

---

UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ

Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

École doctorale Carnot-Pasteur

## THÈSE

Pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université de Bourgogne Franche-Comté**

En sciences des matériaux

Par

**La Chance LEPEMANGOYE**

<p><b>Conséquences du grenailage de précontrainte et du laminage à froid sur l'hydruration du titane commercialement pur T40</b></p>
--

Directeur de thèse

Tony MONTESIN

### JURY

Benoît PANICAUD	Professeur, Université de technologie de Troyes, Troyes	Président
Albert TIDU	Professeur, Université de Lorraine, Metz	Rapporteur
Marc TUPIN	Directeur de recherche, CEA, Saclay	Rapporteur
Élise DELOYE	Directeur Technique & Innovation, Neotiss, Venarey-les-Laumes	Examineur
Yves WOUTERS	Professeur, Université Grenoble-Alpes, Grenoble	Examineur
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 :





*À mes parents*

*Sabine MOUSSALA épouse LEPEMANGOYE*

*Jean Rémy LEPEMANGOYE*



# Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier Albert Bruneau et Alain Dereux, respectivement président de la société Neotiss et directeur du laboratoire ICB au moment de mon recrutement, de m'avoir permis de réaliser cette thèse.

Je tiens également à remercier Tony Montesin (directeur de thèse), Nicolas Creton (co-encadrant) et Elise Deloye (directrice technique et innovation chez Neotiss) pour leur suivi, leur encouragement et leur disponibilité. Leur différents conseils et échanges ont été cruciaux durant ce projet de thèse.

Merci aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. L'exercice qui consiste à recevoir des critiques, un passage essentiel à la fin de la rédaction du manuscrit, est parfois difficile. Mais ce fut pour moi l'occasion d'améliorer mon travail : vos remarques pertinentes et les échanges que nous avons eus m'ont permis d'affiner ce manuscrit.

Un grand merci à toutes les personnes du laboratoire LEM3 avec qui j'ai travaillé, et en particulier Éric Fleury, Jean-Jacques Fundenberger, Benoit Beausir, Albert Tidu, Julien Guyon. Vous m'avez accompagnée dans la réalisation des différentes campagnes de laminage, des analyses DRX, EBSD, MEB et mesures de contraintes. Merci pour le partage de vos connaissances et pour toutes les réponses que vous avez su apporter à mes interrogations, sans oublier votre disponibilité et votre bienveillance.

Un grand merci à Virginie Moutarlier, Rémy Viennet et Jean-Yves Hihn de l'Institut UTINAM pour leurs conseils avisés et pour leur aide précieuse dans la réalisation de certaines expériences (hydruration électrochimique, mesures SDL et mesures de contraintes).

Je tiens également à remercier Egle Conforto (laboratoire LaSIE) pour la réalisation des clichés MET ainsi que pour le partage de ses connaissances sur les hydrures de titane et ses conseils qui m'ont également été précieux.

Merci à Vincent Duquesnes (Institut de la Corrosion) pour son aide dans la réalisation des essais d'hydruration au laboratoire ICB et à l'Institut de la Corrosion de Saint-Etienne. Je remercie également l'entreprise SFGP (Société Française de Grenailage de Précontrainte) pour les campagnes de grenailage effectuées et le laboratoire privé FILAB pour les mesures d'hydrogène réalisées.

Je tiens à remercier Luc Lavisse, Virgil Optasanu, Maria-Del-Carmen Marco-De-Lucas, Valérie Potin, Frédéric Herbst, Nicolas Geoffroy et Olivier Heintz pour leurs conseils et analyses. Je n'oublie pas tous les autres membres de l'équipe M4oxe qui ont contribué à ce que règne une atmosphère conviviale au sein du laboratoire, indispensable au bon déroulement d'une thèse (critère qui fut primordial lors de mon recrutement).

## Remerciements

---

Je remercie également tous les stagiaires qui ont travaillé sur le projet. Ils se sont donnés à 110%.

Je tiens également à remercier mes parents et tous les autres membres de ma famille pour leur soutien sans faille. Ils ont su m'apporter l'énergie dont j'avais besoin pour le sprint finale.

Un grand merci à tous mes amis et plus particulièrement aux membres du « Friday Moov ». Nos rituels du vendredi, mais pas que, m'ont permis de passer ces années de thèse dans la joie et la bonne humeur. A ma garde rapprochée, ceux qui ont su être une oreille attentive et une présence plus que réconfortante, Mariam Ndombi Bissiemou, Wilfried Mombo, Jean-Léon Zue Ondo, Michel José Mouckouegui et Arsène Bikoro Bi Athomo, je dis un grand merci.

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 général.....	13
1. Mise en contexte.....	15
a. Contexte industrielle.....	15
b. Contexte scientifique.....	16
2. Objectifs et stratégie.....	18
3. Plan du mémoire.....	19
Partie I. État de l'art.....	21
I.1 Le titane commercialement pur de type grade 2 (T40).....	23
I.1.1 Généralités.....	23
I.1.1.1 Propriétés cristallographiques du T40.....	24
I.1.1.2 Métallurgie du T40.....	25
I.1.1.3 Propriétés physiques et chimiques.....	28
I.1.1.4 Propriétés mécaniques.....	30
I.1.2 Modes de déformation plastique du titane $\alpha$ .....	30
I.1.2.1. Glissements de dislocation du titane $\alpha$ .....	31
I.1.2.2. Maclage mécanique du titane $\alpha$ .....	35
I.2 Interactions du titane avec l'hydrogène et l'oxygène.....	39
I.2.1. Système Ti-O.....	39
I.2.1.1. Solubilité de l'oxygène dans le titane.....	39
I.2.1.2. Diffusion de l'oxygène dans le titane $\alpha$ .....	41
I.2.1.3. Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde.....	42
I.2.2. Système Ti-H.....	43
I.2.2.1. Solubilité de l'hydrogène dans le titane $\alpha$ .....	43
I.2.2.2. Diffusion de l'hydrogène dans le titane $\alpha$ .....	44
I.2.2.2.a. Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde.....	45

I.2.2.2.b.	Diffusion de l'hydrogène au sein du métal .....	45
I.2.2.3.	Formation des hydrures de titane .....	47
I.3	Endommagement du titane $\alpha$ par l'hydrogène.....	50
I.3.1.	Généralités sur les mécanismes d'endommagement par l'hydrogène.....	50
I.3.2.	Endommagement de la matrice $\alpha$ par l'hydrogène .....	51
I.4	Traitements mécaniques susceptibles de protéger le titane contre l'hydruration .....	53
I.4.1.	Laminage à froid .....	54
I.4.1.1.	Généralités.....	54
I.4.1.2.	Quelques dispositifs et problèmes géométriques liés au laminage.....	55
I.4.1.3.	Effet du laminage sur la microstructure du titane $\alpha$ .....	58
I.4.2.	Le procédé de grenailage de précontrainte .....	59
I.4.2.1.	Généralités.....	59
I.4.2.2.	Paramètres de contrôle du grenailage de précontrainte .....	61
I.4.2.2.a.	Le taux de recouvrement .....	61
I.4.2.2.b.	Intensité d'Almen et la saturation .....	62
I.4.2.3.	Paramètres de grenailage influençant les effets du procédé sur la matière .....	63
I.4.2.3.a.	Effets de la nature et du diamètre du média .....	64
I.4.2.3.b.	Effets de la vitesse de projection des média.....	65
I.4.2.3.c.	Effets du taux de recouvrement et l'intensité d'Almen.....	66
I.4.2.4.	Effets sur le T40 : toutes technologies de grenailage confondues.....	67
I.4.2.5.	Vers une solution contre l'hydruration du T40 .....	69
I.5	Synthèse .....	71
Partie II.	Matériau et techniques expérimentales .....	73
II.1	Le matériau d'étude et son histoire .....	75
II.1.1	Le feuillard T40 et son histoire .....	76
II.1.1.1	Description du feuillard T40 .....	76
II.1.1.2	Elaboration du feuillard T40 .....	79
II.1.1.3	Caractéristiques mécaniques .....	80
II.1.2	Le tube T40 et son histoire .....	81

II.1.2.1	Mise en forme du tube T40 .....	81
II.1.2.2	Description du tube T40 .....	82
II.2	Essais expérimentaux .....	83
II.2.1	Laminage .....	83
II.2.2	Grenaillage de précontrainte .....	87
II.2.3	Chargement en hydrogène par voie gazeuse .....	90
II.3	Techniques d'analyses et de préparation des échantillons .....	93
II.3.1	Préparation des échantillons.....	93
II.3.2	Observation de la microstructure .....	95
II.3.2.1	Microscope optique .....	95
II.3.2.2	Microscope électronique à balayage (MEB) .....	96
II.3.2.3	Microscope électronique à transmission (MET) .....	96
II.3.3	Quantification de l'hydrogène et méthodes d'analyses spectroscopiques .....	97
II.3.3.1	Quantification de l'hydrogène .....	97
II.3.3.2	Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL) .....	97
II.3.3.3	Spectrométrie de masse ionique secondaire (SIMS) .....	98
II.3.4	Méthodes d'analyse des phases et microstructurale.....	99
II.3.4.1	Diffraction des rayons X (DRX) .....	99
II.3.4.2	Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD).....	101
II.3.5	Caractérisations mécaniques : contraintes résiduelles.....	104
II.3.5.1	Contraintes résiduelles.....	104
II.3.5.2	Microduretés.....	107
II.3.5.3	Essais de tractions.....	108
II.3.5.4	Rugosité.....	109
Partie III.	Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage.....	111
III.1	Vers une maîtrise du procédé de laminage.....	113
III.1.1	Feuillard de dimension 200 x 40 x 1,24 mm <sup>3</sup> .....	114
III.1.2	Feuillard de dimension 100 x 10 x 1,24 mm <sup>3</sup> .....	116

III.1.3	Synthèse .....	118
III.2	Etude du comportement en hydruration des feuilards laminés symétriquement .....	120
III.2.1	Effets du laminage symétrique à froid sur le titane commercialement pur de grade 2 120	
III.2.1.1	Effets sur la microstructure.....	120
III.2.1.2	Effets sur la texture cristallographique des grains.....	125
III.2.1.3	Effets sur la mécanique .....	128
III.2.1.3.a	Evolution des contraintes résiduelles.....	128
III.2.1.3.b	Evolution de la dureté.....	130
III.2.1.3.c	Résultats d'essais de traction .....	130
III.2.1.4	Synthèse.....	131
III.2.2	Résultats d'hydruration des feuilards laminés symétriquement .....	133
III.2.2.1	Phases formées au cours de l'hydruration en autoclave .....	133
III.2.2.2	Evolution du taux d'hydrogène .....	134
III.2.2.3	Evolution de l'oxyde en surface des feuilards.....	135
III.2.2.4	Organisation des hydrures au sein de la microstructure .....	138
III.2.2.5	Résultats des essais de traction après hydruration.....	141
III.2.2.6	Synthèse.....	142
III.3	Etude du comportement en hydruration des feuilards laminés asymétriquement .....	143
III.3.1	Effet du laminage asymétrique à froid sur le titane commercialement pur de grade 2 ( $RV < 1$ ) 144	
III.3.1.1	Effets sur la microstructure.....	144
III.3.1.1.a	Feuilards laminés avec un taux de réduction de 10% .....	145
III.3.1.1.b	Feuilards laminés avec un taux de réduction de 20% .....	151
III.3.1.2	Effets sur la texture cristallographique.....	155
III.3.1.2.a	Feuilards laminés avec un taux de de 10% .....	155
III.3.1.2.b	Feuilards laminés avec un taux de réduction de 20% .....	156
III.3.1.3	Évolution des contraintes résiduelles .....	157
III.3.1.4	Synthèse.....	160

III.3.2	Résultats d'hydruration des feuillets laminés asymétriquement .....	161
III.3.2.1	Phases d'hydrures formées au cours de l'hydruration en autoclave .....	161
III.3.2.2	Évolution du taux d'hydrogène .....	162
III.3.2.3	Organisation des hydrures au sein de la microstructure .....	165
III.3.2.4	Synthèse.....	167
III.4	Conclusions partielles : Vers un potentiel effet des macles sur l'hydruration du T40 ? .....	168
Partie IV.	Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte.....	171
IV.1	Étude du comportement en hydruration des feuillets grenillés en titane commercialement pur de grade 2 (T40) .....	174
IV.1.1	Modifications induites par le grenailage .....	175
IV.1.1.1	Effets sur la microstructure.....	175
IV.1.1.1.a	Grenailage avec un média en céramique .....	175
IV.1.1.1.b	Grenailage avec un média en acier inoxydable .....	183
IV.1.1.2	Évolutions de la texture cristallographique et de la rugosité.....	193
IV.1.1.2.a	Grenailage avec un média en céramique .....	193
IV.1.1.2.b	Grenailage avec un média en acier inoxydable .....	195
IV.1.1.3	Évolution des contraintes résiduelles .....	199
IV.1.1.4	Synthèse.....	203
IV.1.2	Résultats d'hydruration par voie gazeuse .....	206
IV.1.2.1	Résultats d'hydruration par voie gazeuse .....	206
IV.1.2.1.a	Phases formées au cours de l'hydruration en autoclave .....	206
IV.1.2.1.b	Évolution du taux d'hydrogène .....	209
IV.1.2.1.c	Évolution de la couche d'oxyde .....	215
IV.1.2.1.d	Organisation des hydrures au sein de la microstructure .....	218
IV.1.2.1	Synthèse.....	223
IV.2	Etude du comportement en hydruration des tubes en titane grade 2 (T40) roulés, soudés, puis grenillés.....	223
IV.2.1	Effet de la géométrie sur l'hydruration.....	224

## Sommaire

---

IV.2.1.1	Microstructure des tubes T40 .....	224
IV.2.1.2	Hydruration du tube T40 non grenailé .....	227
IV.2.2	Grenailage de précontrainte des tubes T40 .....	229
IV.2.2.1	Grenailage avec un média en céramique .....	229
IV.2.2.2	Grenailage avec un média en acier inoxydable .....	229
IV.2.3	Hydruration des tubes T40 grenailés.....	230
IV.2.4	Synthèse .....	232
IV.3	Conclusions partielles : vers un grenailage permettant de freiner l'hydruration du T40 ?	232
	Conclusions générales et perspectives.....	235
1.	Conclusions générales .....	237
2.	Perspectives.....	240
	Références bibliographiques .....	243
	Annexes .....	253
	Annexe 1 : Tenseur de Nye et densité de dislocations géométriquement nécessaires (GNDs) ....	255
	Annexe 2 : méthode $\sin^2\Psi$ et méthode $\cos \alpha$ .....	259
	Annexe 3 : Dimension des éprouvette de traction .....	265

# Introduction général



## 1. Mise en contexte

### a. Contexte industrielle

L'utilisation industrielle du titane et de ses alliages, qui a débuté dans les années 50 grâce à l'amélioration des techniques d'extraction, connaît aujourd'hui un essor considérable. En effet, les capacités de production ont fortement augmenté, les techniques de production et d'usinabilité se sont améliorées. Ajouter à cela, la demande sur le marché s'est élargie et les prix des produits en titane sont devenus de plus en plus compétitifs. L'attrait croissant pour ce matériau est dû au fait qu'il possède une bonne tenue mécanique, une excellente résistance à la corrosion et de bonnes propriétés physiques [1], [2]. Ces propriétés font du titane et ses alliages des concurrents directs des alliages à base de nickel, des alliages de cuivre, des aciers inoxydables, des aciers spéciaux et des composites. Aujourd'hui, environ un tiers de la production du titane est dédiée à la mise en œuvre d'échangeurs thermiques et à la conception d'appareils chimiques. Dans ce manuscrit, nous allons nous intéresser plus particulièrement au titane commercialement pur T40 (grade 2), matériau constitutif de tubes, condenseurs et échangeurs de chaleur de chaleur (**Figure 1**), principalement utilisés par les industries de productions d'énergie, du dessalement et de la pétrochimie.



*Figure 1: Équipements en titane commercialement pur de grade 2 et secteurs industriels où ils sont employés ainsi que le milieu dans lequel ils sont en contact.*

Dans les principales utilisations qui en sont faites, le titane commercialement pur T40 (aussi appelé Titane grade 2) peut être mis en contact avec des milieux riches en hydrogène (solutions ou gaz contenant de l'hydrogène) lors de la mise en service de l'équipement. Lorsque les conditions thermodynamiques (température, pression et concentration) adéquates sont réunies, on peut assister à la fragilisation du matériau (dégradation des propriétés mécaniques), par la formation d'hydrures et/ou l'apparition d'interactions hydrogène/plasticité, suite à l'absorption de l'hydrogène par le matériau. Des

microfissures peuvent se former, puis des macro-fissures par coalescence de ces microfissures. Dans les cas extrêmes, une rupture prématurée de certains éléments constitutifs des équipements peut s'en suivre. Ce genre d'incident va induire un arrêt long de la production, ce qui aura pour conséquences des pertes financières potentiellement élevées pour l'industriel [3]–[5].

Bien que des normes et des spécifications aient été mises en place, de même que de nombreuses études scientifiques pour trouver des solutions de prévention, ce phénomène demeure toujours d'actualité. En effet, plusieurs industriels y sont confrontés tel que NEOTISS, leader mondial dans la production de tubes minces roulés soudés en titane de haute qualité dans une large gamme de dimensions et de conceptions. La teneur initiale en hydrogène des pièces réalisées, ainsi que leur capacité à résister à l'absorption de l'hydrogène sont, par conséquent, des éléments décisifs pour qualifier les tubes NEOTISS. Pour ce faire, il est important, voire nécessaire, de trouver une solution innovante pouvant maintenir la teneur en hydrogène faible, au sein du matériau, tout au long de la durée de vie de l'équipement.

Pour y parvenir, des collaborations ont été mises en place avec des laboratoires de recherche et ou d'autres industriels par NEOTISS.

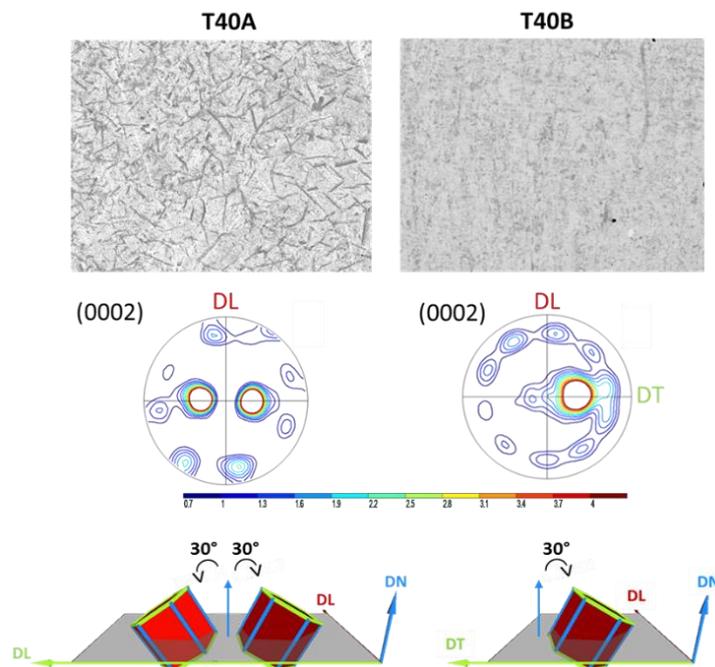
### b. Contexte scientifique

Un premier projet appelé «TESAMI» (Titane Et Ses Alliages en Milieu Irradié), mené dans le cadre d'une collaboration entre 8 partenaires industriels et académiques (AREVA, CEA, DCNS, EVEA, ICB, NEOTISS, SUBATECH et TIMET), a été validé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche) en 2011 et a débuté en 2012 pour s'achever en 2016. L'objectif du projet était de constituer une base de données solide sur la fragilisation des alliages de titane par l'hydrogène, qui à ce jour, est toujours peu renseignée. Dans un premiers temps, les paramètres favorisant l'absorption de l'hydrogène par un matériau moins complexe tel que le titane commercialement pur T40 (grade 2) devaient être identifiés. Dans un second temps, des solutions visant à lever les verrous d'une éventuelle utilisation du titane commercialement pur dans les réacteurs nucléaires à eau pressurisée devaient être proposées.

Plusieurs essais d'hydruration par voie gazeuse ont été élaborés. Ils ont mis en évidence que les paramètres tels que la taille des grains, la rugosité et la composition chimique ont une influence limitée sur l'absorption de l'hydrogène par les équipements en titane commercialement pur. Par contre, ils ont révélé la potentielle influence de la texture cristallographique et du champ de contraintes résiduelles au voisinage de la surface sur la capacité du matériau à absorber de l'hydrogène. La présence d'une couche d'oxyde protectrice peut également agir sur la pénétration de l'hydrogène au sein du matériau.

En ce qui concerne la texture cristallographique, deux nuances de T40 ayant une teneur initiale en hydrogène d'environ 26 ppm et provenant de deux fournisseurs distincts, ont des comportements

différents en hydruration (**Figure 2**). La nuance T40A a montré une prise d'hydrogène importante (190 ppm) et celle de la nuance T40B était quasiment nulle (40 ppm). La différence majeure entre ces deux nuances est que l'axe  $\vec{c}$  des grains superficiels du T40A est incliné de  $\pm 30^\circ$  par rapport à la direction normale à la surface (DN) le long de la direction transversale (DT) tandis que l'axe  $\vec{c}$  des grains superficiels du T40B est uniquement orienté de  $+30^\circ$  par rapport à DN, le long de DT. Les fournisseurs étant différents, l'origine de ces textures spécifiques semble donc provenir du procédé de mise en forme par laminage.



*Figure 2: Micrographies MEB (contraste BSE) et figures de pôle des plans (0002) obtenues par DRX à la surface (plan DL,DT) du feuillard ainsi que la représentation schématique de l'orientation des grains  $\alpha$  à la surface des feuillards T40A et du T40B [6]*

Par ailleurs, la pré-oxydation du T40A, à  $850^\circ\text{C}$  pendant 15 min et sous air, a fait naître, en surface, un oxyde de  $3\ \mu\text{m}$  d'épaisseur et une phase alpha-case de  $18\ \mu\text{m}$  d'épaisseur en-dessous de l'oxyde. Après hydruration, la capacité de chargement en hydrogène de cet échantillon prétraité a nettement diminué par rapport à celle du T40A non pré-oxydé et on y a retrouvé beaucoup moins d'hydrures.

De plus, les chargements en hydrogène par voie électrochimique d'une éprouvette U-bend T40A (**Figure 3**) ont révélé qu'une couche d'hydrures d'épaisseur moins importante ( $5\ \mu\text{m}$ ) naît sur la zone soumise à un état de compression (zone 2) comparée à celle obtenue ( $8,5\ \mu\text{m}$ ) au niveau de la zone soumise à un état de traction (zone 1) [6]. Une autre étude menée par A. Kanjer, au laboratoire ICB, a montré que l'introduction de contraintes résiduelles de compression via le grenailage de précontrainte améliore fortement la résistance à l'oxydation du T40, et ce pour des conditions de traitement bien précises.

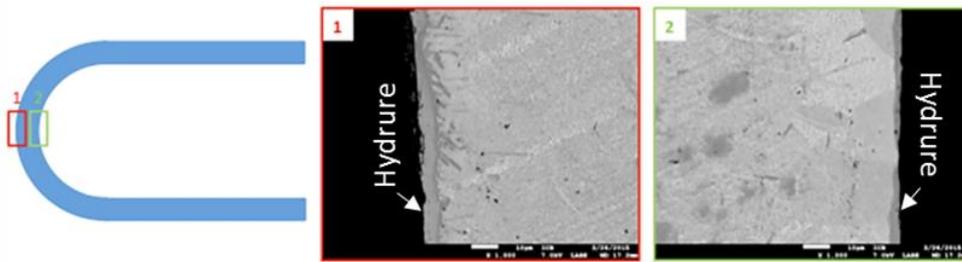


Figure 3: Micrographies MEB (contraste BSE) du T40A hydruré mettant en évidence l'épaisseur de la couche d'hydrure au niveau d'une face soumise à un état de tension (zone 1) et au niveau d'une face soumise à un état de compression (zone 2) [6]

Ces constats permettent ainsi d'affirmer que les contraintes de compression sont susceptibles de freiner non seulement l'absorption de l'oxygène mais également celle de l'hydrogène par le T40 [7].

Pour vérifier ces hypothèses, le travail présenté dans la suite de ce mémoire a été mis en place et entamé en 2018. Il s'inscrit dans le projet ISITE-BFC (Initiatives Science Innovation Territoire Economie en Bourgogne-Franche-Comté) intitulé IHTT (Impact of Hydrogen on the behavior of Titanium alloys welded Tubes) et est réalisé dans le cadre d'une collaboration entre trois partenaires : Neotiss, ICB (Université de Bourgogne) et UTINAM (Université de Franche-Comté).

## 2. Objectifs et stratégie

Dans cette étude, nous cherchons une solution pouvant limiter l'absorption d'hydrogène dans les tubes de titane roulés soudés tout au long de leur durée de vie : une solution faisant office de barrière face à l'hydrogène et conforme aux cahiers de charges des clients Neotiss. De plus, cette solution doit être facile à mettre en œuvre industriellement, à un coût raisonnable.

Outre l'aspect industriel, cette étude doit permettre d'approfondir les connaissances et compétences scientifiques des laboratoires dans le domaine de l'hydruration d'alliage de titane de type grade 2.

Pour atteindre ces différents objectifs, un ensemble d'essais va être mis en place concernant :

- Le laminage asymétrique à froid

On souhaite ici modifier la texture cristallographique superficielle des feuillets dans le but d'obtenir celle du feuillet T40 B (cité précédemment) en affectant des vitesses différentes aux rouleaux du laminoir. Par la même occasion, on souhaite observer l'impact des mécanismes de déformation (maillage

ou glissement de dislocations) sur la fragilisation par l'hydrogène en jouant sur le taux de réduction des feuillets.

- Le grenaillement de précontrainte

Le but de cet axe de recherche est d'identifier le rôle des contraintes de compression introduites lors du grenaillement dans la matrice métallique. Jouent-elles le rôle d'effet barrière contre l'hydrogène ou accélèrent-elles la réaction d'hydruration du titane T40 ? Quelle est leur impact sur la répartition et la morphologie des hydrures ?

### 3. Plan du mémoire

Ce manuscrit s'articule en 4 parties.

La partie 1 présente un état de l'art sur les propriétés mécaniques, métallurgiques, chimiques et cristallographiques du titane commercialement pur ainsi que sur ses différents modes de déformation. Un rappel sur l'interaction du titane avec l'oxygène et l'hydrogène est abordé, de même que les conséquences de ces interactions sur le comportement du matériau. Une étude de la mise en œuvre du procédé de laminage et du grenaillement de précontrainte est également abordée. Leur impact sur les matériaux, plus particulièrement le titane, est développé au regard de leur capacité à réduire la prise d'hydrogène.

