un critère macroscopique d'apparition éventuelle de fissures mais également sur l'étude microstructurale des éprouvettes après essai. Les analyses permettront en particulier de révéler et quantifier l'absorption d'hydrogène et de mettre en évidence la précipitation d'hydrures dans le volume du solide.

1. Généralités sur la corrosion sous contrainte

1.1. Origines du phénomène

La corrosion sous contrainte est un phénomène faisant intervenir une synergie entre la corrosion d'un matériau, dans un milieu plus ou moins agressif, et l'action d'une contrainte mécanique. La contrainte peut avoir diverses origines : résiduelle (conséquence du mode d'élaboration du matériau), thermique (dilatation), ou fonctionnelle (sollicitation inhérente aux conditions d'utilisation).

Quelle que soit la nature de la déformation subie par le matériau, ce type de corrosion se caractérise systématiquement par l'apparition (amorçage) et la propagation de fissures. La direction globale de propagation de ces fissures est perpendiculaire au sens d'application de la contrainte. Les fissures ne peuvent se propager que si la contrainte est supérieure à la limite de résistance du matériau. Cette limite mécanique est propre au matériau mais est influencée, parfois de manière dramatique, par le milieu au sein duquel le matériau est plongé.

On identifie principalement deux mécanismes à l'origine du phénomène de corrosion sous contrainte et de la propagation de fissures :

- la rupture locale du film passif
- la fragilisation par l'hydrogène.

Dans le premier cas, la fissure se propage selon plusieurs étapes successives :

- la rupture locale du film passif, présent naturellement à la surface du matériau
- la dissolution du métal, alors exposé au milieu
- la formation d'un nouveau film passif [82, 83].

La propagation de la fissure est alors directement liée à la quantité de métal oxydé et dissous. Ce mécanisme est aussi dépendant de la vitesse de déformation du matériau, qui influence la fréquence de rupture de la couche de passivation. Il est également tributaire des cinétiques de dissolution et de formation du film passif, dont dépend l'avancée de la fissure à chaque rupture locale du film. Chaque matériau subit donc des mécanismes de corrosion sous contrainte et d'endommagement qui lui sont propres.

Une compétition apparaît alors entre la vitesse de déformation (rupture du film en fond de fissure) et la vitesse de formation de la couche de passivation. Cette compétition est illustrée à la figure 73.

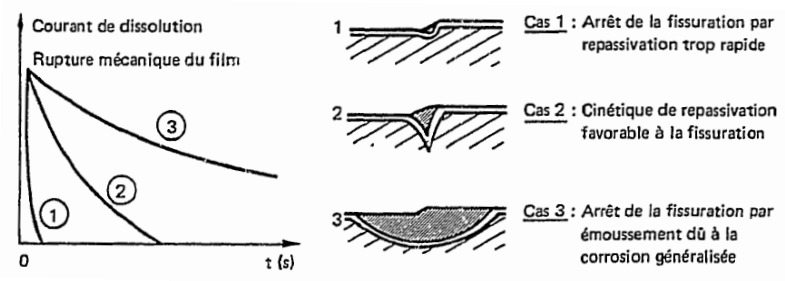


Figure 73 : Compétition entre vitesse de déformation et vitesse de passivation [84]

On note ici qu'une passivation rapide du métal aboutit à une propagation très lente de la fissure, tandis qu'une passivation trop lente conduirait à la formation d'une pointe de fissure très évasée. Cette forme émoussée du fond de fissure est très défavorable à son avancée, les contraintes se trouvant alors réparties sur une zone bien plus étendue. Pour déclencher un tel mécanisme d'endommagement il est donc nécessaire d'adapter la vitesse de déformation appliquée à la vitesse de passivation du métal au sein du milieu étudié.

La présence d'hydrogène au sein d'un matériau a, la plupart du temps, des effets néfastes sur les propriétés de celui-ci. La fragilisation par l'hydrogène (FPH) est l'une des causes les plus souvent invoquées à la suite de ruptures prématurées de pièces ou de structures dans l'industrie. Associé à une sollicitation mécanique, thermique ou chimique, ce phénomène induit des conditions d'amorçage et de propagation de fissures comme présentées ci-dessus. La fragilisation par l'hydrogène est une source de ruptures différées, c'est-à-dire de ruptures consécutives à une redistribution de l'hydrogène. Cette redistribution induit une condition locale critique permettant l'endommagement et la rupture. Les ruptures imputées à la FPH affectent de nombreux domaines de l'industrie (nucléaire, pétrochimie, gaz, automobile, aéronautique, maritime, énergie), occasionnant plusieurs incidents notables, qui ont fait l'objet de plusieurs études [85].

Ces études ont permis d'identifier de nombreux mécanismes de FPH, dont les plus cités sont :

- HIC ou hydrogen induced cracking [86]
- HTHA ou high temperature hydrogen attack [87]

- SSC ou sulfide stress cracking [88]
- SOHIC ou stress oriented hydrogen induced cracking [89].

Le mécanisme HIC est lié à l'hydrogène interne, c'est-à-dire absorbé par le matériau. Il intervient la plupart du temps sur des équipements travaillant sous haute pression et gradient thermique important. Dans ce cas, l'hydrogène en solution solide se recombine à certaines interfaces (inclusion, zone de ségrégation) pour former du dihydrogène interstitiel, jusqu'à plusieurs centaines de bar de pression partielle interne. Le HIC aboutit le plus souvent à l'endommagement par fissuration et à la décohésion du matériau.

Le mécanisme HTHA apparaît à haute température, souvent au sein d'installations pétrochimiques, et dépend principalement de la pression partielle en hydrogène. Dans le cas d'un phénomène HTHA, l'hydrogène se recombine avec d'autres interstitiels (carbone, oxygène, azote) s'ils sont en concentration suffisante. En découle la formation de poches de méthane, d'eau ou d'ammoniac. On rencontre ce processus surtout dans certains aciers faiblement alliés, la recombinaison de l'hydrogène avec le carbone conduisant alors à la formation de méthane.

Le mécanisme SSC intervient en milieu sulfuré riche en H_2S. En effet, le sulfure d'hydrogène est une espèce connue pour favoriser l'absorption d'hydrogène. Le processus de SSC correspond à la rupture fragile d'un matériau initialement ductile, en milieu hydrogénant, à des contraintes inférieures à la limite élastique. A la différence du mécanisme HIC, le mode de dégradation SSC nécessite la présence d'un champ de contrainte, interne ou externe. L'impact de ce phénomène dépend en partie de la température. Il est maximal à température ambiante mais négligeable à des températures avoisinant les 100°C et au-delà.

Le mécanisme SOHIC est un phénomène « hybride » impliquant également la contrainte. Ce processus intervient dans le cas de pièces déjà sujettes à un phénomène HIC mais soumises à une contrainte mécanique. En conditions SOHIC, la fissure se propage perpendiculairement à la direction de sollicitation de la pièce vers les zones les plus ductiles. Une différence peut être faite entre le SOHIC primaire, qui consiste en une propagation de fissure depuis la surface vers des microfissures internes de type HIC, du SOHIC secondaire pour lequel les contraintes se concentrent au droit d'une fissure interne de type HIC qui se propagera.

Cette liste n'est pas exhaustive et ne présente que les principaux mécanismes de FPH. Ces processus de FPH induisent une modification ainsi qu'un endommagement du matériau. Les mécanismes d'altération sont de natures diverses, formation d'hydrures, plasticité induite par l'hydrogène, lacunes induites par l'hydrogène ou encore décohésion du matériau.

Dans des conditions sévères d'hydrogénation, certains métaux, titane et zirconium entre autres, donnent lieu à la formation d'un hydrure, rendue possible par la plus grande stabilité des hydrures que de l'hydrogène en solution solide à concentration comparable. Certains auteurs montrent que l'hydrure formé est toutefois plus dur et fragile que la solution solide, du fait d'une interface métal-hydrure défavorable à la propagation des déformations. La présence d'hydrures se caractérise alors par une perte de ductilité du matériau et un abaissement de la contrainte maximale à rupture [90]. Cependant, il semblerait que certains hydrures, selon leur stœchiométrie et les conditions de sollicitation, puissent accommoder une déformation plastique et s'écrouir [66].

L'étude de la formation lacunaire induite par l'hydrogène repose sur la faculté de l'hydrogène en solution solide à former de nouvelles lacunes, appelées « lacune surabondantes » et à les stabiliser. Des mesures de concentrations en lacunes avant et après absorption d'hydrogène ont constaté un excès en lacune après hydrogénation pour plusieurs matériaux [91, 92]. Deux phénomènes permettent de fournir une explication :

- d'une part l'énergie d'interaction hydrogène-lacune diminue l'énergie de formation des lacunes [92]
- d'autre part, les nouvelles lacunes formées sous l'effet d'un gradient thermique, d'une déformation plastique ou d'un rayonnement irradiant sont stabilisées par le piégeage d'atomes d'hydrogène [93].

De manière générale, la stabilisation des lacunes par l'hydrogène est le fait d'une stabilité accrue des atomes d'hydrogène au droit d'une lacune par rapport à une solution solide. Il en résulte la formation de microcavités ainsi qu'une ségrégation de l'hydrogène au niveau des interfaces, et par conséquent une perte globale de ductilité.

Parmi les différents types d'endommagement issus de la FPH, la plasticité induite par l'hydrogène est le plus fréquemment évoqué. L'interaction hydrogène-dislocation provoque deux principaux mécanismes d'endommagement :

- L'émission de dislocations induites par l'hydrogène adsorbé AIDE (adsorption induced dislocation emission). Ce phénomène est similaire aux mécanismes de fragilisation par les métaux liquides. Il consiste en un affaiblissement des liaisons métalliques par l'hydrogène adsorbé, facilitant le glissement entre les plans cristallographiques et favorisant localement l'émission de dislocations depuis la surface. Sous l'effet d'une sollicitation mécanique, les dislocations ainsi émises se propagent perpendiculairement au sens de sollicitation et tendent à faciliter la fissuration du matériau. Le faciès de rupture typique présente des cupules [94].

- L'accroissement de la localisation de la plasticité par l'hydrogène absorbé HELP (hydrogen enhanced localized plasticity). Ce processus est lié à la propriété que l'hydrogène a d'augmenter la mobilité des dislocations, provoquant une plasticité locale qui peut être très élevée et conduire à une rupture ductile [95].

Enfin l'endommagement sous forme de décohésion est issu de la ségrégation de l'hydrogène à une interface (joint de grains, plan cristallin, interface interphase), provoquant une diminution des forces de cohésion interatomiques de cette interface, d'où une diminution de l'énergie nécessaire à l'amorçage d'une fissure. Si les contraintes locales deviennent supérieures aux forces de cohésion, il peut alors se produire une rupture fragile.

Chaque matériau, dans des conditions données, subit certains de ces phénomènes. Dans le cas du titane α, la formation d'hydrures de titane est le principal phénomène observé étant donné la faible solubilité de l'hydrogène au sein du métal. Cependant, le mécanisme HELP a été mentionné par certains auteurs pour de faibles teneurs en hydrogène et à température élevée [57].

1.2. Objectif des différents essais

Dans le cadre du projet TESAMI, il est apparu fondamental de tester le comportement en corrosion sous contrainte du titane en milieu primaire, mais hors irradiation dans un premier temps. En effet, les données bibliographiques relatives à de tels tests sont relativement rares et le plus souvent incomplètes.

Il existe de nombreux types d'essai de corrosion sous contrainte. Cette contrainte peut-être dynamique, c'est-à-dire avec une vitesse de déformation imposée, c'est notamment le cas des essais de traction lente ou de flexion rotative. Cependant, la plupart des essais de corrosion sous contrainte sont réalisés de manière statique et peuvent être mis en œuvre soit à contrainte constante, soit à déformation constante.

Dans le cas d'essais de corrosion sous contrainte effectués à contrainte constante, on peut citer différents montages tels que les échantillons U-bends équipés de ressort latéral permettant de conserver une sollicitation permanente de l'éprouvette. Les essais à l'aide d'anneaux dynamométriques sont également assez fréquents dans les domaines du pétrole et du gaz, notamment en milieu enrichi en H_2S. Il s'agit ici de contraindre l'éprouvette placée en son centre par

une sollicitation pilotée par la déformation de l'anneau. Citons également les essais de fluage et de fatigue-corrosion.

Pour ce qui est des essais de corrosion sous contrainte à déformation constante, la flexion 4 points est très employée et permet de tester le comportement de matériaux avec des taux de déformation relativement faibles, et par conséquent avec des niveaux de contraintes plus faibles qu'avec les autres types d'éprouvettes. Les autres essais à déformation constante les plus répandus sont les éprouvettes de type C-ring et U-bend, qui consistent au pliage d'un feuillard, d'une tôle, d'une plaque, d'une barre, d'un demi-tube (conformation « selle de cheval ») et du maintien en forme de celle-ci après pliage.

Pour les éprouvettes de type U-bend, plusieurs géométries peuvent être mises en œuvre, et sont listées de manière non exhaustive dans la norme NF EN ISO 7539-3. La forme des principales configurations d'éprouvettes U-bends sont schématisées à la figure 74.

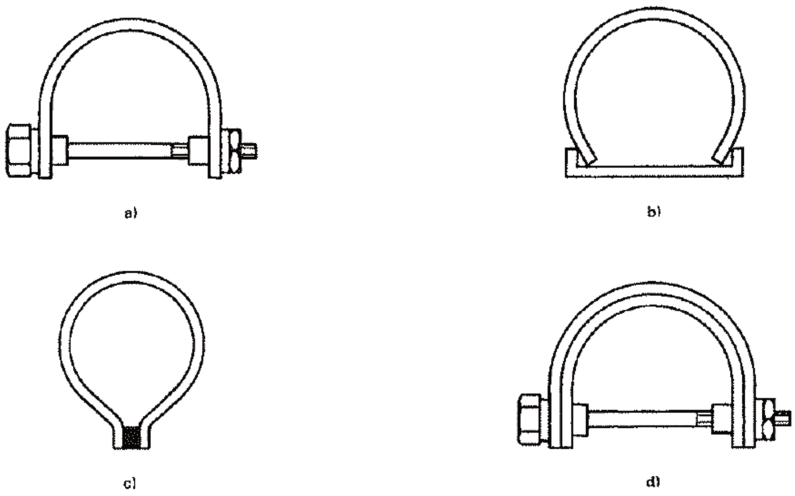


Figure 74 : Eprouvettes cintrées en U classiques maintenues sous contrainte selon la norme NF EN ISO 7539-3

Chacune de ces configurations est peu ou prou équivalente aux autres. La variante présentée à la figure 74d permet quant à elle de simuler des conditions de crevasse en joignant une seconde éprouvette. La crevasse est alors créée entre les deux pièces. Pour les besoins de l'étude, la configuration adoptée sera intermédiaire entre les deux cas présentés aux figures 74a et b. Ce type d'éprouvette est très largement utilisé dans les domaines de l'énergie nucléaire (EDF, AREVA, CEA). Aussi, dans le cadre du projet TESAMI, c'est la géométrie U-bend qui sera retenue pour cette étude.

2. Mise en place et validation des essais de CSC

2.1. Protocoles de préparation des échantillons

2.1.1. Découpe et pliage des éprouvettes de corrosion sous contrainte

Dans le but de réaliser les éprouvettes de corrosion sous contrainte, des coupons de 10 mm de large par 100 mm de long ont été découpés par jet d'eau, la longueur du coupon coïncidant avec le sens de laminage des différents feuillards et tôles approvisionnés. Une telle méthode de découpe permet d'obtenir une coupe nette, avec un état de surface satisfaisant, mais permet avant tout d'éviter une pollution que pourrait générer une découpe par voie thermique ou par tronçonnage avec une meule, à liant résinoïde ou vitrifié par exemple. Cette précaution est très importante afin de s'assurer que le processus de corrosion sous contrainte n'est pas influencé par une éventuelle pollution de surface qui perturberait les analyses et interprétations des résultats. Cette technique de découpe réduit également l'introduction de contraintes au niveau de la section découpée en comparaison à un mode de découpe mécanique (cisaille). Et par rapport à une découpe thermique (oxycoupage), elle limite les modifications de microstructure des échantillons, qui pourrait changer le comportement du matériau.

Une autre précaution à prendre est l'abattement des angles des coupons, afin de limiter les effets de coin dus aux angles vifs et connus pour être problématiques, concentration de contraintes et d'espèces chimiques notamment.

A partir de ces coupons, deux types d'éprouvettes peuvent être fabriquées :

- les éprouvettes plates, non déformées, de type lamelle
- les éprouvettes de type U-bend.

Les éprouvettes plates sont obtenues par usinage d'un trou oblong à une extrémité du coupon. Ce trou permet de suspendre l'éprouvette à l'une des branches du couvercle de l'autoclave tout en facilitant le passage de l'éprouvette au niveau de tiges coudées utilisées pour suspendre les éprouvettes en solution. Le schéma d'une éprouvette plate est présenté à la figure 75.

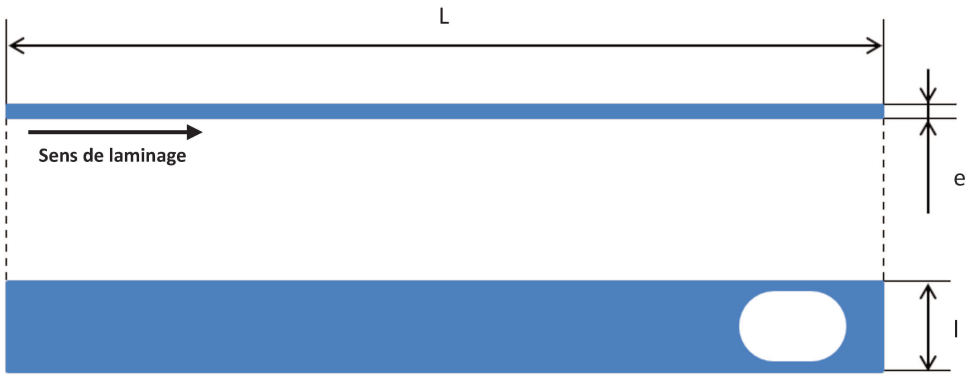


Figure 75 : Schéma d'une éprouvette non déformée, du type « lamelle » plate

A noter que L et l sont fixes et valent respectivement 100 et 10 mm pour toutes les lamelles, et que e dépend de la nuance d'alliage considérée. Ce type d'échantillon n'est pas déformé. Il permet de s'affranchir de l'influence des contraintes pendant l'essai de corrosion sous contrainte et donc de comprendre l'interaction chimique seule du matériau avec l'environnement. Par comparaison avec les échantillons déformés, il permet alors de déterminer l'influence des déformations et contraintes sur le comportement en corrosion de l'alliage, et donc de décorréler les effets mécaniques et chimiques.

Pour ce qui est des échantillons déformés et contraints, ils sont formés par cintrage des coupons précédemment découpés. Pour ce faire, on peut avoir recours à l'une des deux méthodes présentées à la figure 76.

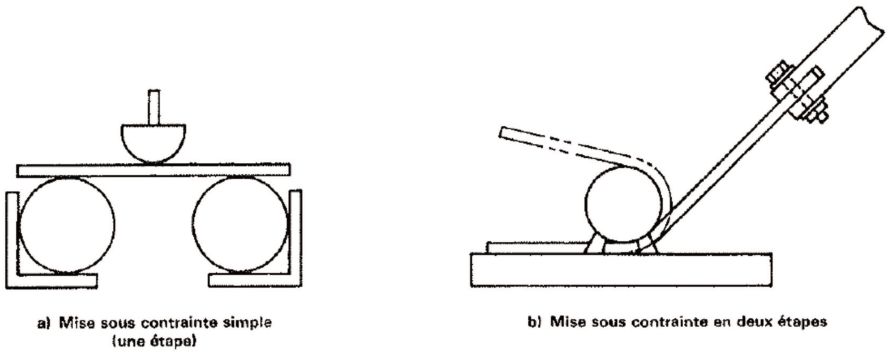


Figure 76 : Méthodes de mise sous contrainte d'éprouvettes cintrées en U selon la norme NF EN ISO 7539-3

La première option (figure 76a) est une méthode de pliage en une étape. Le coupon est placé sur deux appui, centré par rapport au poinçon qui descend et déforme l'échantillon. Cette technique est parfaitement symétrique mais génère des frottements entre les appuis, le poinçon et l'échantillon pouvant modifier la surface de ce dernier.

La seconde option (figure 76b) consiste à maintenir une extrémité du coupon encastrée entre un cylindre et un support plat. L'extrémité libre de l'échantillon est alors rabattue autour du cylindre. Une telle technique n'induit aucun frottement mais pose tout de même un certain nombre de problèmes. En particulier, la jambe mobile du U située entre le point de contact de l'échantillon et du cylindre et le bras de pliage peut se déformer et modifier la répartition des déformations dans l'éprouvette.

Dans notre cas, c'est la solution en une étape qui est retenue et mise en œuvre pour le pliage des éprouvettes U-bend. Des intercalaires polymères ont alors été utilisés pour réduire les frottements et préserver la surface des éprouvettes. En modifiant la taille du poinçon de pliage, il est possible de cintrer les échantillons de manière plus ou moins large, et de maîtriser ainsi le taux de déformation imposé à l'éprouvette. Ce taux se calcule par la formule (XV) :

$$\varepsilon = \frac{e}{D+e} \qquad \text{(XV)}$$

avec ε le taux de déformation, e l'épaisseur du feuillard et D le diamètre de cintrage.

Dans le cas où l'épaisseur est faible, voire négligeable devant le diamètre, on peut poser l'approximation D + e ≈ D. Cette formule peut alors s'exprimer de manière simplifiée par :

$$\varepsilon = \frac{e}{D} \qquad \text{(XVI)}$$

Des essais de traction en température ont été réalisés par les partenaires du projet TESAMI et révèlent qu'à 300°C, le T40 B présente un allongement à charge maximale (déformation mesurée à la contrainte maximale à rupture R_m) de 8%, et le TA6V de 6%. Il a donc été décidé de se placer dans un cas défavorable et de plier les éprouvettes U-bends, toutes nuances confondues, à un taux de déformation de 6%. Une fois cintrée, l'éprouvette se trouve sous la forme d'un U tel que schématisé à la figure 77.

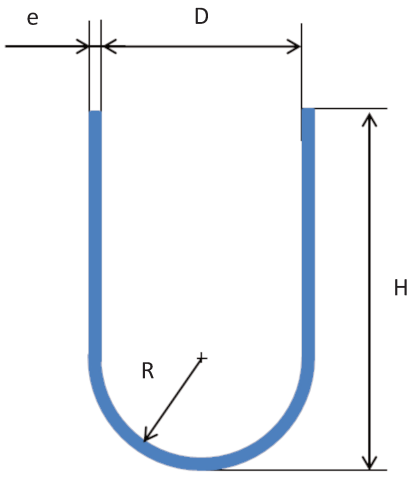


Figure 77 : Schéma d'un U-bend

Il est important de noter ici que les cotes R, D et H sont interdépendantes et découlent toutes les trois directement de la valeur de l'épaisseur e du feuillard de départ. En effet, selon les formules (XV) et (XVI), à taux de déformation et épaisseur donnés correspond un diamètre de cintrage. On donne les valeurs du taux de déformation calculées pour les trois nuances pliées en fonction du diamètre de cintrage, par la formule simplifiée (XVI) ainsi que le calcul exact de ce taux (XV) au Tableau 10.

Diamètre cintrage (mm)	T40 A (e = 1,24 mm)		T40 B (e = 1,6 mm)		TA6V (e = 1,8 mm)	
	Simpl.	Exact	Simpl.	Exact	Simpl.	Exact
20	6.2%	5.8%	8.0%	7.4%	9.0%	8.3%
21	5.9%	5.6%	7.6%	7.1%	8.6%	7.9%
22	5.6%	5.3%	7.3%	6.8%	8.2%	7.6%
23	5.4%	5.1%	7.0%	6.5%	7.8%	7.3%
24	5.2%	4.9%	6.7%	6.3%	7.5%	7.0%
25	5.0%	4.7%	6.4%	6.0%	7.2%	6.7%
26	4.8%	4.6%	6.2%	5.8%	6.9%	6.5%
27	4.6%	4.4%	5.9%	5.6%	6.7%	6.3%
28	4.4%	4.2%	5.7%	5.4%	6.4%	6.0%
29	4.3%	4.1%	5.5%	5.2%	6.2%	5.8%
30	4.1%	4.0%	5.3%	5.1%	6.0%	5.7%

Tableau 10 : Taux de déformation des différents feuillards en fonction du diamètre de pliage

Les épaisseurs des trois nuances pliées sont différentes, on constate alors logiquement que pour atteindre les 6% de déformation, il est nécessaire de plier chaque feuillard selon un diamètre qui lui est propre. C'est pourquoi trois poinçons de pliages ont été usinés, de diamètre 20 mm, 26 mm et 29 mm pour le pliage des nuances T40 A, T40 B et TA6V respectivement. Ces poinçons s'adaptent sur une machine de pliage, conçue à l'aide du logiciel CREO (voir figure 78a) et fabriquée spécifiquement pour le cintrage des éprouvettes U-bend.

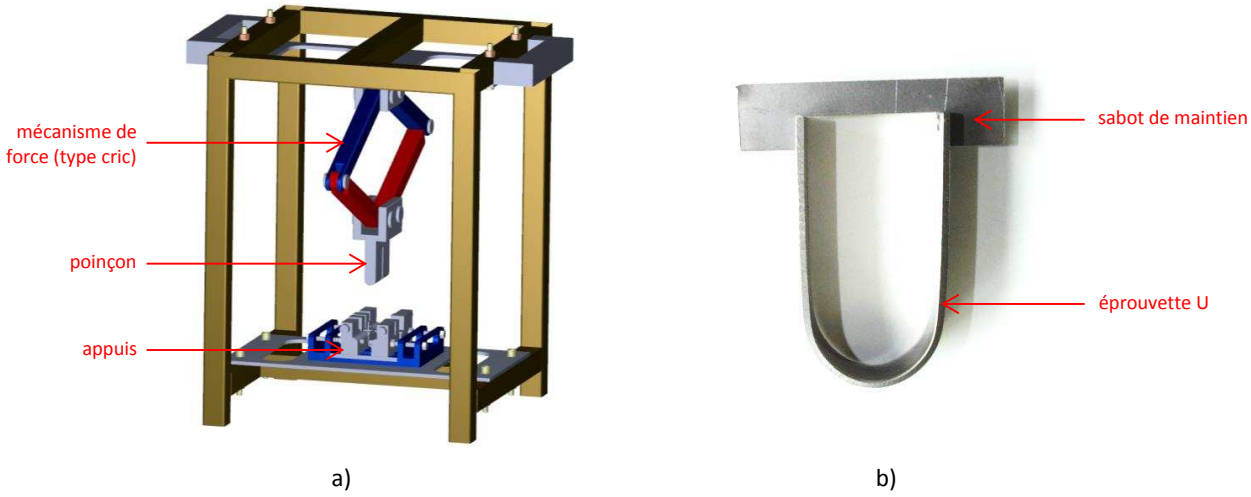


Figure 78 : a) Vue en 3D de la machine de pliage conçue et réalisée pour la mise en contrainte des U-bends, et b) photographie d'une éprouvette U-bend maintenue par un système de type sabot

Après pliage, les échantillons sont maintenus en contrainte grâce à un sabot (voir figure 78b) découpé également au jet d'eau au sein du même feuillard que l'éprouvette qu'il maintient, afin d'éviter tout effet de corrosion galvanique. Sans ce sabot, les jambes du U ont tendance à s'écarter (voir figure 79).

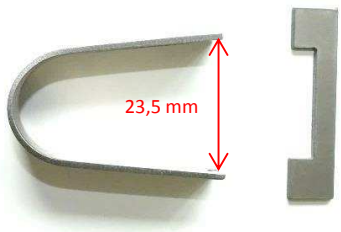


Figure 79 : Photographie d'un U-bend après pliage, hors sabot

Sur cette photographie, on remarque que l'écartement entre les jambes du U libéré de son sabot est supérieur au diamètre du poinçon de pliage, ici respectivement 23,5 mm et 20 mm. Cet écartement supplémentaire est dû à un retour élastique. Le U relâché hors sabot possède uniquement un champ de contrainte résiduel issu de l'écrouissage du matériau tandis que, lorsqu'il est maintenu, il possède cette même composante résiduelle mais augmentée d'une composante purement élastique. La libération de cette composante élastique au moment du retrait du sabot se manifeste par cet écartement supplémentaire du U.