La deuxième partie présente les matériaux d'étude (feuillelet et tube T40) et leurs procédés d'élaboration. Les conditions de chaque essai expérimental, notamment le laminage à froid, le grenaillement de précontrainte et la méthode de chargement en hydrogène, sont précisées, ainsi que les moyens de caractérisation et les conditions des analyses mises en œuvre dans cette étude.

La troisième partie est dédiée entièrement au laminage à froid. Ses effets sur les propriétés mécaniques, la microstructure, la texture cristallographique, les contraintes seront mises en évidence, ainsi que leurs impacts sur la capacité d'hydruration du T40.

Enfin, la quatrième partie porte entièrement sur le traitement de grenaillement de précontraintes. Ses conséquences sur les propriétés mécaniques, la microstructure, la texture cristallographique, les contraintes seront analysées, ainsi que leurs impacts sur la capacité d'hydruration du T40. Cette partie abordera également le traitement des tubes par grenaillement dans le cadre d'une approche exploratoire avec pour perspective une potentielle application de ce procédé à des fins industrielles.



# Partie I. État de l'art



Cette partie a pour but de faire une synthèse bibliographique sur la métallurgie du titane commercialement pur de grade 2 (T40), sur l'interaction du T40 avec des éléments tels que l'hydrogène et l'oxygène et leurs conséquences sur le comportement de cet alliage. De même, les procédés pouvant limiter l'absorption de l'hydrogène au sein du T40 sont abordés.

Le premier chapitre énonce les différentes propriétés du T40 (propriétés physiques, mécaniques, chimiques et cristallographiques), le rôle des différentes entités chimiques constitutives du T40 sur ces propriétés et les différents modes de déformation plastique susceptibles d'être activés dans les systèmes hexagonaux. La texture cristallographique des semi-produits issus d'un laminage y sera également évoquée.

Le deuxième chapitre est consacré aux systèmes Ti-H et Ti-O. La solubilité et la diffusion de l'hydrogène et de l'oxygène dans le titane  $\alpha$  ainsi que les différentes phases pouvant naître des interactions Ti-H et Ti-O y seront précisées.

Le troisième chapitre est dédié à la compréhension des phénomènes de fragilisation du titane par l'hydrogène. Les différents mécanismes d'endommagement par l'hydrogène évoqués dans la littérature y seront résumés. L'impact de la présence d'hydrogène en solution solide et de la précipitation des hydrures dans la matrice sur les propriétés du T40 seront décrits.

Le dernier chapitre présente les différentes techniques retenues pour réduire au mieux l'hydruration du T40. Leur impact sur le comportement du titane et la raison pour laquelle elles peuvent représenter une solution au problème posé seront discutés.

### I.1 Le titane commercialement pur de type grade 2 (T40)

Le titane commercialement pur de type grade 2, aussi souvent appelé titane « pur » ou « non allié », est utilisé par les industriels pour son bon compromis entre ductilité et formabilité, son soudage facile, son excellente résistance à la corrosion et sa tenue mécanique modérée pour des températures inférieures à 500°C.

#### I.1.1 Généralités

Dans ce chapitre, les propriétés cristallographiques, métallurgiques, physiques, chimiques et mécaniques du titane commercialement pur T40 seront décrites.

### I.1.1.1 Propriétés cristallographiques du T40

Le T40 subit une transformation allotropique à 913°C contre 882°C pour le titane pur (sans éléments d'addition) [8]. La température à laquelle la transformation allotropique s'opère est appelée transus  $\beta$  ( $T_\beta$ ) et varie en fonction des éléments d'addition présents dans le matériau. Pour des températures inférieures à  $T_\beta$ , on est en présence de la phase  $\alpha$  dont la structure cristallographique est hexagonale pseudo-compact (hcp) et les paramètres de maille sont  $a = 0,295$  nm et  $c = 0,468$  nm (à température ambiante). Le rapport  $c/a$  est égal à 1.587 contre 1.633 pour une structure hexagonale parfaite. Pour des températures comprises entre  $T_\beta$  et  $T_f$  ( $T_f = 1660^\circ\text{C}$  étant la température de fusion), on est en présence de la phase  $\beta$  dont la structure cristallographique est cubique centré (cc) et le paramètre de maille est  $a = 0,332$  nm [1], [2], [9], [10].

À 913°C, une transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \beta$ , de type martensitique, a lieu. Elle se produit à une température plus élevée que celle du titane pur (882°C) à cause des éléments ajoutés. La transformation s'opère par un léger réarrangement et déplacement (inférieur à une distance interatomique) de certains atomes et non par diffusion (**Figure 4**). Elle est régie par les relations d'orientation proposées par Burger pour le zirconium [11], [12]:

- Plans  $\{110\}_\beta // \{0001\}_\alpha$
- Directions  $\langle 111 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$

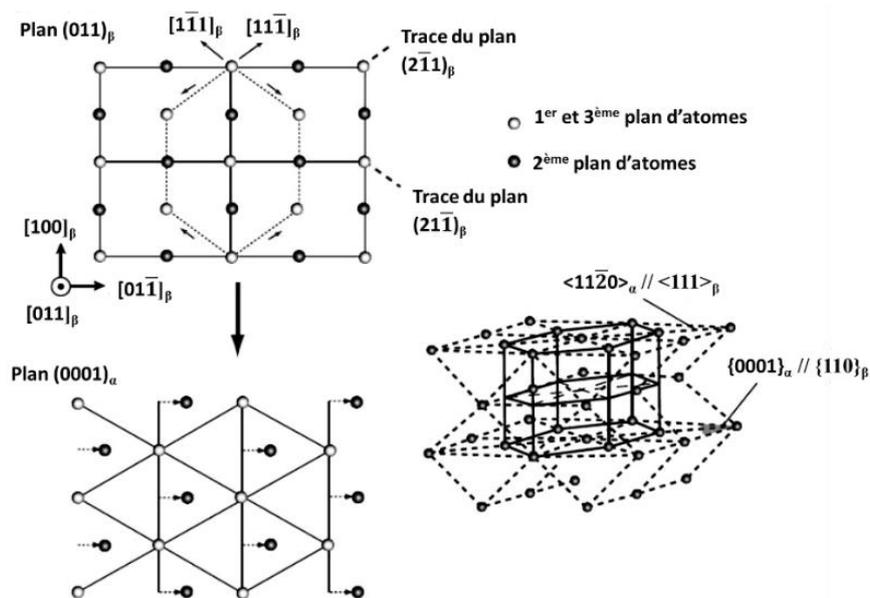


Figure 4: Transformation allotropique  $\beta \rightarrow \alpha$  du titane pur [10], [11].

La relation d'orientation de Burger génère 12 variants de la phase  $\alpha$  pour une unique orientation cristallographique de la phase  $\beta$  lors de la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ . Ceci est dû au fait qu'il existe 6 plans de la famille  $\{110\}$  avec, pour chacun des plans, deux directions  $\langle 111 \rangle$  dans la phase  $\beta$  et un unique axe  $[0001]$  [13].

La phase  $\alpha$  et la phase  $\beta$  du T40 possèdent deux types de sites interstitiels. On distingue les sites tétraédriques et les sites octaédriques dont les rayons d'insertion sont respectivement égaux à 0.0315 nm et 0.062 nm dans la phase  $\alpha$  tandis que les sites tétraédriques dans la phase  $\beta$  ont un rayon d'insertion égal à 0.044 nm. On retrouve 2 sites octaédriques et 4 sites tétraédriques par maille hexagonale compacte élémentaire contre 6 sites octaédriques et 12 sites tétraédriques par maille cubique centrée élémentaire [14].

### I.1.1.2 Métallurgie du T40

Le T40 est composé à 99,2% de titane et 0,8% d'éléments d'addition comme le carbone, l'azote, l'oxygène, le fer et l'hydrogène dont les teneurs maximales autorisées sont respectivement 1000 ppm, 300 ppm, 2500 ppm, 3000 ppm et 150 ppm selon la norme ASTM. Les éléments d'addition présents au sein du T40 agissent, soit via des modifications apportées au niveau de la morphologie soit via des solutions solides d'insertion ou de substitution [15], [16], sur :

- les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des différents produits (barres, tiges, tubes soudés ou non, plaques minces ou épaisses et pièces forgées) ;
- la cinétique de germination et de croissance des grains ;
- le mode de déformation (par maclage ou par glissement de dislocations) et son intensité ;
- la température  $T_\beta$ .

Les différents éléments d'addition, en fonction de leur rayon atomique, se positionnent en insertion ou en substitution au sein de la maille du titane et peuvent appartenir à la famille des éléments alphas ou bêtas isomorphes ou bêtas eutectoïdes ou neutres :

- L'oxygène (rayon atomique  $R_O = 0,60 \text{ \AA}$  [17]), l'azote (rayon atomique  $R_N = 0,71 \text{ \AA}$  [17]) et le carbone (rayon atomique  $R_C = 0,77 \text{ \AA}$  [17])

Ce sont des éléments alphas. Ils stabilisent la phase  $\alpha$  et augmentent la température de transformation allotropique  $T_\beta$ . Ils se placent en insertion dans la maille et occupent les sites octaédriques conduisant ainsi à une modification des paramètres de maille (principalement l'axe  $c$ ) et une diminution du nombre de systèmes de glissement et de macles. Le T40 devient alors moins ductile à température ambiante. La teneur en oxygène impacte fortement les propriétés mécaniques et physiques du T40

comparé aux autres éléments alphas mentionnés précédemment, ainsi que le choix du système de glissements activé [17]–[26].

- Le fer (rayon atomique  $R_{Fe} = 1,4 \text{ \AA}$ )

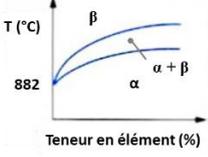
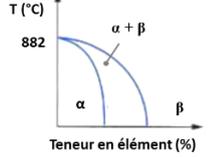
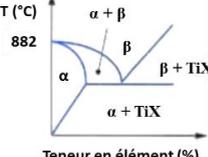
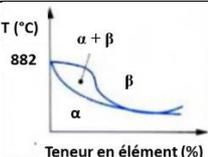
C'est un élément bêtagène eutectoïde c'est-à-dire qu'il stabilise la phase  $\beta$  et baisse la température allotropique  $T_\beta$ . Il se met en substitution dans la maille. Son introduction dans le titane T40 génère la formation d'un eutectoïde vers  $335^\circ\text{C}$  induisant la formation de composés intermétalliques TiFe. De plus, cet élément d'addition augmente la solubilité de l'hydrogène dans le titane et ses alliages, améliore les propriétés mécaniques et les propriétés en fluage entre  $200$  et  $400^\circ\text{C}$ . Le compromis entre résistance - ductilité - fluage se voit ainsi amélioré. De plus, le fer facilite la mise en œuvre du métal aux basses températures [26], [27].

- L'hydrogène (rayon atomique  $R_H = 0,46 \text{ \AA}$  [17])

C'est un élément bêtagène eutectoïde qui se place en insertion dans la maille. Il occupe les sites tétraédriques dans la phase  $\alpha$ , mais occupe les sites octaédriques dans la phase  $\beta$  : l'hydrogène est par conséquent plus soluble dans la phase  $\beta$  que dans la phase  $\alpha$ . Sa présence au sein du matériau entraîne la formation d'un eutectoïde vers  $300^\circ\text{C}$  pouvant conduire à la formation d'hydrures de titane  $\text{TiH}_x$  au sein de la matrice lorsque la limite de solubilité est atteinte. Le matériau perd en ductilité et devient fragile. Néanmoins, tant que l'hydrogène reste en solution solide, il a peu d'effets sur les propriétés mécaniques [28]–[34].

Les rôles des différents éléments d'addition mentionnés précédemment et celui d'autres éléments pouvant également être additionnés au titane pour ajuster les propriétés mécaniques et la tenue à la corrosion sont résumés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1: Classification des éléments d'alliage du titane [35], [36]

Éléments		Effets		Éléments en insertion	Éléments en substitution
Alphagènes			Augmentent la température de transformation allotropique $T_{\beta}$	O, N, B, C	Al
Bêtagènes	Isomorphes		Éléments miscibles en toutes proportions dans la phase $\beta$		Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïdes		Peuvent former des précipités	H	Mn, Fe, Vr, W, Ni, Cu, Ag, Si, Co, Au
Neutres			Ont peu ou pas du tout d'influence sur les phases		Sn, Zr

Le T40 est composé uniquement de phase  $\alpha$ . La morphologie de cette phase dépend de la vitesse de refroidissement appliquée au matériau lors des traitements thermiques mais aussi des conditions de mise en forme. Après homogénéisation, déformation et recristallisation dans le domaine  $\alpha$  (à des températures inférieures à  $T_{\beta}$ ), les grains  $\alpha$  peuvent avoir une forme aciculaire sans présence de la phase  $\beta$  quand le refroidissement se fait rapidement et une forme équiaxe quand le refroidissement se fait lentement **Figure 5** [10], [37]–[39]. De plus, les plans (0002) des grains  $\alpha$  (rapport  $c/a < 1.633$ ) des semi-produits de titane T40 issus d'un laminage conventionnel s'orientent préférentiellement le long de la direction transversale (DT), avec l'axe  $\vec{c}$  des grains  $\alpha$  incliné de  $\pm 30^{\circ}$  à  $40^{\circ}$  par rapport à la normale **Figure 5** [2], [40]–[42].

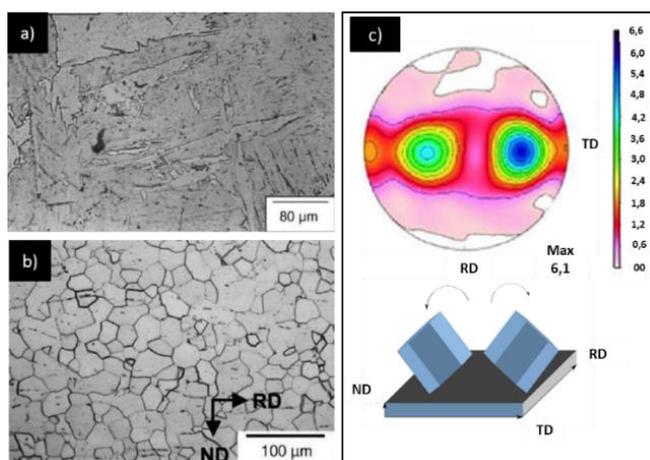


Figure 5: Grains  $\alpha$  aciculaires (a) [36] et grains  $\alpha$  équiaxes (b) [37] observés en microscopie optique dans le titane commercialement pur ainsi que la figure de pôle (0001) [41] et illustration de l'orientation préférentielle souvent observée des grains des semi-produits du titane  $\alpha$  [42] (RD=direction de laminage, TD=direction transversale, ND=direction normale).

### I.1.1.3 Propriétés physiques et chimiques

L'alliage T40 possède des propriétés physiques très proches du titane pur à 100%. Les différences observées sont dues aux éléments d'addition. C'est un matériau léger, sa densité est environ deux fois supérieure à celle de l'aluminium. Il possède une température de fusion élevée comparé à celle du Fer. C'est un bon conducteur thermique mais un mauvais conducteur électrique. Il est également amagnétique : sa susceptibilité magnétique ( $1,25 - 3,40 \cdot 10^{-6}$ ) est inférieure à celle du fer ( $3 \cdot 10^{-5}$ ). Le **Tableau 2** présente un comparatif des propriétés physiques de quelques métaux.

Tableau 2: Comparaison des propriétés physiques du T40 à celles d'autres métaux

Propriétés physiques		Matériaux			
		T40 [8]	Fe	Ni	Al
Température de transition allotropique (°C)		912 - 915 $\alpha \rightarrow \beta$	912 $\alpha \rightarrow \gamma$	-	-
Température de fusion (°C)		1660	1538	1455	660
Densité		4.51	7.9	8.9	2.7
Coefficient de dilatation linéaire ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	0 – 100°C	8,6	9.07	12.79	25.5
	0 – 315°C	9,2	-	-	-
	0 – 538°C	9,7	-	-	-
	0 – 648°C	10,1	-	-	-
	0 – 816°C	10,1	-	-	-
Conductivité thermique (W/m.°C)		20.8	80	91	237
Résistivité électrique ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ )		56	104	70	27
Capacité thermique massique (J/Kg.°C)		520	449	444	897

Bien que le titane soit très oxydable (degrés d'oxydation égal à +IV), ce dernier possède une excellente résistance à la corrosion. Cette résistance à la corrosion est due à la formation d'un oxyde  $\text{TiO}_2$  (variété rutilé ou anatase) en surface du matériau. Entre l'oxyde  $\text{TiO}_2$  et le métal, se forment d'autres oxydes :  $\text{TiO}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . La couche oxyde  $\text{TiO}_2$  est stable thermodynamiquement, très protectrice, tenace, adhérente, étanche et de faible épaisseur. Lorsque cette couche de passivation se détériore, cette dernière se régénère spontanément en présence d'oxygène ou d'humidité. Son caractère protecteur dépend du potentiel de corrosion, de la température et du Ph du milieu auquel le matériau est exposé [43], [44].

Le diagramme de Pourbaix, illustré à la **Figure 6**, nous montre la stabilité du titane lorsqu'il est immergé dans un milieu aqueux à 25°C. Son domaine de passivation est indiqué par la large zone nommée «  $\text{TiO}_2$  passif » dans le diagramme. Lorsque le milieu devient fortement réducteur, l'oxyde devient instable. Le film  $\text{TiO}_2$  devient  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  puis  $\text{TiH}_2$ , couche d'hydrure pouvant fragiliser le titane pour des températures supérieures à 75°C. En effet, l'hydrogène peut diffuser jusqu'au cœur de la matrice et y former des hydrures métalliques. Lorsque le milieu est fortement oxydant, on assiste à la formation d'hydroxydes et par conséquent à la dissolution du titane. De manière générale, il est conseillé d'avoir un pH compris entre 4 et 12 pour éviter la corrosion du titane [43], [45].

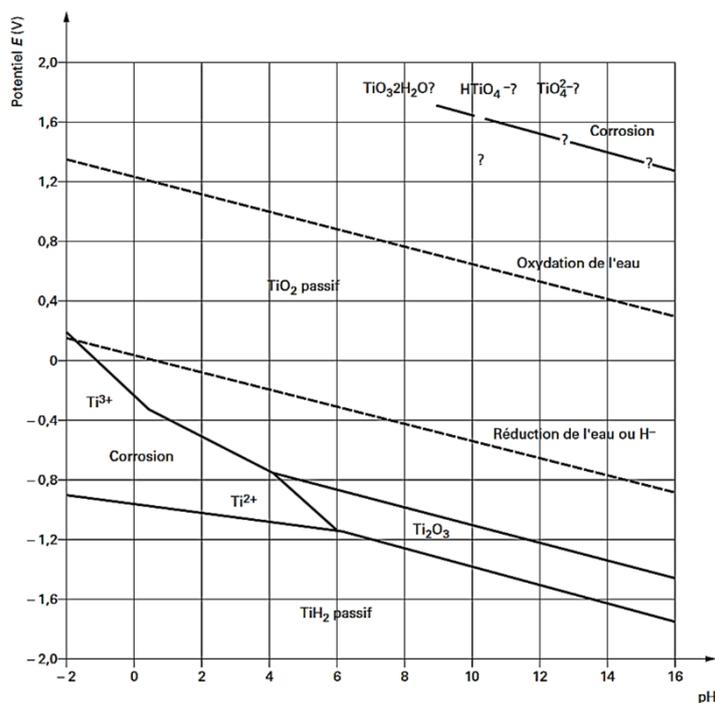


Figure 6: Diagramme potentiel-pH du système  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  à 25°C [45]

Le titane résiste également à l'eau de mer, au chlore et à ses dérivés et en solution aqueuse oxydante ou neutre à température ambiante ou dans des températures moyennement élevées. Il a également une excellente tenue à la majorité des composés organiques : dans des milieux acides oxydants permettant

de maintenir la stabilité de l'oxyde protecteur comme l'acide nitrique, dans les solutions non oxydantes à condition qu'elles soient peu concentrées et dans les gaz tels que SO<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Dans les milieux contenant de l'hydrogène gazeux, il résiste si et seulement si la couche d'oxyde est continue, stable et sans fissure, à des températures inférieures à 80°C et à condition qu'il n'y ait pas de couplage galvanique avec d'autres matériaux. Dans le cas contraire, le titane se fragilise [2], [43], [45].

#### I.1.1.4 Propriétés mécaniques

Le T40 possède de bonnes propriétés mécaniques pour des températures inférieures à 500°C. Il est ductile, possède une bonne formabilité et résiste au feu. Il possède une résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) très élevée. Elle est plus importante que celle des alliages d'aluminium, des aciers et des superalliages pour des températures inférieures à 600°C [2], [26], [28], [46]–[49]. Les propriétés du titane sont présentées dans le **Tableau 3**.

Par ailleurs, le T40 a la particularité d'être anisotrope, propriété induite par l'asymétrie du système cristallin en phase  $\alpha$ . De ce fait, les propriétés mécaniques peuvent varier suivant les directions de la maille cristalline notamment le module d'élasticité (E). Pour un monocristal de titane, E = 145 GPa lorsque que l'axe de sollicitation est perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$  tandis que E = 100 GPa lorsque l'axe de sollicitation et l'axe  $\vec{c}$  sont parallèles. L'anisotropie du réseau affecte également le phénomène de cisaillement [2], [42].

Tableau 3: Propriétés mécaniques du T40 [2], [26], [28], [46]–[49].

Propriétés à température ambiante	Valeurs
Contrainte maximale avant rupture R <sub>m</sub> (MPa)	460
Limite d'élasticité à 0.2% R <sub>p0.2</sub> (MPa)	350
Limite d'élasticité maximale (MPa)	275
Allongement à la rupture A (%)	20 - 22
Module d'Young E (GPa)	105 - 110
Résilience (Joule)	40 - 82
Coefficient de Poisson	0.33
Dureté (HV)	140 - 160

#### I.1.2 Modes de déformation plastique du titane $\alpha$

Les procédés comme le laminage à froid et le grenailage de précontrainte déforment plastiquement le matériau. Dans le cas des matériaux de structure hexagonale pseudo-compact (phase  $\alpha$ ) comme le zirconium, le magnésium et le titane, la déformation plastique se produit selon deux principaux

mécanismes : glissements de dislocations et maclage. Dans ce chapitre, nous décrirons l'accommodation de la déformation par glissement de dislocation puis par maclage.

### I.1.2.1. Glissements de dislocation du titane $\alpha$

Il existe 5 systèmes de glissements de dislocations (au total 18 glissements possibles) pour accommoder la déformation dans le titane  $\alpha$  : glissements dit basal **B**  $\langle a \rangle$ , prismatiques **P**  $\langle a \rangle$ , pyramidaux **Π1**  $\langle a \rangle$ , pyramidaux **Π1**  $\langle c + a \rangle$  de première espèce et pyramidaux **Π2**  $\langle c + a \rangle$  de seconde espèce (**Figure 7**). Chaque système de glissements est défini par un plan et une direction de glissement (**Tableau 4**) [2], [50]–[55].

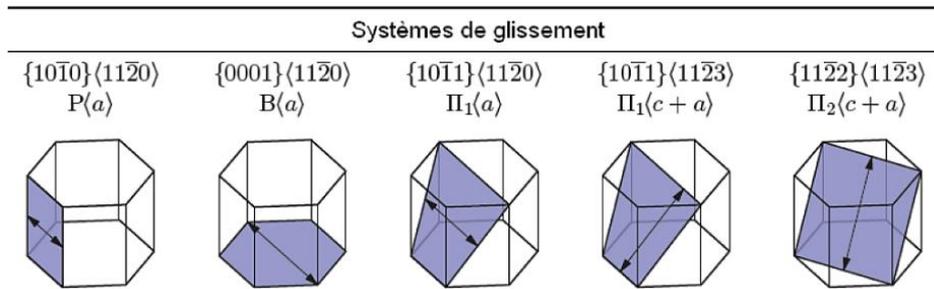


Figure 7: Systèmes de glissements de dislocation du titane  $\alpha$  [54]

Tableau 4: Modes de glissement des dislocations du titane  $\alpha$  [56]

Systèmes de glissements	Plans	Vecteur de burger	Directions	Axes de rotations	Angle de désorientation (°)	Contraintes de cisaillement critique	Nombre total / Indépendants
Basal <b>B</b> $\langle a \rangle$	(0002)	$\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$	faible	0.005-0.02	3/2
Prismatique <b>P</b> $\langle a \rangle$	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 0001 \rangle$		0.05-0.07	3/2
Pyramidal <b>Π1</b> $\langle a \rangle$	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle a \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 0\bar{1}12 \rangle$		-	6/4
Pyramidal <b>Π1</b> $\langle c + a \rangle$	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle c + a \rangle$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\langle 13.\bar{8}53 \rangle$		0.01	12/5
Pyramidal <b>Π2</b> $\langle c + a \rangle$	$\{11\bar{2}2\}$	$\langle c + a \rangle$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\langle 1\bar{1}00 \rangle$		-	6/4
Pyramidal <b>Π2</b> $\langle c + a \rangle$	$\{11\bar{2}1\}$	$\langle c + a \rangle$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\langle 6.\bar{1}53 \rangle$		-	12/5

Le glissement d'une dislocation n'a lieu que si la contrainte externe appliquée est supérieure à la contrainte critique de cisaillement  $\tau_{CRSS}$  (CRSS signifiant Critical Resolved Shear Stress) d'après la loi Schmid et Boas (**Figure 8**). Le glissement ayant la contrainte critique de cisaillement  $\tau_{CRSS}$  la plus faible initie la déformation. Néanmoins, il faut noter que la contrainte  $\tau_{CRSS}$  dépend du type de sollicitation mécanique, de la direction de sollicitation mécanique, de la teneur des éléments interstitiels dans le titane  $\alpha$  et de la température.  $\tau_{CRSS}$  augmente avec la concentration des éléments interstitiels et diminue lorsque la température augmente [17], [41], [57], [58]. Par conséquent, l'ordre d'activation des glissements peut changer. Legrand a également trouvé un lien entre les modes de glissements de dislocations et l'énergie de fautes d'empilement. Comme pour la contrainte  $\tau_{CRSS}$ , c'est le glissement ayant l'énergie de fautes d'empilement la moins importante qui accommode en premier la déformation.

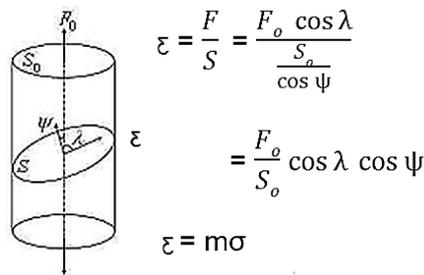


Figure 8: Loi de Schmid et Boas accompagnée d'un schéma [54]

Le facteur de Schmid  $m = \cos \lambda \cos \psi$  décrit par l'orientation du plan de glissement par rapport à l'axe de la contrainte ( $\psi$ ) et l'orientation de la direction de glissement dans ce plan ( $\lambda$ ),  $F_0$  l'effort externe appliqué,  $S_0$  la section droite,  $\tau$  la contrainte externe appliquée pour activer le glissement de section  $S$ .

Dans le T40, le glissement des dislocations se fait principalement dans la direction  $\langle a \rangle$ . Le glissement prismatique  $\langle a \rangle$  est le principal glissement du titane  $\alpha$  [57], [59]–[62] car :

- le rapport  $c/a$  est inférieur à 1.633 [63];
- l'énergie de fautes d'empilement est la plus basse, soit  $110 \text{ mJ.m}^{-2}$  contre  $290 \text{ mJ.m}^{-2}$  pour le glissement de dislocations basal  $\langle a \rangle$  [64] ;
- la contrainte critique de cisaillement  $\tau_{CRSS}$  est la moins importante comparée aux autres modes de glissement.

Le glissement basal  $\mathbf{B} \langle a \rangle$  et les glissements pyramidaux  $\mathbf{P} \langle a \rangle$  accommodent ensuite la déformation [65]–[67]. La fréquence d'activation relative de chaque système de glissement a été déterminée par Fundenberger et al : 50% pour les glissements prismatiques  $\mathbf{P} \langle a \rangle$ , 20% pour les glissements basals  $\mathbf{B} \langle a \rangle$ , 20% pour les glissements pyramidaux  $\mathbf{PI} \langle a \rangle$  et 10% pour les glissements pyramidaux  $\mathbf{PII} \langle c + a \rangle$  de première espèce [68]. Toutefois, ce constat peut varier car le glissement d'une dislocation

dépend également de la direction, du type de sollicitation mécanique et de la teneur en oxygène [69]. Par exemple, lors d'un essai de traction où la sollicitation mécanique est perpendiculaire à l'axe  $\vec{c}$ , le glissement prismatique est principalement généré tandis que pour un essai de fatigue uniaxiale dans le même axe de sollicitation, c'est un glissement basal ou pyramidal qui s'active préférentiellement.

Le glissement pyramidal  $\Pi_1 < \mathbf{c} + \mathbf{a} >$  a été observé dans le titane  $\alpha$  quand la teneur en oxygène est assez importante pour éliminer l'apparition de macles mais également lors du laminage d'un titane  $\alpha$  à différentes températures [51], [53], [70], [71].

Le pyramidal  $\Pi_2 < \mathbf{c} + \mathbf{a} >$ , quant à lui, a été rarement observé [69], [72]. Il est généré soit [73] :

- proche de la surface et des interfaces comme les joints de grain
- à l'intérieur des grains, au niveau des sites hétérogènes associée aux dislocations  $< \mathbf{a} >$  et  $< \mathbf{c} >$ .

Il existe deux types de dislocations : dislocations coin et dislocations vis (**Figure 9**) [74]. Elles représentent toutes deux des défauts linéaires qui cisailent le réseau cristallin. Les dislocations coin se forment par glissement du vecteur de Burgers d'une partie du réseau cristallin et se propagent dans le plan de glissement, dans une direction perpendiculaire au vecteur de Burgers. L'apparition des dislocations coin peut également être due à l'insertion d'un demi-plan supplémentaire après écartement de deux plans atomique adjacents. Ce défaut induit des zones en compression là où les distances interatomiques sont plus petites que la distance attendue à l'équilibre, d'un côté du demi-plan supplémentaire par rapport au plan de glissement. De l'autre côté du demi-plan supplémentaire, des zones sont en tension car la distance interatomique est plus grande que celle attendue à l'état d'équilibre. Les dislocations vis se forment également par le glissement du vecteur de Burgers d'une partie du réseau et la ligne de dislocation se propage dans le plan de glissement, dans une direction parallèle au vecteur de burgers [75]. La vitesse des dislocations coin est environ cinquante fois plus importante que celles des dislocations vis. Par conséquent, la déformation à accommoder se fait essentiellement par glissement des dislocations vis car les dislocations coin rejoignent très vite les joints de grain. De plus, l'augmentation des forces de friction sur les dislocations vis est à l'origine du durcissement du titane. Toutefois, les dislocations ne sont pas toutes mobiles [55].

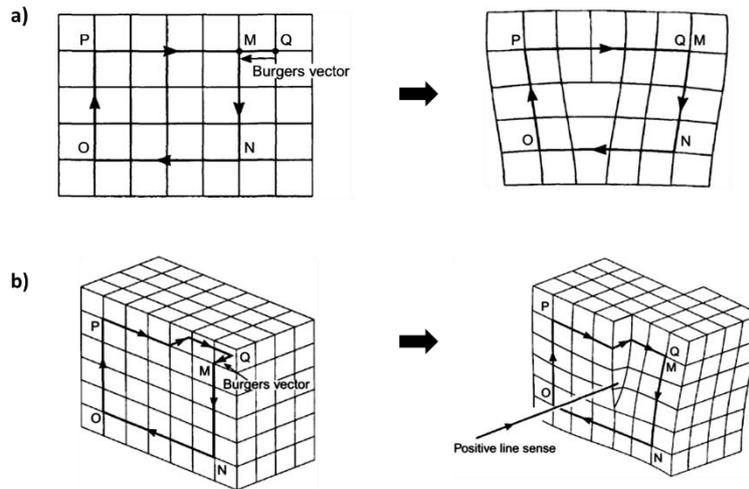


Figure 9: Schématisation de la formation d'une dislocation coin (a) et d'une dislocation vis (b). MNO PQ représente le chemin dans un cristal puis autour d'une dislocation. La différence met en évidence le vecteur de Burgers  $\vec{b} = \vec{QM}$  [73].

Franc et al relèvent les mécanismes de multiplication des dislocations dans la matrice (Titane et TiAl). La multiplication se fait soit [76] :

- par la formation puis la croissance de boucles de dislocations qui seront par la suite déviées sur un autre plan sous l'effet de la contrainte pour ensuite revenir sur un plan de même type que le premier (**Figure 10**) ;
- par la génération de sources à des points d'ancrage fort comme des dislocations fixées à d'autres dislocations immobiles. Les joints de grains peuvent être une source de dislocation.

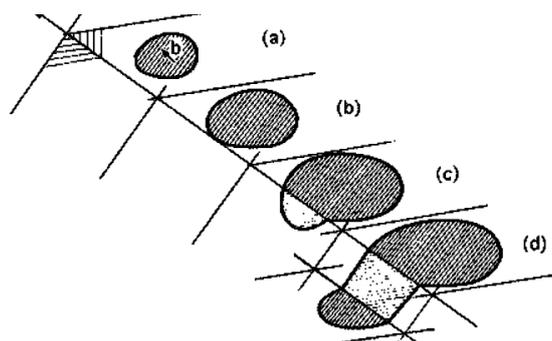


Figure 10: Schématisation d'un glissement dévié de dislocations: création et croissance d'une boucles de dislocation (a et b), puis déviation sur un autre plan sous l'effet d'une contrainte (c) pour revenir se loger sur un plan de même type que précédemment [54]

En fonction de la température, la cinétique des dislocations et l'interaction entre celles-ci varient. À basse température jusqu'à température ambiante, les dislocations interfèrent avec le soluté immobile. À température intermédiaire (jusqu'à 227 °C), les dislocations interagissent avec des solutés très peu

mobiles. À haute température, elles se déplacent dans un milieu où les obstacles sont très mobiles. Elles n'ont quasiment plus d'obstacles [57].

Après déformation, les dislocations se multiplient, interagissent entre elles et peuvent s'organiser soit en cellules soit en bandes lorsqu'elles deviennent très nombreuses (**Figure 11**) [57], [77].

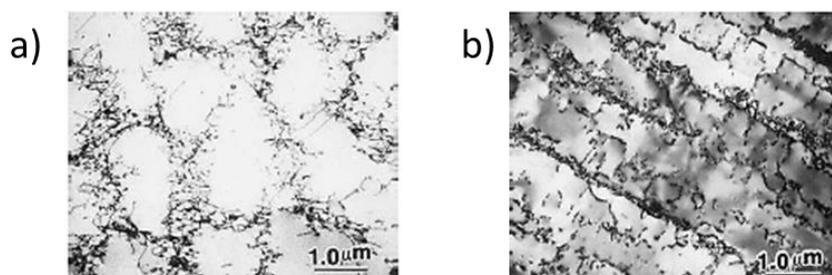


Figure 11: Micrographies MET des dislocations organisées en cellule (a) et en bande (b) observées au sein du Ti50A, dont les murs sont constitués de dislocations vis  $\langle a \rangle$  (équivalent du T40), après chargement cyclique [76].

#### I.1.2.2. Maclage mécanique du titane $\alpha$

En plus des glissements de dislocation, la déformation du titane  $\alpha$  peut s'accommoder à l'aide de macles (**Figure 12**). Ces dernières cisailent une partie du cristal entre deux plans qui vont engendrer des interfaces avec la partie non déformée. On obtient ainsi un réseau cristallographique maclé symétrique du réseau cristallographique parent par rapport à un plan (plan de macle) (voir **Figure 13a**). Une macle est caractérisée géométriquement par 6 éléments (voir **Figure 13b**):

- $K_1$ , un plan invariant et plan de symétrie entre les deux réseaux ;
- $\eta_1$ , direction de cisaillement ;
- $K_2$ , second plan non distordu entre les deux réseaux (plan conjugué) ;
- $\eta_2$ , intersection entre  $K_1$  et le plan de cisaillement S (direction conjuguée) ;
- S, plan de cisaillement perpendiculaire à  $K_1$  et  $K_2$  respectivement dans la direction  $\eta_1$  et  $\eta_2$  ;
- $\vec{s}$ , l'amplitude de cisaillement dépendant du rapport  $c/a$ .

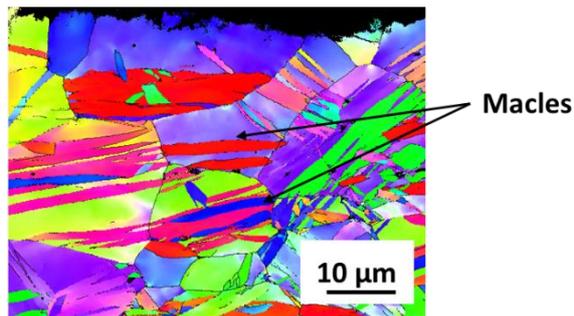


Figure 12: Cartographies EBSD du titane commercialement pur sollicité mécaniquement. Les macles se présentent sous forme de bandes fines ou épaisses dont la couleur est différents de celle du grain  $\alpha$ .

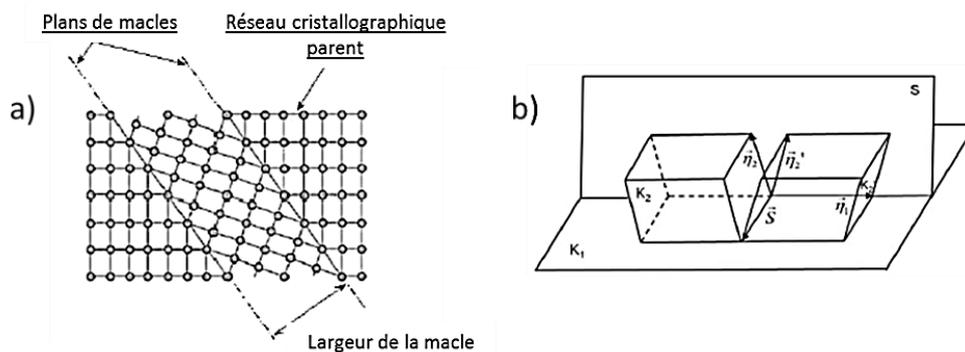


Figure 13: Schématisation du mécanisme de maclage (a) et illustration des éléments géométriques caractérisant une macle (b) [54].

Le mécanisme de maclage est enclenché dès lors qu'on dépasse une contrainte seuil, comme c'est le cas pour les glissements de dislocations [41], [78]. Lorsque le seuil de contrainte est atteint, la nucléation de la macle se fait soit au niveau d'un défaut existant ayant une contrainte locale élevée comme les joints de grains, un empilement de dislocations ou une interface (nucléation homogène), soit à partir d'un défaut discret comme une dislocation, conduisant à une nucléation hétérogène. Puis, le germe se propage au sein de la matrice grâce à [79]:

- une boucle de dislocations fermée à l'interface macle-matrice (dislocation de maclage) dont la propagation transforme le plan de matrice en plan de macle ;
- une germination de crans dans des zones riches en défauts (par exemple les joints de grains) qui vont croître puis transformer le plan de matrice en plan de macle ;
- l'interaction des dislocations (provenant de la matrice) interagissant avec l'interface dont une partie contribue à la croissance de la macle et l'autre reste bloquée à proximité de l'interface.

Ensuite, les macles s'épaississent perpendiculairement aux joints de grains.

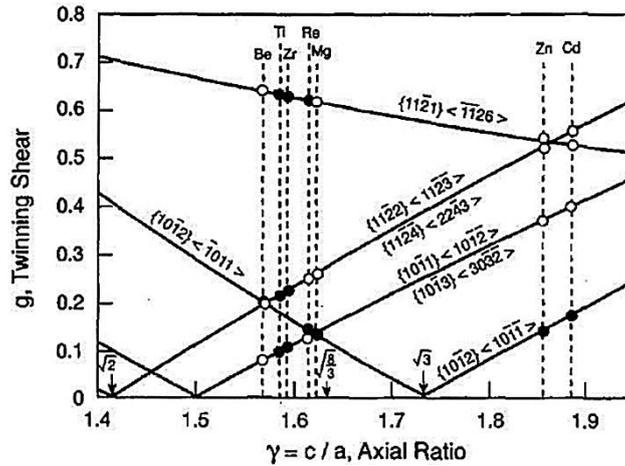


Figure 14: Principaux systèmes de maillage des hexagonaux et leurs cisaillements caractéristiques ( $\gamma = c/a$ ) [78], [79].

La variation de contrainte de cisaillement de maillage en fonction du rapport  $c/a$  a été déterminée par Yoo pour les métaux de structure hexagonale compacte (**Figure 14**) [79], [80]. Il en ressort que, pour le titane et ses alliages entièrement composés de phase  $\alpha$ , 4 types de macles apparaissent préférentiellement pour accommoder la déformation. On distingue des macles de tension  $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}\bar{1} \rangle$  (notée **MT1**),  $\{11\bar{2}1\} \langle \bar{1}\bar{1}26 \rangle$  (notée **MT2**) et des macles de compression  $\{11\bar{2}2\} \langle \bar{1}\bar{1}23 \rangle$  (notée **MC1**),  $\{10\bar{1}1\} \langle 10\bar{1}2 \rangle$  (notée **MC2**) (**Figure 15**). Les éléments d'expression géographique de maillage, la contrainte de cisaillement ainsi que les expressions angle-axe de chaque maacle sont données dans le **Tableau 5**.

Tableau 5: Systèmes de maillage fréquemment observés dans le titane et ses alliages [55]

Macles	Eléments d'expression de maillage					Expression angle-axe	
	$K_1 \{ \}$	$K_2 \{ \}$	$\eta_1 \langle \rangle$	$\eta_2 \langle \rangle$	Contrainte de cisaillement critique	Angle (°)	Axes $\langle \rangle$
<b>MC1</b>	$11\bar{2}2$	$11\bar{2}4$	$\bar{1}\bar{1}23$	$\bar{2}\bar{2}43$	0.22	64	$1\bar{1}00$
<b>MC2</b>	$11\bar{2}4$	$11\bar{2}2$	$\bar{2}\bar{2}43$	$\bar{1}\bar{1}23$	0.22	57	$1\bar{1}00$
<b>MT1</b>	$10\bar{1}2$	$10\bar{1}\bar{2}$	$10\bar{1}\bar{1}$	$\bar{1}0\bar{1}\bar{1}$	0.17	85	$11\bar{2}0$
<b>MT2</b>	$11\bar{2}1$	0001	$11\bar{2}\bar{6}$	$11\bar{2}0$	0.63	35	$1\bar{1}00$

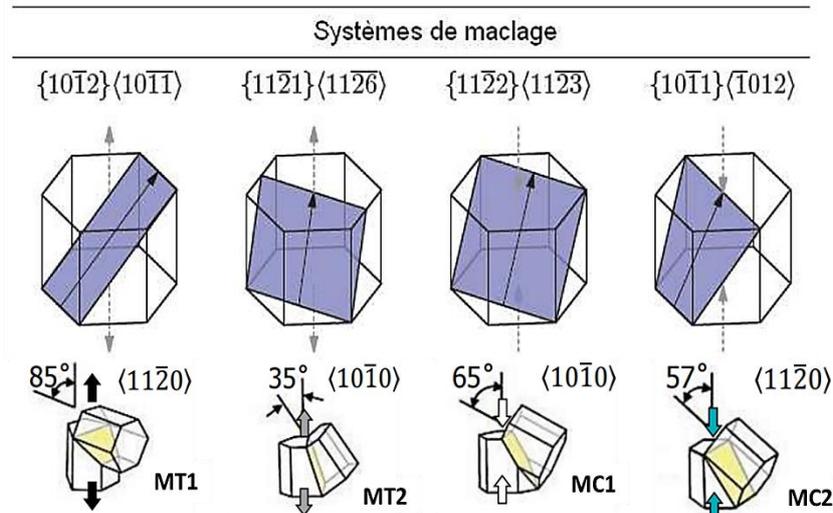


Figure 15: Illustration des systèmes de maillage ( $K_1$  et  $\eta_1$ ) dans la maille hexagonale du titane  $\alpha$  [54], [79]

Les macles **MC1** et **MC2** surgissent pour des compressions ayant un facteur de Schmid égal à 0.5 et des tractions à  $78^\circ$  et  $60^\circ$  du plan de base. Les macles **MT1** et **MT2** naissent pour des compressions se faisant selon l'axe  $\vec{c}$ . Les macles **MC1** apparaissent à des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$  tandis que les macles **MC2** surgissent à des températures supérieures à  $400^\circ\text{C}$ . Les macles **MT2** surgissent à des températures comprise entre  $-196^\circ\text{C}$  et la température ambiante alors que les macles **MT1** apparaissent de  $-196^\circ\text{C}$  à au-delà. Aussi, les macles n'accommodent pas la déformation de la même manière. Elles désorientent différemment un grain par rapport à ses voisins (**Figure 15**).

Les macles peuvent ou non traverser entièrement un grain. Lorsque celles-ci ne traversent pas tous les grains, elles ont une forme lenticulaire. Aussi, en plus de l'apparition de macles pour accommoder la déformation, des dislocations peuvent également apparaître à l'interface matrice-macle ou à l'intérieur de la matrice et/ou de la macle (organisation en bande de glissement illustrée à la **Figure 11**).

Dans un grain maclé, les joints de macles freinent la propagation des dislocations la plupart du temps. Toutefois, dans certains cas, les dislocations et les macles peuvent interagir entre elles. Elles peuvent franchir le plan de macle par glissement d'un plan provoqué par une macle vers un autre plan favorablement orienté.

Lors de l'accommodation de la déformation, des macles peuvent interagir entre elles. Cette interaction se fait par l'apparition de macles dites secondaires dans la première macle aidées par la création d'un réseau de dislocations.

Deux autres types de macles sont très rarement observés dans le titane  $\alpha$  : une macle de compression  $\{10\bar{1}1\} \langle \bar{1}012 \rangle$  (surgissant de 25°C à au-delà) et une macle de tension  $\{11\bar{2}3\} \langle 11\bar{2}2 \rangle$  (surgissant entre -196°C et 250°C) [41], [81]. De plus, Wroński et *al* observe une macle dite « double » (noté **MD**) lors des essais de laminage asymétrique du T40. L'axe de désorientation de la macle est  $\langle 41\bar{5}3 \rangle$  et l'angle de cisaillement du réseau cristallin est 41° [82].

## I.2 Interactions du titane avec l'hydrogène et l'oxygène

Les essais expérimentaux qui vont être effectués dans la suite du mémoire se feront principalement dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et une pression partielle de dihydrogène. De ce fait, le titane réagira préférentiellement avec l'hydrogène et l'oxygène. Par conséquent, il est judicieux de comprendre comment l'oxygène et l'hydrogène interagissent avec le titane.

Le système Ti-O puis le système Ti-H vont être présentés dans ce chapitre. La solubilité, la diffusion et les produits issus de ces interactions seront évoqués.

### I.2.1. Système Ti-O

#### I.2.1.1. Solubilité de l'oxygène dans le titane

Le titane a une très forte affinité avec l'oxygène. Le diagramme binaire Ti-O (**Figure 16**) révèle que l'oxygène est très soluble dans le titane  $\alpha$  (sa solubilité est de 33% at. à 600°C) ainsi que son caractère alphasène (la température  $T_\beta$  augmente avec la teneur en oxygène). Au sein du titane  $\alpha$ , l'oxygène occupe les sites octaédriques de manière aléatoire pour des teneurs en oxygène inférieure à 5 % at. puis s'ordonne dans le réseau cristallographique au-delà [83].

Pour des concentrations inférieures à 33% at., des sous-oxydes tels que  $Ti_2O$  et  $Ti_3O$  (domaine d'existence définis en pointillés sur la **Figure 16**) ainsi que  $Ti_6O$  et  $Ti_{12}O$  (domaine d'existence non défini sur la **Figure 16**) peuvent se former. La différence entre ces phases est le taux d'occupation de l'oxygène : le passage de  $Ti_{12}O$  à  $Ti_2O$  se fait par chargement croissant des sites octaédriques au sein du titane  $\alpha$ .  $Ti_2O$  se forme proche de la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane (33% at.) et tous les sites octaédriques sont occupés par l'oxygène [84]–[86]. Toutefois, ces oxydes ( $Ti_2O$ ,  $Ti_{12}O$ ,  $Ti_6O$  et  $Ti_3O$ ) n'ont jamais été observés expérimentalement avec certitude [87].

Au-delà de la limite de solubilité, des oxydes de stœchiométries différentes se forment mais l'oxyde le plus stable thermodynamiquement reste  $TiO_2$ . Il se présente principalement sous forme rutilite et anatase dont la description est illustrée à la **Figure 17**. Tous deux ont une structure quadratique mais leur groupe

d'espace, leur paramètre de maille  $c$  et leur densité différent. Bien que la densité du rutile soit plus élevée que celle de l'anatase, sa croissance est cinétiquement moins favorisée que celle de l'anatase. Cela peut être dû au fait que le rutile et l'anatase s'arrangent différemment en surface. L'arrangement se fait, cristallographiquement, par l'empilement d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  conduisant à un empilement hexagonal déformé pour le rutile et à un empilement cubique déformé pour l'anatase (**Figure 18**).

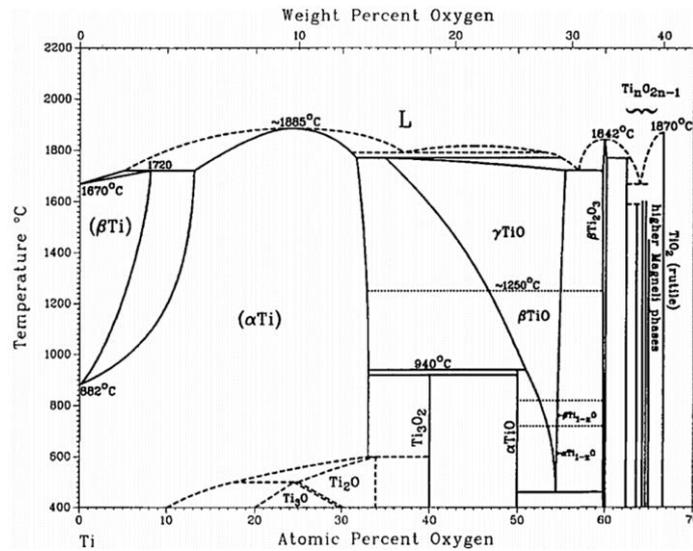


Figure 16: Diagramme de phase du système Ti-O [85]

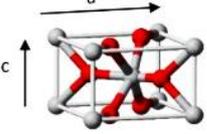
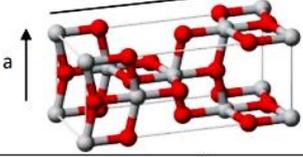
	<b>Rutile</b>	<b>Anatase</b>
Maille ● Ti ● O	Tétragonale 	Tétragonale 
Paramètres de maille	$a = 4,59 \text{ \AA}$ $c = 2,96 \text{ \AA}$	$a = 3,79 \text{ \AA}$ $c = 9,51 \text{ \AA}$
Densité	4,25	3,89
Groupe d'espace	P/4mm	I4 <sub>1</sub> /amd

Figure 17: Caractéristique de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  sous forme rutile et anatase [88]

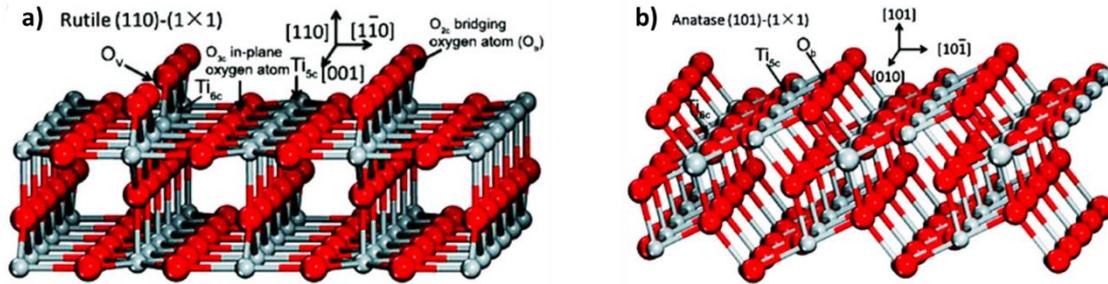


Figure 18: Structure cristallographique de rutile (a) et anatase (b) en zigzag. En rouge, l'oxygène et en gris, le titane [90].

Il faut noter que la température de transition anatase/rutile varie selon le milieu et la pureté de l'oxyde, de la vitesse de chauffe et de la taille des grains. La présence d'hydrogène dans le milieu ou d'impuretés dans l'oxyde (métaux alcalins ou métaux de transition) accélère la vitesse de transition en abaissant la température de transition anatase/rutile. Le réarrangement des atomes, à la température de transition anatase/rutile, est favorisé par la présence de lacunes d'oxygène parce qu'une rigidité structurale est observée. Le  $\text{TiO}_2$  est un oxyde sous-stœchiométrique ( $\text{TiO}_{2-x}$  avec  $x > 0$ ) [88], [89].

Wang et al montrent qu'exposer l'oxyde  $\text{TiO}_2$  à un milieu riche en hydrogène, à haute température, augmente la quantité de lacunes d'oxygène au sein de cette dernière et favorise la formation du rutile par l'abaissement de la température de transition anatase/rutile [90].