Les éprouvettes U-bend ont toutes été testées en autoclave avec leur sabot de maintien. Dans le but de connaître l'état de contrainte des éprouvettes, des mesures de contraintes par diffraction des rayons X ont été entreprises sur les parties déformées d'éprouvettes U-bend découpées et percées afin d'être maintenues sous contrainte à l'aide d'un système vis-écrou, comme illustré à la figure 80.

a) b)

Figure 80 : Photographies d'une éprouvette cintrée utilisée pour la mesure des contraintes a) à 0° et 45°, et b) longitudinale et transverse

Ces contraintes ont été mesurées au niveau des zones de l'éprouvette où les contraintes sont les plus intenses, à savoir 0° et 45° du fond du U [96]. Et pour chacune de ces deux zones, les contraintes ont été mesurées suivant les deux directions, longitudinale et transverse, du feuillard. Les résultats de ces mesures sont synthétisés au sein du Tableau 11.

Mesure	Longitudinale (MPa)	Transverse (MPa)
R_m T40 (ASTM B265-GR2)	350-500	
Coupon initial	80	0
U-bend 0°	510	240
U-bend 45°	400	260

valeurs mesurées à ± 40 MPa

Tableau 11 : Synthèse des valeurs de contrainte mesurées sur une éprouvette cintrée de T40 A

On constate ici que les valeurs mesurées dans le sens longitudinal sont proches de la contrainte maximale à rupture du T40. Les conditions mécaniques dans lesquels les essais ont été menés semblent donc sévères.

2.1.2. Pré-hydruration des éprouvettes de corrosion sous contrainte

L'un des objectifs de l'étude du comportement en corrosion sous contrainte était de générer une source d'hydrogène capable de simuler certains effets de la radiolyse de l'eau au cœur des réacteurs à eau pressurisée [81]. C'est à cette fin que de l'hydrogène a été introduit au sein de l'autoclave lors des essais. Toutefois, afin de s'assurer une source supplémentaire d'hydrogène, des éprouvettes ont été pré-chargées en hydrogène, et ce pour les deux nuances principales de cette étude : le T40 A et le T40 B. Le Tableau 12 donne les valeurs de courant utilisées pour pré-hydrurer les éprouvettes de corrosion sous contrainte (CSC).

Echantillon	**U-bend**	**Lamelle**
configuration	*surface*	*surface*
surface exposée (cm^2)	7	4,5
courant imposé I (mA)	70	45

Tableau 12 : Valeurs de courant imposées pour le chargement des éprouvettes de CSC

Les deux types d'échantillon, lamelles et U-bend, fabriqués à partir du feuillard T40 A ont été chargés pendant 4 heures et 16 heures chacun. Ces deux durées ont donc été choisies afin de doubler l'épaisseur de la couche formée pour une durée de 4 heures de chargement et donc doubler la quantité d'hydrogène introduite : une cinétique parabolique requiert de porter la durée à la puissance 2 pour doubler la quantité d'hydrure formée (conformément à l'équation XIII donnée au Chapitre I). De plus, ces deux durées de chargement ont été les plus étudiées pour les chargements cathodiques et sont donc celles sur lesquelles les données d'hydruration acquises sont les plus fournies.

Pour réaliser le chargement des lamelles plates, les porte-échantillons utilisés sont les mêmes que ceux employés lors du chargement par la tranche et par la surface du feuillard, présentés au Chapitre I (partie 3). La lamelle a été équipée d'un morceau de ruban adhésif à sa surface afin que la solution de chargement ne soit pas en contact avec l'intégralité de la surface immergée de

l'échantillon, et ainsi maîtriser la surface chargée et s'assurer de la répétabilité de ces chargements. La figure 81 schématise la configuration de chargement d'une lamelle plate.

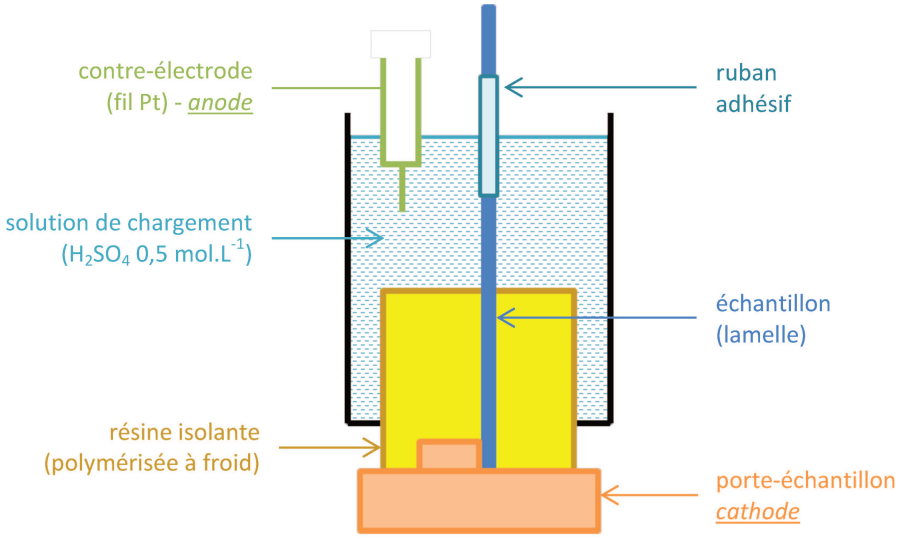
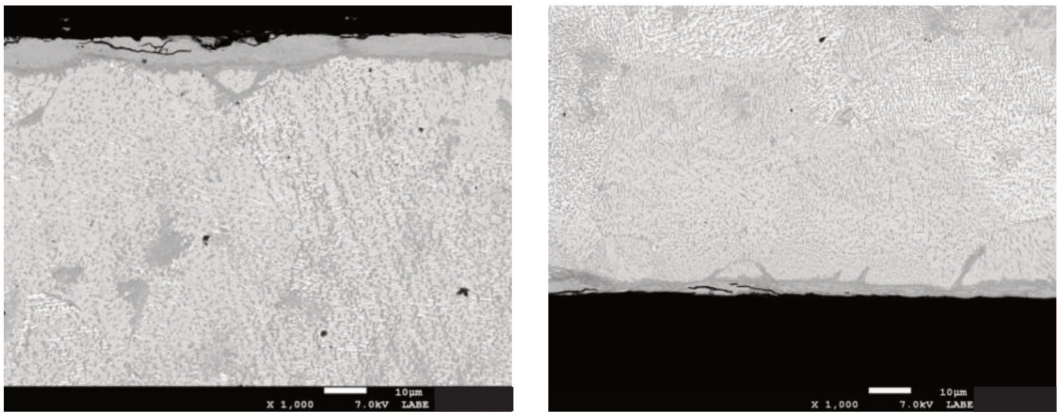


Figure 81 : Schéma de principe du pré-chargement d'une lamelle droite

La zone ainsi chargée s'étend sur les 4 faces exposées à la solution, à la fois celle qui est directement exposée à la contre-électrode de platine, vers laquelle les lignes de courant sont aisément réparties, les deux tranches issues de la découpe de l'échantillon, et celle qui y est opposée, vers laquelle le passage des lignes de courant est potentiellement plus torturé.

A la suite de ces chargements de 4 et 16h, les échantillons ont été analysés en microscopie électronique à balayage. Les observations réalisées sur l'éprouvette chargée pendant 16 heures sont données à la figure 82.



a) b)

Figure 82 : Observations MEB de a) la face exposée à la contre-électrode, et b) la face opposée, d'une lamelle plate en T40 A chargée 16h

On observe alors une couche d'hydrure présente sur les deux faces de l'échantillon. La surface directement exposée à la contre-électrode présente une couche de 9 µm d'épaisseur pour 5 µm sur la face opposée. Le résultat obtenu sur la face directement exposée est similaire à celui qui avait été trouvé en chargeant la surface du feuillard T40 A pendant 16 heures, présenté au chapitre précédent. Il apparaît alors que la disposition de la contre-électrode de platine a un impact important sur la formation de la couche d'hydrure sur la face opposée et donc que la configuration de chargement joue un rôle non négligeable. Les chargements de plus courte durée, 4 heures en l'occurrence, ont abouti à un résultat similaire, à la différence que les épaisseurs mesurées se sont révélées plus faibles : 4,5 µm et 3 µm sur les faces exposée et opposée respectivement.

Pour les chargements des éprouvettes déformées (U-bends), des porte-échantillons spécifiques ont été conçus et usinés, permettant de maintenir l'échantillon contraint pendant la durée du chargement. De fait, la configuration de chargement est assez différente du chargement de lamelle. D'une part, la surface à charger est ici bien plus importante que pour une lamelle plate, ce qui impose l'utilisation d'une contre-électrode plus large. D'autre part, la géométrie de l'éprouvette est très différente et peut modifier significativement le résultat du chargement. C'est pourquoi un échantillon de type « pont », c'est-à-dire formé de trois tronçons linéaires, a été fabriqué par deux pliage à angle droit. Un tel échantillon permet de charger le titane dans une configuration très similaire à U-bend, sans toutefois que la partie centrale ne soit soumise à une quelconque sollicitation mécanique (voir figure 83).

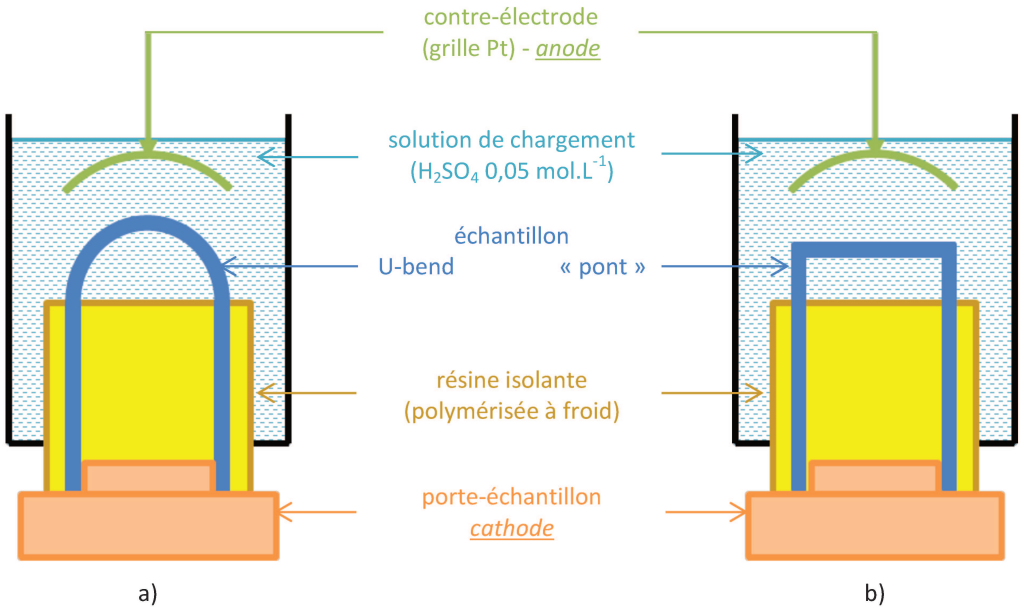


Figure 83 : Schémas de principe du pré-chargement de a) un U-bend, et b) un échantillon type « pont »

Pour une éprouvette U-bend sa face externe, donc directement exposée à la contre-électrode, est sollicitée mécaniquement en tension tandis que sa face interne est sollicitée en compression. La comparaison des couches hydrurées formées sur l'un et l'autre des deux échantillons a permis de comprendre l'influence des contraintes présentes au sein du U sur la formation de la couche d'hydrure. Après chargement, les éprouvettes ont été observées au MEB. La comparaison des couches formées est visible à la figure 84.

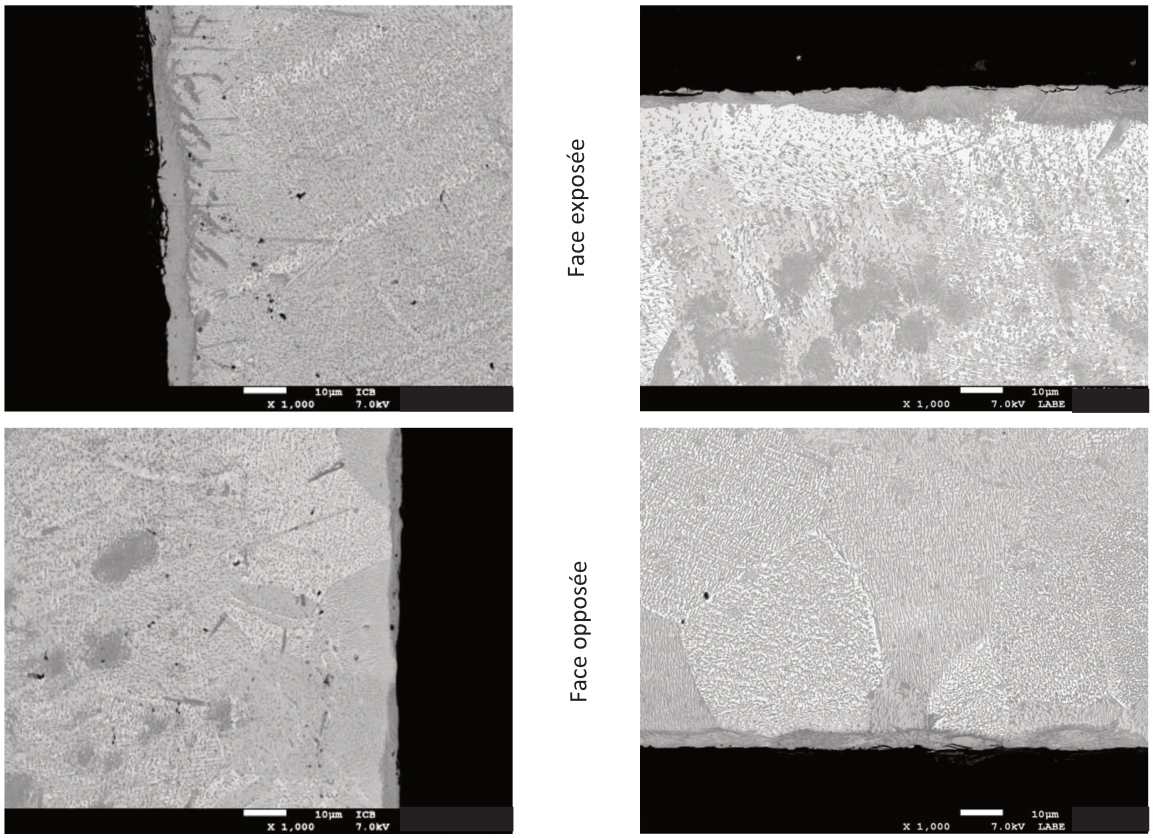


Figure 84 : Observations MEB des surfaces internes et externes a) d'un U-bend, et b) d'un échantillon type « pont », fabriqués à partir du feuillard T40 A et hydrurés pendant 16h

Ces mêmes analyses et observations ont été menées sur les éprouvettes chargées pendant 4 heures. Les effets ici mis en évidence ont alors également été constatés et l'épaisseur de la couche d'hydrure formée avait une épaisseur moitié moindre qu'ici. Ce résultat était attendu et est en accord avec la cinétique de type parabolique expérimentée au chapitre 1.

Les observations menées sur ces éprouvettes chargées 16 heures confirment les observations et interprétations faites au chapitre précédent en ce qui concerne les effets des contraintes sur l'hydruration. En effet, il est ici observé que la couche formée à la surface externe de

l'éprouvette U-bend est plus épaisse et montre des pénétrations d'hydrogène plus nombreuses, plus profondes et avec un angle à la surface plus important que la face interne du U. En comparaison, une seule différence a été constatée entre les deux faces de l'échantillon « pont », au niveau de l'épaisseur, qui est plus importante à la surface directement exposée à la contre-électrode qu'à la surface opposée, tous les autres paramètres morphologiques de la couche d'hydrure étant égaux (voir Tableau 13).

Echantillon	U-bend		« Pont »	
Face	Exposée (tension)	Opposée (compress.)	Exposée	Opposée
Epaisseur	8,5 µm	5 µm	9 µm	5 µm
Densité	160 mm^{-1}	25 mm^{-1}	28 mm^{-1}	26 mm^{-1}
Profondeur max	120 µm	60 µm	80 µm	60 µm
Angle moyen pénétrations	64°	37°	60°	58°

Tableau 13 : Comparaison des paramètres morphologiques de l'hydrure formé pour le U et le « pont »

Ces observations semblent donc confirmer les résultats du premier chapitre et permettent de comprendre que la contrainte n'est alors pas responsable de la différence d'épaisseur d'hydrure d'une face par rapport à l'autre, mais influence la morphologie de cette couche hydrurée, notamment les pénétrations locales.

Une fois pré-hydrurés, ces échantillons ont été testés en autoclave dans les conditions décrites précédemment, au même titre que les échantillons vierges.

2.2. Installations employées et conditions expérimentales

Lors de l'élaboration du projet TESAMI, des conditions de test proches des conditions de réacteur à eau pressurisée ont été définies. Elles ont été appliquées aux tests de corrosion sous contrainte de la présente étude et sont les suivantes :

- température d'essai de 350°C
- pression totale de 210 bars
- durée d'exposition de 500 heures (≈ 3 semaines)

- eau liquide lithiée entre 0,4 et 1,2 ppm en Li^+ (LiOH dissous)
- hydrogène dissous à hauteur de 12 à 30 $cm^3.kg^{-1}$
- solution désaérée (oxygène dissous < 100 ppb)
- teneur en chlorure Cl^- < 0,1 ppm
- pH de la solution entre 9,75 et 10,5
- conductivité de la solution contrôlée entre 13 et 42 $\mu S.cm^{-1}$

L'intérieur de l'autoclave de test a été équipé d'un chemisage réalisé en hastelloy C22 spécialement pour nos essais. Ce chemisage est équipé de languettes de zircones permettant d'isoler électriquement du panier sur lequel reposent les échantillons et donc d'éviter tout effet de couplage galvanique entre le chemisage et le panier.

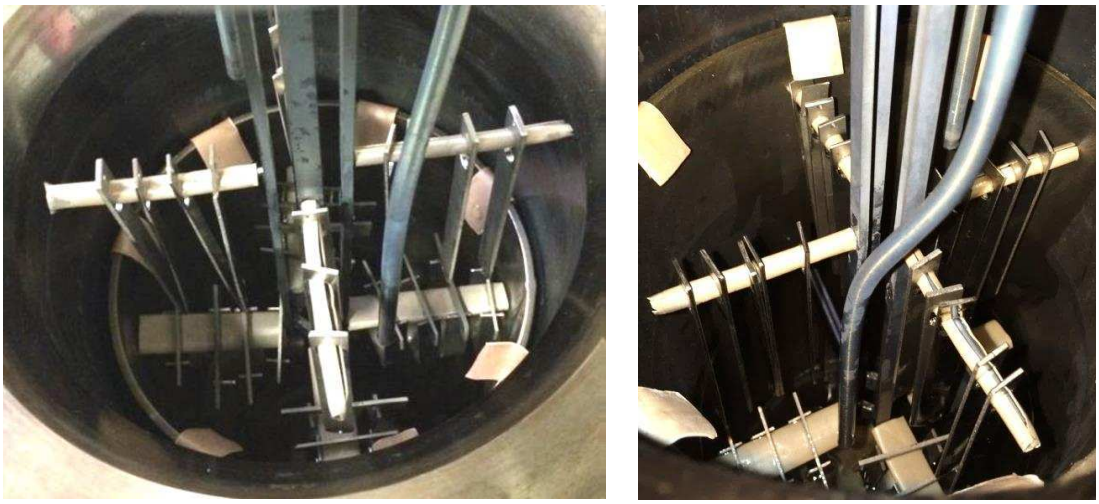


Figure 85 : Vues de l'intérieur de l'autoclave avant fermeture a) du batch #1, et b) du batch #2

Ce panier a également été conçu et fabriqué en titane spécifiquement pour nos essais. Il se compose d'un couvercle auquel sont soudées des suspentes sur lesquelles des potences sont également soudées. Le couvercle est percé en plusieurs endroits, notamment pour permettre le passage d'une sonde de mesure d'hydrogène, du type palladium-argent, au centre du panier ainsi que les conduites permettant le bullage de désaération et d'introduction de l'hydrogène, et un thermocouple.. Les potences sur lesquelles sont accrochées les éprouvettes sont également garnies d'un fourreau en zircone, dans le but d'éviter un couplage galvanique entre le panier et les éprouvettes. Les plans de conception de ce couvercle sont détaillés à l'annexe IV. La figure 86 donne un aperçu de la disposition des différentes parties de l'autoclave.

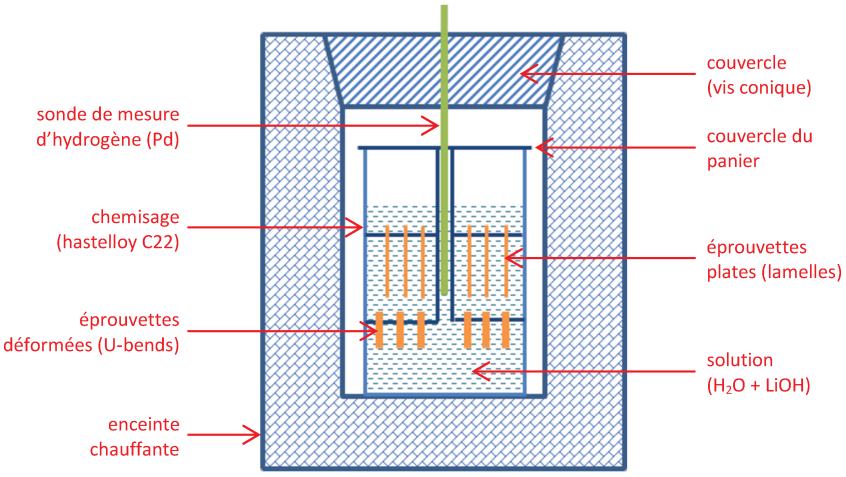


Figure 86 : Schéma de l'autoclave utilisé pour les expériences de corrosion sous contrainte

L'étage haut du panier est réservé aux échantillons plats non déformés, tandis que l'étage du bas est constitué d'une double potence permettant l'appui des éprouvettes U-bend en empêchant qu'elles ne basculent en cours d'essai.

Pour réaliser les essais, une solution aqueuse lithiée est préparée en dissolvant de la lithine (LiOH) dans de l'eau distillée. Un volume d'environ 3,5 litres de cette solution est introduit dans le chemisage avant de poser le panier sur lequel les éprouvettes ont été suspendues. Après fermeture de l'autoclave, un test d'étanchéité à l'argon est réalisé à une pression de 220 bars (deux cycles de montée/descente en pression sont effectués). Un bullage à l'argon est ensuite mis en place pendant plusieurs heures afin d'assurer la désaération de la solution. L'autoclave est alors chauffée jusqu'à 350°C. A cette température, l'eau reste liquide à 170 bars de pression. Une pression partielle d'hydrogène est ensuite introduite via une surpression de 37 bars en mélange argon/4% dihydrogène. Cette étape permet d'atteindre une pression partielle aux environs de 1,5 bar en H_2 soit 12 à 30 cm^3/kg d'hydrogène dissous. La pression est ensuite maîtrisée par des ajouts de gaz en cours d'essai dans le cas où la pression baisserait de manière trop importante. La pression est ainsi maintenue constante au cours de l'essai aux environs de 210 bars.

Il est également important de préciser que, préalablement aux essais en autoclave, l'ensemble des échantillons a fait l'objet d'un nettoyage à l'acétone sous faisceau d'ultrasons afin d'éviter toute pollution de surface, notamment grasse, qui pourrait perturber les interactions des éprouvettes avec l'environnement chimique, puis d'un rinçage à l'éthanol.

2.3. Matrice d'essai

Dans le but de recueillir un maximum d'information et de balayer un large spectre de paramètres expérimentaux, 8 alliages différents ont été soumis aux essais de corrosion sous contrainte en autoclave. 5 d'entre eux sont des nuances de T40 (grade 2) de provenances diverses, une nuance de T35 (grade 1) et de T60 (grade 4) toutes deux fabriquées dans des conditions très similaires, ainsi qu'un alliage TA6V (grade 5). Chacune de ces nuances d'alliage a été testée sous forme de lamelles plates, non déformées donc. Seules certaines ont fait l'objet d'un cintrage en U et donc d'un test sous forme d'éprouvettes U-bend. En effet, les feuillards et les tôles de ces nuances ont des épaisseurs différentes et seuls trois poinçons ont été usinés, garantissant 6% de déformation aux nuances T40 A, T40 B et TA6V.

La plupart des lamelles plates ont été testées à l'état vierge, c'est-à-dire sans modification de la surface du coupon initial. Cependant, des traitements de surface ont été réalisés sur certains échantillons, avec différents objectifs :

- le pré-polissage (jusqu'à P4000) qui permet d'annihiler la différence des conditions de surface, particulièrement pour la nuance T40 B qui présente initialement une rugosité de surface plus importante que le T40 A
- la pré-oxydation (850°C, 15 minutes sous air) qui permet de tester l'effet de la présence d'une couche d'oxyde et d'alpha-case en surface sur la pénétration de l'hydrogène, en particulier son rôle protecteur ou limitant vis-à-vis de l'hydruration (voir Chapitre I)
- la synthèse d'une couche d'hydrure en surface qui permet d'introduire une source supplémentaire d'hydrogène, s'ajoutant à l'hydrogène gazeux dissous, et ainsi augmenter la quantité d'hydrogène diffusant au sein du matériau pendant l'essai.

Pour les échantillons pré-hydrurés, deux durées de chargement, 4 et 16 heures, ont été choisies. La cinétique de formation de l'hydrure est parabolique. Ainsi en faisant le choix de 4h et 16h, nous pouvons nous assurer que l'épaisseur de la couche formée en 16 heures de chargement est deux fois plus élevée que la couche formée en 4 heures.

De plus, afin de s'assurer de la représentativité de chaque configuration d'échantillon, chaque échantillon, vierge ou modifié, a été introduit en deux ou trois exemplaires dans l'autoclave, dans les limites de la capacité totale d'accueil du panier. Au cumulé, 59 éprouvettes, représentant 18 configurations différentes d'échantillons, ont été introduites et testées en autoclave. Un nombre aussi important d'éprouvettes ne peut pas être introduit en une seule charge d'essai, le volume de l'autoclave ainsi que du panier étant limités, il a donc été nécessaire de répartir les éprouvettes sur

deux batchs d'essai, réalisés à peu de temps d'intervalle. Le Tableau 14 donne la matrice d'essai récapitulant l'ensemble des échantillons testés au cours des deux charges, ou batchs, d'essai.

		T40 A	T40 B	T40 C	T40 D	T40 E	T35	T60	TA6V
Lamelles (non-déformées)	Vierge	3+2	3+2	2	2	2	3	2	3
	Pré-poli		3						
	Pré-hydruré 4h	3							
	Pré-hydruré 16h	3	2						
U-bends (déformés 6%)	Vierge	3+3	3+3						3
	Pré-oxydé	3							
	Pré-hydruré 4h	3							
	Pré-hydruré 16h	3							

3 = échantillons batch #1, 3 = échantillons batch #2

Tableau 14 : Matrice d'essai synthétisant l'ensemble des éprouvettes testées en autoclave

Parmi ces éprouvettes, certaines ont été testées dans les deux batchs, à la fois en T40 A et B, lamelles plates et U-bends. Ces échantillons permettent de s'assurer qu'aucune différence majeure n'a pu intervenir d'une charge à l'autre (échantillons « témoins »). On pose ici l'hypothèse que si les éprouvettes en T40 A et en T40 B se sont comportées de manière similaire d'un batch à l'autre, alors les conditions d'essai des deux batchs peuvent être considérées comparables.

2.4. Suivi du déroulement des essais de corrosion sous contrainte

Au cours des deux charges d'essai de corrosion sous contrainte, trois paramètres de l'autoclave ont été monitorés :

- la température de la solution
- la pression totale au sein de l'autoclave
- la pression partielle en dihydrogène au sein de la solution.