### I.2.1.2. Diffusion de l'oxygène dans le titane $\alpha$

La diffusion de l'oxygène dans la phase  $\alpha$  se fait principalement entre plus proches sites interstitiels octaédriques suivant la direction [1000]. La littérature présente un ensemble de coefficients de diffusion de l'oxygène dans les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sur une plage de températures comprises entre 300°C et 1200°C (**Figure 19**). Le coefficient de diffusion de l'oxygène est très élevé à haute température et diminue lorsque la température décroît. À 1200°C, le coefficient de diffusion dans la phase  $\alpha$  est compris entre  $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $3.10^{-8} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ . Il est 100 fois moins élevé que dans la phase  $\beta$ . À 400°C, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la phase  $\alpha$  est compris entre  $1,7.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $3,4.10^{-16} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  alors qu'il est compris entre  $3.10^{-19} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  et  $8,8.10^{-18} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$  à 300°C.

La diffusion de l'oxygène au sein du titane  $\alpha$  à haute température conduit à la formation d'une couche d'oxyde en surface en raison de la forte solubilité de l'oxygène dans le titane. La croissance de cette couche d'oxyde est régie par la seconde loi de Fick en considérant l'hypothèse d'un système dilué [87].

Aussi, cette couche, lorsqu'elle est exempte de défauts, protège le matériau en milieu réducteur.

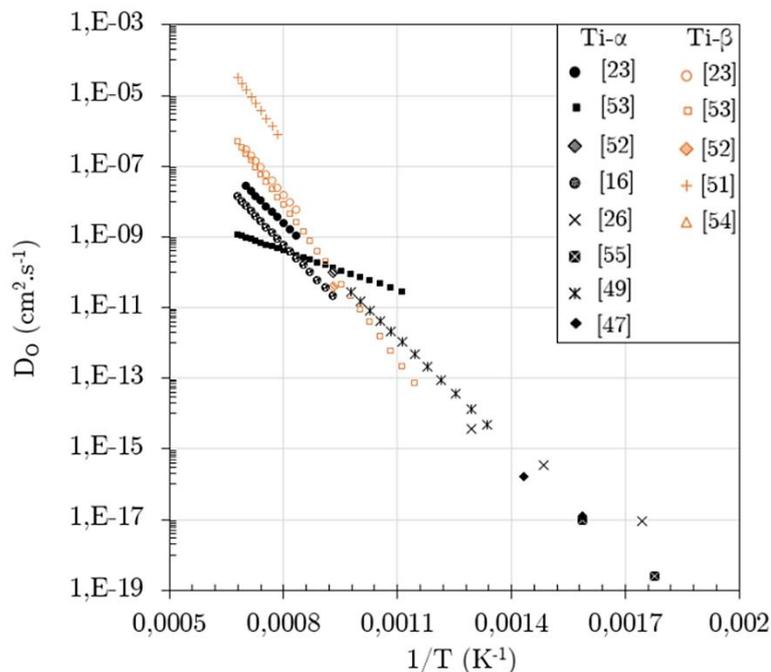


Figure 19: Évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de la température dans la phase  $\alpha$  (noir) et dans la phase  $\beta$  (orange) [90]. Notons que les références mentionnées dans cette figure sont celles de l'auteur.

### I.2.1.3. Mécanisme de croissance de la couche d'oxyde

Dans le cas du titane commercialement pur, l'oxyde de titane se forme principalement en 4 étapes. Le dioxygène (issu de l'air ou d'un gaz) et/ou l'oxygène dissous (provenant d'un milieu aqueux) est dans un premier temps adsorbé en surface du matériau. Les molécules de dioxygène se dissocient et les ions  $O^{2-}$  diffusent à la surface pour ensuite donner naissance aux premiers germes d'oxyde. Puis, ces germes croissent de manière bidimensionnelle jusqu'à obtention d'une fine pellicule d'oxyde continue. Dès que la couche recouvre entièrement la surface, la croissance de celle-ci se fait par diffusion des espèces ioniques en phase solide, soit dans la couche d'oxyde (à l'aide des macro- ou microfissures ou des lacunes), soit aux joints de grains, soit en volume. À haute température, la croissance de la couche d'oxyde se fait par diffusion de l'oxygène en volume alors qu'à basse température, le transport des ions se fait aux joints des grains ou dans l'oxyde. La **Figure 20** résume de manière simplifiée la croissance d'une couche d'oxyde du titane commercialement pur [2].

Dans un milieu statique contenant de l'eau, de l'hydrogène gazeux et dissous dans l'eau (en autoclave), il se forme en surface du T40, des cristallites  $TiFeO_3$  (ilménite) et/ou  $Fe_2O_3$  (magnétite) en plus d'une couche d'oxyde de titane  $TiO_2$  (du rutil et/ou anatase selon les conditions de réalisation du traitement). Aussi, lorsque les cristallites recouvrent entièrement la surface, la prise en hydrogène par T40 diminue [91], [92]. La couche d'oxyde  $TiO_2$  peut également jouer un rôle barrière en bloquant le transport de l'hydrogène [6]. Blackburn et al ont montré que le taux d'hydrogène peut être réduit par combinaison d'hydroxyde et d'oxyde sur une surface et agir comme barrière de diffusion [93].

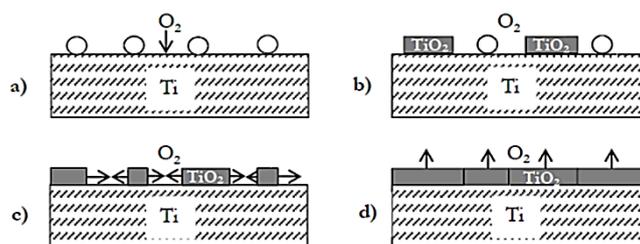


Figure 20: Schématisation simplifiée de la croissance d'oxyde sur le titane pur : absorption de l'oxygène (a), nucléation de l'oxyde (b), croissance latérale de l'oxyde (c) et croissance de la couche d'oxyde (d) [2]

## I.2.2. Système Ti-H

Dans des milieux riches en hydrogène et/ou dans un milieu où l'hydrogène se forme lors de la réduction de l'eau en surface du matériau, de l'hydrogène pénètre dans le matériau. Réduire la capacité d'absorption en hydrogène du titane demande de comprendre comment ce dernier interagit avec le titane.

La solubilité, la diffusion de l'hydrogène ainsi que les mécanismes de fragilisation du titane par l'hydrogène sont explicités dans ce chapitre.

### I.2.2.1. Solubilité de l'hydrogène dans le titane $\alpha$

Comme l'oxygène, l'hydrogène a une forte affinité avec le titane. Ceci est dû au fait que son rayon atomique est très faible ( $R_H = 0.046$  nm) lui permettant ainsi de pénétrer facilement dans les métaux mais aussi parce qu'il est sujet à de fortes interactions électroniques avec les atomes métalliques.

Dans le titane  $\alpha$ , l'hydrogène se met préférentiellement en site tétraédrique à basse température (entre  $160^\circ\text{C}$  et  $320^\circ\text{C}$ ). Toutefois, des divergences demeurent entre auteurs. Certains auteurs ont montré que l'hydrogène peut se positionner uniquement en sites octaédriques car seul le rayon des sites octaédriques ( $R_{\text{oct}} = 0.062$  nm) est supérieur à celui de l'hydrogène ( $R_H = 0.046$ ) dans le titane  $\alpha$ . D'autres auteurs, comme Hempelmann *et al* et Korn *et al*, ont montré que l'hydrogène peut occuper les sites octaédriques en plus d'occuper les sites tétraédriques de la maille hexagonale du titane  $\alpha$  à  $326^\circ\text{C}$  [30], [94], [95].

L'insertion des atomes d'hydrogène en sites interstitiels du réseau cristallin du titane  $\alpha$  entraîne une distorsion du réseau non négligeable (distorsion plus importante suivant l'axe  $\vec{a}$  que suivant l'axe  $\vec{c}$ ) ce qui n'est pas le cas au sein de la phase  $\beta$ . Cette différence explique le fait que l'hydrogène est moins soluble dans la phase  $\alpha$  que dans la phase  $\beta$  (**Figure 21**). A température ambiante, la limite de solubilité est très faible (autour de 25 ppm massique) dans le titane  $\alpha$ . Lorsque la température augmente, la limite de solubilité de l'hydrogène augmente. À  $250^\circ\text{C}$ , elle est comprise entre 700 et 1000 ppm massique dans le titane  $\alpha$ .

La limite de solubilité de l'hydrogène (noté LS), dans des conditions d'équilibre, suit une loi d'Arrhénius (équation I.1) [96]:

$$LS = LS_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad \text{Équation I.1}$$

avec  $Q = 20,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $LS_0 = 1,07 \times 10^5 \text{ ppm}$  pour le titane.

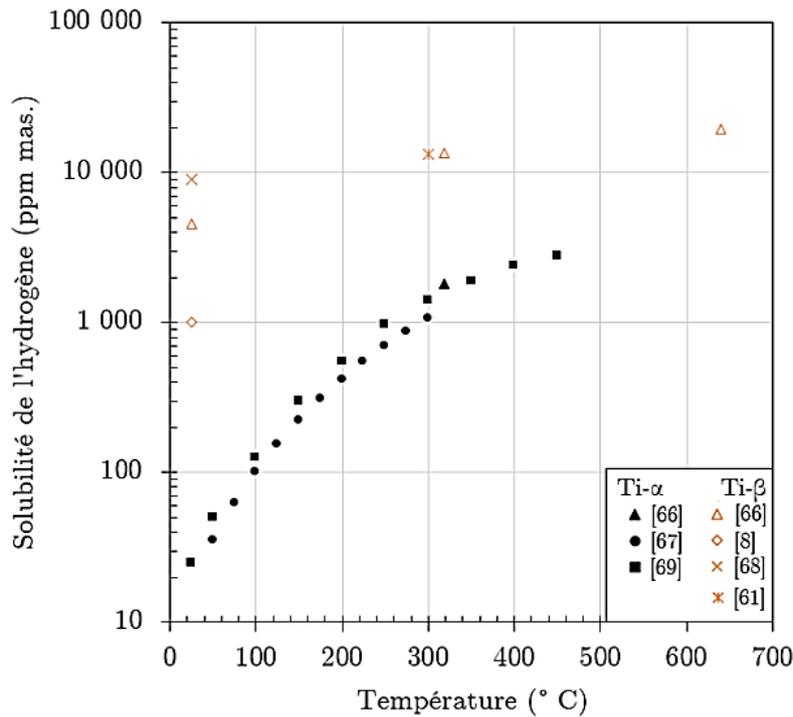


Figure 21: Évolution de la limite de solubilité en fonction de la température au sein des phases  $\alpha$  (en violet) et  $\beta$  (marron) du titane [90]. Notons que les références mentionnées dans cette figure sont celles de l'auteur.

Toutefois, en plus de dépendre de la température, la limite de solubilité de l'hydrogène dans le titane dépend également de la pression, la composition du matériau et les contraintes présentes dans la matrice. Aussi, la présence de défauts cristallins (lacunes, amas de lacunes, dislocations, précipités semi-cohérents ou agrégats polycristallins) augmente la solubilité de l'hydrogène soit par piégeage de l'hydrogène ou soit par la participation d'une énergie supplémentaire au système considéré (mécanique, électrique, etc.). Au-delà de 800°C, la solubilité diminue fortement et devient négligeable (de 20 ppm à 100 ppm).

#### I.2.2.2. Diffusion de l'hydrogène dans le titane $\alpha$

La diffusion d'une entité chimique dépend de plusieurs paramètres : la structure cristalline du matériau, la température, le gradient de potentiel chimique, la composition, le gradient de contraintes internes, la

concentration de défauts et la nature des joints de grains. Lorsque le matériau présente une couche d'oxyde en surface (présent avant ou au cours de la réduction comme le T40), l'hydrogène diffuse tout d'abord au sein de l'oxyde puis au sein du métal.

#### 1.2.2.2.a. Diffusion de l'hydrogène dans l'oxyde

Li et al ont déterminé le mécanisme de diffusion de l'hydrogène après la sorption de l'eau sur une surface (110) du TiO<sub>2</sub> rutile, le long des rangées d'oxygène pontants (BBO : bridge-bonded oxygen), à l'aide d'imageries STM (Scanning Tunneling Microscope) et de calculs DFT entre 300 et 400K (**Figure 22**).

A la surface (001) du TiO<sub>2</sub>, la molécule H<sub>2</sub>O s'adsorbe sur une lacune (le voisinage étant un site privilégié d'absorption pour la molécule d'eau), avec l'oxygène dirigé vers l'intérieur de la lacune. Ensuite la molécule H<sub>2</sub>O se dissocie en OH (hydroxyde) et H (atome d'hydrogène). Puis l'hydroxyde va migrer dans la lacune et l'atome d'hydrogène va migrer pour s'absorber à l'atome d'hydrogène voisin. Selon Islam et al [97], l'hydrogène peut diffuser en surface, diffuser en volume et se recombiner puis se désorber. Toutefois, selon des calculs DFT, la diffusion de l'hydrogène en volume est le mécanisme le plus favorable cinétiquement et thermodynamiquement.

La diffusion de l'hydrogène en volume se fait en subsurface dans un premier temps, puis dans le volume du titane. Une fois absorbé par l'anatase ou le rutile, l'hydrogène se positionne préférentiellement en interstitiel lié à un oxygène perpendiculaire au plan Ti-O-Ti [97], [98].

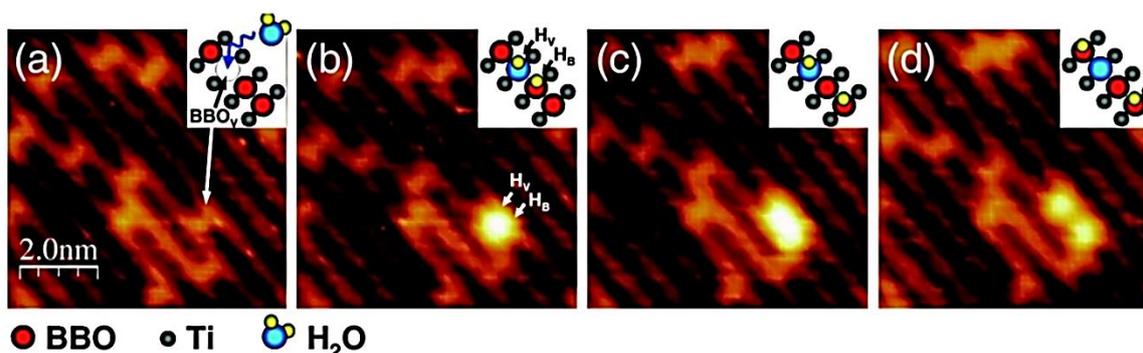


Figure 22: Imageries STM de haute résolution illustrant l'adsorption (a) et la dissociation (b et d) d'une molécule d'eau au voisinage d'une lacune d'oxygène puis la diffusion des atomes d'hydrogène (c et d) sur le plan (110) du TiO<sub>2</sub> [96].

#### 1.2.2.2.b. Diffusion de l'hydrogène au sein du métal

L'hydrogène a une forte mobilité dans le titane grâce à sa faible activation énergétique. Il migre d'un site octaédrique à l'autre en passant par un site tétraédrique, dans l'ensemble du réseau cristallin. Ce

type de diffusion est déterminé par les lois de Fick. Entre 20°C et 500°C, la diffusion de l'hydrogène suit la loi d'Arrhénius (équation I.2) :

$$D = D_0 \times e^{-E_a/RT} \quad \text{Équation I.2}$$

avec  $D_0 = 300.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $E_a = 36,8 \text{ kJ.mol}$  pour un titane  $\alpha$  polycristallins pur à 99,9% ou  $D_0 = 600.10^{-8} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$  et  $E_a = 34,5 \text{ kJ.mol}$  pour un titane  $\alpha$  polycristallins dont la teneur en oxygène équivalent est égal à 1500 ppm.

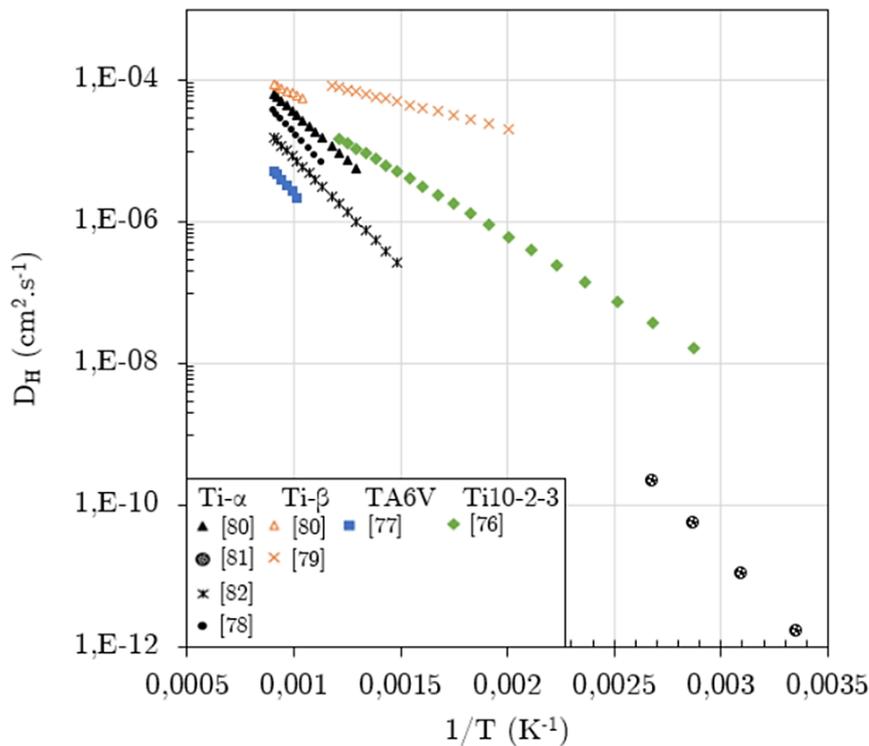


Figure 23: Évolution du coefficient de diffusion de l'hydrogène en fonction de la température au sein du Ti- $\alpha$  (noir), Ti- $\beta$  (orange), TA6V (bleu) et Ti10-2-3 (vert) [90]. Notons que les références mentionnées dans cette figure sont celles de l'auteur.

Les données de la littérature sur le coefficient de diffusion de l'hydrogène ( $D_H$ ) sont regroupées dans un graphique présenté à la **Figure 23**. Quelle que soit la température, l'hydrogène diffuse plus vite dans la phase  $\beta$  que dans la phase  $\alpha$ . Il est moins soluble dans la phase  $\alpha$ , en particulier à cause de l'anisotropie que crée l'insertion de l'hydrogène dans le réseau. La structure cristallographique de la phase  $\alpha$  a un impact sur la diffusion de l'hydrogène. En effet, l'hydrogène diffuse plus facilement dans la direction  $\vec{a}$  que dans la direction  $\vec{c}$ . Ce résultat peut être interprété, de manière qualitative, par la différence de compacité entre les plans  $\{0001\}$  et  $\{10\bar{1}0\}$ . Aussi, quel que soit la nature de la phase,  $D_H$  augmente

avec la température [96]. À température ambiante,  $D_H$  vaut  $2,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  en volume et  $D_H = 9,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  aux joints de grain dans le titane commercialement pur. À  $250^\circ\text{C}$ ,  $D_H$  est compris entre  $10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-11} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans la phase  $\alpha$ . À  $800^\circ\text{C}$ ,  $D_H$  est compris entre  $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dans la phase  $\alpha$ . Entre  $20^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ ,  $D_H$  est plus important que le coefficient de diffusion de l'oxygène.

À une température donnée,  $D_H$  varie en fonction de la concentration en hydrogène dans le matériau.  $D_H$  diminue au fur et à mesure que la concentration en hydrogène dans le titane  $\alpha$  augmente. Ceci est dû au fait que les sites interstitiels sont de moins en moins disponibles car ils sont progressivement occupés.

### I.2.2.3. Formation des hydrures de titane

Dans un milieu riche en hydrogène, celui-ci est physisorbé (adsorption moléculaire) puis chimisorbé (adsorption atomique après dissociation des molécules  $\text{H}_2$ ) en surface. Ces deux étapes dépendent des conditions de surface du matériau (orientation cristallographique des grains, présence de défauts - marches, crans, etc.), de l'énergie d'incidence et de l'angle d'arrivée de l'hydrogène à la surface du matériau. Les atomes d'hydrogène chimisorbés diffusent en surface pour ensuite se fixer au niveau des sites favorables induisant ainsi une relaxation ou une reconstitution de surface pour que les atomes retrouvent une position d'équilibre. Puis, par effet tunnel ou par effet thermique, l'hydrogène est absorbé en sous-surface (s'étendant sur quelques couches atomiques) pour se placer en site interstitiel : l'hydrogène est en solution solide. La diffusion de l'hydrogène vers le cœur du matériau se fait d'un site interstitiel à l'autre, aux joints de grains ou à l'aide de défauts mobiles comme les dislocations. Cependant, l'hydrogène peut être piégé par les défauts structuraux présents dans la matrice [3], [34], [96], [99] :

- les dislocations, car ces dernières génèrent des champs de contraintes élastiques pouvant piéger l'hydrogène ;
- les lacunes qui peuvent être générées par déformation plastique induite mécaniquement, par insertion de l'hydrogène ou thermiquement ;
- les précipités (TiFe dans notre cas) à cause des phénomènes d'interface (contraintes résiduelles d'accommodation, cohérence d'interface) ou volumiques ;
- les cavités (pièges naturels) ;
- les joints de grains car y résident des champs de contraintes, des dislocations et des lacunes ;
- la présence d'hétéroatomes qui entraînent la formation de complexes de 2 à 4 atomes autour de ceux-ci.

Lorsque la solubilité de l'hydrogène est atteinte dans le titane  $\alpha$ , 3 types d'hydrures peuvent se former :  $\gamma\text{-TiH}$ ,  $\delta\text{-TiH}_x$  avec  $1.5 < x < 1.99$  et  $\epsilon\text{-TiH}_x$  avec  $1.8 < x \leq 2$  (**Figure 24**) [100]. Les caractéristiques des différents hydrures sont rassemblées dans le **Tableau 6**.

Tableau 6: Caractéristiques des différentes phases d'hydrure pouvant précipiter au sein du titane  $\alpha$  [96], [99]

Hydrures	Structures cristallographiques et paramètres de maille	Plans d'habitat	Relations d'orientation (Tableau 7)	Dilatation volumique	Quantité d'hydrogène
$\gamma$ -TiH	Tétragonal face centrée a = 0,420 nm c = 0,470 nm	$\{01\bar{1}0\}$ $\{10\bar{1}3\}$ $\{02\bar{2}1\}$	OR1 OR2	12,5 - 14%	1 – 3 %at
$\delta$ -TiHx avec $1.5 < x < 1.99$	Cubique face centrée a = 0,440 nm	$\{01\bar{1}0\}$ (0001) $\{01\bar{1}1\}$ $\{10\bar{1}2\}$	OR1 OR3 OR4	21- 29%	> 3 %at
$\varepsilon$ -TiHx avec $1.8 < x \leq 2$	Tétragonal face centrée a = 0,447 nm c = 0,440 nm		OR1 OR3	3 - 14,1%	> 60 %at

avec l  $\in$  [5-9].

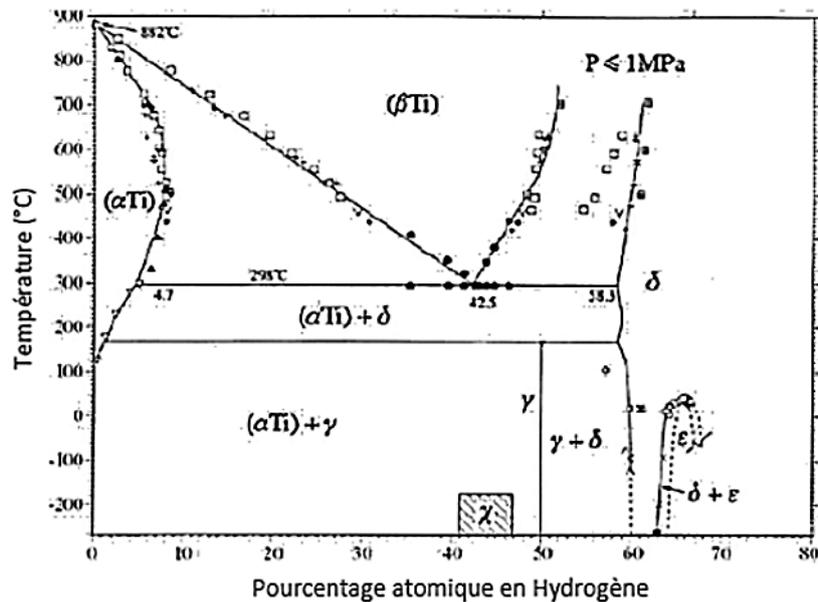


Figure 24: Diagramme de phase du binaire Ti-H [100]

Les hydrures peuvent se former au niveau du plan basal, des plans prismatiques, plans plus ou moins proches du plan basal, et des plans pyramidaux. Il existe plusieurs relations d'épitaxie entre les hydrures et la phase  $\alpha$  que l'on appelle communément « relations d'orientation ». La phase  $\gamma$ -TiH précipite lorsque la concentration d'hydrogène est comprise en 1% et 3%at et par un ensemble de processus de

cisaillement de la structure cristalline combiné à une migration simultanée de l'hydrogène à partir de la phase  $\alpha$ . Elle peut également être issue de la transformation  $\delta \rightarrow \gamma$  par le mécanisme précédemment évoqué. La phase  $\delta$ -TiHx naît à partir de la phase  $\alpha$  par transformation de type martensitique pour des teneurs en hydrogène intermédiaires. La phase  $\epsilon$ -TiHx, quant à elle, précipite à partir de la phase  $\alpha$  par transformation de type martensitique de la phase  $\delta$ -TiHx pour des teneurs en hydrogène supérieur à 60%at.

Ces hydrures se présentent sous forme de fines aiguilles (de taille variable), lenticulaires ou de plaquettes. Dans le titane  $\alpha$ , ils peuvent précipiter aux joints de grains et/ou à l'intérieur de certains grains (**Figure 25a**). Cependant, lors d'un chargement électrochimique, une couche d'hydrures est observée en surface du matériau (**Figure 25b**). Duquesnes et *al* [6] ont montré que l'évolution de la couche d'hydrure en surface du T40, sur un temps de chargement électrochimique de 50 heures, suit une loi parabolique (**équation I.3**).

$$e^2 = k \times t \quad \text{Équation I.3}$$

Avec  $e$  l'épaisseur d'oxyde mesurée,  $k = 1,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  la constante cinétique et  $t$  la durée de chargement (en secondes).

De plus, les hydrures sont considérés comme fragiles en-dessous de 150°C. Au-delà, les hydrures semblent être des phases ductiles. Toutefois, de nombreux auteurs ont mis en évidence que les valeurs de dureté, de module de Young et de la limite d'élasticité des hydrures sont plus élevées que celles du métal pur [101].

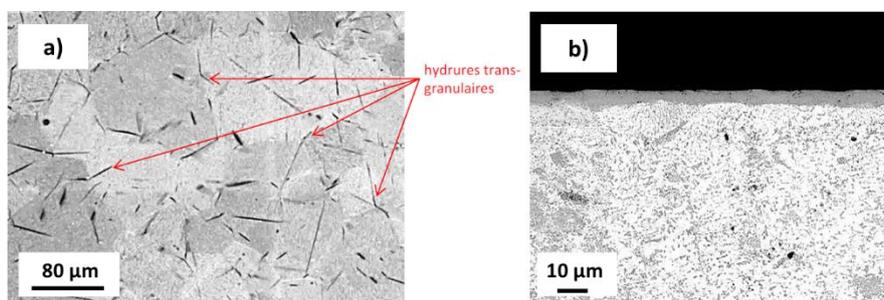


Figure 25: Observation MEB des hydrures présents aux joints de grain ainsi qu'à l'intérieur de certains grains dans la matrice a après hydruration en autoclave à 250°C, pendant 500 heures et sous pression de 1,5 bar d'hydrogène (a) et formation d'une couche d'hydrure après hydruration électrochimique à température ambiante, dans l'acide sulfurique diluée à 0,05 mol.L<sup>-1</sup> pendant 4 heures (b) [6].

Tableau 7: Relations d'orientation entre les hydrures et du titane  $\alpha$  [96], [99]

Relations d'orientations	Plans parallèles	Axes de zone	Plans d'interface
OR1	(0001)//(001)	$[\bar{1}\bar{2}10]$ // $[110]$	$(10\bar{1}0)$ // $(2\bar{2}0)$
OR2	(0001)// $(1\bar{1}1)$ (angle 4°)	$[\bar{1}\bar{2}10]$ // $[110]$	$(10\bar{1}3)$ // $(2\bar{2}0)$
OR3	$(10\bar{1}0)$ // $(\bar{1}11)$	$[\bar{1}\bar{2}10]$ // $[110]$	$(0001)$ // $(2\bar{2}4)$
OR4	$(\bar{1}011)$ //(001)	$[\bar{1}\bar{2}10]$ // $[110]$	$(10\bar{1}1)$ // $(\bar{1}11)$

### I.3 Endommagement du titane $\alpha$ par l'hydrogène

Pour de raisons multiples, le titane et ses alliages peuvent être fragilisé par l'hydrogène. La rupture d'un équipement, une erreur de manutention, des maintenances inadaptées, un couplage galvanique et d'autres traitements peuvent faciliter l'absorption de l'hydrogène au sein du matériau et le fragiliser.

#### I.3.1. Généralités sur les mécanismes d'endommagement par l'hydrogène

Une description unique du mécanisme de fragilisation par l'hydrogène n'existe pas car c'est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs paramètres tels que le milieu environnant, les propriétés et le type de matériau. Quatre mécanismes d'endommagement par l'hydrogène ont été proposés [3]:

- rupture par décohésion d'une interface ou par diminution de l'énergie de surface

Certains atomes d'hydrogène absorbés dans le matériau s'accumulent au niveau des interfaces (les plans cristallins, les interfaces entre inclusions/précipités, les interphases et les joints de grain, etc.) et forment des agrégats. Ces agrégats modifient l'environnement électronique des atomes métalliques voisins, leurs modes de vibration et leurs positions. L'énergie de liaison interatomique est ainsi diminuée et une décohésion d'interface est par conséquent induite. Ce phénomène s'accroît en fonction du taux de recouvrement de l'hydrogène. Lorsque l'énergie de surface est assez faible, on assiste à la germination et la propagation de fissures.

- fragilisation par formation de lacunes

Les atomes d'hydrogène absorbés diminuent l'énergie de formation de lacunes au sein du matériau. De ce fait, une apparition surabondante de lacunes s'ensuit. Ces lacunes migrent et se rejoignent entre elles, des nanocavités se forment ensuite puis des microcavités. La présence de microcavités provoque une

réduction du module d'élasticité accentuant ainsi l'écrantage des interactions de nature élastiques. Une rupture intercrystalline peut avoir lieu.

- fragilisation par déformation plastique

L'hydrogène, en solution solide, diminue l'énergie de faute d'empilement du matériau. Une émission de dislocations est enclenchée et elle évolue en fonction de la concentration d'hydrogène dans le matériau. Les dislocations deviennent également de plus en plus mobiles et de moins en moins déviées. Ensuite, l'espacement entre les dislocations est réduit, ainsi que le libre parcours moyen des dislocations. L'énergie de jonction des dislocations est également réduite. Par conséquent, on assiste à un durcissement, à une modification des propriétés mécaniques et une fragilisation du matériau.

- fragilisation par formation des hydrures

Pour certains matériaux, lorsque la limite de solubilité en volume ou locale (aux joints de grains par exemple) est atteinte, des hydrures de nature fragile se forment. La précipitation de ces hydrures entraîne une distorsion du réseau cristallin. En fonction de la nature de l'hydrure et des relations d'orientation entre l'hydrure et la matrice, la distorsion sera plus ou moins importante. Elle se fait par déformation élastique qui est principalement ou partiellement accommodée par les dislocations. De plus, les dislocations créées génèrent des champs de contraintes qui, après la ségrégation de l'hydrogène, facilitent la formation des hydrures. La fragilisation se traduit ici par une perte de ductilité, un durcissement, une diminution des propriétés mécaniques du matériau.

### I.3.2. Endommagement de la matrice $\alpha$ par l'hydrogène

Deux types de mécanisme sont principalement évoqués lorsqu'on parle d'endommagement de la matrice  $\alpha$  par l'hydrogène. On distingue le mécanisme de fragilisation par déformation plastique et/ou par formation des hydrures.

L'hydrogène en solution solide active les glissements de dislocations au sein du matériau. Comme évoqué dans la partie **I.1.2.1**, le glissement de dislocations a lieu principalement sur le plan prismatique. Néanmoins, il peut également se produire sur des plans dits « secondaires » comme les plans pyramidaux de premières espèces  $\Pi 1 < \mathbf{a} + \mathbf{c} >$  et le plan basal  $\mathbf{B} < \mathbf{a} >$ . Lorsque la concentration en hydrogène en solution solide augmente dans la phase  $\alpha$ , les dislocations deviennent de plus en plus mobiles et de moins en moins déviées sur les plans secondaires.

Les effets de l'hydrogène en solution solide dépendent fortement de la teneur en oxygène. Des essais de tension et relaxation réalisés à 300°C sur un alliage de zirconium, composé uniquement de phase  $\alpha$ , ont

révélé que le volume d'activation causé par l'hydrogène est plus important lorsque la quantité d'oxygène est modérée (autour de 0,31 %at). Pour des quantités d'oxygène supérieures à 0,65 %at, l'effet de l'hydrogène est moindre sur le volume d'activation (**Tableau 8**). Des essais de traction ont également été entrepris sur le même matériau entre 250°C et 400°C. Ils ont montré que l'hydrogène entraîne un adoucissement sous contrainte de l'alliage. Senkov et al confirme ces observations dans les alliages de titane ayant des teneurs en hydrogène différentes comprises entre 0.05 %at à 31 %at. Des tests de compression ont été réalisés entre 500°C et 1000°C. Un adoucissement de la phase  $\alpha$  important a été mis en évidence. Cet adoucissement semble être dû à un écrantage entre les interstitiels et les dislocations mobiles. Une diminution du module de Young et du module de cisaillement mais aussi une augmentation du coefficient de poisson ont été observées. Un affaiblissement des « liens interatomiques » a lieu dans le titane  $\alpha$  [5], [29], [34], [96], [99], [101].

Tableau 8: Impact de l'hydrogène et de l'oxygène sur le volume d'activation  $V/b^3$  du glissement prismatique  $P\langle a \rangle$  et du glissement pyramidal lors des essais de tension et relaxation effectués sur un alliage de zirconium, monophasé  $\alpha$ , à 300°C [96], [99].

%at H	0.31 %at $O_{eq}$		0.65 %at $O_{eq}$	
	P $\langle a \rangle$	$\Pi_1 \langle c+a \rangle$	P $\langle a \rangle$	$\Pi_1 \langle c+a \rangle$
0.046	-	-	90	30
0.119	128	44	-	
0.540	147	60	88	34

La formation des hydrures au sein de la matrice  $\alpha$  engendre une dilatation du réseau cristallin. En fonction du type d'hydrure, la dilatation sera plus ou moins importante. Les hydrures  $\delta$  provoquent une dilatation plus importante du réseau (**Tableau 6**). La dilatation volumique observée lors de la précipitation des hydrures se fait par une distorsion du réseau cristallin qui s'avère être anisotrope à cause de la nature de la maille cristalline (structure hexagonale compacte). L'allongement est plus important suivant l'axe  $\vec{c}$  que suivant l'axe  $\vec{a}$ . Cette dilatation génère des dislocations au sein du matériau entraînant un durcissement de ce dernier. Les propriétés mécaniques du titane  $\alpha$  se voient ainsi modifiées [96], [99].

La fragilisation du T40 par l'hydrogène dépend fortement des conditions de chargement. En milieu aqueux, aucune fragilisation du T40 n'a été mise en évidence. Il en est de même dans l'eau de mer à 90 et 170°C et dans NaCl (35 g/L) à 70°C. Toutefois, d'autres conditions de chargement ont permis de mettre en évidence le rôle fragilisant de l'hydrogène dans le T40. Des chargements en hydrogène gazeux, à 450°C, suivi d'essais de traction à froid, ont montré une perte de ductilité lorsque la concentration en hydrogène croît et une fragilisation du T40 pour des teneurs en hydrogène comprises entre 2790 ppm et 3490 ppm (**Figure 26**). Le faciès de rupture du T40 chargé en hydrogène contenant 600 ppm d'hydrogène est ductile, alors qu'il est fragile pour le T40 contenant 3490 ppm d'hydrogène (**Figure 27**). L'absorption d'hydrogène par chargement gazeux à haute température fragilise le T40 [4].

Huez et al ont mis en exergue que les hydrures au sein du T40 modifient la vitesse, la localisation et la germination des cavités durant les essais de traction. En effet, lorsque que le T40 n'est pas chargé en hydrogène, les cavités sont situées au niveau des macles tandis qu'elles sont situées au niveau des hydrures orientés dans le sens de la sollicitation dans le T40 chargé en hydrogène. Ces cavités se forment lors de l'essai et leur cinétique de germination va être guidée par la rupture, ce qui n'est pas le cas du T40 non chargé [34].

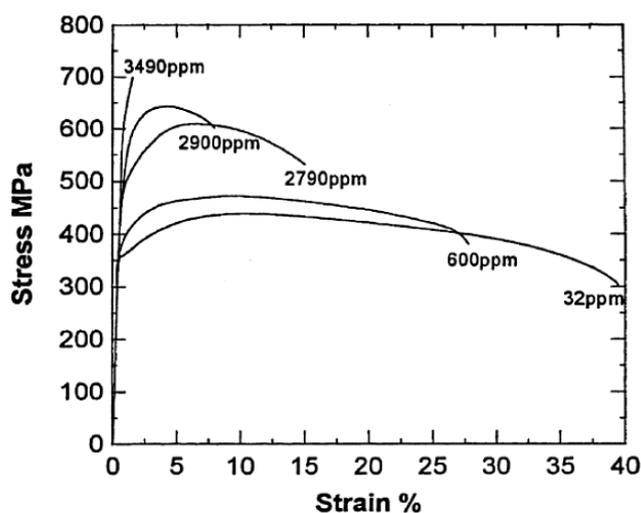


Figure 26: Courbes de traction conventionnelles à  $2,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  à température ambiante du T40 non chargé et chargé à  $475^\circ\text{C}$  par voie gazeuse (a) [4].

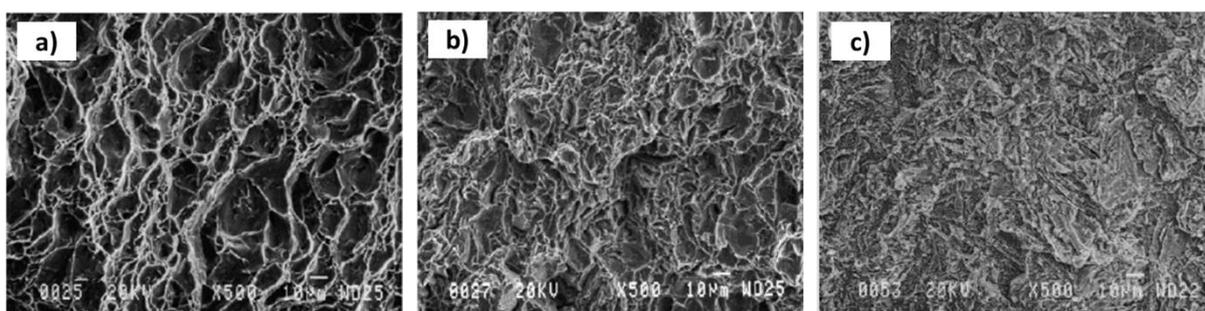


Figure 27: Faciès de rupture du T40 non chargé en hydrogène (a), du T40 contenant 600 ppm (b) et 3490 ppm (c) d'hydrogène après chargement gazeux d'hydrogène à  $475^\circ\text{C}$  [4].

## I.4 Traitements mécaniques susceptibles de protéger le titane contre l'hydruration

L'objectif de notre étude est de réduire et/ou stopper l'absorption de l'hydrogène par le T40 pour éviter l'apparition d'une rupture prématurée du matériau. Pour ce faire, nous avons envisagé de déformer plastiquement notre matériau par laminage à froid ou par grenailage de précontrainte.

## I.4.1. Laminage à froid

### I.4.1.1. Généralités

Le laminage est un procédé de mise en forme qui consiste à réduire la section d'un produit par déformation plastique grâce aux forces de compression exercées par la réduction de l'espace entre les cylindres du laminoir ainsi qu'aux frottements qu'ils induisent par leur rotation inverse (**Figure 28**). Le produit laminé peut être obtenu après un ou plusieurs passages dans l'emprise (zone de contact entre les cylindres de travail de la cage et le produit), endroit où s'effectue l'écroutissage de la matière.

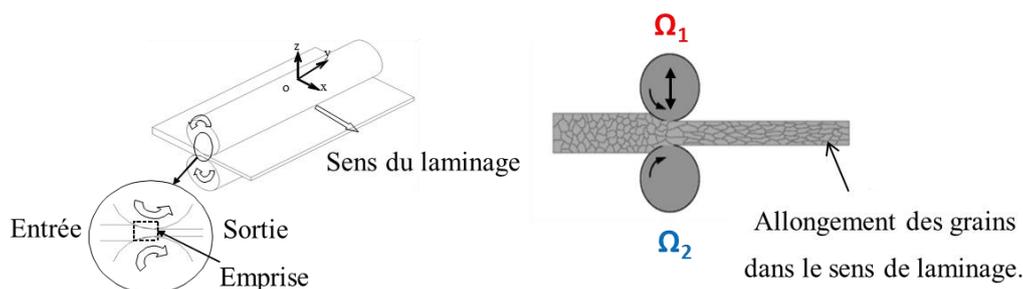


Figure 28: Schématisation simplifiée du procédé de laminage à froid ou à chaud.  $V_{\Omega_1}$  est la vitesse du rouleau en contact avec la face supérieure du feuillard et  $V_{\Omega_2}$ , celles du rouleau du rouleau en contact avec la face inférieure du feuillard [101].

Il existe deux types de laminage : à froid et à chaud. En ce qui concerne le T40, le laminage à chaud se fait autour de la température  $T_{\beta} = 913^{\circ}\text{C}$ . Elle est supérieure à  $T_{\beta}$  si l'on souhaite avoir une microstructure constituée uniquement de phase  $\beta$  ou biphasé  $\alpha + \beta$ , ou inférieure à  $T_{\beta}$  si l'on souhaite obtenir une microstructure constituée uniquement de phase  $\alpha$ . À partir d'une brame, le laminage à chaud permet d'atteindre des épaisseurs de 3 ou 4 mm maximum. Quant au laminage à froid, la température avoisine  $25^{\circ}\text{C}$  et permet d'obtenir des épaisseurs plus faibles jusqu'à environ 0,5 mm. Cette étape permet également de calibrer les propriétés mécaniques et l'état de surface souhaités [102], [103].

Le laminage peut être soit symétrique (dit laminage conventionnel) soit asymétrique. On dit que le laminage est symétrique lorsque les cylindres du laminoir ont une même géométrie et qu'ils tournent à une vitesse angulaire identique. Par contre, on parle de laminage asymétrique lorsque les cylindres ont une asymétrie géométrique comme des diamètres différents par exemple, et/ou tournent à des vitesses

angulaires différentes et/ou ont des états de surface différents. Par ailleurs, l'asymétrie peut également être induite par un gradient de température ou de paramètres rhéologiques entre les deux faces du produit. Ainsi, les composantes de cisaillement générées au sein de la matière au cours du laminage asymétrique, au niveau de l'emprise, ont des amplitudes plus importantes que celles générées lors du laminage symétrique (**Figure 29**) [104].

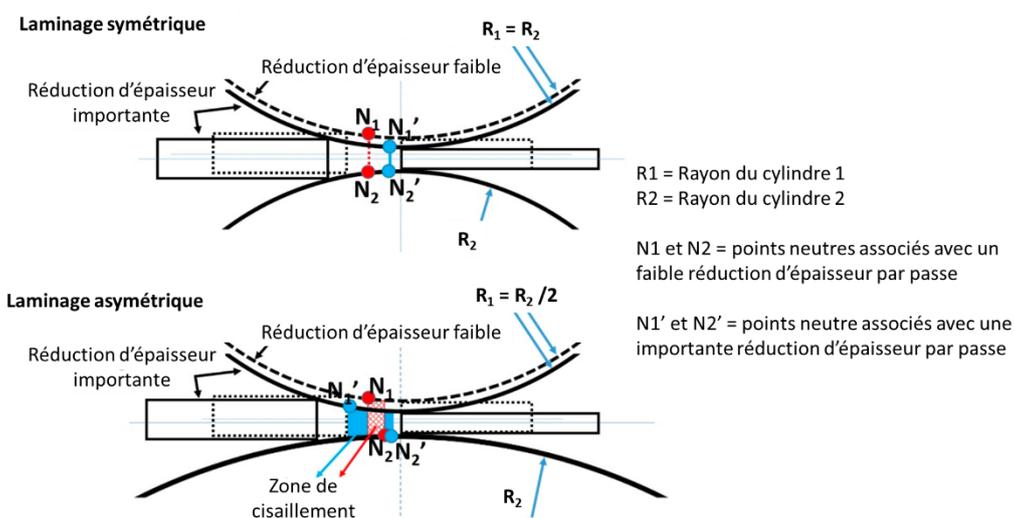


Figure 29: Schémas comparatifs montrant la position des points neutres lors du laminage symétrique et asymétrique, pour des réductions d'épaisseur faible et importante par passe. La région de cisaillement est indiquée en bleu et en rouge pour le laminage asymétrique [102].

#### I.4.1.2. Quelques dispositifs et problèmes géométriques liés au laminage

Il existe plusieurs types de laminoirs pouvant contenir une à plusieurs cages. On distingue les laminoirs dit « laminoir réversible », « train de laminoir » et « tandem » (**Figure 30**). Le laminoir réversible est constitué d'une cage où le produit peut être laminé en plusieurs passes et selon différentes directions. Le train de laminage est un ensemble de laminoirs réversibles non connectés qui se suivent, permettant de réaliser plusieurs passes de laminage successivement. Le tandem est une installation plus complexe qui permet au produit d'être laminé en plusieurs passes en étant pris entre plusieurs cages en même temps. Dans les deux derniers cas, le type de cages peut être différent d'un laminoir réversible à l'autre ou d'une cage à l'autre.

Il existe également différents types de cage de laminoir (**Figure 31**) [105]. On retrouve des cages constituées de :

- 2 cylindres de travail encore appelé « cage duo » de grand diamètre ;
- 4 cylindres dont 2 cylindres de travail (diamètre plus faible) soutenus par 2 cylindres d'appui de diamètre plus important. Il est encore appelé « cage quarto » ;

- 6 cylindres encore appelé « cage sexto ». On distingue des cages sexto ayant 2 cylindres intermédiaires mobiles et 2 cylindres d'appui ou celles ayant les cylindres ont un mouvement conique, en plus des 2 cylindres de travail;
- 12 cylindres (6 cylindres de part d'autres des faces du produit à laminé) encore appelé « cage duodécimo » ;
- 20 cylindres encore appelés « Sendzimir mill ».

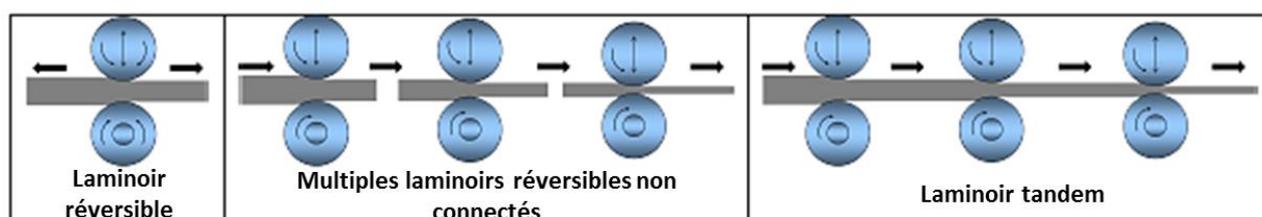


Figure 30: Schématisation simplifiée des types de laminoir permettant de réaliser le laminage du produit en plusieurs passes [103].

Les cylindres de travail sont ceux en contact avec le produit laminé au niveau de l'emprise. Lorsque la cage est constituée de plusieurs cylindres, les cylindres de travail ont un diamètre plus faible comparé aux autres. Ils reçoivent tous les efforts de laminage au niveau de l'emprise. Les cylindres d'appui, lorsqu'ils sont présents, ont toujours un plus grand diamètre. Ils doivent également être plus rigides afin de minimiser à la fois l'hétérogénéité de la répartition de l'effort dans la largeur du produit, de la réduction de l'épaisseur et de la planéité. En effet, lors du laminage à froid des feuillards, plusieurs défauts géométriques peuvent naître, impactant ainsi la planéité du feuillard (**Figure 32**). Les défauts de planéité globaux sont dits « développables » tandis que les défauts locaux sont dits « non-développables ». Ils peuvent avoir pour origine :

- la déformation des cylindres entraînant un déplacement vertical supérieur à l'épaisseur de la tôle (par aplatissement induit lors de réduction du rayon des rouleaux, par flexion de l'axe du rouleau considéré comme une poutre ou par dilatation hétérogène des rouleaux générée par échauffement de la matière au niveau de l'emprise) ;
- une anomalie de distribution de vitesses (par mauvais contrôle de vitesses) ou d'efforts de frottement au niveau des deux faces du feuillard (par mauvaise lubrification) induisant une élongation hétérogène du feuillard.

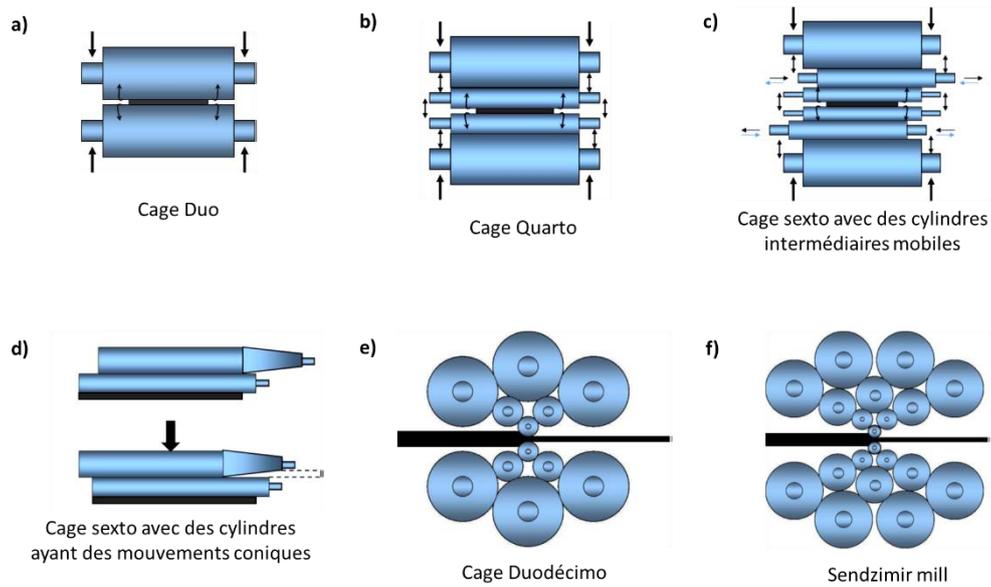


Figure 31: Types de cage que l'on peut retrouver sur un laminoir [103]

Hormis les défauts manifestes présentés à la **Figure 32**, il existe également des défauts latents qui donnent un aspect plus ou moins plat ou parfaitement plat au feuillard, lors du laminage. Ces défauts naissent de la traction (de bobinage, d'intercage, de débobinage, etc.) exercée sur la tôle introduisant une distribution de contraintes internes ou résiduelles et pourront se manifester après la découpe [102], [103], [105].

Pour éviter les défauts de planéité, plusieurs solutions sont proposées notamment par l'emploi de systèmes de contrôle de planéité comme des jauges d'épaisseur locale, par l'utilisation de cages à plusieurs cylindres dont un au moins est mobile, ou encore à l'aide de boucles de régulation ou de modèles mécaniques.

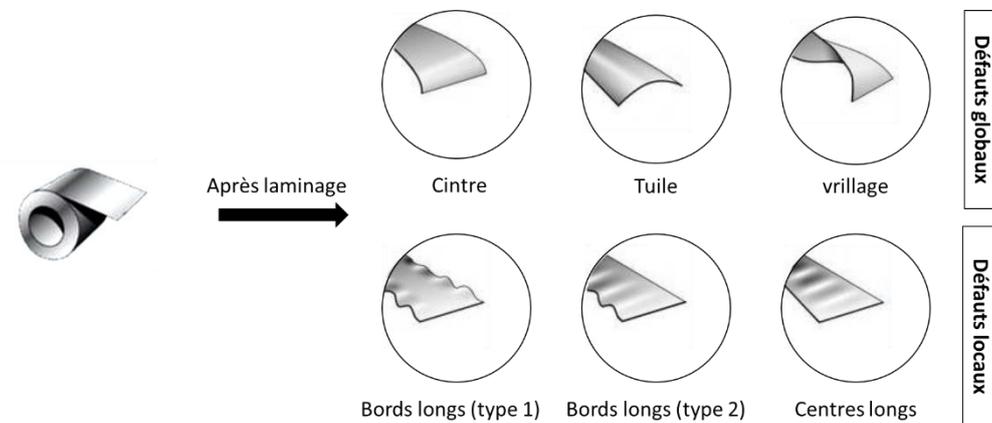


Figure 32: Différents types de défauts de planéité rencontrés lors du laminage des feuillards [101].