Ces trois paramètres sont reportés en fonction du temps sur les courbes présentées à la figure 87.

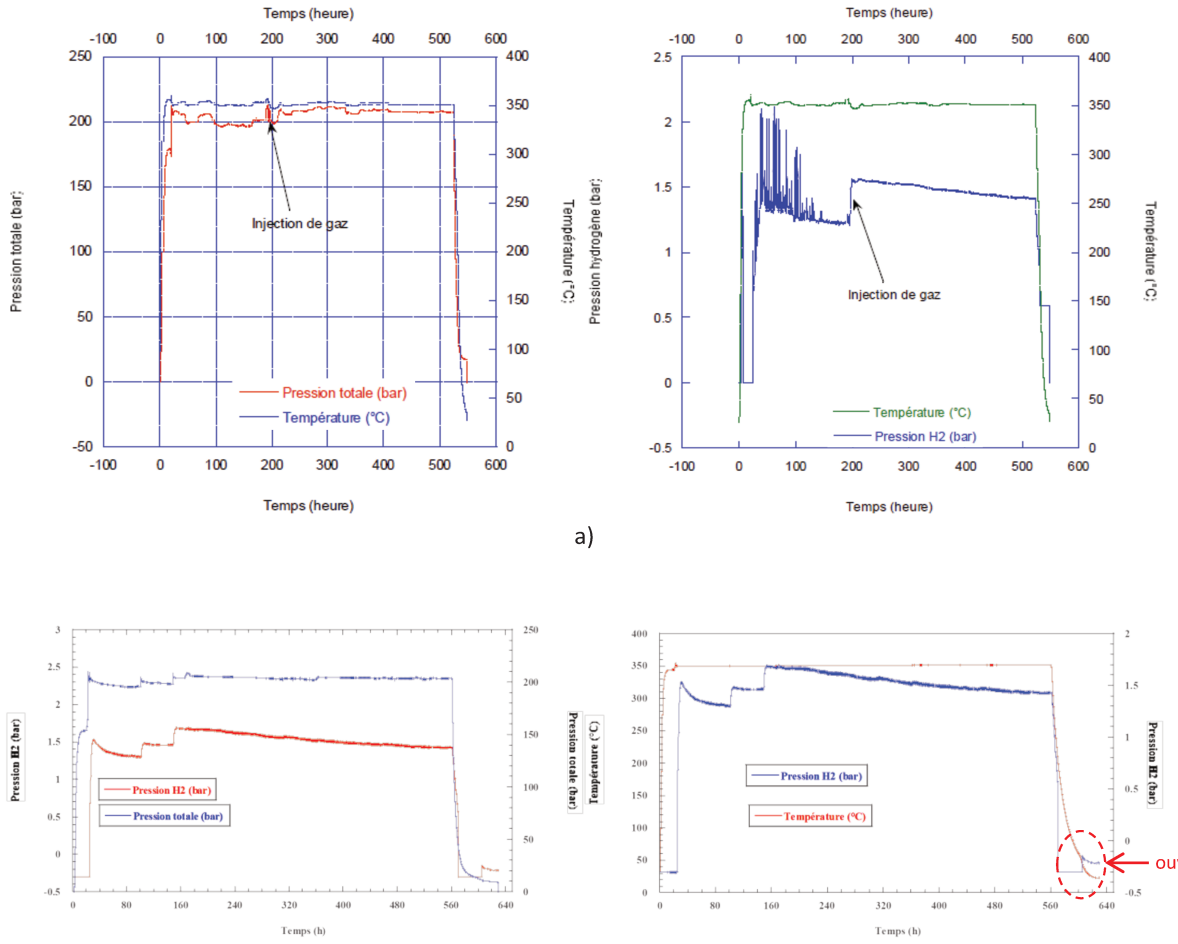


Figure 87 : Suivi des paramètres mesurés au sein de l'autoclave au cours a) du batch #1, et b) du batch #2

On remarque ici assez aisément que les graphiques des trois données mesurées sont similaires pour les deux batchs d'essai. Les deux charges semblent donc s'être déroulées de manière très proche. Dans les deux cas on constate une montée en température étalée sur environ 24 heures ainsi qu'une hausse de pression l'accompagnant jusqu'à 170 bars. Ensuite, l'injection de gaz en surpression permet d'atteindre une pression totale supérieure à 200 bars et une pression partielle de dihydrogène est mesurée à 1,5 bar environ. On constate également que la pression partielle en hydrogène chute significativement tout au long de l'essai, plusieurs injections supplémentaires de gaz ont d'ailleurs été nécessaires pour compenser cette perte. Une telle diminution peut avoir plusieurs origines :

- une fuite de l'autoclave
- une désorption de l'hydrogène dissous en solution vers l'atmosphère de l'autoclave
- une absorption de l'hydrogène dissous par les éprouvettes.

Toutefois, on note une remontée brutale de la pression au moment de l'ouverture de l'autoclave du batch n°2 (voir figure 87b) ce qui exclut la possibilité d'une fuite de l'autoclave. Nous verrons par la suite qu'il s'agit davantage d'une absorption d'hydrogène par certaines éprouvettes, se traduisant par la formation d'hydrures au sein de celles-ci.

Dès la fin du refroidissement, l'autoclave est remis à pression atmosphérique puis le couvercle est ouvert afin de récupérer les éprouvettes. A la sortie de l'autoclave, les éprouvettes sont rincées à l'eau distillée et à l'éthanol avant d'être séchées à l'air pulsé. Une observation macroscopique est alors réalisée sur l'ensemble des éprouvettes afin de constater des ruptures ou d'éventuelles fissures.

En premier lieu, il est important de signaler qu'aucune éprouvette ne s'est trouvée endommagée lors des deux batchs de corrosion sous contrainte. Après examen à la loupe binoculaire, aucune rupture ni aucune fissuration n'a été constatée. Il s'agit d'un constat primordial puisqu'il permet d'affirmer que malgré le niveau de sollicitation très élevé ainsi que les conditions d'exposition relativement sévères auxquels les éprouvettes ont été soumises, l'intégrité du matériau a été conservée.

Néanmoins, la surface de tous les échantillons s'est trouvée colorée, signe d'une oxydation superficielle du titane. Cette coloration est différente suivant les éprouvettes et dépend notamment de la nuance d'alliage ainsi que du traitement de surface éventuellement réalisé préalablement. La suite de cette partie traitera donc des différences observées à la surface des différents échantillons testés, pour chacune des 8 nuances d'alliage.

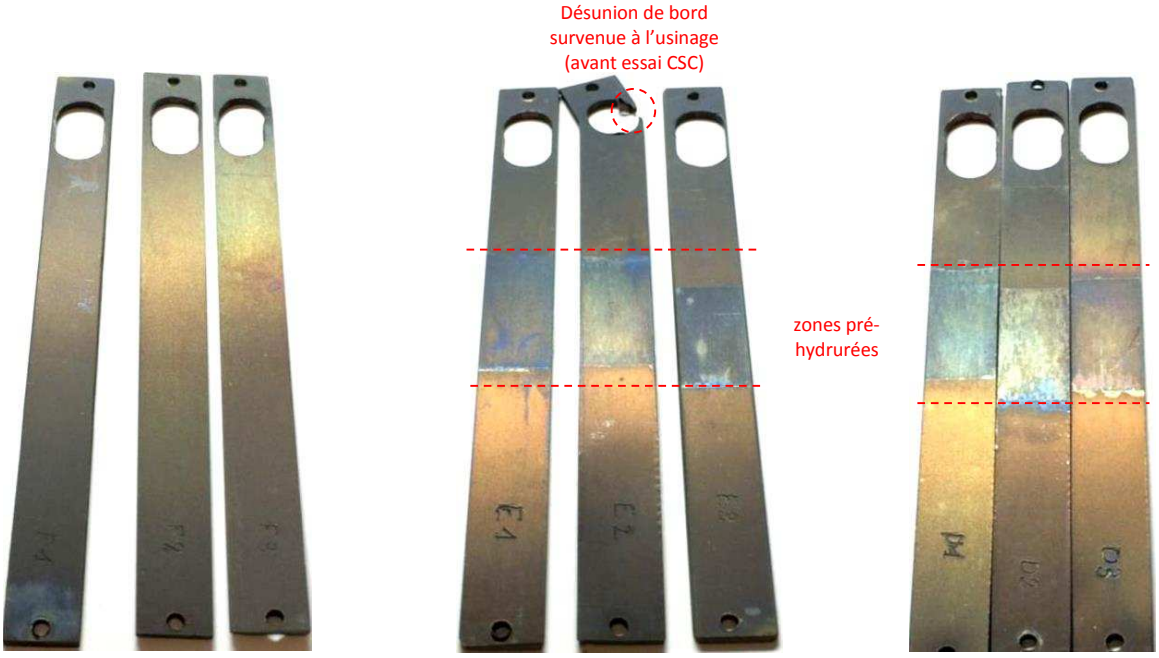
3. Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance T40 A

3.1. Comportement en CSC des échantillons vierges

La nuance principale de cette étude est le feuillard T40 A. Cet alliage fait office de référence pour cette étude et permet de mettre en évidence certains phénomènes par comparaison des résultats obtenus sur d'autres nuances avec celle-ci.

Préalablement à l'essai de CSC, certaines lamelles plates et éprouvettes U-bends réalisées avec le feuillard T40 A ont subi un traitement de pré-hydruration électrochimique, pendant 4 heures et 16 heures, tandis que d'autres U-bends ont été pré-oxydés en surface à haute température.

Après passage en autoclave, on constate à la surface des lamelles une coloration homogène grise-dorée (voir figure 88a) aux reflets verts-orangés, caractéristique de l'oxydation du titane α [97].



a) b) c)

Figure 88 : Photographies de lamelles en T40 A a) vierges, b) pré-hydrurées 4h, et c) pré-hydrurées 16h, après 500h en autoclave

La différence de teinte observée sur les éprouvettes vierges provient d'un effet d'éclairage, la couleur réelle est ainsi homogène, contrairement à ce que pourrait laisser penser la photographie. La coloration se révèle davantage bleutée au niveau des zones ayant subi un traitement de pré-hydruration, signe d'une oxydation différente entre la surface brute et la surface pré-hydrurée de l'échantillon. Pour le montrer des analyses électrochimiques telles que des courbes intensité-potentiel pourraient être mises en œuvre, les analyses XPS entreprises s'étant révélées infructueuses. Des analyses en spectrométrie d'impédance pourraient également apporter des informations sur le film passif initial.

Aucune éprouvette fabriquée à partir du feuillard T40 A n'a montré d'amorce de rupture ou de fissure. Cependant, il a été constaté au moment de l'ouverture de l'autoclave que certains U se sont décrochés de leur sabot de maintien. Il s'agit des éprouvettes U-bends pré-hydrurées (figure 89c et d) et pré-oxydées (figure 89b). Le maintien des U est assuré par les frottements entre le U et le

sabot, générés par la présence d'un retour élastique décrit précédemment. L'écartement au bout des jambes du U était alors de 23,5 mm. Le diamètre du poinçon de pliage étant de 20 mm, cet écartement du U correspond donc à 3,5 mm de retour élastique. Dans le cas des échantillons décrochés de leur sabot de maintien, ce retour élastique a donc été totalement annihilé puisque l'écartement au bout des jambes du U a été mesuré en moyenne à 20,09 mm, soit environ 0,1 mm de retour élastique. Un retour élastique si faible semble alors insuffisant pour assurer un maintien du U dans le sabot.

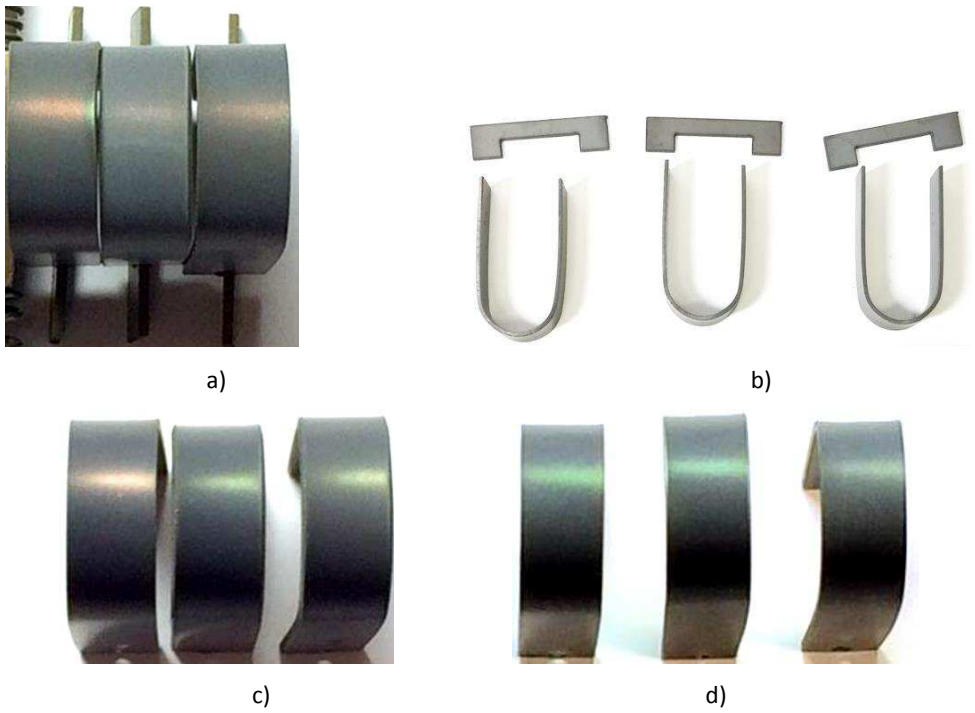


Figure 89 : Photographies d'éprouvettes U-bends en T40 A a) vierges, b) pré-oxydées, c) pré-hydrurées 4h, et d) pré-hydrurées 16h, après 500h en autoclave

Sur ces images est clairement visible l'absence de retour élastique sur les U-bends pré-oxydés et pré-hydrurés. Cette absence de retour élastique peut avoir plusieurs origines, relaxation assistée par l'hydrogène ou mise en forme (figeage de la géométrie) par précipitation des hydrures au refroidissement. La perte de retour élastique est bien moins importante en ce qui concerne les éprouvettes vierges (figure 89a) puisque l'écartement mesuré après passage en autoclave s'établit à 21,99 mm, c'est-à-dire un retour élastique de 2 mm environ. Cet affaiblissement du retour élastique semble ainsi être lié à une relaxation de contrainte due aux conditions thermiques de l'expérience. Néanmoins, il est nécessaire d'analyser la microstructure des échantillons testés afin de s'en assurer.

Les analyses et observations menées sur les éprouvettes découpées au sein du feuillard T40 A confirment qu'il n'y a pas ou très peu de différences entre les résultats obtenus sur ces échantillons après la première ou la seconde charge d'essai. En conséquence, les résultats présentés ci-après se concentreront à décrire les effets du traitement de corrosion sous contrainte effectué en autoclave au cours du batch n°1.

Dans le but d'identifier les phases formées en surface, mais également de vérifier ou d'infirmer une éventuelle absorption d'hydrogène, une analyse en diffraction des rayons X a été menée en configuration Bragg-Brentano (aussi nommée « thêta-2 thêta ») sur une lamelle vierge de T40 A. Le diffractogramme acquis au cours de cette analyse est donné à la figure 90.

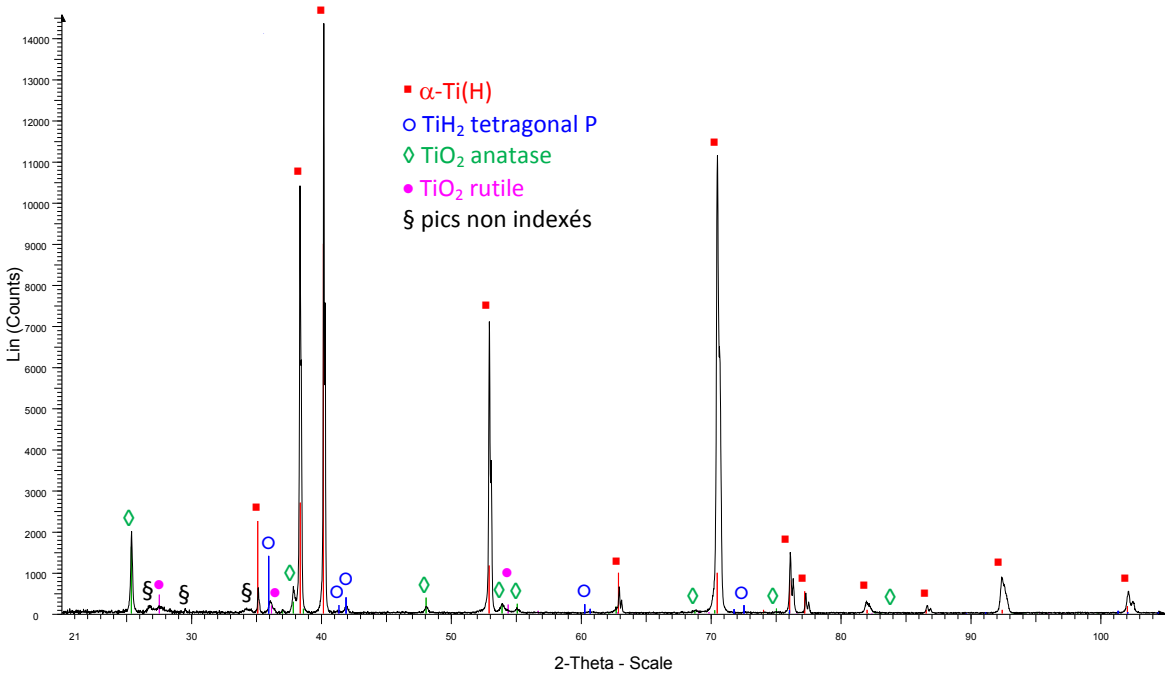


Figure 90 : Diffractogramme RX acquis sur une lamelle plate en T40 A vierge après 500h en autoclave

Sur ce diffractogramme sont détectées plusieurs phases. Dans un premier temps, les principaux pics, les plus intenses, sont attribuables à la matrice de titane α. Certains de ces pics sont d'ailleurs décalés vers les petits angles par rapport à la référence du titane pur. Un tel décalage est la conséquence d'une dilatation de la maille, signe d'une espèce présente en solution solide dans la matrice. Un hydrure du type TiH_2 de structure tétragonale primitive et sous-stœchiométrique est également détecté, ainsi que deux oxydes TiO_2, anatase principalement, et dans une moindre mesure rutile. Par ailleurs plusieurs pics n'ont pas pu être indexés, mais semblent correspondre à des sous-oxydes de titane, de type Ti_5O_9 ou bien Ti_7O_{13} non stœchiométriques.

Il semble donc que les éprouvettes de T40 A vierges aient absorbé de l'hydrogène. Un dosage par analyse des gaz de combustion révèle que la teneur finale en hydrogène de l'échantillon s'établit à 189 ppm, pour 27 ppm au sein du feuillard avant essai de corrosion sous contrainte. Ce taux d'hydrogène est suffisant pour former les hydrures détectés en DRX. Une analyse de la microstructure confirme ce résultat, comme le montre la figure 91.

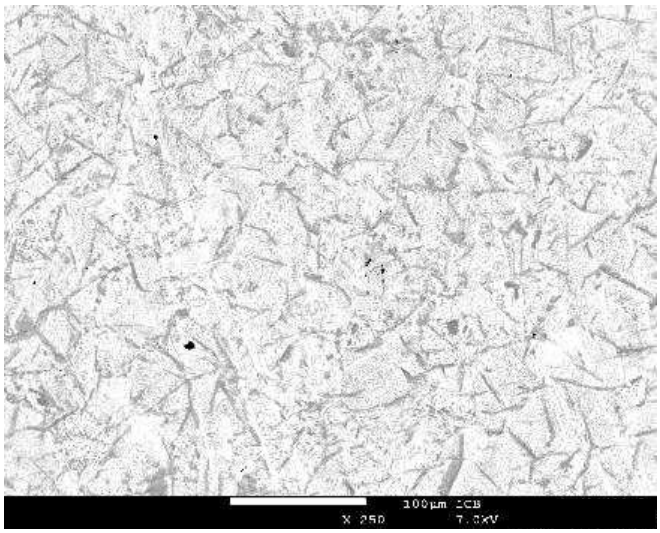


Figure 91 : Observation MEB réalisée sur la tranche LS d'une lamelle en T40 A vierge après 500h en autoclave

Les hydrures semblent ici se répartir de manière aléatoire dans le volume de l'échantillon. De plus, la taille moyenne des grains du feuillard T40 A est d'environ 35 µm. L'espacement entre les hydrures n'est alors pas compatible avec une telle taille et semble confirmer qu'ils ne sont pas répartis spécifiquement aux joints de grains. Cette conclusion est confirmée par des observations MEB sous un faisceau de plus haute énergie, visibles à la figure 92.

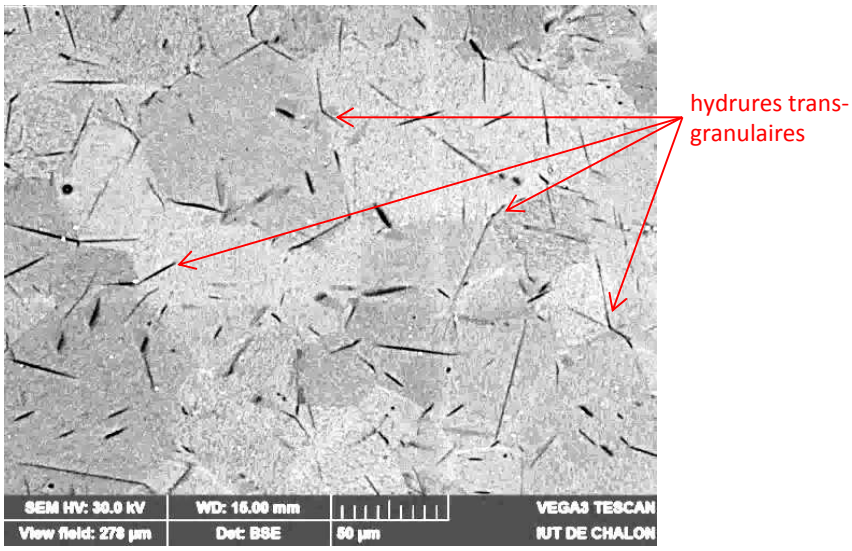
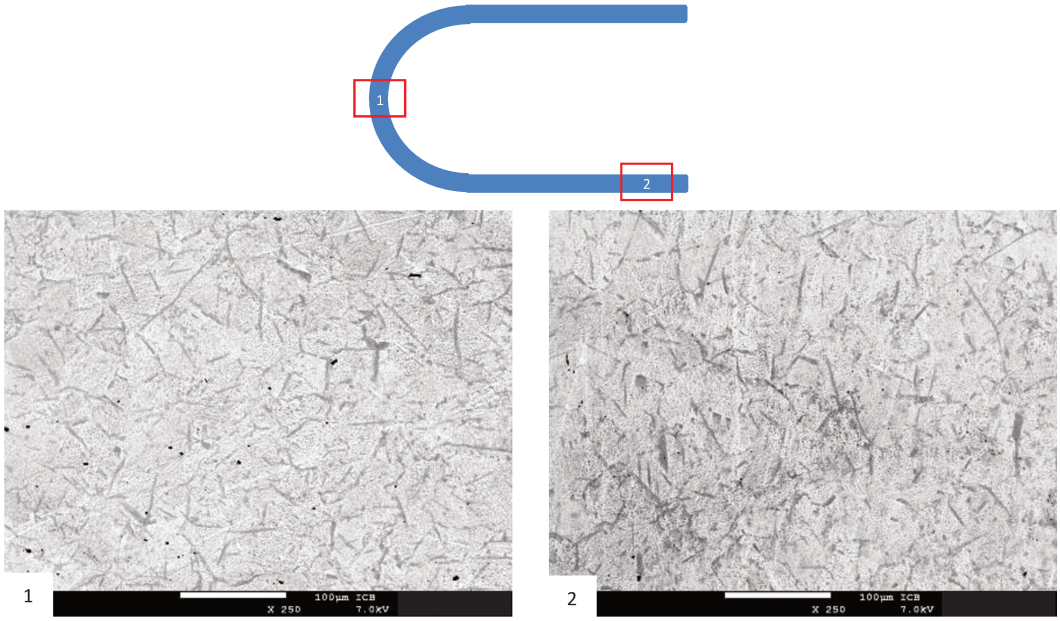


Figure 92 : Observation MEB de la microstructure d'une lamelle en T40 A vierge après 500h en autoclave

Ces observations confirment que certains hydrures ont précipité au niveau de joints de grains tandis que d'autres ont précipité au cœur des grains, voire sur plusieurs grains à la fois (précipitation trans-granulaire).

Les lamelles sont des échantillons non déformés, issus directement de la découpe du feuillard. Elles ne sont donc pas sollicitées mécaniquement et permettent, par comparaison aux éprouvettes U-bend, d'identifier certains effets des contraintes mécaniques auxquelles les U-bend sont soumis. Ainsi, des observations ont été réalisées en microscopie électronique à balayage, à la fois au sein de la zone déformée et au niveau des jambes du U. Ces observations sont visibles à la figure 93.

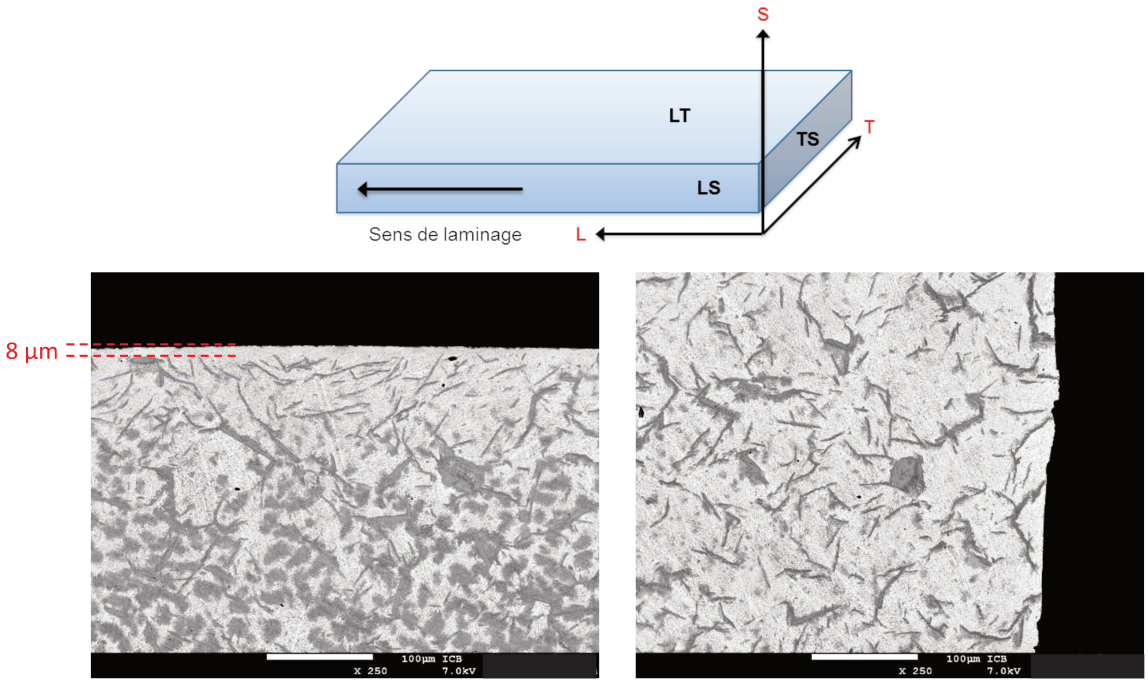


a) b)

Figure 93 : Observations MEB réalisées sur la tranche LS d'un U-bend en T40 A vierge après 500h en autoclave, au niveau a) de la zone pliée, et b) des jambes du U

On observe qu'au sein de la zone déformée (figure 93a), aussi bien qu'au niveau des zones droites du U (figure 93b), la répartition des hydrures est très similaire à ce qui avait été constaté précédemment sur les lamelles plates. En effet, les hydrures se répartissent ici de manière aléatoire dans tout le volume de l'échantillon. Il semble donc que la sollicitation mécanique n'ait qu'un effet limité sur l'hydruration au cours des essais de corrosion sous contrainte.

Ces observations ont été réalisées le long de la tranche LS des éprouvettes. Toutefois, afin de confirmer la présence des hydrures dans tout le volume, il est nécessaire d'observer également la tranche TS. Les images visibles à la figure 94 montrent les observations réalisées sur la tranche TS d'une lamelle vierge, au niveau de la surface du feuillard (LT) et du bord de coupe (LS).



a) b)

Figure 94 : Observations MEB réalisées sur la tranche TS d'une lamelle de T40 A vierge après 500h en autoclave a) vue de la surface LT du feuillard, et b) vue du bord découpé au jet d'eau (LS)

La microscopie électronique à balayage a permis de confirmer que les hydrures sont bien répartis dans l'ensemble du volume de l'échantillon. On constate également ici une différence entre les deux faces. A la surface du feuillard, on note la présence d'une couche exempte d'hydrure. Les hydrures semblent ici absents de cette couche de 8 µm d'épaisseur. Au contraire, sur le bord de coupe les hydrures se propagent jusqu'à la surface et aucune couche semblable n'a été observée.

A priori, ce type d'observation ressemble à ce qui avait été obtenu en chargeant par voie cathodique la surface d'un échantillon oxydé. Ce type de couche avait alors été attribué à la zone d'alpha-case conséquente au traitement de pré-oxydation. Une mesure de la teneur en oxygène par WDS au sein de cette couche a donc été réalisée (voir figure 95).

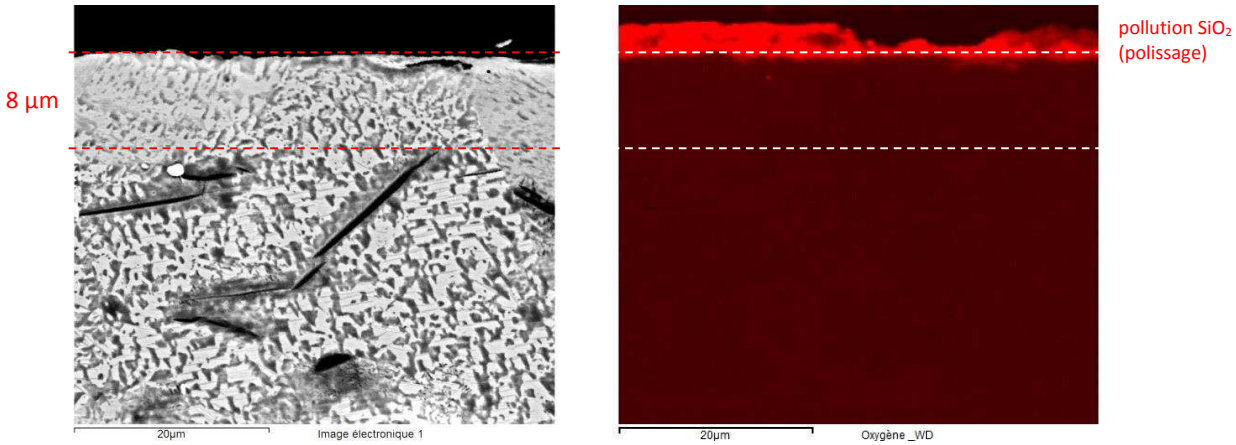


Figure 95 : a) image MEB, et b) cartographie de concentration en oxygène, sous la surface d'une lamelle vierge

L'acquisition de la cartographie WDS a duré 15 heures pour plus de 70 balayages de la zone. Malgré cela, on constate ici clairement qu'il n'y a au niveau de la couche aucune différence de concentration en oxygène. Cette mesure disqualifie donc l'hypothèse de l'alpha-case issu de la diffusion de l'oxygène. Une hypothèse plus probable provient de l'idée que la surface du feuillard et sa tranche n'ont pas le même comportement. Une telle différence peut avoir plusieurs origines : rugosité et/ou couche d'oxyde différente ou bien effet de texture. Il est alors probable que l'une de ces deux surfaces privilégie les échanges avec l'environnement chimique de l'autoclave.

Pendant le refroidissement de l'autoclave, les hydrures précipitent et la pression de l'enceinte diminue. On constate même une pression inférieure à la pression atmosphérique dans les dernières heures du refroidissement. De plus, l'hydrogène diffuse tant que la température est supérieure à 70°C. Une baisse de pression accompagnée d'une température permettant la diffusion de l'hydrogène aurait donc pu provoquer une déplétion en hydrogène proche de la surface, liée à une désorption. Il s'agit d'ailleurs de la dernière étape du procédé thermo-hydrogène, étudié depuis plusieurs années [57].

Ces résultats permettent de disposer d'une référence sur le comportement du T40 A en conditions de corrosion sous contrainte. Néanmoins, l'un des objectifs de la présente thèse est de caractériser ce même comportement mais avec une source d'hydrogène supplémentaire, en l'occurrence une couche d'hydrure formée à la surface des éprouvettes.

3.2. Influence du traitement de pré-chargement sur la précipitation des hydrures

Pour comprendre l'impact de cette source supplémentaire, des éprouvettes, déformées (U-bends) ou non (lamelles) ont été pré-chargées en hydrogène. En pratique, une couche d'hydrure a été formée à la surface des éprouvettes, sur une zone précisément délimitée. Dans le but de déceler une influence du traitement de pré-hydruration sur la nature des phases formées sur les éprouvettes, une analyse en DRX a été réalisée sur la zone pré-chargée d'une lamelle (voir figure 96).

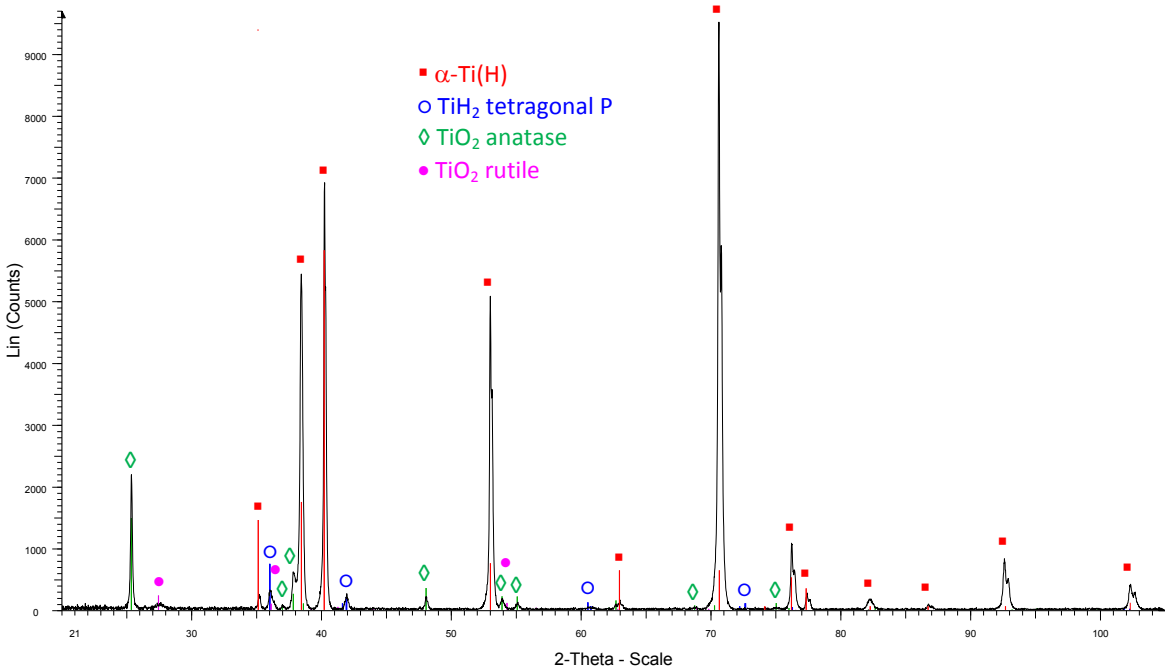


Figure 96 : Diffractogramme RX acquis sur une lamelle de T40 A pré-hydrurée 16h après 500h en autoclave

Ce diffractogramme permet de constater que la nature des phases formées, aussi bien oxyde qu'hydrure, sont tout à fait similaires à ce qui avait été obtenu sur lamelle vierge. La principale différence réside dans le fait qu'aucun pic inconnu n'a ici été observé.

L'analyse de la microstructure révèle des différences dans la morphologie des hydrures entre la zone pré-hydrurée et les zones vierges de l'éprouvette (voir figure 97).

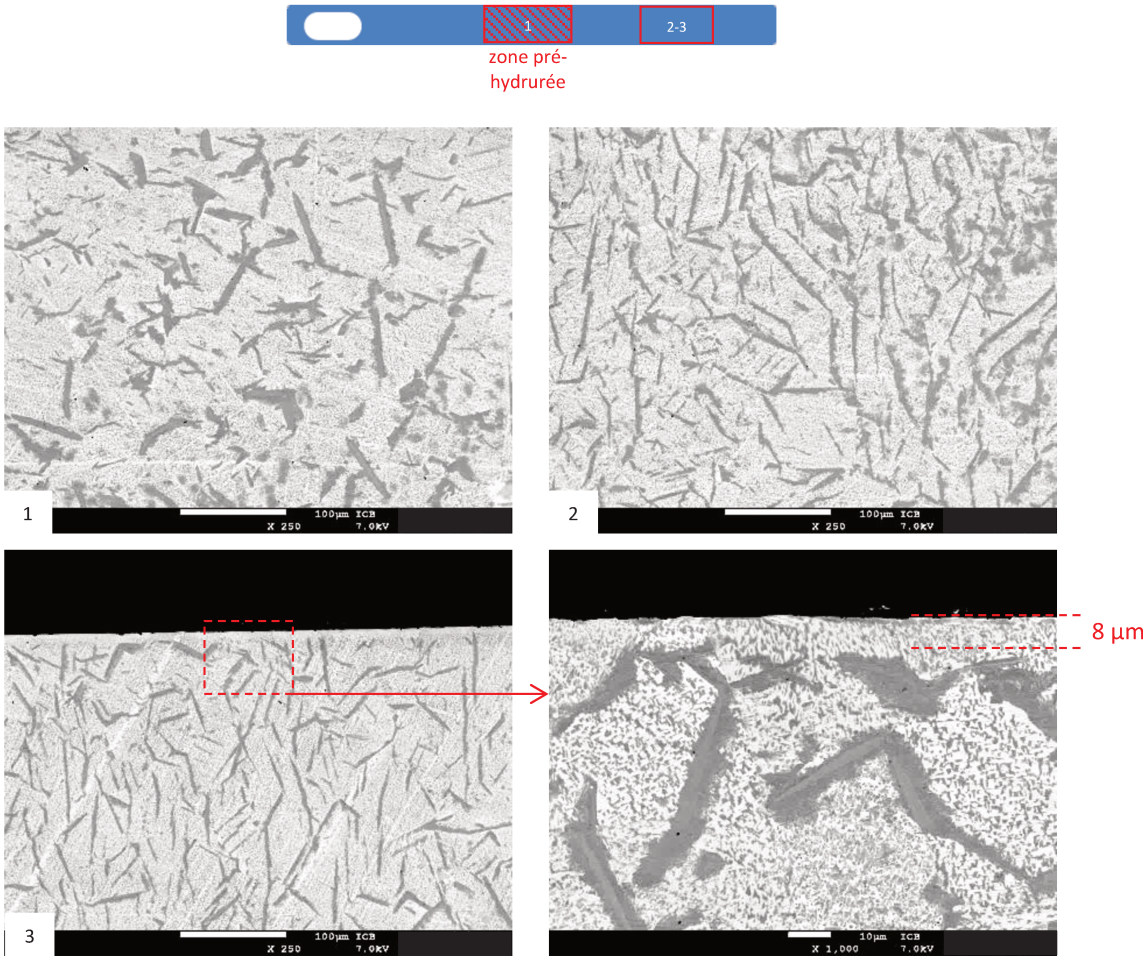


Figure 97 : Observations MEB sur la tranche de différentes zones d'une lamelle plate en T40 A pré-hydrurée 4h après 500h en autoclave

Sur l'image n°3, une couche exempte d'hydrure est là aussi visible, et elle est présente, comme pour tous les autres échantillons ayant absorbé de l'hydrogène, sous toute la surface du feuillard mais absente le long des tranches de coupe. On note également que les hydrures sont plus volumineux dans la zone pré-hydrurée que dans la zone vierge. Ils semblent y être également moins nombreux que dans le reste de l'éprouvette.

Ces images ont été réalisées sur des éprouvettes chargées par voie cathodique pendant 4 heures. Des chargements de 16 heures ont également été réalisés afin de déterminer s'il pourrait y avoir une gradation éventuelle dans le phénomène d'endommagement du titane par l'hydrogène. La microstructure des lamelles pré-hydrurées pendant 16h et testées en autoclave a donc été observée en microscopie électronique à balayage (figure 98).

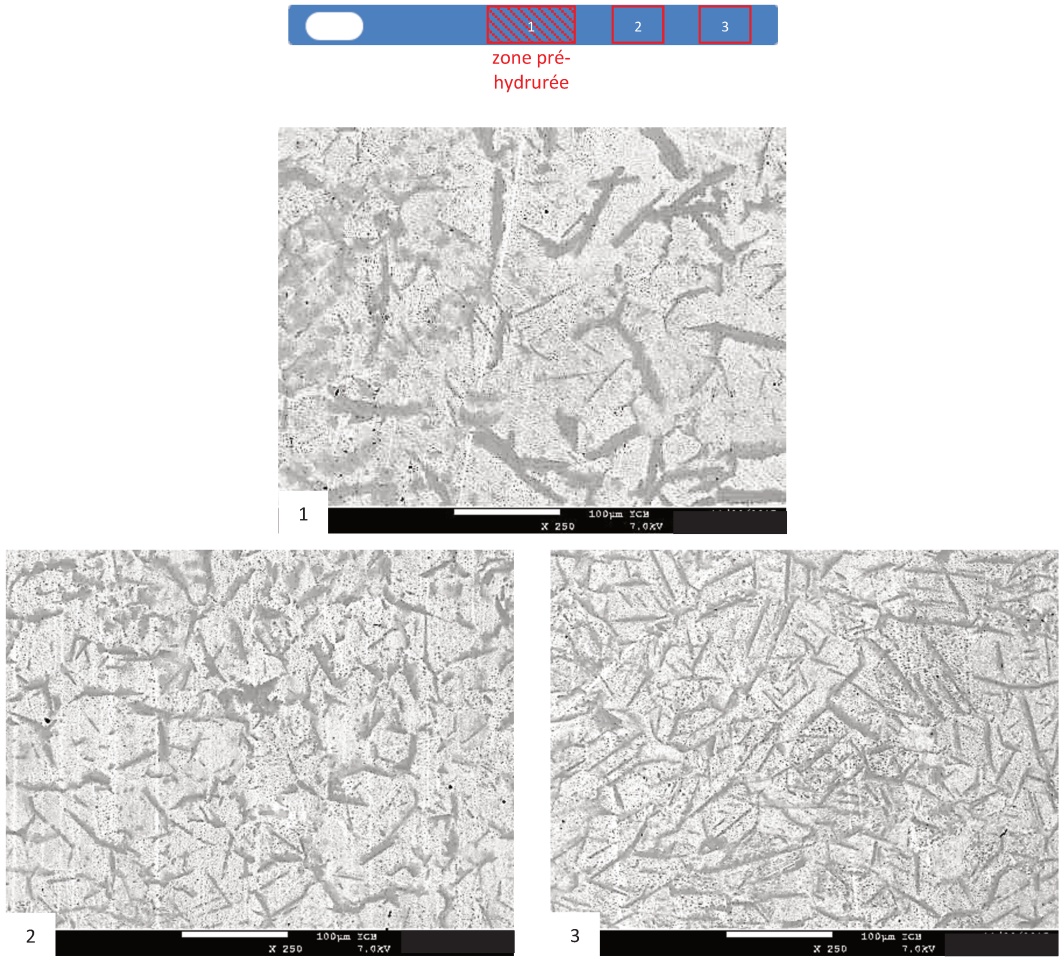


Figure 98 : Observations MEB sur la tranche de différentes zones d'une lamelle plate en T40 A pré-hydrurée 16h, après 500h en autoclave

On observe alors, de la même manière que pour les lamelles pré-chargées 4 heures, que les hydrures précipités dans la zone pré-hydrurée sont plus volumineux et moins nombreux que dans les zones vierges de l'éprouvette. On remarque aussi que cette morphologie évolue progressivement lorsque la zone observée s'éloigne de la zone pré-chargée, traduisant la diffusion de l'hydrogène sur plusieurs millimètres et dans les trois dimensions de l'échantillon.

Une telle différence de taille d'hydrure est directement liée à la concentration en hydrogène dissous en solution solide à haute température. En effet, au refroidissement la solubilité de l'hydrogène diminue avec la température [16], entraînant progressivement une sursaturation en hydrogène. C'est cet état de sursaturation qui déclenche la précipitation des hydrures. Dans les zones de l'éprouvette où la concentration est faible, la sursaturation intervient plus tard, donc à plus basse température, que dans les zones à plus forte concentration. Les premiers germes apparaissent

donc à plus haute température dans les zones les plus concentrées en hydrogène (dépendance de la taille critique des germes en fonction de la température [98]). Dans les zones de concentration plus faible, les hydrures se forment à plus basse température et sont donc plus nombreux mais plus petits.

Les effets du pré-chargement en hydrogène sont donc clairement identifiés mais ne permettent pas de conclure quant à l'effet conjoint d'une concentration élevée en hydrogène et d'un champ de déformation. C'est pourquoi certaines éprouvettes U-bend ont également été pré-chargées pendant 4 et 16 heures. Néanmoins, les résultats obtenus sur les lamelles pré-hydrurés se sont montrés similaires entre les échantillons pré-hydrurés pendant 4 heures et ceux pré-hydrurés 16 heures, à une notion de taille près. Aussi, bien que tous les U-bends pré-chargés aient été analysés de la même manière, la partie suivante détaillera uniquement les résultats des analyses menées sur les U-bend pré-hydrurés pendant 16 heures. A toutes fins utiles, les résultats obtenus sur les U-bends pré-chargés 4 heures sont reportés à l'annexe VI.

3.3. Effet de la déformation mécanique sur la morphologie des hydrures

On rappelle ici que les éprouvettes U-bends pré-chargées pendant 16 heures ont été analysées avant d'être testées en autoclave (voir partie 2.1.2). Il avait alors été mis en évidence un rôle important de la mise en forme de U, et de son maintien sous contrainte, sur la morphologie de l'hydrure de surface. Il a également été constaté qu'après les essais en autoclave, le retour élastique du U avait été drastiquement réduit de 97 %. De sorte que les U ne se maintenaient plus dans leur sabot et s'étaient décrochés du panier au moment de l'ouverture de l'autoclave. La microstructure du matériau a été observée au MEB en différents endroits de l'éprouvette. Les images obtenues sont visibles à la figure 99.

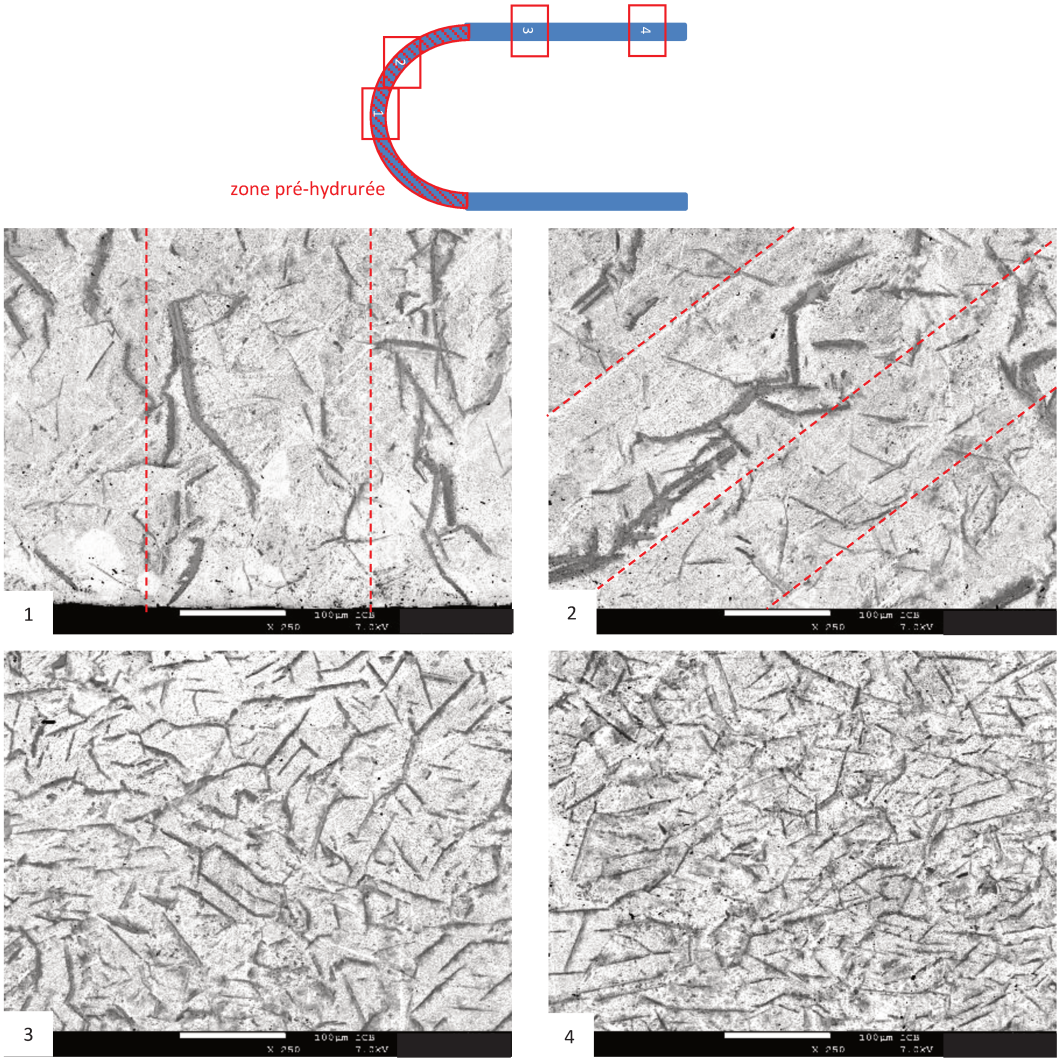
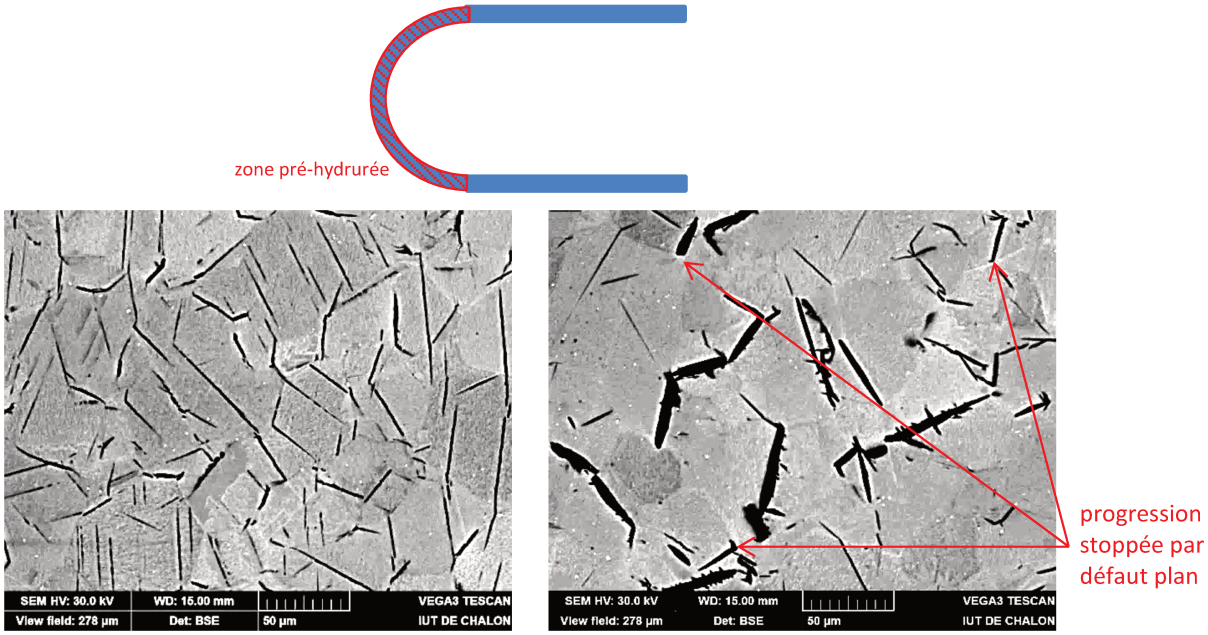


Figure 99 : Observations MEB sur la tranche de différentes zones d'une éprouvette U-bend en T40 A pré-hydrurée 16h après 500h en autolave

Ces images confirment les observations précédentes par la présence d'hydrures bien plus volumineux dans la zone pré-hydrurée que dans les zones vierges de l'échantillon. Cela étant, un élément important s'ajoute au niveau de la zone déformée, et donc pré-hydrurée, que constitue l'arrondi du U. On y constate que les hydrures forment localement des alignements. Ces alignements s'organisent d'ailleurs précisément et de manière perpendiculaire à la surface, et donc à la direction de sollicitation mécanique. Un résultat similaire a par ailleurs déjà été obtenu avec des alliages de zirconium [77] et l'effet est maintenant connu pour ces alliages (voir figure 100).

Figure 100 : Alignements d'hydrures de zirconium liés à la présence d'un champ de contraintes au sein d'un alliage zircaloy-4 [76]

Des analyses de la microstructure du matériau ont été réalisées au MEB en deux endroits clés de l'éprouvette U-bend : la zone pré-chargée (hydrurée et déformée) et les jambes du U (vierges). Ces observations ont été réalisées sous un faisceau de plus haute énergie afin d'exacerber le contraste des grains et des hydrures et sont données à la figure 101.



a) b)

Figure 101 : Observations MEB de la microstructure d'une éprouvette U-bend en T40 A dans la zone a) vierge (jambes du U), et b) pré-hydrurée (arrondi), testées 500h en autoclave

On s'aperçoit alors que les hydrures se répartissent au niveau des jambes du U de la même manière que pour les lamelles vierges, c'est-à-dire de manière aléatoire, aussi bien au sein des grains

qu'à certains joints de grains (figure 101a). On confirme ici également le rôle joué par l'orientation cristalline en remarquant qu'au sein d'un même grain, les hydrures semblent précipiter suivant la même orientation, ou suivant des orientations inclinées de 60° les unes par rapport aux autres. On confirme également l'influence des défauts plans sur la propagation des hydrures, plusieurs d'entre eux semblant voir leur progression déviée et parfois stoppée par un joint de grain, comme mis en évidence au Chapitre I.

Dans la zone pré-hydrurée (figure 101b), les hydrures semblent se localiser plus précisément, et en l'occurrence plus souvent au niveau des joints de grains. Il apparaît ainsi que le traitement de pré-hydruration couplé à une déformation mécanique modifie significativement la manière dont les hydrures précipitent et se répartissent au sein du T40 A. Ce résultat est cohérent avec la cinétique hétérogène (théorie de la germination [98]). En effet, elle affirme que plus la concentration est élevée et moins les germes sont nombreux. Il semble donc cohérent que ces germes se situent aux endroits où ils ont le moins besoin d'énergie pour se former, en l'occurrence les joints de grains.

Cette observation contredit néanmoins ce qui avait été obtenu sur les U-bends vierges pour lesquels aucune différence n'avait été observée entre la zone déformée et les jambes du U. La source supplémentaire d'hydrogène constitue donc un facteur très influent sur le comportement du matériau. Toutefois, des mesures de dureté ont été réalisées mais n'ont pas permis d'identifier un éventuel durcissement de l'alliage par les hydrures. L'augmentation constatée se limitant au maximum à 7 HV, elle représente une hausse de 5 % de la dureté, non significative donc au regard de l'incertitude de mesure.