### I.4.1.3. Effet du laminage sur la microstructure du titane $\alpha$

Lors du laminage, on assiste à un raffinement de grains qui s'intensifie au fur et à mesure que le taux de réduction augmente [38], [106], [107]. Wronski *et al* [82] ont montré que laminier asymétriquement du feuillard T40 avec un taux de réduction de 20% réduit fortement la taille des grains comparé au laminage symétrique, au centre du feuillard. Par contre, lorsqu'on réduit le même feuillard de 40%, il n'y a pas de différence significative au niveau de la taille de grain. Il constate également que le laminage asymétrique accentue le raffinement à l'intérieur d'un grain.

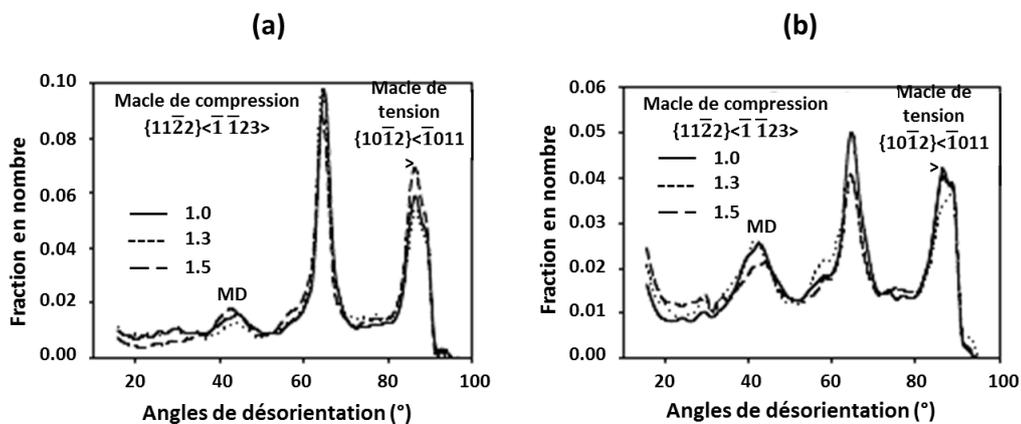


Figure 33: Profil des désorientations des grains des feuillards de titane commercialement pur de grade 2 (T40) laminés symétriquement (rapport de vitesse  $RV = \frac{\Omega_1}{\Omega_2} = 1$ ) et asymétriquement (rapport  $RV=1,3$  et  $RV = 1,5$ ) avec un taux de réduction de 20% (a) et de 40% (b). On observe des macles de compression à  $64,62^\circ$  (MC1) et de tension à  $84,78^\circ$  (MT1) ainsi que des macles dites macles doubles (MD) à  $41^\circ$  ( $41^\circ < 41\bar{5}3 >$ ) [81].

Lors du laminage symétrique ou asymétrique, l'accommodation de la déformation se fait principalement par maclage lorsque que le taux de réduction est inférieur ou égal à 40%. Toutefois, des glissements de dislocations ont également lieu (Figure 33). Lorsque le taux de réduction est supérieur à 40%, la déformation du matériau se fait par glissement de dislocation. Les types de macles et les systèmes de dislocations qui s'activent au cours du laminage à froid du titane  $\alpha$  ont été respectivement mis en évidence à la partie I.1.2.2 et I.1.2.1 de ce chapitre.

De plus, la quantité de macles de tension (MT1)  $85^\circ < 11\bar{2}0 >$  ( $\{10\bar{1}2\} < \bar{1}011 >$ ) et de compression (MC1)  $65^\circ < 10\bar{1}0 >$  ( $\{11\bar{2}2\} < \bar{1} 123 >$ ) diminue de manière significative lorsqu'on réduit l'épaisseur de la tôle T40 de 20% à 40%. Lors du laminage symétrique, la quantité de macles doubles (MD) est faible et n'évolue pas de manière significative. Aussi, les macles de compression sont plus nombreuses que les macles de tension au sein de la matrice, et ce quel que soit le rapport de vitesse imposé. Toutefois, la différence entre ces deux types de macle est très importante pour un taux de réduction de 20% et diminue

fortement pour taux de réduction de 40%. Lors du laminage asymétrique, la quantité des différentes macles n'évolue pas significativement comparé au laminage symétrique sauf celle des macles de tension  $85^\circ\langle 11\bar{2}0 \rangle$  lors d'une réduction d'épaisseur de 20% avec un rapport de vitesse  $RV = 1,5$  [82] (**Tableau 9**).

Tableau 9: Influence du laminage asymétrique ( $\omega_1/\omega_2 \neq 1$ ) sur la longueur de fraction des joints de macles apparue lors de la réduction du feuillard de titane commercialement T40 de 20% et de 40% [82].

	Taux de réduction					
	20%			40%		
$A = \omega_1/\omega_2$	1.0	1.3	1.5	1.0	1.3	1.5
MC1 : $65^\circ\langle 10\bar{1}0 \rangle$	22.2	23.2	20.1	11.2	9.1	8.4
MT1 : $85^\circ\langle 11\bar{2}0 \rangle$	14.9	13.6	18.1	9.2	7.3	7.8
MD : $41^\circ\langle 41\bar{5}3 \rangle$	0.9	0.9	1.3	2.9	2.6	2.1

Le laminage, qu'il soit symétrique ou asymétrique engendre, une modification de la texture [106]. Dhinwal et al l'ont montré dans le cas de l'acier [108].

## I.4.2. Le procédé de grenailage de précontrainte

### I.4.2.1. Généralités

Le grenailage de précontrainte est un traitement mécanique de surface très utilisé en industrie. Il permet d'améliorer la résistance à la corrosion et la tenue à la fatigue des matériaux en réduisant la formation ainsi que la propagation des fissures en surface. Ce procédé consiste à introduire superficiellement des contraintes résiduelles de compression en déformant plastiquement la surface de la pièce à traiter soit par projection de grenailles à l'aide d'une buse ou d'une turbine (grenailage dit conventionnel) (**Figure 34**), soit par projection de grenailles par ultrason (grenailage à ultrason).

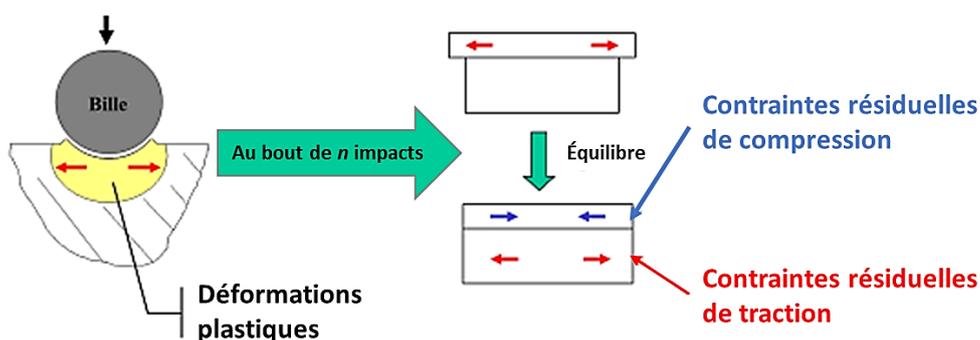


Figure 34: Schéma simplifié du principe de grenaillage de précontrainte et illustration des conséquences sur le matériau [108].

Le grenaillage conventionnel s'effectue soit à l'aide d'une grenailluse à air comprimé (**Figure 35a**) ou soit à l'aide d'une grenailluse à turbine (**Figure 35b**). Les grenailluses à air comprimé utilisent l'air comprimé pour aspirer les grenailles logées au niveau de la trémie de récupération (par effet venturi) pour ensuite les acheminer vers la buse (par aspiration ou par surpression) et enfin les projeter sur la pièce à traiter avec une vitesse de propagation élevée (de 20 à 120 m/s). Selon la norme AMS 2430, les médias (en métal, céramique, verre, etc.) doivent avoir une forme sphérique, sphéroïde et/ou ellipsoïdale. Leur taille est comprise entre 0.18 mm et 2.0 mm et leur vitesse dépend fortement de la pression de l'air comprimé. La buse, généralement montée sur un système robotisé, impose la trajectoire à la grenaille. Ce type de grenailluse est fortement utilisé en industrie. Elle permet de grenailler des pièces avec une forte précision. Les grenailluses à turbine créent une force centrifuge permettant de maintenir un flux continu et la projection des grenailles sur la pièce à traiter par la rotation à grande vitesse (1000 à 3000 tr/min) d'une turbine. La vitesse de rotation de la turbine contrôle l'énergie d'incidence des media sur la surface de la pièce à traiter et par conséquent l'intensité du grenaillage. Ce type de grenaillage est utilisé pour grenailler de grandes séries de pièces de géométrie simple dont le taux de recouvrement n'est pas imposé.

Les grenailluses à ultrason (**Figure 35c**) utilisent un résonateur à ultrason pour générer des vibrations de haute fréquence (20 kHz) permettant ainsi de mettre les grenailles en mouvement et de leur attribuer une accélération dans la sonotrode. La pièce maintenue dans la sonotrode reçoit ensuite les média dans toutes les directions. Aussi, il est primordial que les média soient parfaitement sphériques, que leur diamètre soit plus important que celui utilisé pour le grenaillage conventionnel et une vitesse entre 2 et 20 m/s. Ce type de grenaillage est récent et permet d'obtenir des surfaces en meilleur état et une épaisseur de matière déformée plastiquement plus importante. On utilise moins de grenaille au cours du traitement comparé aux deux autres types de grenailluses car il n'est pas nécessaire de les renouveler pendant le traitement. Cela représente un avantage pour l'industriel. Toutefois, le temps de traitement est plus long comparé au grenaillage conventionnel [109]–[113].

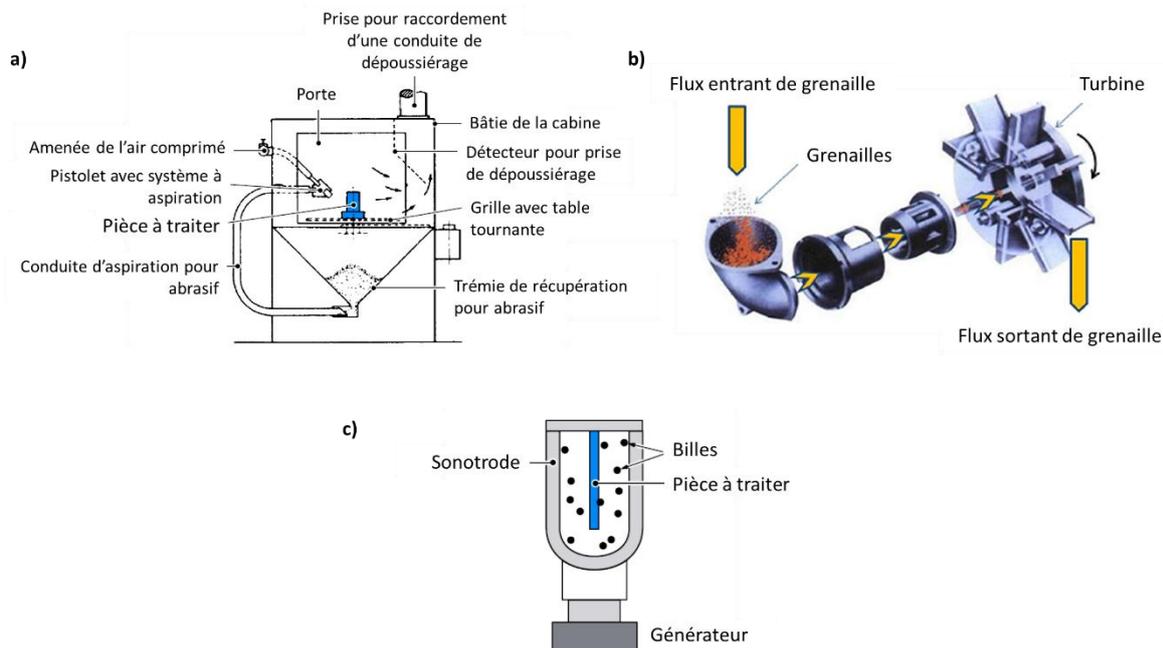


Figure 35: Différents types de grenailleuse : grenailleuse à air comprimé (a), grenailleuse à turbine (b), grenailleuse à ultrason (c) [108], [110].

Par la suite, seul le grenailage à air comprimé fera l'objet de notre étude car c'est le procédé qui sera utilisé pour grenailer les feuillards, mais également l'intérieur et l'extérieur des tubes T40. Il est moins onéreux et très facile à mettre en œuvre dans l'industrie.

#### I.4.2.2. Paramètres de contrôle du grenailage de précontrainte

Le procédé de grenailage de précontrainte fait intervenir une grande quantité de paramètres opératoires comme le type de média (nature, taille, forme, etc.), sa vitesse de propagation, son débit, sa trajectoire, et bien d'autres paramètres. Ces différents paramètres donnent d'innombrables combinaisons possibles de conditions de traitement. Pour simplifier la mise en œuvre du procédé, des paramètres généraux ont été identifiés. On distingue principalement le taux de recouvrement, la saturation et l'intensité d'Almen. Ces trois paramètres permettent d'assurer la reproductibilité des conditions de traitement d'une campagne à une autre lorsqu'ils sont figés. Ils permettent également de contrôler la qualité et les effets du procédé sur la pièce à traiter.

##### I.4.2.2.a. Le taux de recouvrement

Le taux de recouvrement représente le pourcentage de surface traitée sur la surface totale à grenailer (équation I.4) et dépend du temps de grenailage, de la fréquence des impacts vus par la pièce, de la

vitesse des grenailles ainsi que de la géométrie de la pièce. Une des techniques pour caractériser la surface traitée est l'observation au microscope, à un grossissement faible (de x10 à X30) et à l'aide d'un mince film fluorescent disposé sur la pièce grenillée avant observation. Des recouvrements inférieurs à 100% signifient que la pièce n'est pas totalement grenillée. Au-delà, cela signifie que le temps de traitement est plus long que le temps nécessaire pour greniller entièrement la pièce. Par exemple, un taux de recouvrement de 125% signifie qu'il faut 1,25 fois le temps nécessaire pour obtenir un taux de recouvrement de 100% [109], [114].

$$\text{Recouvrement (en \%)} = 100 * \frac{\text{Surface impactée}}{\text{Surface}_{\text{totale grenillée}}} \quad \text{Équation I.4}$$

#### *1.4.2.2.b. Intensité d'Almen et la saturation*

L'intensité d'Almen (noté IA dans la suite du manuscrit) tient compte de plusieurs paramètres tels que les dimensions, la masse volumique, la vitesse, la dureté et l'angle d'impact du média utilisé pendant le procédé. Elle représente l'énergie d'impact des grenailles en surface de la pièce à traiter.

Pour déterminer ce paramètre, on utilise des éprouvettes plates d'Almen normalisées encore appelées jauges d'Almen, en acier XC65. Il en existe 3 : les éprouvettes de type N, A et C dont les dimensions sont identiques (76,2 x 18,90  $\mu\text{m}^2$ ) sauf l'épaisseur qui est respectivement égale à 0,78 mm, 1,29 mm et 2,38 mm. La méthode de détermination de l'IA se fait comme suit : les éprouvettes sont grenillées après être préalablement fixées par des vis latérales sur un bloc d'acier servant d'enclume et de support puis la flèche d'Almen (l'espace maximale entre le bloc d'acier et l'éprouvette) est mesurée avec un comparateur définissant ainsi l'IA (**Figure 36**). En effet, une courbure convexe apparaît sur la face déformée plastiquement en raison de l'introduction de contraintes résiduelles de compression lors du grenillage.

En France, l'IA s'exprime en centièmes de millimètre et la lettre qui suit est le type d'éprouvette utilisée au cours du procédé. L'IA F15N signifie une flèche d'Almen de 15/100 mm avec une éprouvette de type N. F15-30N signifie une flèche d'Almen comprise entre 15/100 mm et 30/100 mm avec une éprouvette de type N. L'éprouvette la plus utilisée est l'éprouvette de type A. Les autres éprouvettes ne sont utilisées que si l'éprouvette de type A est hors limite. Selon la norme française, l'éprouvette de type A est utilisée pour atteindre des IA comprises entre F10A et F60A. Celle de type C, permet d'atteindre des IA supérieures à F15C alors que celle de type N, nous permet d'atteindre des IA inférieures ou égales à F45N [109], [114], [115].

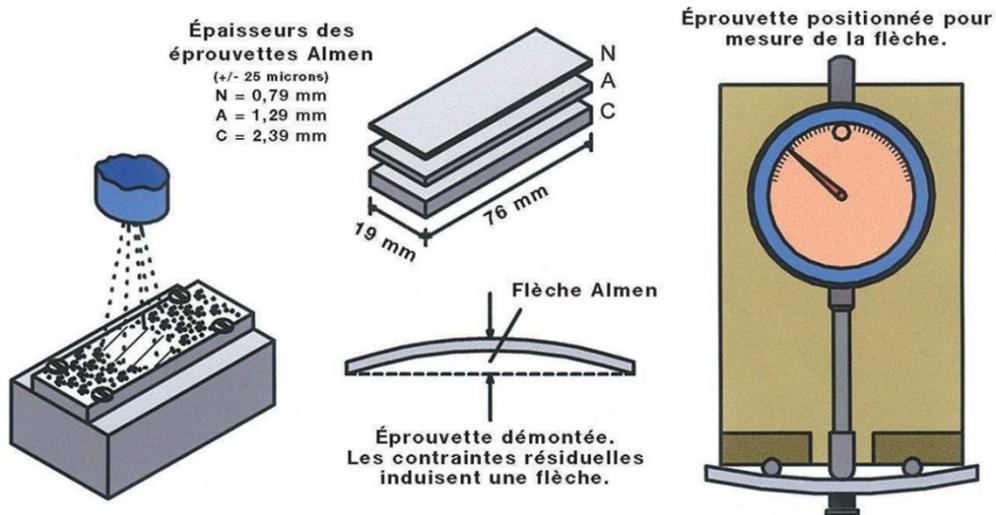


Figure 36: Méthode de détermination de la flèche d'Almen et l'intensité d'Almen [113].

La courbe de saturation se trace en fonction de la flèche Almen et du temps de grenailage (**Figure 37**). A partir de cette courbe, on peut déterminer le temps minimal au-delà duquel l'augmentation de la flèche Almen demeure inférieure à 10 % pour une exposition supplémentaire équivalente au temps  $t_s$ , soit un total de  $2 t_s$  [114].

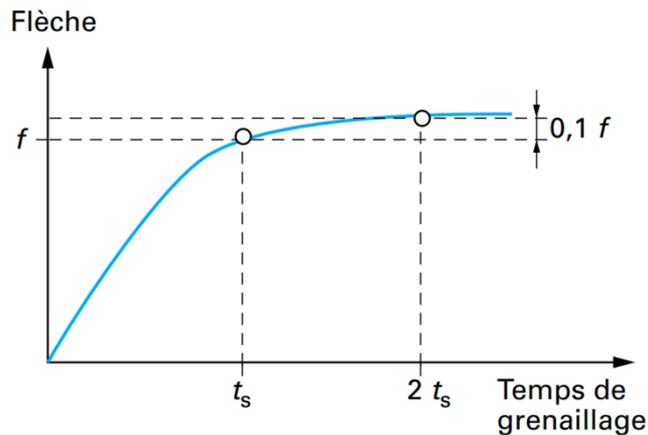


Figure 37: Courbe de saturation de l'éprouvette d'Almen [114]

#### I.4.2.3. Paramètres de grenailage influençant les effets du procédé sur la matière

A l'énergie incidente des grenailles identique, la modification d'un des paramètres opératoires du procédé (liés à la mise en œuvre du grenailage ou aux caractéristiques de la grenaille) peut impacter l'énergie absorbée par la pièce à traiter de manière significative. De ce fait, les profils de contraintes résiduelles se voient modifiés : amplitude de contraintes de compression en surface, amplitude de contraintes de compression maximale et sa position, ainsi que l'épaisseur de matière soumise à l'état de

contraintes de compression (**Figure 38**). Une évolution des contraintes résiduelles peut traduire une évolution de l'écroutissage en surface.

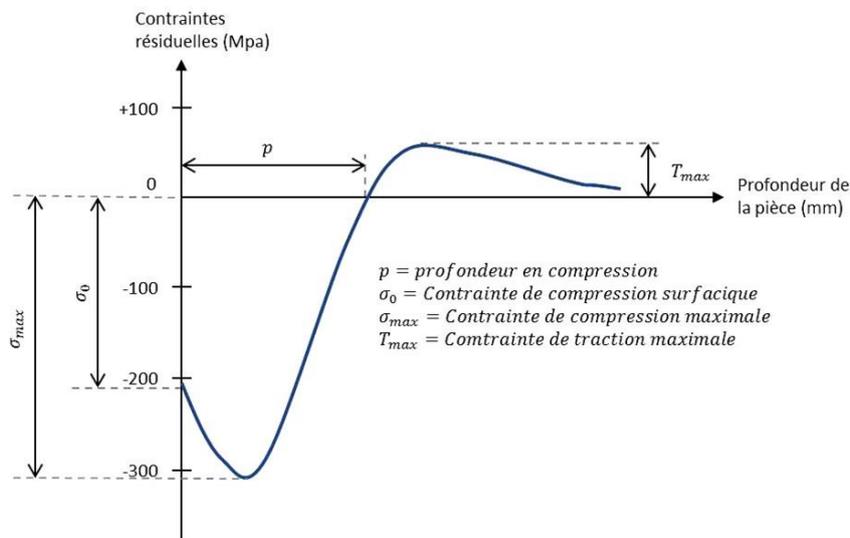


Figure 38: Profil typique de contraintes résiduelles habituellement obtenu après grenailage de précontrainte d'un matériau [108].

Les données sur le titane commercialement pur de grade 2 étant peu nombreuses, ce sont les effets de certains paramètres opératoires sur les aciers qui sont exposés dans cette partie. Bien que la réponse mécanique des aciers soit différente de celle du T40, ces données nous amènent à penser que ces mêmes paramètres pourraient également avoir un impact sur les profils de contraintes résiduelles au sein du T40.

#### 1.4.2.3.a. Effets de la nature et du diamètre du média

Des média de nature différente supposent que leur dureté et leurs propriétés mécaniques diffèrent également. Il est primordial que les grenailles aient au moins la même dureté que la pièce à grenailier afin que cette dernière puisse être déformée plastiquement en surface. Des études montrent que la contrainte maximale augmente lorsqu'un matériau est grenailé avec un média dur. Elles montrent également que la rugosité est plus importante lorsque la grenaille est dure. Seule des exigences particulières peuvent pousser l'expérimentation à choisir des média plus faibles. Aussi, lorsque le média est beaucoup plus dur que la pièce à traiter, il se détériore moins vite. De plus, pour éviter toute pollution superficielle, il est recommandé d'utiliser des grenailles de même nature que la pièce à traiter.

La littérature montre également que le diamètre de la grenaille impacte la profondeur affectée par les contraintes de compression. Elle augmente avec le diamètre du média. L'amplitude des contraintes

résiduelles de compression en surface et l'amplitude des contraintes résiduelles de compression maximale ne varie pas de façon significative (**Figure 39a**) [114]. Youssef et *al* a confirmé ces observations grâce un modèle de calcul par éléments finis simulant activement les effets du procédé de grenailage de précontrainte sur un acier à haute résistance mécanique (**Figure 39b**) [116].

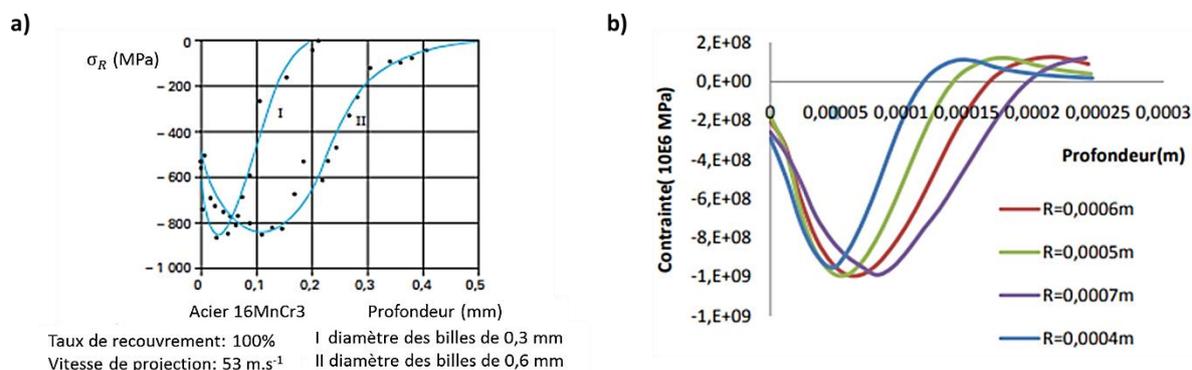


Figure 39: Effet de la taille (diamètre ou rayon R) des médias montré expérimentalement (a) [112] et par simulation par élément finis (b) [114].

#### 1.4.2.3.b. Effets de la vitesse de projection des média

Lors du grenailage, la vitesse de propagation varie de 20 à 120 m.s<sup>-1</sup>. Lorsque la vitesse de projection des média augmente et que les autres paramètres demeurent constants, l'épaisseur de matière déformée, l'amplitude maximale de contraintes résiduelles de compression et la profondeur soumise en compression augmentent (**Figure 40**). Lorsqu'on utilise une grenailleuse à air comprimé, la vitesse de propagation est gérée par le diamètre et la position de l'injecteur sur le jet d'air entre la pièce à traiter et la buse. Le diamètre de la buse de tir et la pression de l'air influent également sur cette vitesse [114].

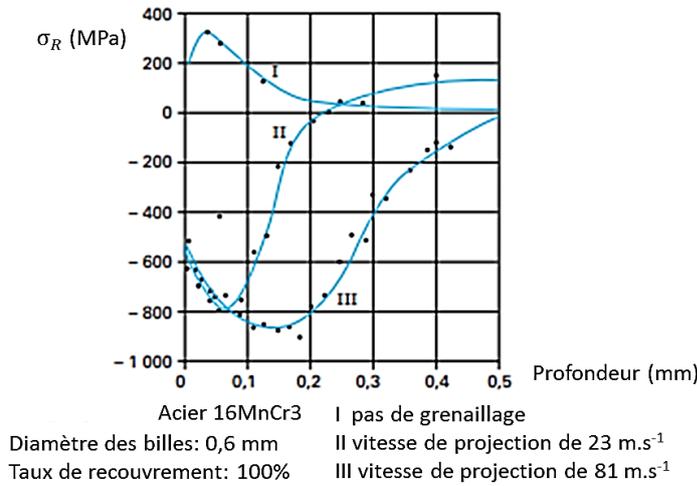


Figure 40: Influence de la vitesse de propagation des grenailles lors du grenaillage [112].

#### I.4.2.3.c. Effets du taux de recouvrement et l'intensité d'Almen

Le taux de recouvrement est étroitement lié au temps de grenaillage. En effet, plus le temps de grenaillage est long, plus le taux de recouvrement l'est également. De même, plus la durée de traitement est importante, plus le nombre d'impact sur la pièce augmente. Des essais de grenaillage réalisés sur un acier faiblement allié à l'état de trempe et revenu ont révélé que la variation du taux de recouvrement augmente et déplace la contrainte résiduelle maximale de compression vers l'intérieur du matériau traité. De plus, l'épaisseur de matière déformée et la zone soumise à un état de contrainte de compression augmentent également (**Figure 41a**) [114]. Youssef observe la même chose en fixant tous les paramètres sauf le nombre d'impacts sur un acier à haute résistance mécanique, à partir de son approche de modélisation (**Figure 41b**) [116].

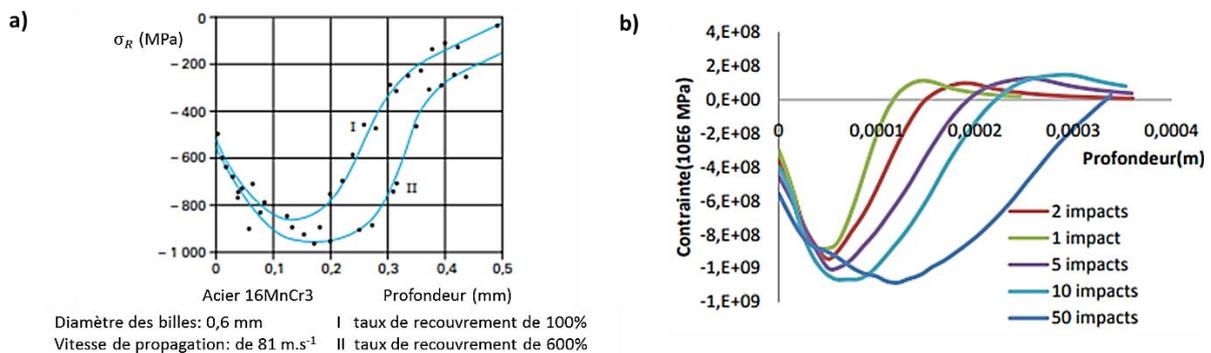


Figure 41: Influence du taux de recouvrement (a) [112] et du nombre d'impact (b) [114] lors du grenaillage.

Aussi, Boyer fait les mêmes observations en ce qui concerne l'intensité d'Almen (**Figure 42**). En grenillant l'inconel avec différentes intensités d'Almen et un même taux de recouvrement (200%), il remarque que la contrainte résiduelle maximale de compression croît et se déplace vers l'intérieur. En surface, elle évolue mais pas de manière claire avec l'intensité d'Almen. Il observe également que l'épaisseur soumise en compression augmente et corrobore ce résultat avec une épaisseur déformée plus importante lorsque l'intensité d'Almen augmente [111].

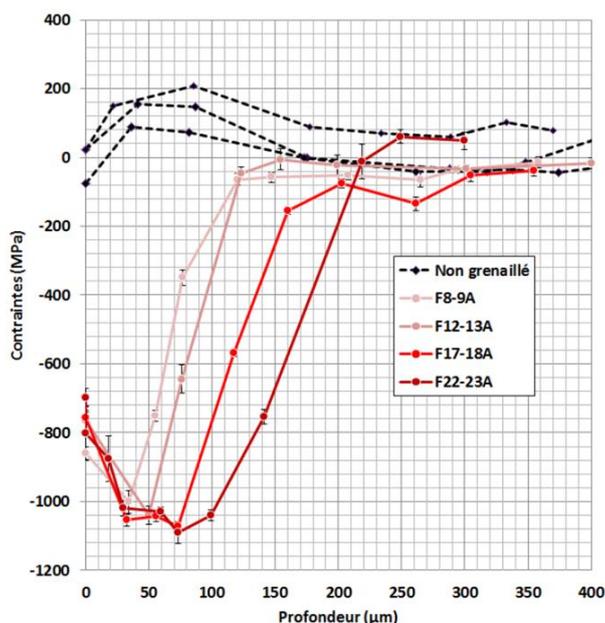


Figure 42: Influence des intensités d'Almen (IA) appliquées sur le grenailage [109].

#### I.4.2.4. Effets sur le T40 : toutes technologies de grenailage confondues

Dans la littérature, on retrouve peu d'études sur l'évolution de la microstructure du Ti-CP de grade 2 (T40) lors du grenailage. Dans cette partie, nous en présenterons quelques unes.

Unal et al [117] ont étudié l'évolution de la microstructure du T40 au cours de diverses campagnes de grenailage sévères à l'aide de grenailles en acier (S230) et une grenailleuse à air comprimé. 8 IA ont été choisies, qui varient de F28-30A à F8-10C. À l'issue des essais, les auteurs remarquent que la rugosité de surface des feuillets grenillés augmente avec l'IA (de 3,97 à 13,37 μm) ainsi que l'épaisseur de matière déformée qui varie entre 150 et 200 μm. Les auteurs constatent également que la surface est de plus en plus dure lorsque qu'on augmente l'IA. On forme des nano-grains en surface (taille inférieure à 100 nm) et leur taille diminue au fur et à mesure que l'IA augmente. Elle demeure constante à partir d'une IA F34-36 (27 nm). Les profils de microduretés obtenus sont typiques du grenailage : la dureté est très élevée en surface et diminue au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. De plus, la déformation plastique sévère apportée par le traitement induit des fractures en surface [3].

Thomas et al [118] ont étudié le mécanisme de déformation d'une barre de Ti-CP de grade 2 laminée (taille de grains de  $31 \pm 5 \mu\text{m}$ ) grenillée avec un média en acier, un taux de recouvrement de 100% et une IA de 9A à l'aide d'une grenailleuse à air comprimé. Le matériau se déforme principalement par maclage. Des macles de tension de type  $\{10\bar{1}2\}$  (MT1) sont majoritairement observées. L'étude montre également que la fraction de longueur de joints des macles diminue au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la surface. Aussi, l'étude révèle que plus la température de la pièce augmente, plus la densité de macles augmente au cours du grenailage.

Huang et al [119] étudient l'évolution de la microstructure ainsi que les propriétés mécaniques d'un feuillard Ti-CP (grade 2) de 4 mm d'épaisseur grenillé avec des média en acier à l'aide d'une grenailleuse à air comprimé dont la rotation est très élevée (grenailage à rotation accélérée). Le matériau se déforme principalement par maclage. L'épaisseur déformée est plus importante que celle qu'on obtient habituellement après un grenailage conventionnel. 3 régions différentes sont observées au sein de la couche déformée : une région constituée de nano-grains (proche de la surface), une région composée de grains larges et de peu de dislocation, une région intermédiaire composée majoritairement de macles (MC1 et MT1). Un raffinement des grains a lieu dans la zone maclée et les macles se croisent. Mécaniquement, on obtient une bonne combinaison de limite d'élasticité et d'allongement uniforme pouvant être attribué à la haute densité de macles de déformation, l'empilement des dislocations géométriquement nécessaires (effet contrainte arrière) et l'écrouissage.

Dai et al [120] étudient le mécanisme de déformation qui a lieu lors du grenailage à forte énergie d'un feuillard Ti-CP (grade 2) de 4 mm d'épaisseur réalisé avec des média en acier ayant une vitesse de  $60 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  ainsi que l'impact du procédé sur les propriétés mécaniques de ce dernier. Les observations MET effectuées le long de l'épaisseur de matière déformée révèlent que des dislocations enchevêtrées et des macles avec une orientation unique apparaissent, dans un premiers temps, lorsqu'on grenaille le Ti-CP de grade 2. Ensuite, des intersections de macles et les bandes de dislocation avec différentes orientations ont lieu. Puis, les macles disparaissent mais des sous-grains ou des bandes de dislocations se forment. Enfin, des nano-grains orientés aléatoirement se forment par fragmentation ultérieure de sous-grains. Après le grenailage, la résistance ultime et la limite élastique augmentent respectivement de 20% et 40% tandis que l'allongement diminue de 60%. Ceci est dû : à l'augmentation de la densité de dislocations qui amplifie leur mouvement et les interactions ; à l'augmentation des micro-contraintes qui génère une distorsion de la maille ; au raffinement des grains en surface du Ti-CP (grade 2). Dans cette étude, des glissements de dislocations se produisent sur les plans  $(1\bar{1}02)$  et  $(2\bar{1}\bar{1}1)$ .

Hormis l'amélioration des propriétés mécaniques due au grenailage pour certaines conditions, des études ont également montré que le grenailage ultrasonique contribue à améliorer la résistance à l'oxydation du titane commercialement pur de grade 2 [7], [121], [122].

#### I.4.2.5. Vers une solution contre l'hydruration du T40

Le laminage et le grenailage de précontrainte nous semblent être des procédés mécaniques capables de réduire la capacité d'absorption de l'hydrogène par le titane commercialement pur de grade 2.

Duquesnes [6] a étudié l'influence de certains paramètres sur l'hydruration tels que la texture superficielle, certains éléments chimiques (fer et oxygène), la taille des grains et la rugosité. Pour ce faire, il hydrure différents alliages pour lesquels les éléments cités ci-avant varient : T40 noté T40A, T40 noté T40B, T40 noté T40E (quantité d'oxygène élevée et celle du fer faible), T35 (Ti-CP de grade 1 : quantité faibles en fer et en oxygène) et T60 (Ti-CP de grade 4 : quantité élevée en fer et en oxygène). Il n'observe pas d'influence de la taille de grains, ni des éléments constitutifs des alliages (azote, oxygène, fer et carbone). Par contre, il observe une influence de la texture superficielle (**Figure 43**) et conclut à la capacité de la texture cristallographique superficielle des grains  $\alpha$  du T40B à freiner l'absorption de l'hydrogène au sein de l'alliage.

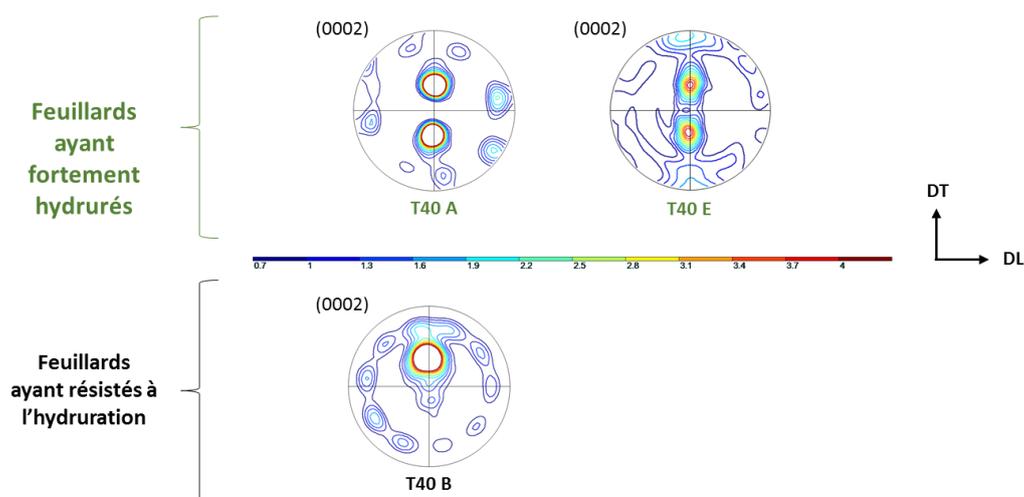


Figure 43: Figures de pôle des plans (0002) des feuillets T40 A et T40 E qui ont fortement hydruré ainsi que ceux du feuillet T40 B qui a absorbé moins d'hydrogène pendant l'essai d'hydruration en autoclave, à 250°C, pendant 500 heures [6].

Boulila [123] a étudié l'effet du taux de réduction et de la vitesse de rotation des rouleaux sur la capacité de chargement en hydrogène du Ti50A (équivalent du T40). Cette étude montre que la cinétique d'absorption de l'hydrogène augmente avec la température pour un taux de réduction figés (85%) mais aussi qu'elle croît avec le taux de réduction pour une température donnée (550°C). De plus, la cinétique d'absorption de l'hydrogène diminue avec la vitesse des rouleaux. Les feuillets laminés perdent leur planéité au cours du laminage. La courbure de la plaque est de plus en plus importante lorsque la vitesse des rouleaux du laminoir diminue. Dans les cas cités ci-avant, le Ti50-A non laminé est celui qui a une

cinétique d'absorption de l'hydrogène moins importante. Il n'absorbe quasiment pas d'hydrogène. Cependant, l'échantillon Ti50A a une texture basale identique à celle du T40A (**Figure 44**) et tous deux proviennent du même fournisseur. Il faut savoir que ces deux feuillets sont issus d'un laminage à chaud suivi d'un recuit sous vide à des températures déjà prédéterminées puis refroidis à l'air [123].

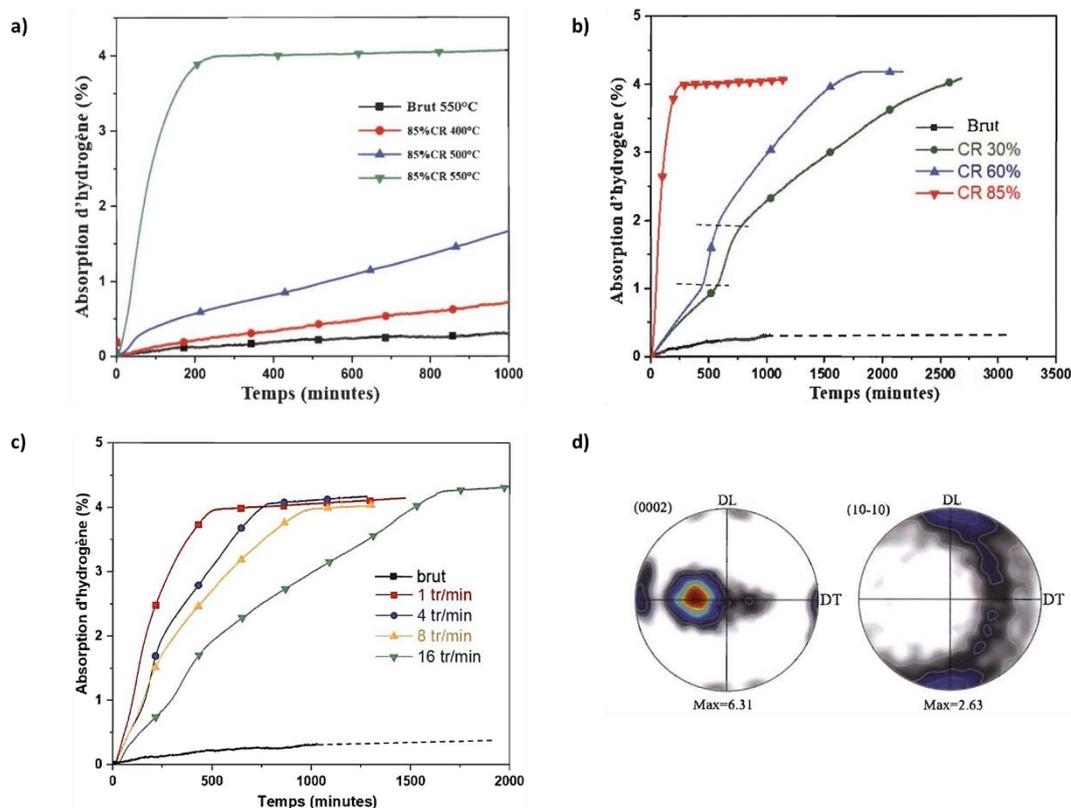


Figure 44: Évolution de la courbe d'absorption d'hydrogène du Ti50A laminé avec un taux de réduction de 85% en fonction de la température (a), du Ti50A en fonction du taux de réduction pour une température de 500°C sous une pression de 10 bars (b) et du Ti50A laminé avec un taux de réduction de 77% en fonction de la vitesse des rouleaux du laminoir (c). (d) présente la figure de pôle (0002) du Ti50A avant laminage [122].

Ces deux études nous confortent dans l'idée de réaliser une opération de laminage à définir, dans le but d'obtenir une microstructure proche de celle du T40A (**Figure 43**) et celle du Ti50A (**Figure 44**).

De la même façon, des études ayant montré que le grenailage de précontrainte (partie I.4.2.4) peut améliorer la résistance à l'oxydation, nous sommes amenés à formuler l'hypothèse que cela pourrait être également le cas pour l'hydrogène.

Nous effectuerons ainsi des essais de grenailage de précontrainte à l'aide d'une grenailleuse à air comprimé. Différentes intensités seront appliquées et quelques paramètres opératoires pourront évoluer afin de modifier l'énergie absorbée par le T40.

## I.5 Synthèse

Compte-tenu des résultats issus de la littérature et rappelés dans cette partie, nous allons donc au cours de notre projet mettre en place et étudier deux process de modification structurale de notre matériau T40 : le laminage à froid et le grenailage de précontrainte.

Le laminage à froid sera réalisé à l'aide d'un laminoir à main qui sera décrit dans la suite de ce mémoire. A partir du feuillard fourni par le partenaire Neotiss, des opérations de laminage symétrique et asymétrique seront réalisées, en utilisant différents taux de réduction de l'épaisseur de tôle, ainsi que différents rapports de vitesse des deux rouleaux (laminage asymétrique).

Le grenailage de précontrainte sera quant à lui réalisé par la société SFGP (Société Française de Grenailage de Précontrainte). Des conditions de grenailage particulières lui seront imposées afin d'assurer la reproductibilité des essais sur les différentes campagnes menées : le taux de recouvrement sera fixé et quelques intensités d'Almen (IA) seront définies. Pour chaque intensité d'Almen, des médias de nature et de tailles différentes seront utilisés afin de faire varier l'énergie emmagasinée par le T40 et par conséquent les profils de contraintes et la déformation du matériau. Par ailleurs, les IA utilisées seront suffisamment faibles afin d'éviter l'apparition de fractures en surface qui pourraient être un chemin privilégié de diffusion pour l'hydrogène.

L'objectif de ces deux process est d'introduire différents types de contraintes (principalement cisaillement et compression) à l'intérieur du matériau afin de voir les effets de ces dernières sur la prise d'hydrogène, suite à passage en autoclave. Ce sont les résultats finaux du précédent travail de thèse mené au sein du laboratoire ICB qui nous conduisent en effet à initier une étude sur le rôle prépondérant d'une texture particulière introduite lors du process de fabrication du matériau. Le but est ainsi d'introduire une orientation privilégiée des grains qui amènerait à rendre plus difficile la diffusion de l'hydrogène à travers la sous-surface du matériau dans un premier temps, et/ou dans le volume ensuite.

Cependant, les modifications structurales et microstructurales induites par ces opérations mécaniques vont conduire non seulement à l'apparition de contraintes au sein du matériau et à une modification de sa texture, mais vont également s'accompagner d'autres changements (apparition de macles, de dislocations, modification de la taille des grains, etc...). Finalement, laquelle de ces modifications engendrées par les fortes déformations plastiques introduites joue ce rôle prépondérant sur l'absorption de l'hydrogène que nous recherchons ?

Ainsi, une fois les process mécaniques opérés sur le feuillard, de nombreuses campagnes d'observation et de caractérisation seront menées, avant et après passage en autoclave dans un milieu enrichi en hydrogène, afin de mesurer de façon la plus complète possible non seulement l'évolution de la texture du matériau, mais aussi les variations des quantités et types de macles et de dislocations apparues.



# **Partie II. Matériau et techniques expérimentales**



L'objectif du travail décrit dans ce mémoire est de chercher à réduire l'absorption de l'hydrogène au sein du titane commercialement pur. Au travers de différents essais, nous essayerons de mettre en évidence l'influence des macles, des dislocations, des contraintes résiduelles, de la rugosité et de la fragmentation des grains sur le processus d'absorption de l'hydrogène.

Le premier chapitre est entièrement dédié au matériau d'étude et à son histoire. La composition chimique, la microstructure, les propriétés mécaniques ainsi que l'état de la surface du matériau y sont décrits. Le processus de fabrication du matériau y est également évoqué ce qui permettra de conforter le choix de nos investigations.

Le second chapitre est consacré aux essais expérimentaux mis en œuvre pour répondre à la problématique posée comme le laminage à froid, le grenailage de précontrainte et le chargement en hydrogène par voie gazeuse. Le principe et les conditions de chaque essai y seront explicités. Dans cette partie, le choix de chaque paramètre d'essai est expliqué.

Le troisième chapitre présente les différentes techniques de caractérisations utilisées pour constater les modifications apportées par chaque traitement à la microstructure et l'état de la surface du titane. Aussi, certaines techniques de caractérisation permettront d'évaluer l'effet réducteur de l'hydrogène au sein de la matrice et de comprendre les mécanismes mis en jeu.

## II.1 Le matériau d'étude et son histoire

Notre étude est menée sur le titane commercialement pur de type grade 2, encore appelé T40. Sa composition chimique, selon la norme ASTM B65, est donnée dans le **Tableau 10**. Il est fourni par l'entreprise NEOTISS sous forme de feuillards et sous forme de tubes dont les dimensions sont respectivement  $600 \times 50 \times 1,24 \text{ mm}^3$  et de  $500 \times 19 \times 1,24 \text{ mm}^3$ .

Tableau 10: Composition chimique du T40 selon la norme ASTM

Matériaux	Eléments	Ti	Fe	O	N	C	H
T40 (Norme ASTM B265)	Teneurs max (ppm)		3000	2500	300	1000	150
	Teneur nominale (% m)	99,2					

Ce matériau possède des microstructures différentes suivant qu'il se présente sous forme de feuillard ou de tube, qui sont issues de deux modes d'élaboration bien distincts.

## II.1.1 Le feuillard T40 et son histoire

### II.1.1.1 Description du feuillard T40

La technique de diffraction des rayons X en incidence rasante ou en Bragg-Brentano a été mise en œuvre pour analyser le feuillard T40. Les deux diffractogrammes montrent que le feuillard est composé uniquement de phase  $\alpha$  en volume et d'une couche TiCO, de structure cubique (avec  $a = 4,316 \text{ \AA}$ ) en surface (**Figure 45**). Des profils de teneur en carbone, oxygène, hydrogène et titane obtenus par spectroscopie à décharge lumineuse, dans le cadre de cette thèse, révèlent que la couche TiCO est en réalité une couche d'oxyde  $\text{TiO}_2$  enrichie en carbone en extrême surface (**Figure 46a**). L'oxyde observé est natif. En effet, le titane est très réactif et se passive à température ambiante. L'enrichissement au carbone, en extrême surface, est certainement issu du laminage résultant de la mise en forme du feuillard. La cartographie 3D (**Figure 46b**), de la surface du feuillard T40, met en évidence la présence de plusieurs stries verticales qui confirment que le feuillard a bel et bien été laminé [124]. Il faut toutefois nuancer les intensités observées dès les premières fractions de seconde car elles peuvent résulter d'une pollution de surface. De plus, la surface du feuillard possède une rugosité  $R_a = 357,35 \text{ nm}$ .

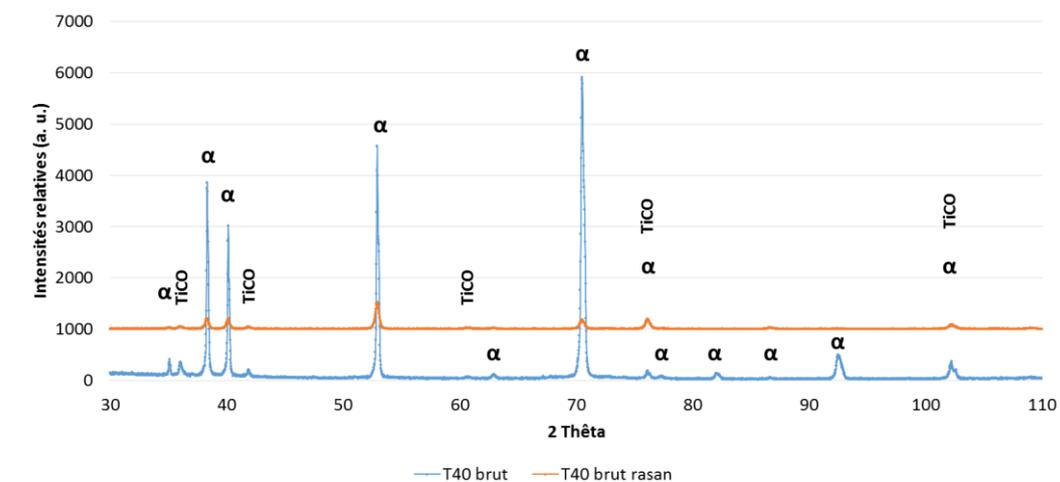


Figure 45: Diffractogrammes de rayons X du titane T40 brut réalisés en mode rasant (courbe bleu) et en Bragg-Brentano (courbe orange).

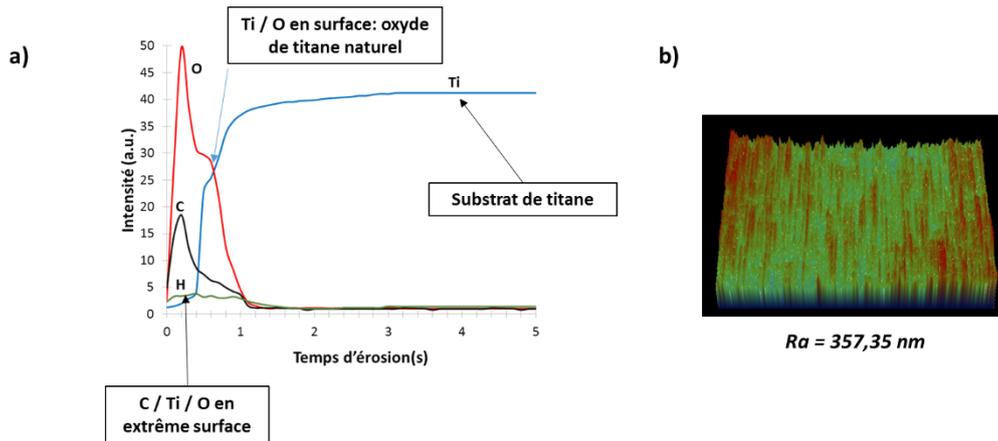


Figure 46: Profils SDL du titane T40 brut (a) et cartographie 3D de rugosité surfacique du T40 brut (b).