Pour ce qui est de la relaxation constatée sur tous les U-bends, des mesures de contrainte ont été réalisées par diffraction des rayons X sur la zone pré-hydrurée, au sommet du U (0°). Les valeurs obtenues sont comparées à celles obtenues initialement, avant traitement dans l'autoclave, dans le Tableau 15.

Echantillon	Longitudinale (MPa)	Transverse (MPa)
Lamelle vierge	80	0
Lamelle pré-chargée 16h après CSC	100	350
U-bend vierge 0°	510	240
U-bend pré-chargé 16h après CSC	490	340

valeurs mesurées à ± 40 MPa

Tableau 15 : Comparaison des valeurs de contraintes mesurées sur différentes éprouvettes avant et après CSC

On constate alors que les valeurs de contrainte sont sensiblement proches et on peut alors écarter l'hypothèse de la relaxation des contraintes par l'hydrogène. Il s'agit en réalité d'un effet de mise en forme et de figeage de la géométrie de l'éprouvette par précipitation des hydrures. Pour le vérifier, il serait intéressant de réaliser un traitement de recuit sous vide à température modérée afin de ne pas relaxer thermiquement les contraintes. Un tel traitement provoquerait une désorption de l'hydrogène et si notre hypothèse s'avère correcte, le retour élastique réapparaitrait, se traduisant alors par une augmentation de l'écartement des jambes du U.

On remarque également, en comparant les valeurs des contraintes au sein des lamelles initiale et pré-hydrurée testée en CSC, que la précipitation des hydrures induit un champ de contraintes transverse important (environ 350 MPa). Cette observation est cohérente avec un coefficient d'expansion chimique de l'hydrure supérieur à 1 et dépendant de la texture (plans d'habitat).

3.4. Effet d'un oxyde de surface

Dans le but d'appréhender l'influence de la présence d'un oxyde à la surface du feuillard sur son absorption en hydrogène et mettre en évidence un éventuel caractère protecteur vis-à-vis de cette absorption, certaines éprouvettes U-bends ont été oxydée préalablement aux essais de corrosion sous contrainte. Cette oxydation a été réalisée dans un four à moufles sous air ambiant à 850°C pendant 15 minutes. Il s'agit du même protocole que décrit au Chapitre I, qui conduit donc aux mêmes constats après oxydation : 3 µm d'oxyde TiO_2 rutile à la surface et 18 µm d'alpha-case. La couche d'oxyde comporte là encore certains défauts, notamment des porosités visibles à la figure 102a. De plus, suite à la pré-oxydation, les U ont vu une grande partie de leur retour élastique amoindri par le traitement. Les contraintes ont donc probablement été relaxées et certains défauts initiés par le pliage ont pu être recristallisés par le traitement thermique subi. Le retour élastique résiduel était tout de même suffisant pour que les U restent acrochés à leur sabot de maintien lorsqu'ils ont été suspendus au panier. Après CSC, le retour élastique a totalement disparu et de même que pour les éprouvettes pré-hydrurées, les éprouvettes pré-oxydées se sont décrochées de leur sabot. La microstructure de ces échantillons a été analysée au MEB et donnent les images de la figure 102b.

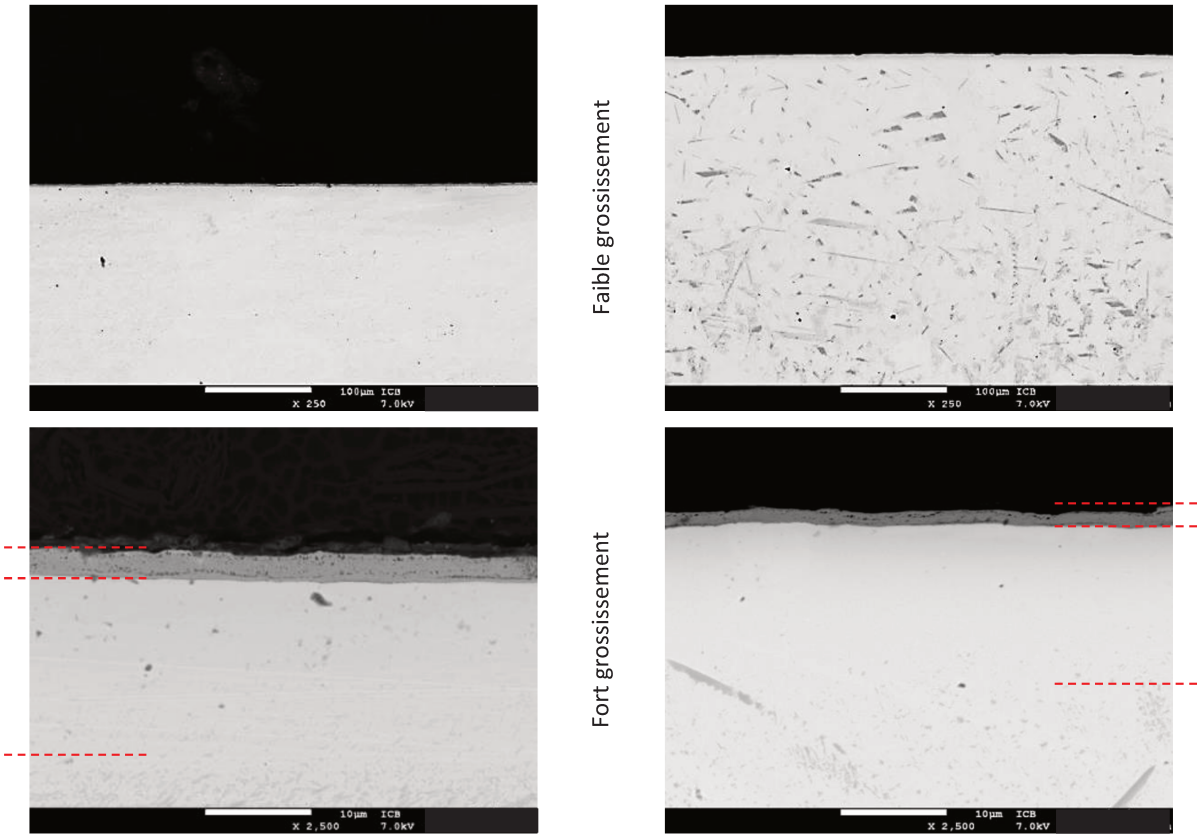


Figure 102 : Observations MEB sur la tranche d'une éprouvette U-bend pré-oxydée a) avant, et b) après 500h en autoclave

On constate ici que les hydrures ont précipité dans tout le volume de l'échantillon, excepté au niveau de la zone d'alpha-case. Ce résultat est assez similaire à celui obtenu lors du chargement cathodique à température ambiante du même feuillard non déformé et pré-oxydé. L'interprétation du phénomène est donc la même : le coefficient de diffusion ainsi que la solubilité de l'hydrogène dans le titane α enrichi en oxygène sont tous les deux augmentés de manière significative, la précipitation dans cette zone en est alors retardée.

On constate également que la couche d'oxyde présente en surface semble plus fine après essai qu'initialement. La rugosité de surface observée sur l'oxyde après son passage en autoclave semble plus importante. Il est alors vraisemblable que cette couche ait subi un phénomène de desquamation pendant l'essai.

Quant à l'effet protecteur de cette couche d'oxyde, il est à nuancer. En effet, bien que des hydrures soient observés au sein de l'échantillon et répartis dans l'ensemble du volume du matériau, un dosage de la teneur en hydrogène a été réalisé. Ce dernier révèle un taux d'hydrogène de 67 ppm en masse, c'est-à-dire une augmentation de 150 % par rapport au feuillard approvisionné. A

comparer aux 190 ppm dosés au sein des échantillons vierges, soit environ 600 % d'augmentation, il semble que la couche d'oxyde ait limité la quantité d'hydrogène absorbé pendant l'essai et ainsi joué un rôle protecteur.

4. Comportement en corrosion sous contrainte de la nuance T40 B

4.1. Analyse des échantillons vierges après CSC

La seconde nuance principalement étudiée est le T40 B. Certaines lamelles plates fabriquées à partir du feuillard T40 B ont subi un traitement de pré-hydruration électrochimique, pendant 16 heures, et de pré-polissage mécanique au papier carbure de silicium jusqu'à une granulométrie P4000, avant d'être testées en autoclave.

Après 500 heures de corrosion sous contrainte, une coloration bleutée apparaît sur les lamelles vierges ainsi que celles ayant subi une pré-hydruration. La zone pré-hydrurée possède néanmoins une teinte bleue plus claire, traduisant une couche d'oxyde plus épaisse, donc une oxydation localement plus sévère [97]. Quant aux lamelles pré-polies, leur surface montre une teinte gris-dorée. Cette teinte obtenue sur un feuillard de composition identique tend à prouver que la différence de coloration, et donc d'épaisseur d'oxyde, obtenue par la nuance T40 B par rapport à ce qu'elle est à la surface du T40 A, provient ici davantage de la différence d'état de surface que de la composition du feuillard.

a) b) c)

Figure 103 : Photographies de lamelles en T40 B a) vierges, b) pré-hydrurées 16h, et c) pré-polies, après 500h en autoclave

De la même manière, les éprouvettes U-bends fabriquées à partir de T40 B montrent une coloration bleutée-indigo (voir figure 104). Comme pour les U-bends en T40 A, parmi ceux fabriqués en T40 B aucune amorce de rupture ou de fissuration n'a été observée.

Figure 104 : Photographies d'éprouvettes U-bend en T40 B vierges après 500h en autoclave

Toutefois, à la différence des éprouvettes en T40 A, celles en T40 B ont conservé une partie de leur retour élastique. Initialement, l'écartement entre les jambes du U avait été mesuré à 35,6 mm et il est de 28,08 mm après essai. Le poinçon de cintrage est de 26 mm de diamètre ce qui correspond à un retour élastique initial de 9,6 mm et final de 2,1 mm environ. Un tel retour élastique résiduel est suffisant pour maintenir les U dans leur sabot respectif.

Après leur passage en autoclave, la microstructure des éprouvettes fabriquées à partir du feuillard T40 B a été analysée au MEB. Il s'avère que les résultats sont très similaires entre les lamelles plates et les U-bends ainsi qu'entre les échantillons testés au cours du premier et du second batch. Ainsi, seules les micrographies concernant les U-bends seront ici décrites. Pour consulter les observations réalisées sur les lamelles en T40 B, le lecteur pourra se reporter à l'annexe VII.

Les micrographies obtenues en observant au MEB en différents endroits d'une éprouvette U-bend vierge en T40 B sont visibles à la figure 105.

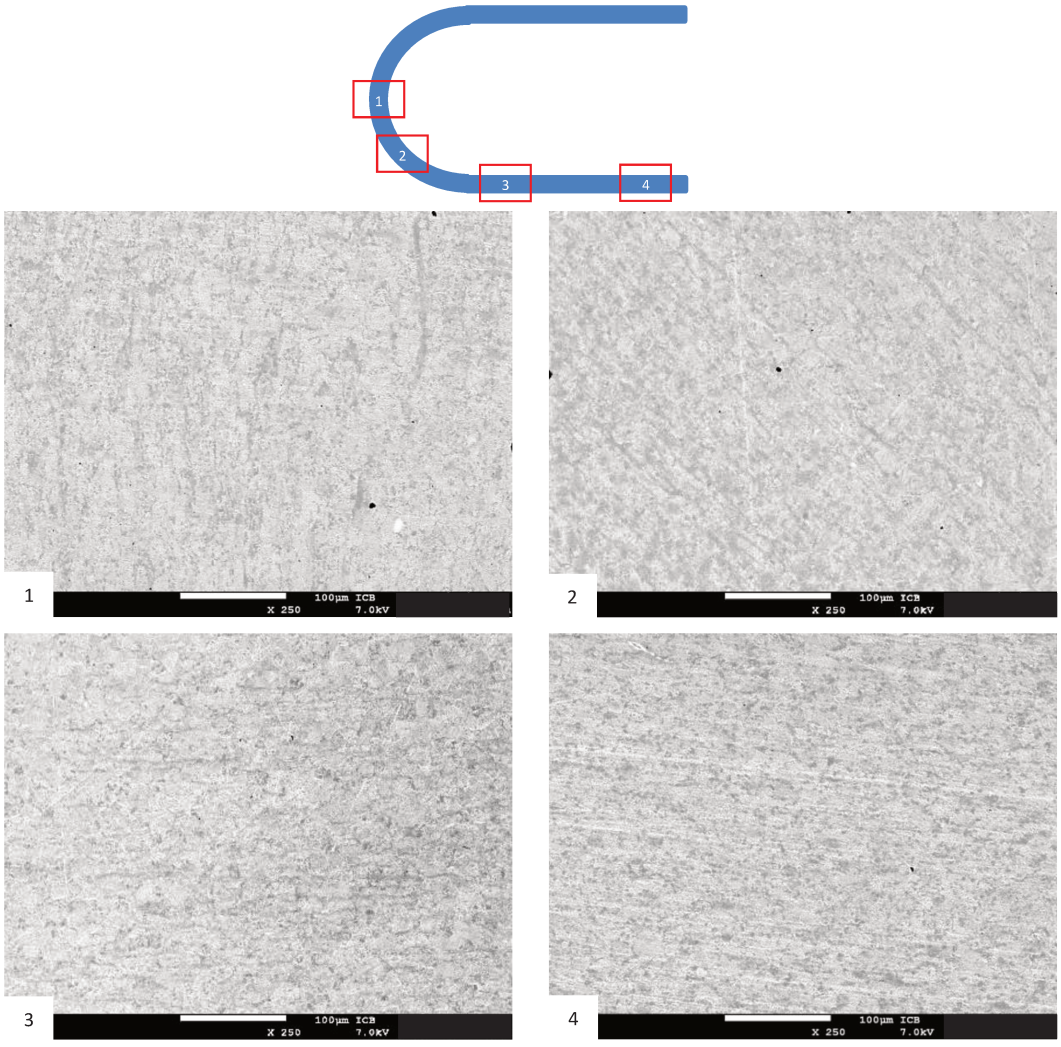


Figure 105 : Observations MEB sur la tranche de différentes zones d'une éprouvette U-bend en T40 B après 500h en autoclave

On observe sur ces images des alignements parallèles présents dans toute l'épaisseur du matériau et dans tout l'échantillon. Ces alignements suivent la courbure du U et correspondent aux précipités TiFe observés au sein du feuillard initial.

Un dosage en hydrogène par combustion d'échantillon révèle qu'après CSC la teneur en hydrogène au sein de l'échantillon est de 34 ppm massiques, contre 25 ppm initialement. Cette augmentation de 36 % de la teneur en hydrogène semble alors très limitée comparée à ce qu'elle est pour les éprouvettes en T40 A (600 %). Un tel écart peut avoir plusieurs causes :

- l'état de surface (rugosité, oxyde, contraintes résiduelles, défauts)
- la teneur en fer
- la teneur en éléments mineurs
- la microstructure
- le procédé de mise en forme.

La suite de cette partie s'attache à tester certaines de ces hypothèses.

4.2. Effet d'un traitement de pré-hydruration sur l'absorption d'hydrogène

Le traitement de pré-hydruration permet en premier lieu de réduire le film passif avant de former des hydrures à la surface du matériau. Afin de tester l'hypothèse du rôle joué par la couche de passivation sur l'absorption d'hydrogène, un traitement de pré-hydruration a été réalisé sur des lamelles plates prélevées au sein du feuillard T40 B, préalablement aux essais en autoclave. Ces dernières ont ainsi fait l'objet de chargements pendant 16 heures puis ont été observées sur la tranche au MEB (figure 106).

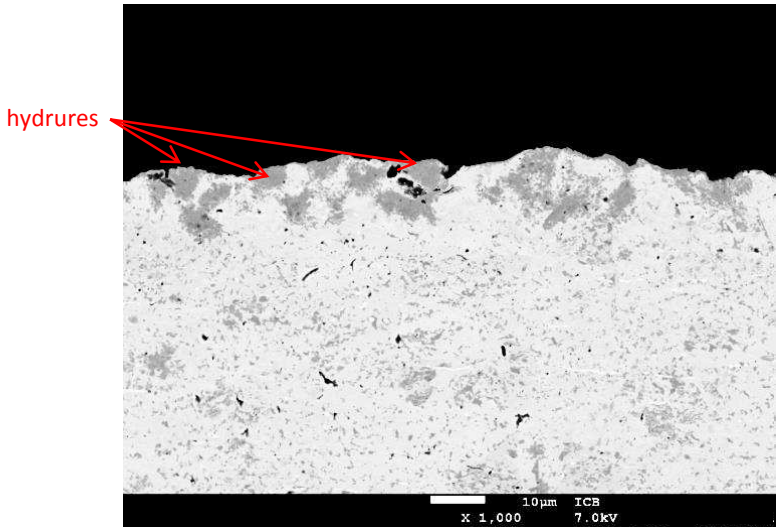


Figure 106 : Observation MEB d'une lamelle plate en T40 B chargée 16h

Ces observations permettent de confirmer ce qui avait été obtenu lors des chargements électrochimiques du feuillard T40 B par la tranche et de la comparaison des résultats avec ceux obtenus sur le feuillard T40 A. Au Chapitre I, ces chargements avaient montré que l'hydruration du feuillard T40 B était moins sévère que celle du feuillard T40 A. On constate que l'hydruration de la surface n'est pas continue et se répartit sous forme d'îlots d'hydrure. Cependant, une telle discontinuité dans la couche d'hydrure n'avait alors pas été constatée.

Après corrosion sous contrainte, la microstructure a été observée en microscopie électronique à balayage. Les micrographies issues de ces observations sont visibles à la figure 107.

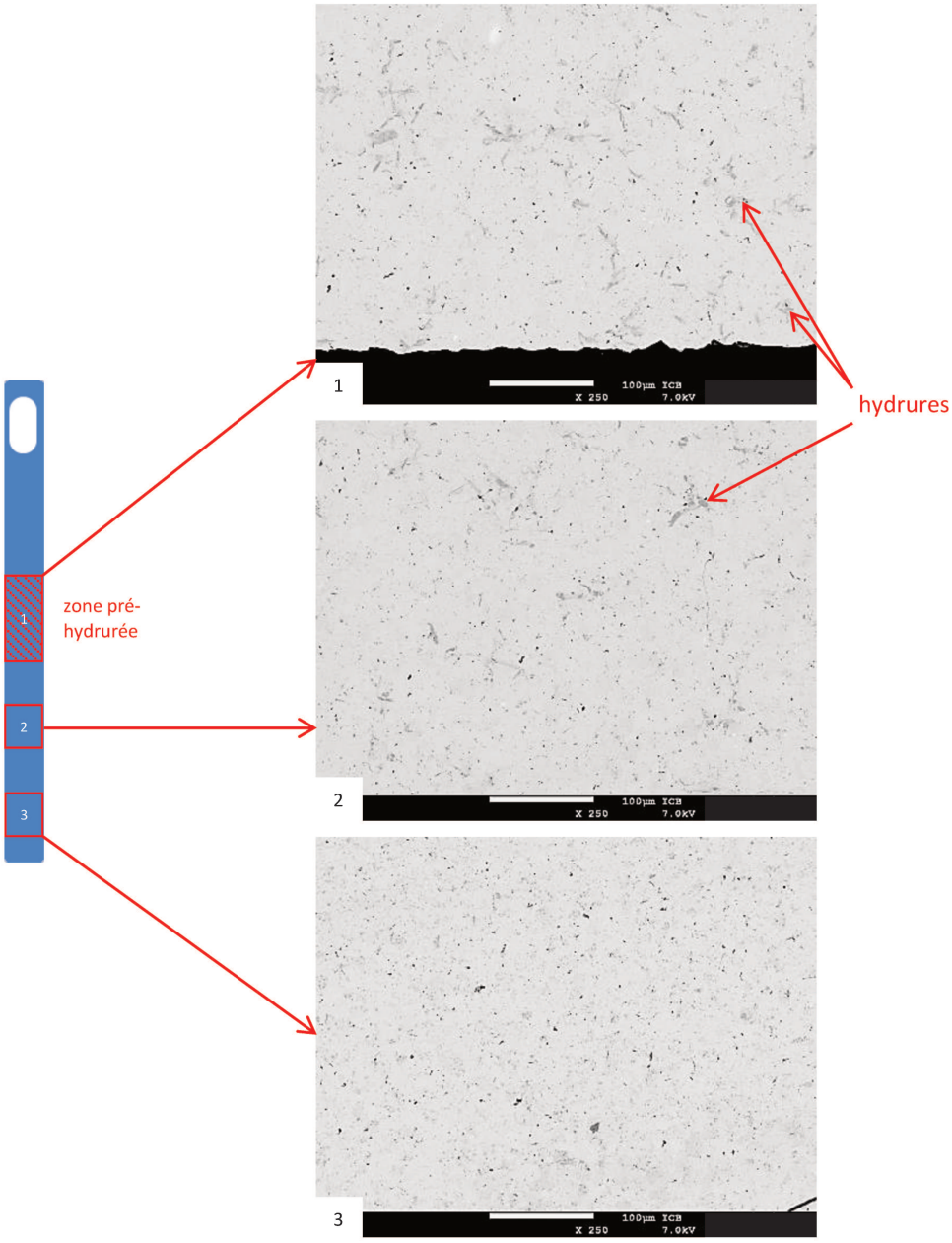


Figure 107 : Observations MEB sur la tranche de différentes zones d'une lamelle plate pré-hydrurée 16h après 500h en autoclave

Sur la vignette 1, on remarque que les nids d'hydrure ont disparu de la surface du matériau et forment des agrégats d'hydrures. On remarque également qu'en s'éloignant de la zone pré-hydrurée (vignettes 2 et 3), ils sont de plus en plus rares. La diffusion de l'hydrogène s'est donc déroulée dans le volume de l'échantillon, mais il semble qu'aucun apport d'hydrogène depuis le milieu n'ait eu lieu. Ni les hydrures initialement présents en surface, ni la diffusion de l'hydrogène depuis la surface au cours de l'expérience, n'ont donc permis à l'hydrogène dissous en solution de pénétrer dans l'échantillon.

Egalement, les hydrures sont nettement visibles et répartis en groupes à des endroits précis du matériau. Au moment du refroidissement, l'hydrogène n'était donc pas réparti uniformément au sein de l'éprouvette. Il n'a pu être établi aucune corrélation entre cette répartition des hydrures et la présence en ces endroits de précipités TiFe. Il s'agit alors probablement de défauts cristallins qui ont localement pu jouer le rôle de piège à hydrogène [67].

4.3. Impact de l'état de surface sur l'absorption en hydrogène

Dans le but de tester l'influence des conditions de surface sur l'absorption d'hydrogène pendant les essais de corrosion sous contrainte, des éprouvettes du type lamelles ont été pré-polies avant d'être insérées dans l'autoclave. Cette préparation de surface permet ainsi de tester l'hypothèse des paramètres de surface comme l'une des causes de l'absorption d'hydrogène relativement faible de la nuance T40 B par rapport au T40 A. Les lamelles ont donc été polies manuellement sur papier au carbure de silicium (SiC) depuis la granulométrie P320 jusqu'à P4000. Elles ont ensuite été testées en autoclave puis analysées au MEB (voir figure 108).

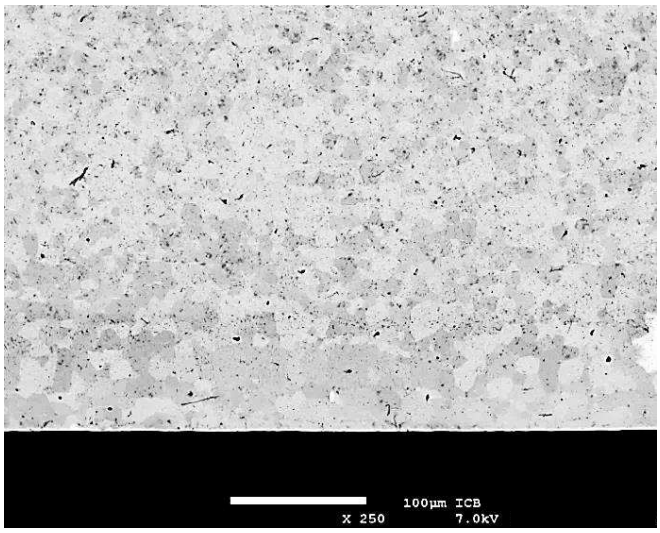


Figure 108 : Observation MEB de la tranche d'une lamelle en T40 B pré-polie après 500h en autoclave

On confirme ici que la rugosité de surface a bien été réduite. Cependant, on note parallèlement l'absence d'hydrure au sein de l'échantillon. Les mesures de la teneur en hydrogène ont par ailleurs donné une valeur de 31 ppm massiques, contre 25 ppm initialement. Ce résultat confirme que les éprouvettes en T40 B pré-polies n'ont pas absorbé d'hydrogène et infirment donc l'hypothèse des conditions de surface du feuillard comme facteur limitant la prise en hydrogène du T40 B par rapport au T40 A.

4.4. Effet des teneurs en fer et en oxygène sur l'absorption d'hydrogène

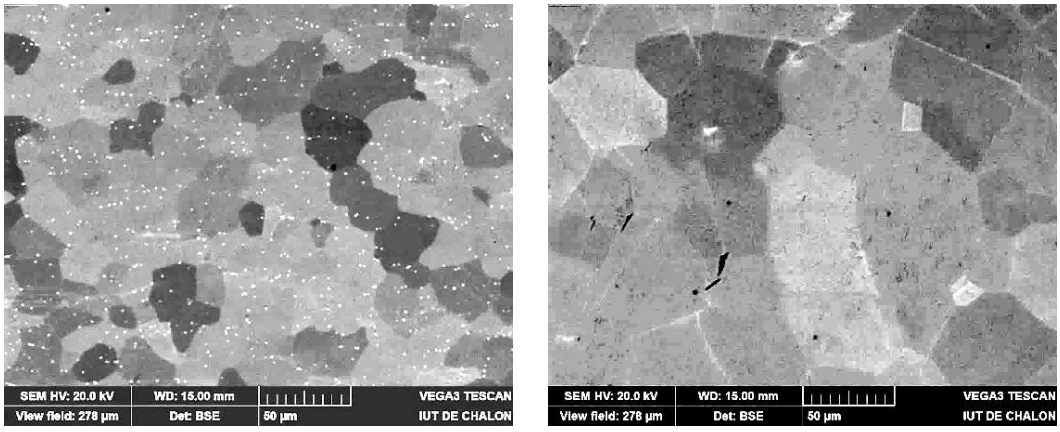
Dans le but d'investiguer le rôle des impuretés de composition, fer et oxygène principalement, deux autres nuances d'alliage ont été testées en corrosion sous contrainte, sous la forme de lamelles plates. Il s'agit d'une nuance de T35 (grade 1), caractérisée par des taux en fer et en oxygène très bas, et d'une nuance de T60 (grade 4) caractérisée par des teneurs bien plus élevées dans ces deux éléments. Les deux feuillards approvisionnés ont subi une route de fabrication similaire et sont tous les deux fournis sous forme de coupons de 0,6 mm d'épaisseur. Le Tableau 16 récapitule les teneurs en éléments d'impureté mesurées au sein de ces deux nuances et comparées aux nuances T40 A et B.

Elément	Fe	O	N	C	H
T40 A	460	800	20	95	27
T40 B	1300	850	70	90	25
T35 (grade 1)	150	250	20	40	15
T60 (grade 4)	1100	3400	70	60	24

Tableau 16 : Teneurs en impuretés élémentaires, exprimées en ppm massiques, des nuances T35 et T60 comparées aux nuances T40 A et B

Nous pouvons ici vérifier que la nuance T35 possède de faibles teneurs en fer et en oxygène, mais également en éléments marginaux, azote et carbone, par rapport aux nuances T40 A et B. Et lorsqu'on compare ces dernières à la nuance T60, on remarque que la teneur en oxygène du grade 4 est bien plus élevée, d'un facteur 4 environ. La teneur en fer du T60 est comparable à celle de la nuance T40 B et les taux d'éléments minoritaires se situent dans la même gamme de valeurs.

Afin de mettre en évidence un effet supposé de la microstructure sur l'absorption d'hydrogène, les microstructures de ces deux nuances ont également été observées, et visibles à la figure 109.



a) b)

Figure 109 : Microstructures des nuances a) T60, et b) T35, observées au MEB

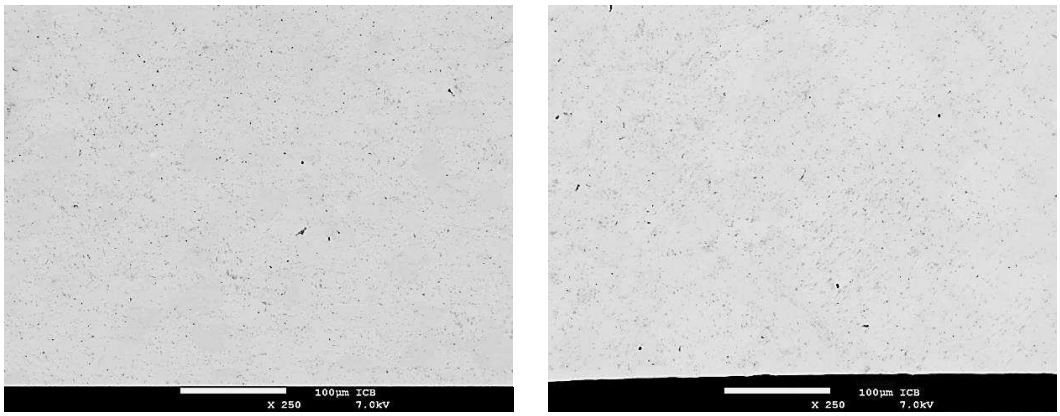
Ces micrographies illustrent clairement la différence de teneur en fer, qui se traduit, dans le cas de la nuance T60, par un nombre important de précipités TiFe, absents au sein de la microstructure du T35. On constate également que pour les deux nuances, malgré une taille de grains différente et contrairement à la microstructure du T40 B, la recristallisation des grains semble correcte. Cette idée est renforcée par le fait que les précipités TiFe présents dans le T60 ne

présentent pas une morphologie allongée et ne semblent pas non plus être alignés dans le sens de laminage. Les résultats décrits ci-après seront donc obtenus sur deux nuances à la microstructure recristallisée mais aux teneurs en impuretés très différentes.

Comme pour tous les autres échantillons testés en autoclave, aucune éprouvette fabriquée à partir des feuillards T35 et T60 n'a montré d'amorce de rupture ou de fissuration. Durant l'essai, les lamelles en T60 ont vu apparaître à leur surface une coloration bleutée similaire à celle observée à la surface des éprouvettes en T40 B. La coloration de surface observée après CSC sur les échantillons de la nuance T35 est également bleutée, mais avec davantage de reflets dorés. La figure 110 fournit des images des éprouvettes en T60 et T35 après leur sortie de l'autoclave.

Figure 110 : Photographies des lamelles plates a) en T60, et b) en T35, après 500h en autoclave

Une analyse microstructurale de ces deux nuances après corrosion sous contrainte a été réalisée. Les micrographies obtenues sont présentées à la figure 111.



a) b)

Figure 111 : Observation MEB de la tranche d'une lamelle de a) T60, et b) T35, après 500h en autoclave

On remarque ici l'absence d'hydrure, dans tout le volume de l'échantillon. Ce constat est confirmé par les dosages en hydrogène réalisés sur des éprouvettes, à la fois en T35 et en T60. La teneur en hydrogène au sein du T60 est mesurée à 35 ppm massiques, contre 24 ppm avant CSC, soit une augmentation de 46 %. Pour la nuance T35, l'hydrogène est dosé à 26 ppm massiques, pour 15 ppm initialement, soit 73 % de hausse. Cette hausse est une nouvelle fois à relativiser au regard de ce qui avait été mesuré pour les éprouvettes en T40 A vierges et de l'erreur de mesure, de l'ordre de 10 ppm pour ce type d'analyse.

Il semble donc que, dans nos conditions expérimentales, les teneurs en fer et en oxygène ne jouent pas un rôle significatif sur l'absorption en hydrogène, guère plus que la microstructure et l'état de recristallisation des grains a priori. Il est également possible que le fer joue un rôle de barrière pour des teneurs élevées ou bien très basses mais qu'une composition intermédiaire entre deux bornes, restant à déterminer, favorise l'absorption en hydrogène.

Toutefois, une autre hypothèse avancée reste à étudier afin de tenter d'expliquer une telle différence de comportement vis-à-vis de l'hydrogène : l'effet d'éléments d'impureté mineurs, c'est-à-dire présents en très faible quantité.

4.5. Influence des éléments interstitiels mineurs sur l'absorption d'hydrogène

C'est avec l'objectif de trancher la validité de l'hypothèse des éléments mineurs que d'autres nuances de T40 ont été approvisionnées : T40 C, D et E. Elles sont toutes les trois fournies sous la

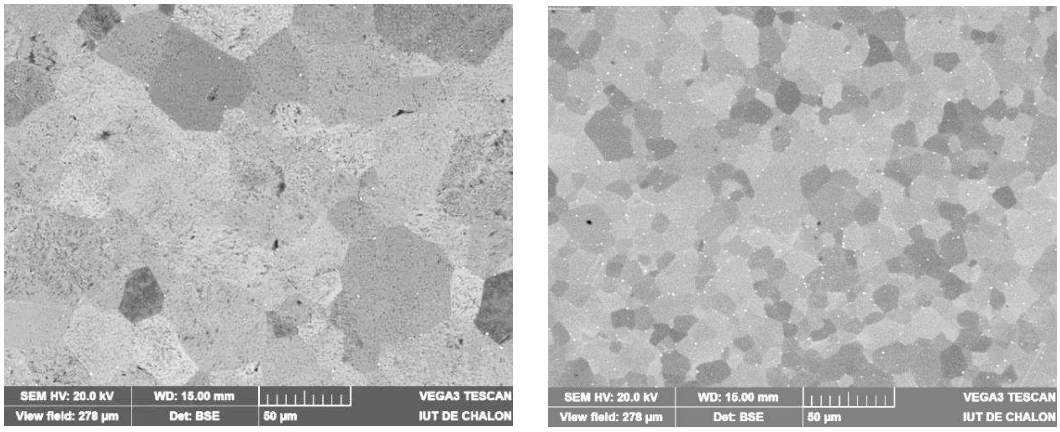
forme de feuillard de 1,2 mm d'épaisseur et présentent des rugosités de surface et un aspect visuel similaires, imposés par les spécifications d'approvisionnement. Les compositions de ces 3 nuances sont détaillées au Tableau 17 et comparées aux T40 A et B ainsi qu'à la norme ASTM.

Elément	Fe	O	N	C	H
ASTM B265-GR2	*3000*	*2500*	*300*	*1000*	*150*
T40 A	460	800	20	95	27
T40 B	1300	850	70	90	25
T40 C	500	850	50	50	10
T40 D	500	900	30	15	10
T40 E	500	1000	50	170	21

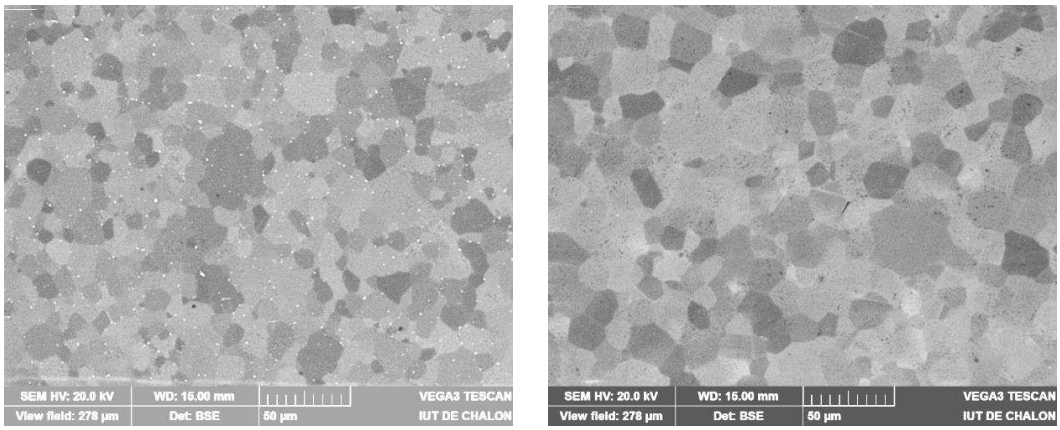
Tableau 17 : Teneurs en impuretés élémentaires, exprimées en ppm massiques, des nuances de T40 C, D et E comparées à la norme ASTM B265-GR2 et aux nuances T40 A et B

On remarque que les teneurs en fer des T40 C, D et E sont identiques et très proche de la valeur du T40 A. Il en va de même pour les teneurs en oxygène qui s'étagent entre 850 ppm massiques pour le T40 C et 1000 ppm pour le T40 E. Toutefois, et comme attendu, quelques différences sont notables au niveau des teneurs en éléments marginaux, azote et carbone en particulier.

Ces trois nuances de T40 ont fait l'objet d'analyses microstructurales au MEB. Les images de leur microstructure sont comparées à la nuance de référence T40 A et visibles à la figure 112.



a) b)



c) d)

Figure 112 : Microstructures des nuances a) T40 A, b) T40 C, c) T40 D, et d) T40 E, observées au MEB

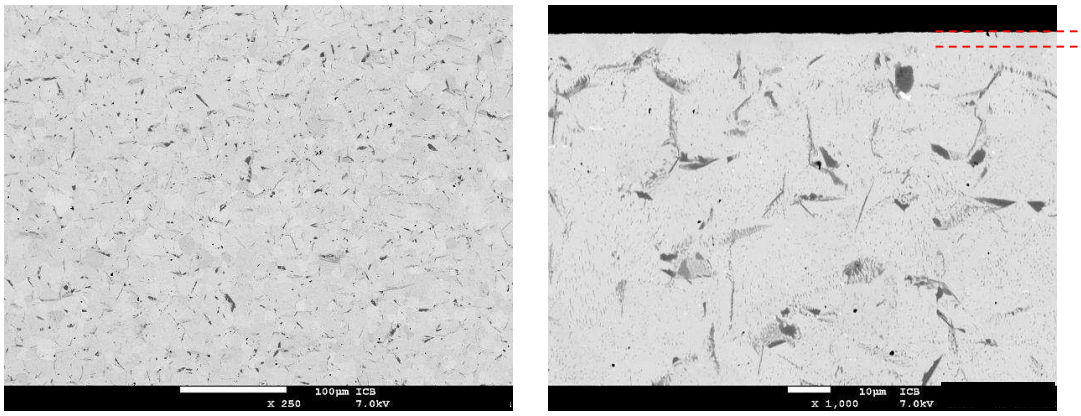
On note ici une différence très importante de taille de grains entre la nuance T40 A et les nuances T40 C, D et E. En effet, les grains de la nuance T40 A sont clairement plus volumineux que pour les trois autres (figure 112a). On remarque également le nombre plus important de précipités TiFe au sein de la microstructure des T40 C et D (figure 112b et c) que la nuance E (figure 112d).

Après CSC, aucune rupture ni fissure n'a été constatée parmi les éprouvettes fabriquées avec les feuillards T40 C, D et E. Elles montrent toutes les trois une coloration de surface similaire, s'approchant de ce qui avait été obtenu sur le T40 A : une surface grise-dorée aux reflets verts et orangés (voir figure 113).

a) b) c)

Figure 113 : Photographies des lamelles plates a) en T40 C, b) en T40 D, et c) en T40 E, après 500h en autoclave

La microstructure des éprouvettes a alors été observée en microscopie électronique à balayage. Les micrographies issues de ces observations sont données à la figure 114.



bulk a) surface

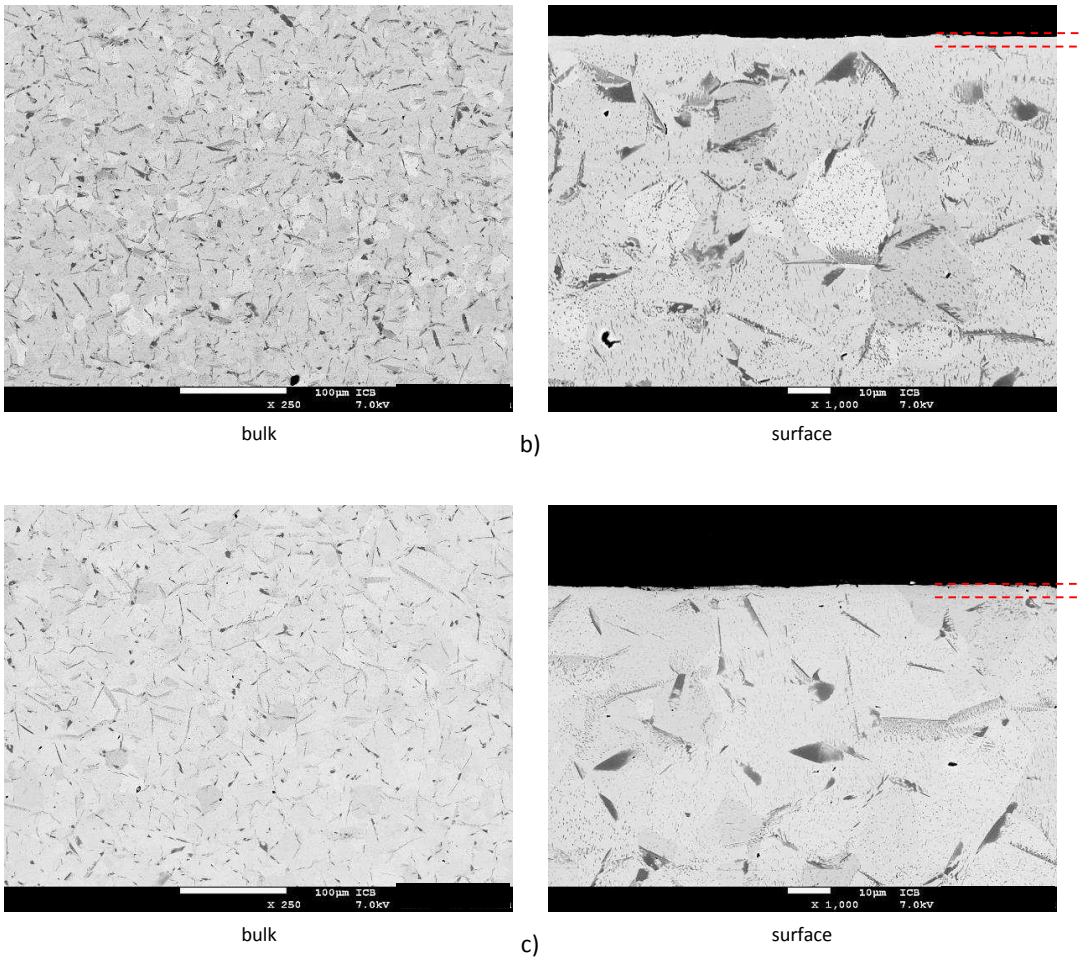


Figure 114 : Observations MEB de lamelles plates en a) T40 C, b) T40 D et c) T40 E, après 500h en autoclave

On observe ici la présence d'hydrure dans tout le volume des échantillons, et ce pour les trois nuances. Ce résultat est tout à fait comparable aux observations réalisées sur les éprouvettes en T40 A vierges. On remarque même une couche exempte d'hydrure sous la surface, présente sur toute la périphérie de l'échantillon. Les dosages en hydrogène révèlent une teneur très proche pour les trois nuances après CSC. Le Tableau 18 récapitule les valeurs des teneurs initiales et finales en hydrogène.

Nuance	T40 A	T40 C	T40 D	T40 E
H initial	27	10	10	21
H final	190	85	109	110
Augmentation H	600 %	750 %	990 %	430 %

Tableau 18 : Taux d'hydrogène mesuré avant et après essai de CSC pour les nuances T40 A, C, D et E

Les valeurs confirment bien une absorption importante en hydrogène pour les 3 nuances testées ici. Il semble donc que les éléments interstitiels mineurs (C et N) n'aient que peu d'influence sur l'absorption d'hydrogène. Pour invalider définitivement cette hypothèse, il serait nécessaire de se pencher sur des éléments marginaux n'ayant pas été pris en compte ici (Al, Si…).

5. Discussion sur les résultats de corrosion sous contrainte

Les essais de corrosion sous contrainte ont été réalisés en autoclave dans des conditions proches de conditions de réacteur nucléaire, mais hors irradiation. Ils ont été menés sur deux géométries d'éprouvette, lamelle et U-bend, et ont conduit à une coloration de la surface de tous les échantillons, traduisant une oxydation limitée du matériau. Plusieurs nuances d'alliages ont ainsi été testées, 8 au total, dont la surface a parfois été modifiée afin de mettre en évidence certains phénomènes.

Pour des raisons d'encombrement, l'ensemble des échantillons a été testé au cours de deux charges d'essai. Le suivi des paramètres, température et pressions, au cours des essais ainsi que l'analyse des échantillons témoins présents dans les deux batchs ont permis de valider leur déroulement ainsi que leur répétabilité. De plus, à la suite des deux charges, aucune rupture ni aucune fissuration n'a été détectée, mais plusieurs éprouvettes U-bends ont vu leur retour élastique annihilé.

Les analyses des éprouvettes fabriquées à partir du feuillard T40 A, nuance de référence, après essai de corrosion sous contrainte ont permis d'identifier les effets de la déformation ainsi que des traitements de pré-hydruration et de pré-oxydation sur l'absorption d'hydrogène et la formation des hydrures. Les éprouvettes vierges, lamelles et U-bends, ont montré une prise significative en hydrogène ainsi que la présence dans tout le volume des échantillons d'hydrures TiH_2, de structure tétragonale, répartis aléatoirement.

Les traitements de pré-chargement ont abouti à la formation d'une couche d'hydrure à la surface des éprouvettes utilisée comme source supplémentaire d'hydrogène à celui dissous en solution. En l'absence de fissuration, l'analyse des échantillons pré-hydrurés pendant 4 et 16 heures n'a pas permis d'identifier de gradation dans les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène. En

effet, bien que l'épaisseur de la couche d'hydrure formée à la surface des éprouvettes pré-chargées 4 heures soit inférieure à celle formée après 16 heures, aucune différence significative de leur comportement n'a été observée. Cependant, l'absence de retour élastique pour toutes les éprouvettes pré-hydrurées après essai permet de supposer une interaction de cette source supplémentaire d'hydrogène avec la déformation mécanique issue du cintrage des U.

Le traitement de pré-hydruration des lamelles plates a conduit à la formation d'hydrures plus volumineux, précipités au niveau des joints de grains, dans la zone pré-chargée mais en nombre plus restreint que dans les zones vierges de l'éprouvette. Les analyses DRX ont montré que la structure cristallographique de ces hydrures volumineux est la même que ceux précipités dans les lamelles vierges. On peut donc en conclure qu'en l'absence de sollicitation mécanique, la couche d'hydrure préalablement formée a diffusé et ainsi augmenté la concentration en hydrogène dans le métal au cours de l'essai et a eu pour conséquence de favoriser la précipitation des hydrures plus volumineux au niveau des joints de grains qu'en l'absence de cette source d'hydrogène supplémentaire.

Les éprouvettes U-bends pré-hydrurées ont également conduit à la formation d'hydrures plus volumineux mais ces derniers semblent avoir précipité perpendiculairement à la surface et donc à la sollicitation mécanique. Cela n'avait pas été le cas pour les éprouvettes U-bends vierges. Il faut donc en conclure qu'il y a bien eu interaction entre la déformation et l'hydrogène diffusé depuis la couche d'hydrure. La mesure des contraintes avant et après corrosion en autoclave révèle que l'état de contrainte est resté quasiment inchangé. Le cycle thermique subi par les éprouvettes est reporté sur le diagramme titane-hydrogène à la figure 115.

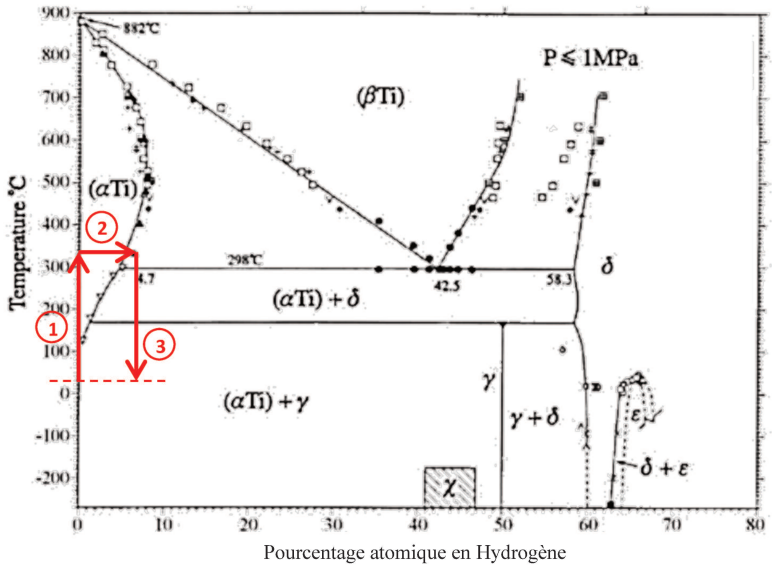


Figure 115 : Cycle thermique et d'absorption en hydrogène subi par les éprouvettes en T40 A

Il semble ainsi que la suppression du retour élastique des éprouvettes pré-hydrurées trouve sa cause non pas dans une relaxation des contraintes et une élimination des dislocations, potentiellement assistée par l'hydrogène, mais dans la précipitation des hydrures lors du refroidissement qui auraient figé la forme des éprouvettes telles que maintenues par leur sabot. Il est également possible que cette précipitation ait lieu depuis des clusters de phase β enrichie en hydrogène.

D'autres U-bends de la nuance T40 A ont subi un traitement de pré-oxydation de leur surface. Le traitement est réalisé dans un four pendant 15 minutes à 850°C sous air. Il en résulte la formation d'une couche d'oxyde TiO_2 rutile d'environ 3 µm d'épaisseur à la surface de l'échantillon ainsi qu'une zone d'alpha-case d'environ 18 µm. Le retour élastique des U avait été amoindri durant le traitement, et totalement relaxé après essai de CSC. Après analyse de la microstructure, il apparait que de l'hydrogène ait tout de même été absorbé, se traduisant par la présence d'hydrure dans le volume des échantillons. La relaxation totale constatée peut ici avoir une origine thermique mais également liée à la précipitation des hydrures. Cependant, la mesure de la teneur en hydrogène révèle que cette couche d'oxyde a tout de même joué un rôle protecteur en limitant la quantité d'hydrogène pénétrant dans le matériau.

Des éprouvettes découpées au sein des tôles de T40 B ont également été mises en œuvre en corrosion sous contrainte. Et de la même façon que pour la nuance T40 A, certaines d'entre elles ont vu leur surface modifiée par pré-hydruration durant 16 heures. D'autres en revanche ont été pré-polies avant d'être insérées dans l'autoclave.

Après essai, l'analyse des éprouvettes en T40 B vierges révèle l'absence d'hydrure au niveau de la microstructure. Les dosages en hydrogène confirment cette observation en montrant une absorption limitée en hydrogène, de l'ordre de 9 ppm massiques. Devant un tel résultat, il est nécessaire d'identifier le ou les facteurs qui limitent si drastiquement la prise en hydrogène. Parmi ces facteurs figurent les conditions de surface, la composition de l'alliage, la teneur en fer et en impuretés mineures (N et C) notamment, la microstructure ou encore le procédé de fabrication.

C'est dans le but de tester l'hypothèse des conditions de surface que certaines éprouvettes ont été pré-hydrurées et d'autres pré-polies. Le traitement de pré-hydruration permet de s'assurer de l'élimination d'une éventuelle couche d'oxyde à la surface du feuillard avant de former une couche d'hydrure. D'ores et déjà, la phase hydrurée formée par le traitement de pré-chargement s'est avérée différente en termes d'aspect au MEB. En effet, les observations effectuées ont révélé la formation d'un hydrure non plus sous forme d'une couche, comme c'est le cas à la surface du

feuillard T40 A, mais sous forme « d'îlots » ou « de nids » d'hydrure. L'hypothèse avancée au Chapitre I pour expliquer une telle différence était une différence de microstructure et de texture. Après les essais de corrosion sous contrainte, ces nids ne sont plus visibles et des hydrures se sont formés de manière groupée et inhomogène dans tout le volume de la zone pré-chargée. Aux extrémités des éprouvettes, c'est-à-dire hors du champ de diffusion de l'hydrogène, l'absence d'hydrure confirme que le matériau n'a probablement pas absorbé d'hydrogène dissous en solution. Quant aux échantillons pré-polis, les observations MEB n'ont pas mis en évidence d'hydrure, et les mesures du taux d'hydrogène au sein des échantillons le confirment (+ 6 ppm). Il semble alors que les hypothèses émises ayant trait aux conditions de surface du feuillard T40 B n'apportent pas d'explication à la prise limitée des éprouvettes de T40 B par rapport au T40 A.

Les hypothèses restantes, taux d'impuretés et microstructure, ont été testées par l'intermédiaire d'éprouvettes usinées avec de nouveaux feuillards, aux compositions chimiques et microstructures différentes. Des nuances T35 (grade 1) et T60 (grade 4), toutes deux fabriquées dans les mêmes conditions, ont ainsi été mises en œuvre et testées. Les deux possèdent une microstructure recristallisée, avec des tailles de grains différentes, mais la première possède une teneur en fer et en oxygène très basses comparées aux T40 A et B, et la seconde possède un taux de fer comparable au T40 B mais 4 fois supérieur en oxygène. Les analyses menées au MEB après CSC n'ont, là encore, pas mis en évidence d'hydrure, constat appuyé par les mesures d'hydrogène : + 11 ppm pour chacune des deux nuances. Ce résultat écarte l'hypothèse de la microstructure et il semble aussi que la teneur en fer, et donc en précipités TiFe, ne soit pas non plus la cause de l'immunité du T40 B vis-à-vis de l'hydrogène. A moins que l'absorption d'hydrogène ne dépende d'un taux de fer intermédiaire, c'est-à-dire qu'elle ne se produise que pour des teneurs comprises dans un intervalle précis. Le même raisonnement conduit à une conclusion similaire pour ce qui est de la teneur en oxygène.

La dernière hypothèse porte sur les éléments d'impuretés minoritaires, carbone et azote en particulier. Dans cet objectif trois autres nuances, comparables au T40 A en termes de conditions de surface, ont été mises en œuvre. Elles possèdent toutes les trois une microstructure similaire mais des taux de carbone et d'azote différents. L'analyse en microscopie électronique à balayage des éprouvettes découpées dans les feuillards T40 C, D et E révèle la présence d'hydrures répartis dans tout le volume des échantillons, et les dosages en hydrogène montrent bien une prise significative : entre + 75 et + 100 ppm. Les impuretés mineures en carbone et azote semblent donc ne pas non plus fournir une explication satisfaisante.

Le Tableau 19 donne un récapitulatif de l'ensemble des teneurs en hydrogène mesurées sur les échantillons en titane commercialement pur testés en corrosion sous contrainte.

nuance	T40 A		T40 B		T40 C	T40 D	T40 E	T35	T60
surface	vierge	pré-ox.	vierge	pré-poli	vierge	vierge	vierge	vierge	vierge
H av. CSC	27		25		10	10	21	15	24
H ap. CSC	190	67	34	31	85	109	110	26	35
Variation	+ 600 %	+ 150 %	+ 36 %	+ 24 %	+ 750 %	+ 990 %	+ 430 %	+ 73 %	+ 46 %

Tableau 19 : Récapitulatif des teneurs en hydrogène (ppm) mesurées au sein des différents échantillons de CSC

Plusieurs autres hypothèses peuvent être formulées, notamment un effet d'éléments d'impuretés marginaux non pris en compte au cours de cette étude, ou bien un effet combiné de plusieurs paramètres parmi ceux évoqués au cours de cette discussion. Le mode de fabrication peut également avoir une incidence, de la même manière que la texture qui en découle (voir textures aux figures 27 et 52 du Chapitre I).

Ainsi, des expériences en autoclave permettant de tester et de confirmer l'une de ces hypothèses seront menées à la suite de ce travail de thèse.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

1. Conclusions générales ---------- 161 -

2. Perspectives ---------- 163 -

1. Conclusions générales

Le titane et ses alliages présentent certains avantages très prometteurs au regard de certains problèmes posés par l'emploi d'acier 304L au cœur des centrales nucléaires. Se plaçant dans le contexte du projet TESAMI (Titane Et Ses Alliages en Milieu Irradié), le manque de données disponibles dans la littérature ne permet pas de statuer sur le comportement du titane dans des conditions proche de celles rencontrées au contact du milieu primaire des réacteurs à eau pressurisée. Les principaux objectifs du travail présenté ici étaient ainsi de caractériser les conditions de fragilisation par l'hydrogène rencontrées par le titane, sur les aspects d'hydruration électrochimique et leurs conséquences sur le comportement en corrosion sous contrainte du titane. Ce contexte général aura permis d'examiner l'implication de certains paramètres influents, favorables ou limitants, sur l'absorption d'hydrogène et sur la précipitation des hydrures.

Le phénomène de fragilisation par l'hydrogène du titane α est lié à la précipitation d'hydrures au sein de la matrice métallique. L'absorption d'hydrogène à l'origine de la formation des hydrures peut avoir différentes causes : gazeuse, sous pression partielle de dihydrogène et à haute température, ou bien électrochimique, par polarisation de l'échantillon en solution. La méthodologie de l'étude repose sur l'analyse des hydrures formés dans différentes conditions. Elle s'appuie sur la mise en œuvre de solutions permettant d'hydrurer des coupons en titane et de pré-charger les éprouvettes testées en corrosion sous contrainte, créant ainsi une source d'hydrogène supplémentaire implantée à leur surface.

Des protocoles de chargement cathodique en hydrogène ont été développés et sont maintenant opérationnels. Ils ont permis la synthèse d'une couche d'hydrure δ-TiH_2 à la surface du titane commercialement pur. L'étude de cette couche a permis d'identifier l'influence de différents paramètres de l'expérience sur l'hydrure formé. Ainsi, il apparaît que :

- l'orientation cristallographique des grains peut se révéler favorable ou défavorable à l'absorption d'hydrogène, et qu'ainsi la texture joue un rôle important
- la présence de certains défauts plans modifie la trajectoire de propagation de l'hydrogène et semble parfois même stopper sa progression
- la présence d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon modifie le mode d'absorption et de propagation de l'hydrogène dans le titane

- la présence de précipités TiFe au sein du titane commercialement pur a une influence sur la répartition de l'hydrure, en jouant le rôle de site de germination
- la présence d'une phase β-Ti dans l'alliage TA6V court-circuite l'absorption d'hydrogène par la phase α et retarde donc la précipitation des hydrures au sein de celle-ci, qui intervient après saturation en hydrogène de la phase β
- le procédé de mise en forme des tubes par soudage impacte significativement la sévérité de l'hydruration, plus importante au niveau de la ZAT
- la déformation mécanique ne modifie pas significativement l'épaisseur de la couche formée mais altère la morphologie de cette couche, en particulier les pénétrations d'hydrures observées, plus profondes et plus nombreuses en présence d'une déformation en traction ; dans le cas d'une déformation de compression, la pénétration de l'hydrogène est davantage « parallèle » à la surface.

La maîtrise des protocoles d'hydruration électrochimique a également permis de tester le comportement en corrosion sous contrainte du titane en modulant la quantité d'hydrogène reçu par certaines éprouvettes. L'étude des éprouvettes testées en autoclave a révélé une disparition du retour élastique, lorsqu'elles ont préalablement été chargées en hydrogène, et une disparition de la couche de pré-hydruration, l'hydrogène ayant diffusé dans le volume des échantillons. Les mesures de contrainte réalisées tendent à prouver que l'anihilation du retour élastique des éprouvettes déformées n'est pas la conséquence d'une relaxation de contrainte mais d'un figeage de la forme par précipitation des hydrures au refroidissement et que cette précipitation induit des contraintes anisotropes, en lien avec la texture du matériau. Après examen en microscopie électronique à balayage, il semble que le traitement de pré-hydruration conduise à la précipitation d'hydrures volumineux dans la zone pré-chargée tandis que le reste de l'éprouvette a absorbé de l'hydrogène dissous dans le milieu pour former des hydrures de plus petite taille et plus nombreux. Ce constat est cohérent avec les principes de la cinétique hétérogène et a permis de noter un alignement des gros hydrures perpendiculairement à la surface pour les éprouvettes déformées. Les déformations mécaniques semblent donc avoir pour conséquence l'alignement des hydrures perpendiculairement au sens de sollicitation.

Un traitement de pré-oxydation de la surface de ces mêmes éprouvettes conduit également, après CSC, à la formation d'hydrures. Cependant, la quantité d'hydrogène absorbé s'en est trouvée significativement réduite. Le rôle protecteur de l'oxyde semble donc une voie prometteuse pour ce qui est de l'anti-hydruration. Cette prise en hydrogène a été constatée sur certaines nuances de titane commercialement pur, contrairement à certaines autres ayant absorbé des quantités

d'hydrogène drastiquement plus faibles. Différentes causes ont alors été envisagées pour expliquer une telle différence. Cependant, ni les teneurs en fer et en oxygène, ni la différence de microstructure, ni les conditions de surface ne permettent de fournir une explication solide. Les analyses ont montré que la source d'une telle différence ne réside pas non plus dans les éléments d'impuretés carbone et azote. Elle pourrait trouver son origine dans certaines teneurs en éléments marginaux non pris en compte au cours de cette étude, dans les divergences des modes de fabrication de ces nuances (effet de l'histoire du matériau), ou bien dans un effet synergique de plusieurs des paramètres cités ici.

2. Perspectives

En définitive, cette étude aura permis de mettre en évidence certains phénomènes jusqu'alors inconnus. Elle laisse également présager le développement de solutions permettant de limiter l'absorption d'hydrogène. La première des suites à donner à ce travail réside ainsi dans cette différence inexpliquée de comportement entre plusieurs nuances commercialement pures vis-à-vis de l'hydrogène. En effet, comprendre et maîtriser les facteurs limitant l'hydruration du titane α et permettre de mettre en œuvre une barrière efficace pourrait avoir des répercussions scientifiques, techniques, économiques et environnementales considérables. Un tel saut technologique permettrait d'améliorer la qualité de fabrication, tout au long de la chaine de mise en œuvre, des produits semi-finis (lingot, billette, barre, fil), jusqu'au produit final (tôle, feuillard, tube). La finalité serait également d'apporter une garantie d'innocuité de l'hydrogène vis-à-vis du matériau ainsi que de durabilité des installations réalisées sur la base d'une telle technologie. Par ailleurs, un troisième programme d'essais de corrosion sous contrainte est déjà en phase de mise au point. Il devrait aider à identifier le ou les facteurs de modération de l'absorption en hydrogène du titane commercialement pur.

Toujours dans cet objectif de faire barrière à l'hydrogène, il a été mis en évidence la dépendance entre la sévérité de l'hydruration électrochimique et l'orientation cristalline, et donc la texture. Il serait intéressant à la fois sur un plan scientifique et sur un plan industriel d'identifier plus en détail les directions cristallographiques défavorables à l'absorption d'hydrogène ainsi qu'élaborer un modèle numérique, en dynamique moléculaire par exemple, qui permettrait de rendre compte du phénomène ainsi que d'en prévoir le comportement. La mise en œuvre de solutions technologiques

permettant une texturation de la surface pourrait alors être potentiellement envisagée, par traitement mécanique (laminage, friction, étirage, grenaillage, choc laser) ou physique (revêtement titane texturé déposé par CVD, PVD ou MOCVD) de la surface. De la même façon, le lancement d'une étude plus fine du rôle protecteur d'un oxyde de surface pourrait être une piste sérieuse à explorer plus précisément.

Il semble également important de réaliser une caractérisation plus poussée du comportement mécanique du titane suite à son passage en autoclave. Les hydrures sont censés avoir un effet durcissant et fragilisant sur le titane et les mesures de dureté réalisées sur les échantillons contenant des hydrures n'ont montré aucune augmentation significative de la dureté. Des essais de traction et de résilience pourraient être menés à différentes températures, dont dépend la mobilité de l'hydrogène, afin de se placer dans des conditions proches de l'application visée, circuit primaire de réacteur nucléaire en l'occurrence. Ces essais permettraient de statuer sur certaines projections faites au cours de la présente étude quant à l'influence de la morphologie et de la répartition des hydrures sur le comportement et les propriétés mécaniques du titane hydruré, de les valider, les compléter ou éventuellement les infirmer.

Un instrument n'ayant pas été exploité au cours de ce travail mais potentiellement intéressant est la microscopie électronique en transmission. Cette technique d'analyse permettrait d'affiner les données recueillies jusqu'ici, en particulier sur certaines zones de précipitation préférentielle des hydrures, les interfaces interphases ainsi que certains effets des hydrures sur le glissement et la texturation du titane α.

Enfin, l'analyse d'autres nuances α+β modulant les proportions des deux phases dans l'alliage présenterait un intérêt. Des essais de chargement sur la nuance TA3V (grade 9) permettraient par exemple de mieux comprendre l'effet de la phase β ainsi que la germination des hydrures à l'interface, cette germination devant intervenir plus tôt que pour le TA6V étant donné la fraction volumique en phase β plus importante pour ce dernier. Des modifications de la microstructure, obtenues par différents traitements thermomécaniques des alliages, permettraient de tester d'autres paramètres de fabrication. Par exemple, les microstructures duplexe et martensitique pourraient montrer des comportements très différents vis-à-vis de l'hydruration. Des essais de corrosion sous contrainte à température inférieure à 300°C permettraient également de mieux comprendre le rôle de la formation d'une phase β induite par l'absorption d'hydrogène en autoclave sur le comportement du titane en CSC.

REFERENCES

[1] T. Mignot, « Comportement du titane sous irradiation », Rapport interne AREVA TA, 2011.

[2] R. Hasse et C. Hartley, « Irradiation effects on 17-7 PH stainless steel, A-201 carbon steel and titanium-6-percent-aluminum-4-percent-vanadium alloy », *NASA Technical Memorandum X-2678,* 1972.

[3] T. Millot et M. Le Thuaut, « Use of titanium in the warship propulsion sector », *12th World Conference on Titanium*, Pékin, 2011.

[4] P. Marmy et T. Leguey, « Impact of irradiation on the tensile and fatigue properties of two titanium alloys », *Journal of Nuclear Materials,* n°1296, pp. 155-164, 2001.

[5] G. Lutjering, « Property optimization through microstructural control in titanium and aluminum alloys », *Materials Science and Engineering,* n°A263, pp. 117-126, 1999.

[6] T. Leguey, N. Baluc, R. Schäublin et M. Victoria, « Structure-mechanics relashionships in proton irradiated pure titanium », *Journal of Nuclear Materials,* n°1307-311, pp. 696-700, 2002.

[7] S. Tähtinen, P. Moilanen et B. Singh, « Effect of displacement dose and irradiation temperature on tensile and fracture toughness properties of titanium alloys », *Journal of Nuclear Materials,* n°1367-370, pp. 627-632, 2007.

[8] M. Dzaugis, A. Spivack et S. D'Hondt, « A quantitative model of water radiolysis and chemical production rates near radionuclide-containing solids », *Radiation Physics and Chemistry,* n°1115, pp. 127-134, 2015.

[9] C. Beevers, M. Warren et D. Edmonds, « Fracture of titanium-hydrogen alloys », *Journal of the Less-Common Metals*, n°14, pp. 387-396, 1968.

[10] V. Madina et I. Azkarate, « Compatibility of materials with hydrogen. Particular case : Hydrogen embrittlement of titanium alloys », *International Journal of Hydrogen Energy,* n°134, pp. 5976-5980, 2009.

[11] E. Tal-Gutelmacher et D. Eliezer, « Hydrogen-assisted degradation of titanium based alloys », *Materials Transactions,* n°15, pp. 1594-1600, 2004.

[12] R. Nishimura, J. Shirono et A. Jonokuchi, « Hydrogen-induced cracking of pure titanium in sulphuric acid and hydrochloric acid solutions using constant load method », *Corrosion Science,* n°150, pp. 2691-2697, 2008.

[13] D. Teter, I. Robertson et H. Birnbaum, « The effects of hydrogen on the deformation and fracture of B-titanium », *Acta Materialia,* n°149, pp. 4313-4323, 2001.

[14] L. Olivier et B. Hardouin Duparc, « First-principles study of four mechanical twins and their deformation along the c-axis in pure A-titanium and in titanium in presence of oxygen and hydrogen », *Acta Materialia,* n°1110, pp. 258-267, 2016.

[15] D. Shan, Y. Zong, Y. Lv et B. Guo, « The effect of hydrogen on the strengthening and softening of Ti-6Al-4V alloy », *Scripta Materialia,* n°158, pp. 449-452, 2008.

[16] D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno et S. Yamanaka, « Characteristics of titanium-hydrogen solid solution », *Journal of Alloys and Compounds,* n°1385, pp. 156-159, 2004.

[17] J. Davis et D. Smith, « The impact of hydrogen in a fusion reactor environment on titanium alloy », *Journal of Nuclear Materials,* n°185-86, pp. 71-76, 1979.

[18] W. Haynes, *CRC Handbook of chemistry and physics*, 94th Edition, 2013.

[19] « site Web L'Usine Nouvelle », 2016. [En ligne]. Available: http://indices.usinenouvelle.com

[20] « site Web Les Echos », 2016. [En ligne]. Available: http://investir.lesechos.fr

[21] « site Web Association Titane », 2016. [En ligne]. Available: http://www.titane.asso.fr/marche-du-titane.html

[22] M. Donachie, *Titanium : A Technical Guide 2nd edition*, 2000, p. 18.

[23] B. Champin, « Interaction transformation-structure-propriétés dans les alliages », *Traitement Thermique*, n°1163, pp. 19-32, 1982.

[24] W. Bürgers, « The process transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium », *Metallwirtschaft*, n°113, p. 785, 1934.

[25] L. Seraphin, « Réponse des alliages de titane aux traitements thermiques », *Revue de Métallurgie*, vol. 4, n°162, pp. 291-304, 1965.

[26] Y. Combres, Traitements thermiques des alliages de titane, Vol. M1-335, *Les Techniques de L'ingénieur*, 1999.

[27] E. Königsberger, G. Eriksson et W. Oates, « Optimisation of the thermodynamic properties of the Ti-H and Zr-H systems », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1299, pp. 148-152, 2000.

[28] J. Huez, « Thèse de doctorat : Influence de l'hydrogène sur les mécanismes d'endommagement du titane alpha et d'un alliage de titane biphasé alpha/bêta », UTC, Université de Technologie de Compiègne, 1996.

[29] J. Kearns, « Terminal solubility and partitioning of hydrogen in the alpha phase of zirconium, Zircaloy-2 and Zircaloy-4 », *Journal of Nuclear Materials*, n°122, pp. 292-303, 1967.

[30] X. Feaugas et E. Conforto, « Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium », *PlastOx 2007*, pp. 161-178, 2009.

[31] F. Manchester et A. San Martin, « Phase diagrams of binary hydrogen alloys », ASM International, Materials Park, OH, pp. 238-258, 2000.

[32] E. Conforto et D. Caillard, « A fast method for determining favourable orientation relationships and interface planes : application to titanium-titanium hydrides transformations », *Acta Materialia*, n°155, pp. 785-798, 2007.

[33] E. Zuzek, « H-Zr binary alloy phase diagram », ASTM International, n°12, p. 2070, 1990.

[34] W. Gao, W. Li, J. Zhou et P. Hodgson, « Thermodynamics approach to the hydrogen diffusion and phase transformation in titanium particles », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1509, pp. 2523-2529, 2011.

[35] O. Senkov et J. Jonas, « Effect of phase composition and hydrogen level on the deformation behavior of titanium-hydrogen alloys », *Metallurgical and Materials Transactions A*, n°127A, pp. 1869-1876, 1996.

[36] J. Lu, J. Qin, W. Lu, Y. Chen, Z. Zhang, D. Zhang et H. Hou, « Superplastic deformation of hydrogenated Ti-6Al-4V alloys », *Materials Science and Engineering A*, n°1527, pp. 4875-4880, 2010.

[37] Z. Sun, H. Hou, W. Zhou, Y. Wang et Z. Li, « The effect of hydrogen on microstructures evolution and deformation behaviors of Ti-6Al-4V alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1476, pp. 550-555, 2009.

[38] E. Tal-Gutelmacher et D. Eliezer, « Hydrogen cracking in titanium-based alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1404-406, pp. 621-625, 2005.

[39] J. Zhao, H. Ding, W. Zhao et Z. Jiang, « Effects of hydrogen on the hot deformation behaviour of Ti-6Al-4V alloy : experimental and constitutive model studies », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1574, pp. 407-414, 2013.

[40] Y. Zong, D. Shan, Y. Lu et B. Guo, « Effect of 0.3 wt%H addition on the high temperature deformation behaviors of Ti-6Al-4V alloy », *International Journal of Hydrogen Energy*, n°132, pp. 3936-3940, 2007.

[41] J. Qazi, J. Rahim, O. Senkov et F. Froes, « Phase transformation in the Ti-6Al-4V-H system », *Journal of Metals*, n°154, pp. 68-71, 2002.

[42] P. Andrew et A. Haasz, « Models for hydrogen permeation in metals », *Journal of Applied Physics*, n°172, p. 2749, 1992.

[43] K. Watanabe, « Equilibrium pressures of hydrogen and deuterium dissolved in titanium, zirconium and hafnium at low concentrations », *Journal of Nuclear Materials*, n°1136, pp. 1-5, 1985.

[44] Y. Zeng, J. Noël, P. Norton et D. Shoesmith, « Hydrogen transport through thin titanium oxides », *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n°1649, pp. 277-285, 2010.

[45] T. Fukuzuka, K. Shimogori, H. Satoh, F. Kamikubo et H. Hirose, « Application of surface air oxidizing to prevent hydrogen embrittlement of titanium in the chemical plant », ASTM STP, n°1728, pp. 71-84, 1981.

[46] C. Briant, Z. Wang et N. Chollocoop, « Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium », *Corrosion Science*, n°144, pp. 1875-1888, 2002.

[47] L. Yan, S. Ramamurthy, J. Noël et D. Shoesmith, « Hydrogen absorption into alpha titanium in acidic solutions », *Electrochimica Acta*, n°152, pp. 1169-1181, 2006.

[48] J. McBreen et M. Genshaw, « Fundamental aspects of stress corrosion cracking », NACE Houston, p. 51, 1969.

[49] A. Turnbull, A. Griffiths et T. Reid, « Hydrogen embrittlement of duplex stainless steels - simulating service conditions », NACE Houston, n°1148, 1999.

[50] J. Crolet et M. Bonis, « Revisiting hydrogen in steel », NACE Houston, n°1067-072, 2001.

[51] L. Luo, Y. Su, J. Guo et H. Fu, « Formation of titanium hydride in Ti-6Al-4V alloy », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1425, pp. 140-144, 2006.

[52] K. Videm, S. Lamolle, M. Monjo, J. Ellingsen, S. Lyngstadaas et H. Haugen, « Hydride formation on titanium surfaces by cathodic polarization », *Applied Surface Science*, n°1255, pp. 3011-3015, 2008.

[53] E. Lunarska, O. Chernyayeva et D. Lisovytskiy, « Hydride formation at cathodic charging of alpha-Ti », *Advances in Materials Science* (Warsaw), vol. 8, n°11(15), 2008.

[54] W. Tsai, C. Ju, Y. Wen et J. Lee, « Hydride formation during the cathodic polarization of titanium in artificial sea water », *Surface and Coatings Technology*, n°131, pp. 401-407, 1987.

[55] A. Takasaki, Y. Furuya, K. Ojima et Y. Taneda, « Hydride dissociation and hydrogen evolution behavior of electrochemically charged pure titanium », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1224, pp. 269-273, 1995.

[56] E. Tal-Gutelmacher et D. Eliezer, « High fugacity hydrogen effects at room temperature in titanium based alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1404-406, pp. 613-616, 2005.

[57] O. Senkov et F. Froes, « Thermohydrogen processing of titanium alloys », *International Journal of Hydrogen Energy*, n°124, pp. 565-576, 1999.

[58] T. Zhu et M. Li, « Lattice variations of Ti-6Al-4V alloy with hydrogen content », *Materials Characterization*, n°162, pp. 724-729, 2011.

[59] H. Margolin et H. Portisch, « Hydrogen-induced expansions in titanium-aluminum alloys », *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, n°1242, pp. 1901-1913, 1968.

[60] I. Aho-Mantila et M. Kemppainen, « Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium », Technical Research Center of Finland, 1988.

[61] I. Philips, P. Poole et L. Shreir, « Hydride formation during cathodic polarization of Ti-I. Effect of current density on kinetics of growth and composition of hydride », *Corrosion Science*, n°112, pp. 855-866, 1972.

[62] Y. Baymakov et O. Lebedev, « Titanium and hydrogen », *Transactions of Leningrad Polytechnical Institute*, Moscou, 1965.

[63] M. Stupel, M. Bamberger et M. Ron, « The solubility of iron in alpha-titanium in the temperature range 360-580°C », *Journal of the Less-Common Metals*, n°1123, pp. 1-7, 1986.

[64] H. Okamoto, « Fe-Ti (Iron-Titanium) », *Journal of the Phase Equilibria*, vol. 17, n°14, p. 369, 1996.

[65] R. Singh, P. Stahle, A. Massih et A. Shmakov, « Temperature dependance of misfit strains of delta-hydrides of zirconium », *Journal of Alloys and compounds*, n°436, pp. 150-154, 2007.

[66] P. Irving et C. Beevers, « Some metallographic and lattice parameter observations on titanium hydride », *Metallurgical and Materials Transactions A*, n°121, pp. 613-615, 1971.

[67] G. Nakayama, Y. Shakakibara, Y. Taniyama, H. Cho, T. Jintoku, S. Kawakami et M. Takemoto, « The long-term behaviors of passivation and hydride layer of commercial grade pure titanium in TRU waste disposal environments », *Journal of Nuclear Materials*, n°1379, pp. 174-180, 2008.

[68] D. Shih, I. Robertson et H. Birnbaum, « Hydrogen embrittlement of alpha-titanium : in situ TEM studies », *Acta Metallurgica*, vol. 36, n°11, pp. 111-124, 1988.

[69] H. Numakura et M. Koiwa, « Hydride precipitation in titanium », *Acta Metallurgica*, vol. 32, n°110, pp. 1799-1807, 1984.

[70] H. Evans, « Stress effects in high temperature oxidation of metals », *International Materials Reviews*, vol. 40, n°11, pp. 1-40, 1995.

[71] A. McQuillan et M. McQuillan, *Metallurgy of the rarer metals - 4 : Titanium*, London: Butterworths Scientific Publications, 1956.

[72] I. Phillips, P. Poole et L. Shreir, « Hydride formation during cathodic polarization of Ti-II. Effect of temperature and pH of solution on hydride growth », *Corrosion Science*, vol. 14, pp. 533-542, 1974.

[73] S. Yamanaka et M. Miyake, « Influence of interstitial elements on hydrogen solubility in the group IV metals », *Journal of Nuclear Materials*, n°1201, pp. 134-141, 1993.

[74] J. Murray, « The Ti-V (titanium-vanadium) system », *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, n°11, p. 48, 1981.

[75] D. Grambole, T. Wang, F. Herrmann et F. Eichhorn, « Hydrogen redistribution in titanium due bending stress studied by micro ERDA », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, n°1210, pp. 526-530, 2003.

[76] J.B. Bai, C. Prioul et D. François, « Effect of microstructure factors and cold-work on the hydride precipitation in Zircaloy-4 », *Journal of Advanced Science*, vol. 3, n°14, pp. 188-200, 1991.

[77] J.B. Bai, J. Ni, D. Gilbon, C. Prioul et D. François, « Hydride embrittlement in Zircaloy-4 plate, II. Interaction between the tensile stress and the hydride morphology », *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 25A, pp. 1199-1208, 1994.

[78] S. Dejardin, V. Duquesnes, N. Creton, I. Bezverkyy, T. Montesin et R. Oltra, « Towards a Study of Effects on Hydrogen Diffusion into T40 Titanium Alloys », *Defect and Diffusion Forum*, vol. 365, pp. 272-277, 2015.

[79] J. Wen, N. Allain et E. Fleury, « The effect of hydrogen-deformation interactions on the recrystallization of beta-21S titanium alloys », *Proceedings of the 13th World Titanium Conference* - San Diego USA, 2015.

[80] M. Uno, K. Takahashi, T. Maruyama, H. Muta et S. Yamanaka, « Hydrogen solubility of BCC titanium alloys », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1366, pp. 213-216, 2004.

[81] F. Crumière, J. Vandenborre, R. Essehli, G. Blain, J. Barbet et M. Fattahi, « LET effects on the hydrogen production induced by the radiolysis of pure water », *Radiation Physics and Chemistry*, n°182, pp. 74-79, 2013.

[82] H. Logan, « Film-rupture mechanism of stress corrosion », *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, vol. 48, n°12, pp. 99-105, 1952.

[83] F. Ford, « Current understanding of the mechanism of stress corrosion and corrosion-fatigue», ASTM STP, n°1821, p. 32, 1984.

[84] R. Staehle, « Stress corrosion cracking of the Fe-Cr-Ni alloy system », OTAN (éd. J.C. Scully), Bruxelles, p. 223, 1971.

[85] A. Fleurentin et J. Favergeon, « Les aciers de construction sont-ils tous égaux face à la fragilisation par l'hydrogène », *Traitements et Matériaux*, n°1414, 2012.

[86] L. Vergani, C. Colombo, G. Gobbi, F. Bolzoni et G. Fumagalli, « Hydrogen effect on fatigue behavior of a quenched&tempered steel », *Procedia Engineering*, n°174, pp. 468-471, 2014.

[87] T. Parthasarathy, « Mechanisms of hydrogen attack of carbon and 2-1/4Cr-1Mo steels », *Acta Metallurgica*, vol. 33, p. 1673, 1985.

[88] S. Ziaei, A. Kokabi et M. Nasr-Esfehani, « Sulfide stress corrosion cracking and hydrogen induced cracking of A216-WCC wellhead flow control valve body », *Case Studies in Engineering Failure Analysis*, vol. 1, n°13, pp. 223-234, 2013.

[89] K. Amano, F. Kawabata et H. Abe, « Mechanism of Stress Oriented HIC in high strength micro-alloyed steels », *Materials Properties Council*, vol. 1, pp. 409-414, 1994.

[90] K. Chan, « A fracture model for hydride-induced embrittlement », *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 43, n°112, pp. 4325-4335, 1995.

[91] Y. Fukai, « Formation of superabundant vacancies in M-H alloys and some of its consequences: a review », *Journal of Alloys and Compounds*, n°1356-357, pp. 263-269, 2003.

[92] K. Takai, H. Shoda, H. Suzuki et M. Nagumo, «Lattice defects dominating hydrogen-related failure of metals », *Acta Materialia*, n°156, pp. 5158-5167, 2008.

[93] N. Carr et R. McLellan, « The thermodynamic and kinetic behavior of metal-vacancy-hydrogen systems », *Acta Materialia*, n°152, pp. 3273-3293, 2004.

[94] S. Lynch, « Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process », *Acta Metallurgica*, vol. 36, n°110, pp. 2639-2661, 1988.

[95] H. Birnbaum et P. Sofronis, « Hydrogen-enhanced localized plasticity - a mechanism for hydrogen-related fracture », *Materials Science and Engineering*, n°A176, pp. 191-202, 1994.

[96] Y. Charles, H. Nguyen et M. Gaspérini, « Modélisation par éléments finis d'essais de caractérisation de la sensibilité des tôles métalliques à l'hydrogène », 21e Congrès Français de Mécanique, Bordeaux, 2013.

[97] V. Zwilling, M. Aucouturier et E. Darque-Ceretti, « Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach », *Electrochimica Acta*, n°145, pp. 921-929, 1999.

[98] M. Soustelle, *Cinétique Hétérogène 2*, Paris: Hermes Science Publications / Lavoisier, 2006.

[99] V. Duquesnes, N. Creton, T. Montesin et E. Deloye, « Thermogravimetric study of hydrogen uptake and desorption in titanium alloys », EUROCORR, septembre 2014, Pise (ITA).

[100] V. Duquesnes, T. Montesin, N. Creton et E. Deloye, « Etude de l'hydruration électrochimique d'un alliage de titane T40 », *Hydrogène - Matériaux, Corrosion sous contrainte, Fatigue-corrosion*, Presse des Mines, 2015 (ISBN 978-2-35671-214-1).

[101] V. Duquesnes, N. Creton, S. Dejardin, T. Montesin, E. Deloye et J. Peultier, « Study of electrochemical hydride formation on a grade 2 titanium alloy », 17th International French-Polish Seminar on Reactivity of Solids, Dijon, Juillet 2015. - article à paraître dans *Les Annales de la Chimie* -

[102] V. Duquesnes, N. Creton, S. Dejardin, T. Montesin, E. Deloye et J. Peultier, « Electrochemical hydriding of a T40 titanium alloy in PWR », *13th World Conference on Titanium*, San Diego (USA), 2015.

[103] V. Duquesnes, T. Montesin, N. Creton, S. Dejardin et E. Deloye, « Etude expérimentale de l'impact de l'hydrogène sur le comportement thermomécanique du titane », *Traitements & Matériaux*, n°440, p. 35, Mai-Juin 2016.

[104] N. Creton, V. Duquesnes, T. Montesin, E. Deloye, « Stress-induced corrosion of titanium alloys under partial hydrogen pressure », HTCPM, Les Embiez, Mai 2016. - article à paraître dans *Oxidation of Metals* -

ANNEXES

Annexe I
Recommandations sur les protocoles de préparation d'échantillons ---------- 175 -

Annexe II
Méthode de mesure de l'épaisseur de la couche d'hydrure ---------- 177 -

Annexe III
Mesure des paramètres géométriques de la couche d'hydrure à l'aide du logiciel GeoGebra ---- 178 -

Annexe IV
Plan détaillé du panier utilisé en CSC ---------- 179 -

Annexe V
Diagramme d'équilibre de l'eau ---------- 180 -

Annexe VI
Résultats de CSC obtenus sur les éprouvettes U-bends en T40 A pré-chargées 4h ---------- 181 -

Annexe VII
Résultats de CSC obtenus sur les lamelles en T40 B vierges ---------- 182 -

Annexe VIII
Comportement en corrosion sous contrainte de l'alliage TA6V ---------- 183 -

Annexe I

Recommandations sur les protocoles de préparation d'échantillons

Enrobage pour chargement électrochimique

La résine employée pour enrober les échantillons destinés à être chargés en hydrogène a une importance à ne pas négliger. Au cours de ce travail, plusieurs tests menés avec d'autres résines plus tendres, polymérisées à froid, ont montré que celles-ci pouvaient s'étaler sur l'échantillon au cours de l'étape de polissage, jusqu'à parfois former un film à sa surface. Ce film peut réduire de manière totale ou partielle la quantité d'hydrogène absorbée. Pour tenter de remédier à ces problèmes, plusieurs nettoyages à base d'acétone et d'alcool ont été testés sans succès. La résine polymérisée à chaud a ainsi été privilégiée lorsque l'échantillon devait être poli. Tandis que, pour des raisons pratiques, la résine polymérisée à froid a été utilisée lorsqu'il n'y avait aucun besoin de polissage de l'échantillon enrobé et/ou lorsque la configuration d'enrobage était plus complexe.

Polissage des échantillons pour chargement cathodique et analyse microscopique

Le T40 est un matériau très tendre (140 HV). Aussi les protocoles classiques utilisés pour la préparation des aciers ne permettent pas d'obtenir un état de surface final satisfaisant. Il est fréquent, par exemple, d'observer l'incrustation de particules de polissage, notamment aux étapes de finition lors de l'utilisation de lubrifiants enrichis en particules de diamant. Un protocole a donc été spécifiquement développé pour le polissage des échantillons, présenté au Tableau 20.

	Abrasif	Durée	Rotation plateau	Rotation échantillon	Sens rotation	Force appui	Eau
Pré-polissage	SiC P320	2'	300 rpm	150 rpm	↑↓	10 N	ON
	SiC P600	1'20			↑↑		ON
	SiC P1200	1'20			↑↑		ON
Finition	Feutre + Silice colloïdale	2'	160 rpm	130 rpm	↑↓	10 N	OFF
		14'			↑↑		OFF
	Feutre seul (rinçage)	2'			↑↑		ON
		2'			↑↓		ON

Tableau 20 : Etapes du protocole de polissage pour analyse microstructurale

Ce protocole a été réalisé sur une polisseuse semi-automatique STRUERS Tegrapol-2 et employé de manière indifférenciée pour le polissage de toutes les nuances étudiées au cours de ce travail.

Protocole de préparation des échantillons pour analyse EBSD

Le protocole de préparation des échantillons pour l'analyse en EBSD consiste à appliquer le protocole de préparation métallographique décrit ci-avant suivi d'une attaque de révélation microstructurale (potasse-peroxyde détaillée au Chapitre I), suivi du protocole décrit au Tableau 21 (méthode polish-etching).

	Abrasif	Durée	Rotation plateau	Rotation échantillon	Sens rotation	Force appui	Eau
Polissage	SiC P1200	1'20	300 rpm	150 rpm	↑↑	10 N	ON
Finition	Silice colloïdale + H_2O_2	16'	160 rpm	130 rpm	↑↑	10 N	OFF
	Feutre seul (rinçage)	2'			↑↑		ON
		2'			↑↓		ON

Tableau 21 : Etapes du protocole de polissage pour analyses EBSD

L'étape de finition de ce protocole sera répétée plusieurs fois, autant que nécessaire, jusqu'à l'obtention d'un état de surface satisfaisant, en général deux à trois fois suffisent. Néanmoins, il est important d'observer un lapse de temps de 30 minutes d'exposition à l'air entre le rinçage et la nouvelle étape de finition. Il est également inutile, voire pénalisant, d'attaquer chimiquement les grains avant l'analyse EBSD, la formation d'une couche d'oxyde perturberait de manière significative le signal analysé.

Annexe II

Méthode de mesure de l'épaisseur de la couche d'hydrure

Il a été montré au cours de ce travail que la couche d'hydrure formée par voie électrochimique n'était pas toujours homogène. Certains grains, en fonction de leur orientation peuvent présenter à leur surface une couche plus ou moins épaisse. Cette couche est parfois même agrémentée de pénétrations locales. Dans ce contexte, estimer l'épaisseur de la couche d'hydrure n'est pas simple et il est apparu nécessaire de définir un critère et une méthodologie claire pour rendre cette mesure reproductible.

Ainsi, les épaisseurs données dans ce document sont obtenues par le calcul de la moyenne de minimum 6 valeurs. Chacune de ses valeurs représente la mesure de l'épaisseur maximum du front continu de l'hydrure, donc sans tenir compte des pénétrations locales, sur la plage observée au hasard le long de la zone hydrurée d'un échantillon. La figure 116 donne deux exemples de la mesure de l'épaisseur de la couche sur deux plages différentes d'un même échantillon.

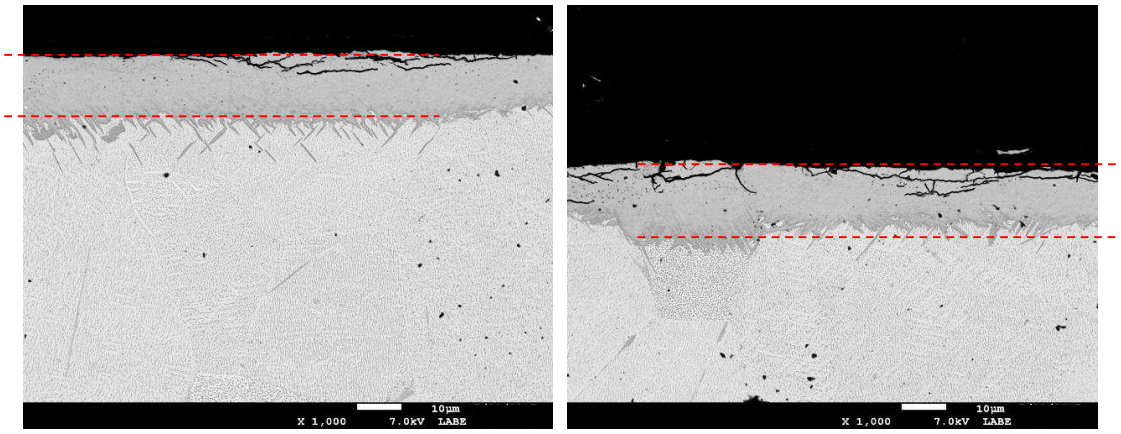


Figure 116 : Exemple de mesure sur deux plages d'observation d'un même échantillon

Il faut cependant faire attention à ne pas tenir compte des fissurations qui entraînent localement un gonflement apparent et donc une surépaisseur non représentative de la mesure.

Annexe III

Mesure des paramètres géométriques de la couche d'hydrure à l'aide du logiciel GeoGebra

GéoGebra est un logiciel de géométrie 2D et 3D permettant de construire des figures planes et en volume, mais également de réaliser des mesures de distance et d'angles ainsi que des calculs mathématiques. Il est utilisé dans le cadre de ce travail pour caractériser les paramètres géométriques de certaines couches d'hydrures lorsque celles-ci montrent des morphologies complexes, comme le montre l'exemple à la figure 117.

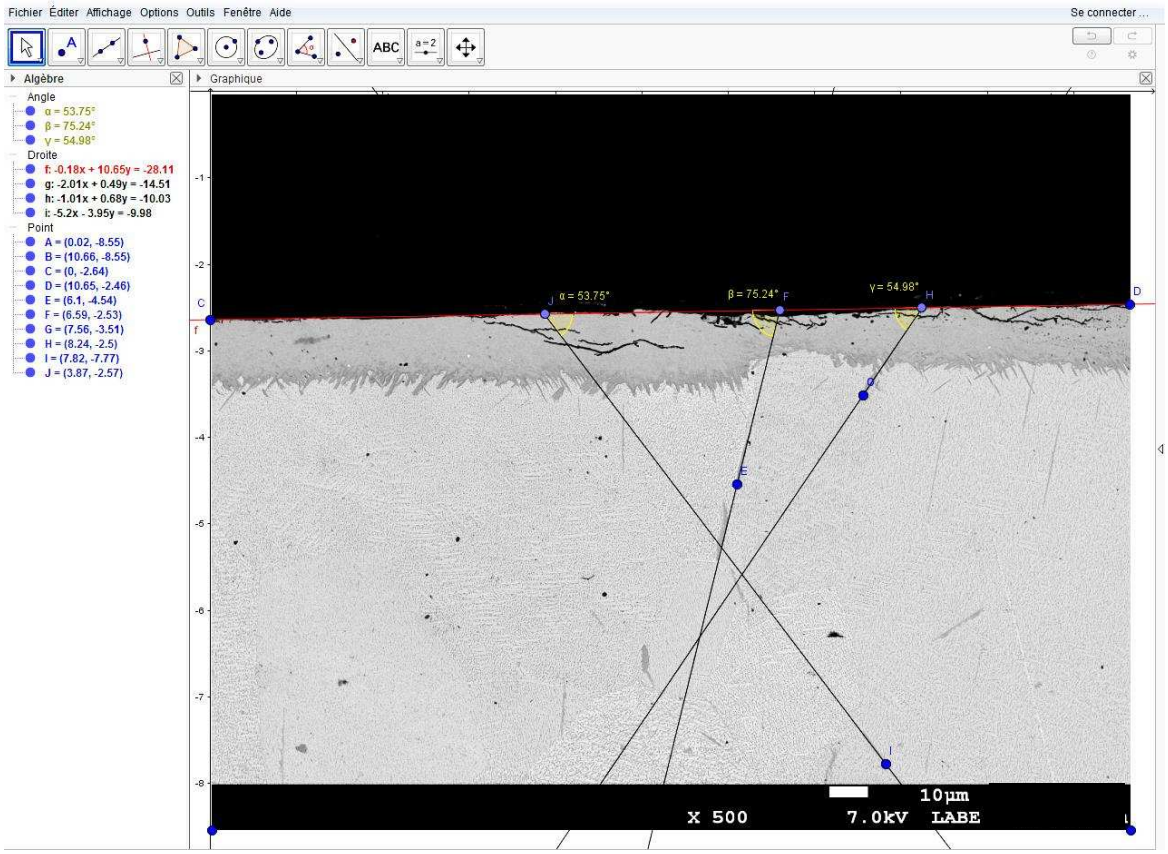


Figure 117 : Exemple d'utilisation du logiciel GeoGebra pour la mesure des angles de pénétration des hydrures

Les valeurs d'angle moyen de pénétration sont obtenues avec un minimum de 30 mesures tandis que la profondeur maximale est le résultat d'une moyenne calculée sur 6 mesures minimum.

Annexe IV

Plan détaillé du panier utilisé en CSC

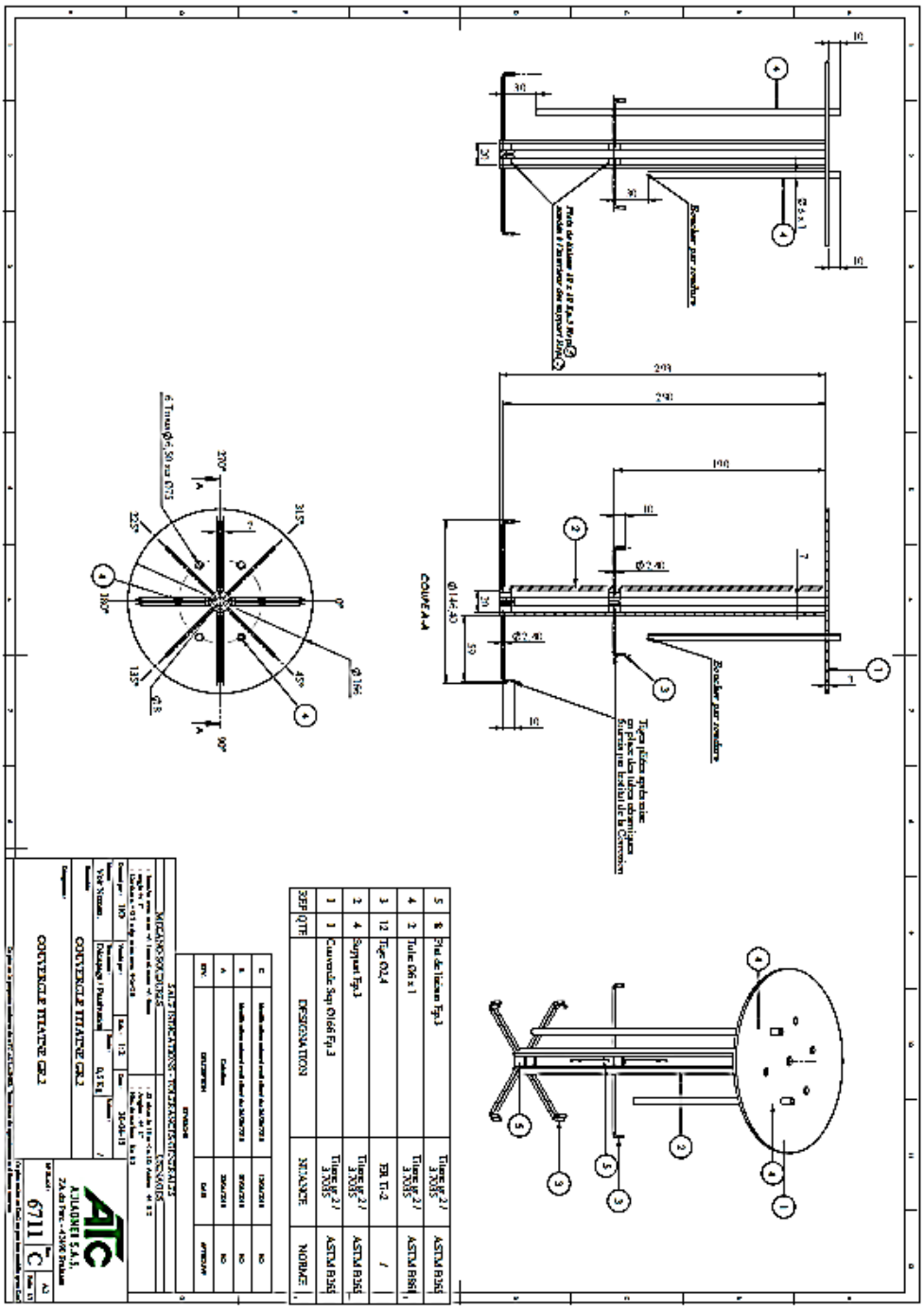


Figure 118 : Schéma du panier utilisé pour suspendre les éprouvettes lors des essais de corrosion sous contrainte

Le panier se compose d'un couvercle percé, permettant le passage des différentes sondes et de suspentes sur lesquelles sont soudées des potences permettant d'accrocher les éprouvettes.

Annexe V

Diagramme d'équilibre de l'eau

Dans l'enceinte de l'autoclave, une solution aqueuse est introduite à température ambiante. Elle est ensuite chauffée à 350°C, ce qui entraîne, à volume constant, une hausse de la pression jusqu'à 170 bars environ (voir figure 119), la majorité de l'eau restant liquide.

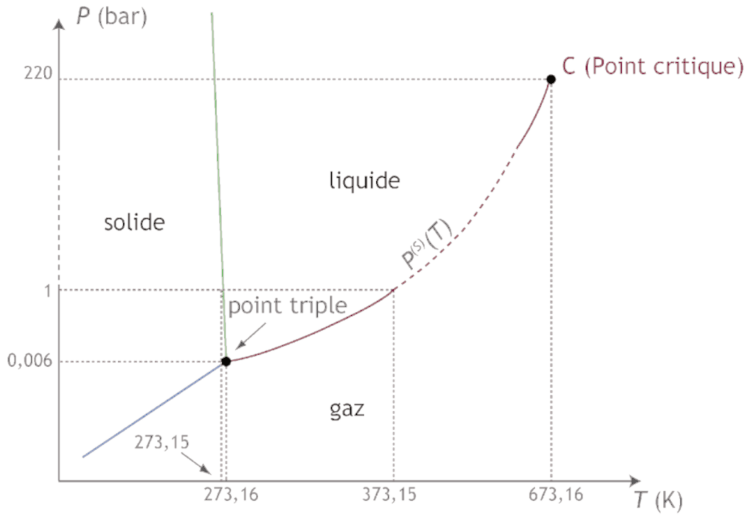


Figure 119 : Diagramme d'équilibre des phases de l'eau

Pour de telles conditions de température et de pression, la solubilité de l'hydrogène calculée par les méthodes de Pray [105] et Upadhyaya [106] est d'environ 50 ppm.

[105] H.A. Pray, C.E. Schweickert et B.H. Minnich, « Solubility of hydrogen, oxygen, nitrogen, and helium in water at elevated temperatures », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 44, n°5, pp. 1146-1151, 1952.

[106] G.S. Upadhyaya, R.K. Dube et D.W. Hopkins « Problems in metallurgical thermodynamics and kinetics », *International Series on Material Science and Technology*, Pergamon Press, New York, p. 48, 1977.

Annexe VI

Résultats de CSC obtenus sur les éprouvettes U-bends en T40 A pré-chargées 4h

La microstructure des éprouvettes U-bends en T40 A pré-hydrurées pendant 4 heures puis testées en CSC a été analysée au MEB (voir figure 120).

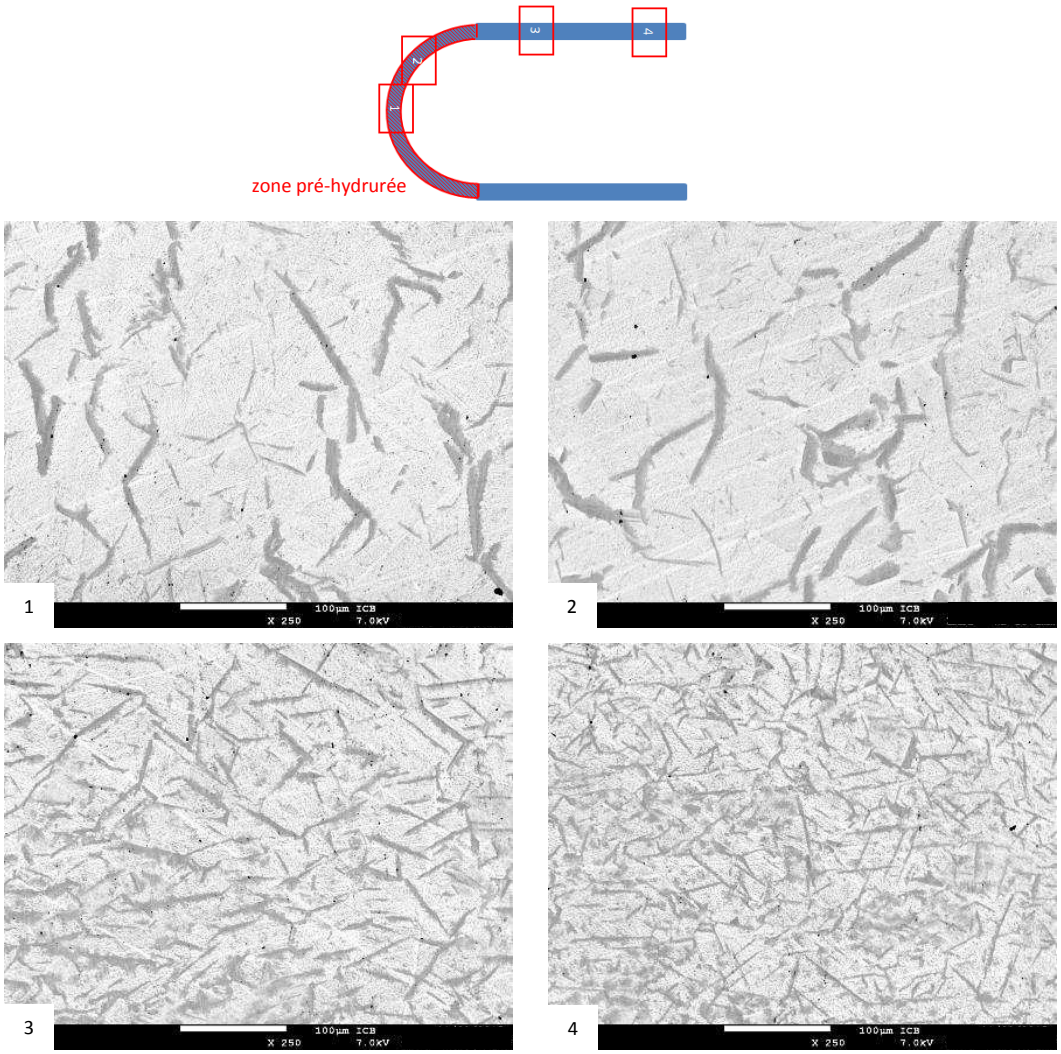


Figure 120 : Observations MEB sur la tranche de différentes zones d'une éprouvette U-bend en T40 A pré-hydrurée 4h après 500h en autolave

Comme pour les lamelles pré-hydrurées 4h, les hydrures sont plus volumineux et moins nombreux dans la zone pré-hydrurée que dans le reste de l'échantillon. Et comme dans le cas des U-bends pré-hydrurés 16h, les hydrures s'alignent perpendiculairement à la surface.

Annexe VII

Résultats de CSC obtenus sur les lamelles en T40 B vierges

La microstructure des lamelles en T40 B vierges testées en CSC a été analysée au MEB (voir Figure 121).

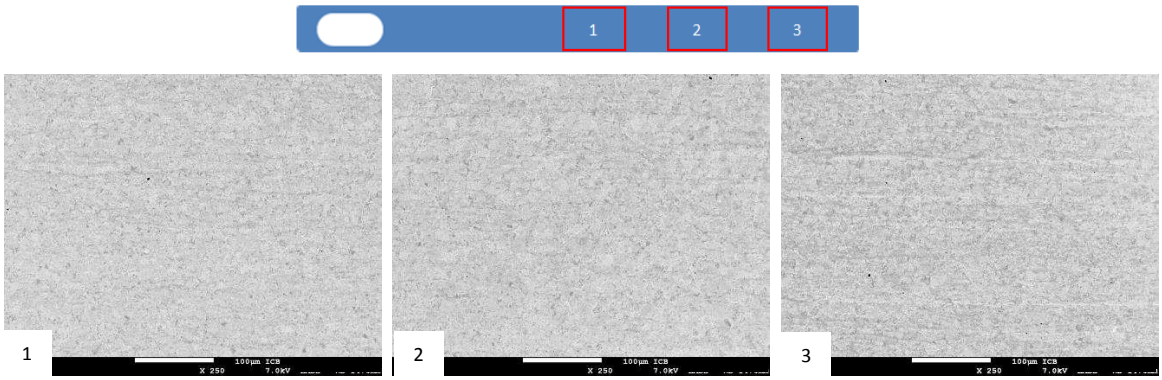


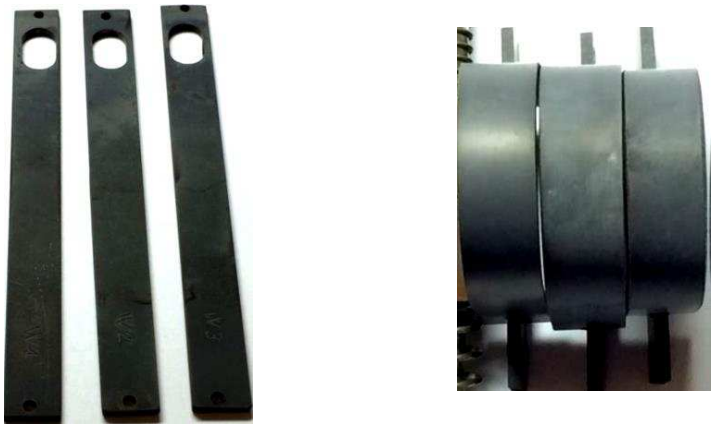
Figure 121 : Observations MEB sur la tranche de différentes zones d'une lamelle T40 B après 500h en autoclave

Sur les images, des alignements dans le sens de laminage sont visibles, correspondant aux précipités TiFe. Cependant, et de manière identique aux éprouvettes U-bends en T40 B, aucun hydrure n'a été observé au sein du matériau.

Annexe VIII

Comportement en corrosion sous contrainte de l'alliage TA6V

Des éprouvettes, déformées et non déformées, réalisées à partir de la tôle de TA6V ont été testées en autoclave. Après essai, les éprouvettes arborent toutes une teinte grise anthracite à leur surface (voir figure 122).



a) b)

Figure 122 : Photographies a) des lamelles plates, et b) des éprouvettes U-bend, en TA6V après 500h en autoclave

La microstructure des éprouvettes U-bends, et des lamelles en TA6V vierges testées en CSC a été analysée au MEB (voir figure 123). Sur ces micrographies, aucun hydrure n'est visible.

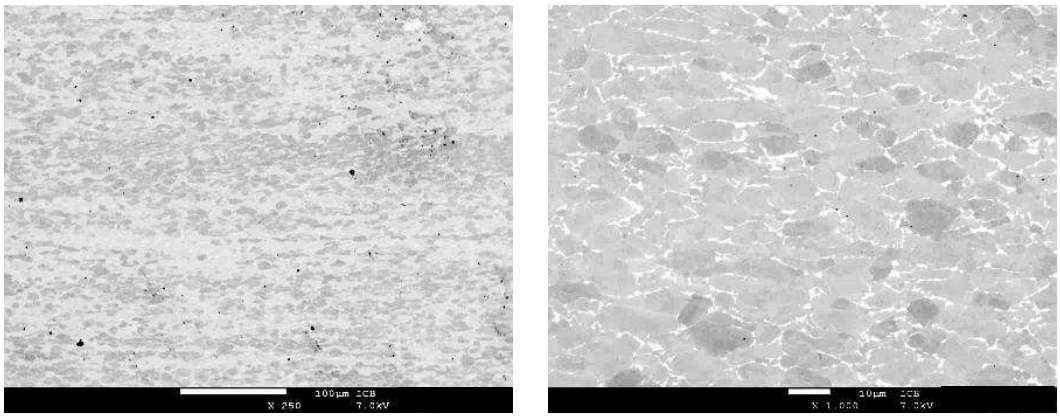


Figure 123 : Observation MEB d'une éprouvette U-bend en TA6V après 500h en autoclave