La **Figure 47** présente des cartographies EBSD, réalisées sur la face transverse (plan DN-DL) de l'échantillon T40. Elles montrent que le feuillard a bien été fourni à l'état de recuit car nous observons très peu de macles : seules quelques-unes, proches de la surface, sont détectées. Leur présence est due soit à la préparation de surface, soit à un recuit incomplet, soit aux traitements thermiques relatifs aux procédés d'élaboration. Les grains  $\alpha$  sont équiaxes. Leur taille moyenne est de  $40,51 \pm 17,54 \mu\text{m}^2$ . L'axe  $\vec{c}$  des grains  $\alpha$  est orienté de  $-60^\circ$  et  $+30^\circ$  par rapport à la direction transversale (DT), le long de la direction normale (DN) du feuillard.

La figure de pôle (0002), recalculée par le logiciel ATEX, est acquise par diffraction des rayons X (DRX), en surface du feuillard (**Figure 48b**). On observe une figure de pôle plus conventionnelle du titane CP (commerciallement pur). Les axes  $\vec{c}$  des grains  $\alpha$  présents en surface du feuillard sont inclinés de  $\pm 30^\circ$  par rapport à la direction normale (DN), le long de la direction de laminage (DL) du feuillard. Cette figure de pôle est différente de celle trouvée par EBSD. Cette différence observée est due au choix des techniques d'observation. L'EBSD fournit une analyse locale et le nombre de grains pris en compte est faible comparé à la diffraction par rayons X. La **Figure 48c** met en évidence un schéma simplifié de l'orientation des grains, en surface, obtenue par DRX. De plus, des précipités de titane riches en fer (TiFe) sont également présents au sein de la matrice et sont répartis de manière homogène dans le matériau (**Figure 48a**). Ils n'ont pas été détectés par diffraction des rayons X (DRX) en raison de leur petite taille (inférieur ou égale à  $1 \mu\text{m}$ ) et également parce qu'ils sont présents en faible quantité.

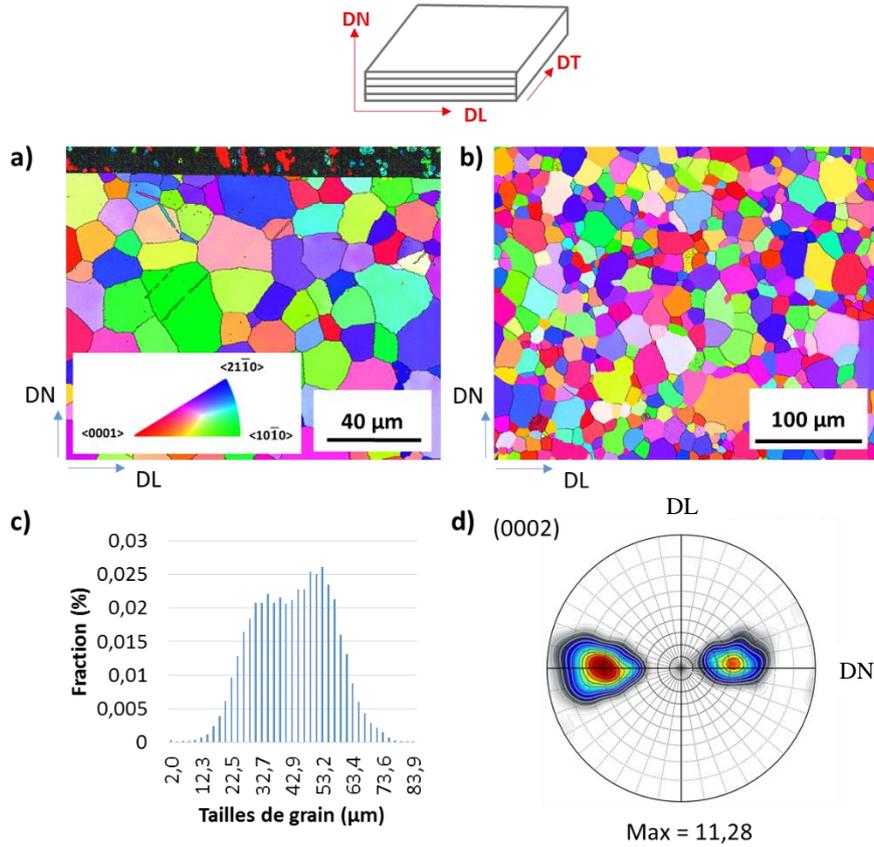


Figure 47: Cartographies d'orientation IPF-Z obtenues au bord (a) et au centre (b) du feillard T40 ainsi que l'histogramme de taille de grain (c) et la figure de pôle (0002) correspondante, recalculée par le logiciel ATEX.

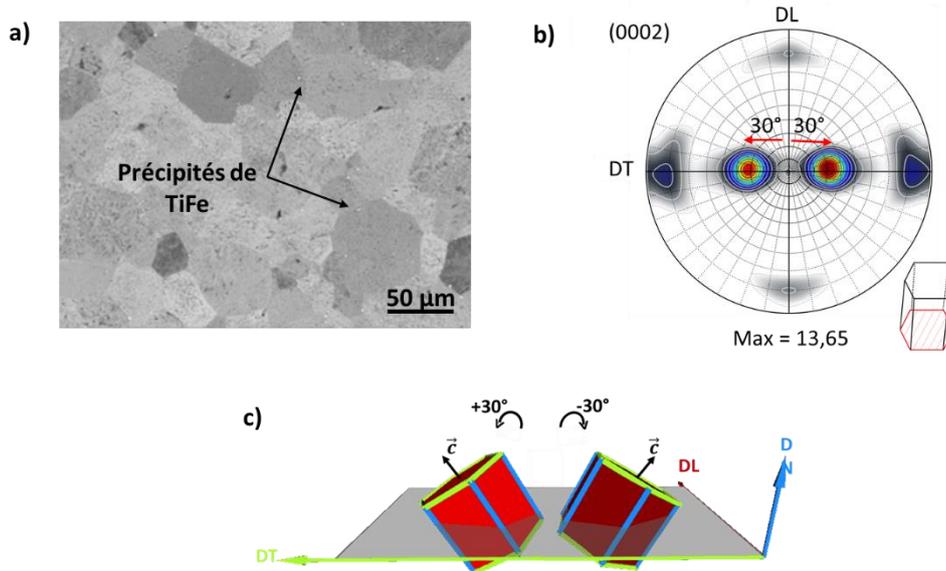


Figure 48: Micrographie MEB de la section transverse du feillard T40 (a), figure de pôle directe (0002), recalculée par la logicielle ATEX, obtenue par DRX à la surface du feillard T40 et schéma simplifié de l'orientation des grains  $\alpha$  en surface du feillard (c).

### II.1.1.2 Elaboration du feuillard T40

Le titane métallique s'obtient soit à partir de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$  rutile) ou soit à partir de l'oxyde de minerai de fer et de titane appelé ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) après plusieurs étapes de transformation qui ont lieu dans l'ordre suivant : la carbochloration, la distillation, la purification et le procédé de Kroll. On obtient à la suite de cette réduction des éponges de Titane (**Figure 49**). Ces éponges vont par la suite être fondues pour entamer la formulation de l'alliage désiré notamment le titane grade 2 dans notre cas. La fusion des éponges peut se faire soit sous vide par une électrode consommable, soit à foyer froid par faisceau d'électrons, faisceau plasma, ou par induction. La formulation finie, la matière est coulée puis solidifiée sous forme de lingots rectangulaires. Le lingot va ensuite subir un ensemble de transformations (**Figure 50**) pour obtenir des produits semi-finis tels que des barres, feuillards, billettes, fils, etc.

Pour obtenir un feuillard mince (épaisseur inférieure ou égale à 3 mm), le lingot va être, dans un premier temps, forgé dans le but de réduire massivement l'épaisseur du lingot et d'étaler la matière afin d'obtenir une dalle. Cette dalle est, par la suite, laminée à chaud. Ce processus consiste à réduire, au maximum, l'épaisseur de la dalle et à mettre en forme le feuillard. Cette étape de transformation se déroule à des températures supérieures à celles permettant la recristallisation du titane mais qui n'excèdent pas la température de transus bêta ( $T_\beta$ ). Les grains déformés se recristallisent aussitôt et prennent une forme équiaxe. Ensuite, le feuillard est laminé à froid (à température ambiante). Cette étape permet d'ajuster finement son épaisseur et de conférer les propriétés mécaniques du matériau. Puis, il est recuit dans le but d'éliminer les défauts et d'obtenir la taille de grain  $\alpha$  souhaitée ainsi que les propriétés mécaniques désirées. Enfin, à la sortie du four, le feuillard est décalaminé et poli puis mis sous forme de bobine [9].

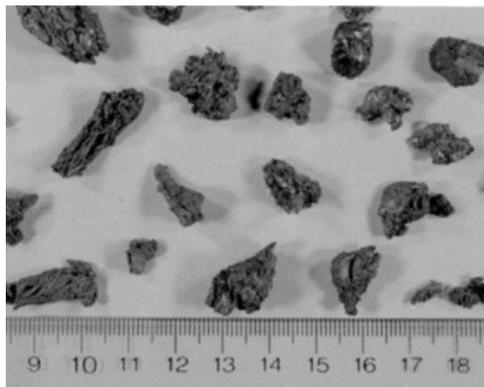


Figure 49: Photo à faible grossissement montrant plusieurs morceaux d'éponge de titane [9]

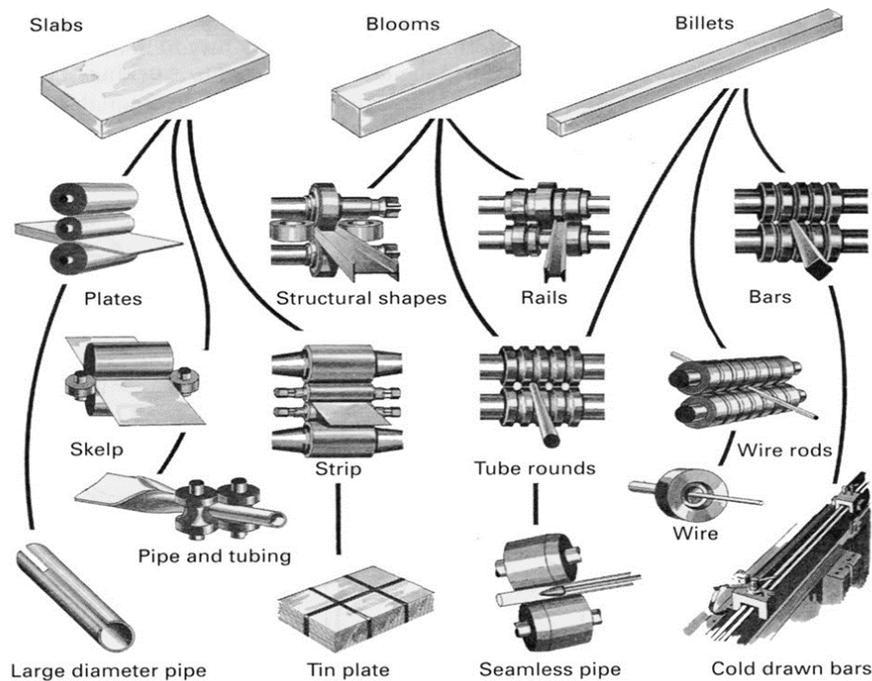


Figure 50: Procédés d'élaboration des produits semi-finis issus du laminage

### II.1.1.3 Caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques du feuillard ont été fournies par l'industriel. Elles ont été réévaluées à l'aide d'essais de traction, afin de vérifier que les données réelles correspondent à celles fournies par l'industriel. Ces dernières sont présentées dans le **Tableau 11**. On constate qu'il y a bien une corrélation entre les données fournies par l'industriel et celles mesurées. Les essais de traction suivent la norme DIN EN ISO 6892-1. Les détails sur la dimension des éprouvettes et les paramètres des essais de traction sont précisés dans la suite de ce chapitre.

Tableau 11: Propriétés mécaniques des feuillards T40 fournies par l'industriel et mesurées au laboratoire

Origines	Données fournies par l'industriel	Données mesurées au laboratoire
Limite élastique (MPa)	281	282,5
Limite de traction maximale (MPa)	425	397,35
Allongement (%)	32	33,31
Allongement à la rupture (%)	-	41,87
Dureté (HV)	132	156,85
Module de Young (GPa)	-	110

## II.1.2 Le tube T40 et son histoire

### II.1.2.1 Mise en forme du tube T40

Le tube T40 est obtenu à partir du feuillard T40 décrit ci-dessus. Il est élaboré par l'entreprise Neotiss située à Vénarey-les-Laumes, selon le procédé illustré à la **Figure 51**.

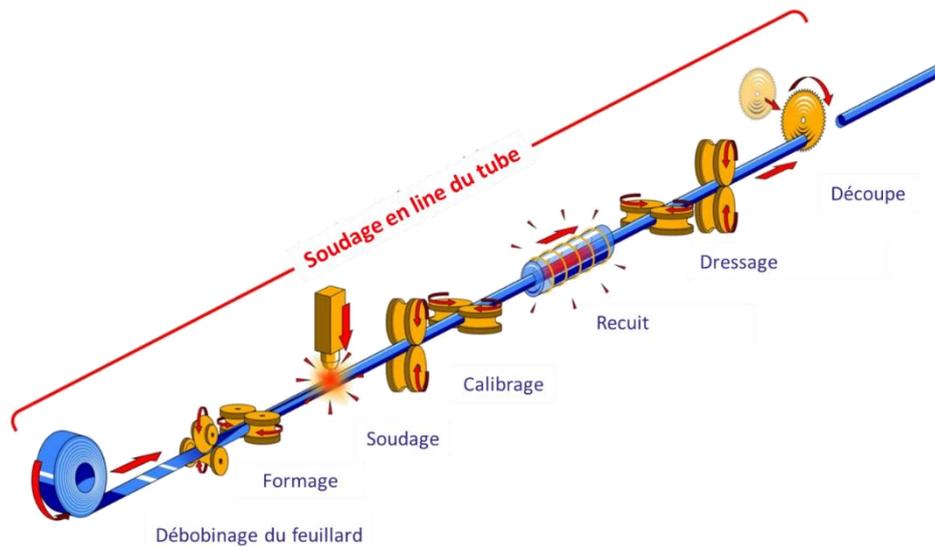


Figure 51: Procédé de fabrication des tubes T40, roulés soudés, par NEOTISS.

Ce type de tube est dit « tube roulé soudé ». Sa mise en forme se fait à partir du feuillard fourni sous forme de bobine par un partenaire industriel de Neotiss. La bobine est dans un premier temps déroulée. Puis, à l'aide d'une série de galets, le feuillard est progressivement déformé afin d'obtenir une forme cylindrique en rapprochant le plus possible les deux rives du feuillard pour faciliter le soudage. Le soudage d'un tube en titane se fait en ligne par à un banc de soudage TIG (Tungsten Inert Gas), sous un gaz protecteur. Après l'obtention du tube, sa géométrie est ensuite ajustée par une série de galets de redressement. Après avoir obtenu la géométrie désirée, le tube est recuit à des températures proches de 600°C afin de relaxer une partie des contraintes introduites (recuit de détensionnement) par les étapes précédentes, notamment le redressement. Le traitement thermique se fait sous atmosphère neutre pour éviter d'oxyder et de modifier chimiquement la microstructure du tube. Toutefois, de l'air se retrouve à l'intérieur du tube. Ce dernier pourrait être responsable d'une potentielle présence d'hydrures au sein de la matrice à la sortie du four. Pour terminer, le tube est dressé, puis coupé à la longueur désirée.

### II.1.2.2 Description du tube T40

Les micrographies MEB obtenues ont permis d'identifier 3 zones ayant des microstructures bien distinctes: la zone fondue (nommée ZF), la zone affectée thermiquement (nommée ZAT) et la zone non affectée thermiquement (nommée ZNF). Ces microstructures sont mises en évidence à la **Figure 52**.

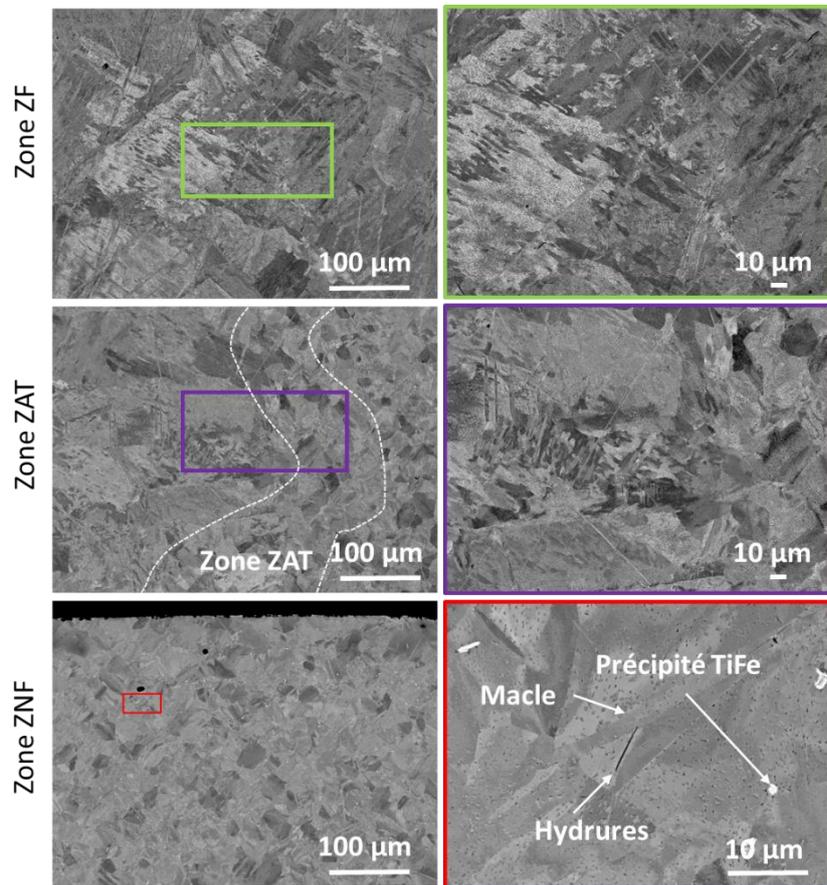


Figure 52: Micrographies MEB (contraste BSE) de la zone fondue (ZF), de la zone affectée thermiquement (ZAT) et de la zone non fondue (ZNF) du tube T40 obtenu à la sortie des lignes de production.

La microstructure de la zone ZF n'est pas définie. Les grains ne sont pas définis car le refroidissement a été très rapide. Il dépend de la vitesse de soudage. Aussi, on retrouve des lattes au sein de la matrice et on constate l'absence de précipités de TiFe. La zone ZNF est constituée de grains équiaxes, maclés, dont la taille moyenne est proche de celle du feuillard T40. La présence de ces macles est due à la mise en forme du tube T40. La microstructure de la zone ZAT est quasi similaire à celle de la zone ZNF à la seule différence que la taille de grain est légèrement plus importante. Le grossissement modéré des grains est dû à l'apport de chaleur lors du soudage. La zone ZAT est étroite. Elle peut être confondue à la zone ZNF. En effet, sa largeur dépend de la chaleur d'apport, du temps de soudage et du temps de refroidissement de la matière. La température de fusion du titane est très élevée. De plus, le soudage du tube T40 se fait à l'air libre. Par conséquent, le refroidissement se fait rapidement (en quelques secondes)

d'où la petite section de la zone ZAT et la microstructure non définie de la zone ZF. Il existe un point commun entre ces trois zones. On y retrouve quelques hydrures de titane fins (épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$  et courts (longueur inférieure ou égale à 10  $\mu\text{m}$ )).

La **Figure 53** présente des profils de microdureté Vickers effectués sur la zone ZF et sur la zone ZNF du tube mince roulé soudé T40 ainsi que sur la tranche du feuillard T40. La différence de microstructure (zone ZF et zone ZNF) se fait ressentir sur les mesures de microdureté. En effet, la zone ZF est beaucoup plus dure que la ZAT. On constate également que les profils de microdureté de la zone ZNF et du feuillard T40 sont quasi superposés. Le profil de microdureté réalisé sur la zone ZF est irrégulier ce qui révèle une microstructure hétérogène. Après refroidissement, des zones sont plus enrichies que d'autres en certains éléments tels que l'oxygène et le fer.

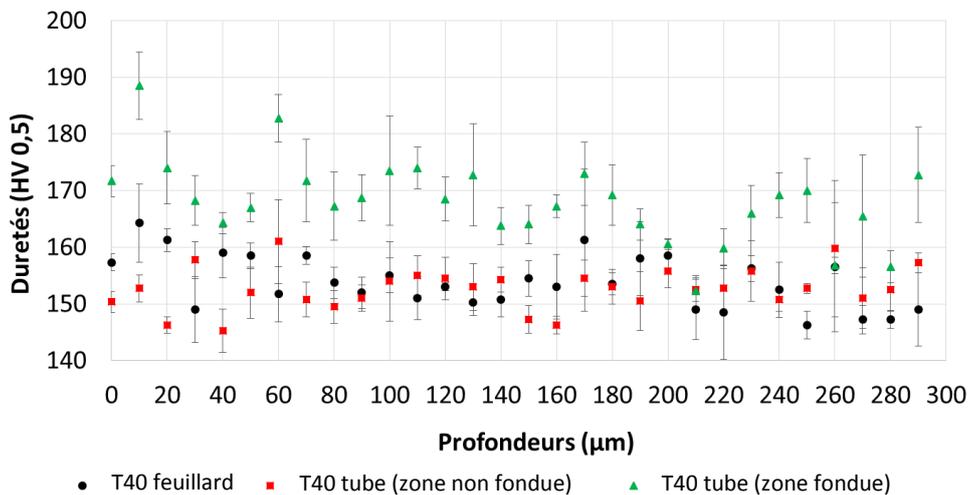


Figure 53: Profils de microdureté du feuillard T40, de la zone fondue et non fondue du tube T40.

## II.2 Essais expérimentaux

### II.2.1 Laminage

Le laminage est un procédé qui consiste à réduire la section d'un produit long par déformation plastique. Le produit à laminier est entraîné par frottement entre deux ou plusieurs outils axisymétriques tournant autour de leur axe, en sens inverse, pour permettre un écoulement plastique de la matière dans l'emprise. A la sortie du laminoir, les grains  $\alpha$  sont déformés et s'allongent.

Vincent Duquesnes et *al* [6] ont montré qu'une orientation cristallographique particulière des grains de surface peut freiner l'insertion de l'hydrogène au sein du matériau. C'est dans cette perspective que ce procédé a été choisi.

Le laminage permet de contrôler ou modifier l'orientation cristallographique des grains. De fait, les objectifs de cet axe d'étude sont multiples :

- Comprendre l'effet des différents mécanismes de déformation (maclage et glissement des dislocations) sur l'hydruration du titane  $\alpha$  ;
- Modifier l'orientation cristallographique des grains du feuillard T40 afin d'obtenir une texture particulière et de constater son impact face à l'insertion de l'hydrogène dans le titane  $\alpha$  ;
- Déterminer l'impact des contraintes résiduelles introduites après laminage face à l'hydruration du titane.

Le laminage des tôles T40 est réalisé au Laboratoire d'étude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3) à Metz avec un laminoir à cage *Duo* (**Figure 54**) dont les deux outils cylindriques ont un diamètre de 58 mm. Il a été conçu au sein du LEM3. La rotation des rouleaux est obtenue à l'aide de moteurs réversibles. La vitesse angulaire de chaque rouleau est ajustée individuellement via une commande. Par conséquent, les deux rouleaux peuvent avoir des vitesses angulaires différentes au cours du laminage. L'espace entre les deux rouleaux est contrôlé manuellement par une manivelle. La rotation de cette manivelle, dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, entraîne une réduction de l'espace entre les deux rouleaux via le déplacement vertical du rouleau supérieur. Avant d'initier le processus de laminage, on choisit l'angle de rotation de la manivelle et le nombre de passes de laminage selon l'épaisseur finale attendue. Après chaque passe, l'épaisseur des feuillards est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse.

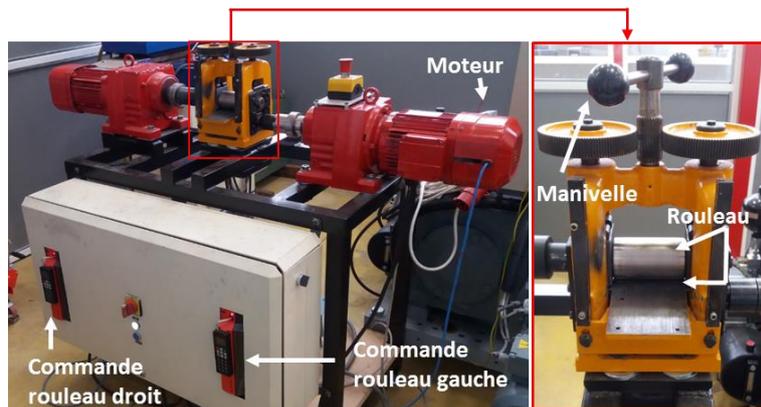


Figure 54: Laminoir à cage *Duo* du laboratoire LEM3 utilisé pour nos essais de laminage

Le laminage des tôles de titane commercialement pur de grade 2 est effectué à température ambiante. Laminer à chaud le feuillard T40 pourrait faire apparaître la phase  $\beta$  au sein de la matrice. Aussi, il est déconseillé de laminer à chaud des tôles minces dont l'épaisseur est inférieure à 5 mm [102]. Le laminage de tôles échantillonnées est réalisé dans un seul et unique sens (laminage unidirectionnel).

Deux types de laminage sont réalisés : le laminage dit symétrique et le laminage dit asymétrique. Lors du laminage symétrique, les vitesses des rouleaux sont identiques. Ce type de laminage sert de témoins pour comprendre l'effet du cisaillement engendré par le laminage asymétrique, face à l'hydruration du titane  $\alpha$ . Lors du laminage asymétrique, la vitesse de chaque rouleau est différente. L'intérêt est de générer une texture anisotrope en surface plus marquée grâce au cisaillement introduit. En effet, le cisaillement introduit lors du laminage asymétrique est plus important que celui généré lors du laminage symétrique. Dans le but d'insérer des amplitudes de cisaillements différentes au sein des tôles, plusieurs rapports de vitesse  $RV$  (équation **E.1**) sont appliqués lors des différentes campagnes de laminage. Le **Tableau 12** présente les différents rapports de vitesse choisis ainsi que les vitesses angulaires des rouleaux supérieurs ( $\Omega_1$ ) et inférieur ( $\Omega_2$ ) auxquelles ils correspondent. La vitesse angulaire du rouleau supérieur  $\Omega_1$  demeure constante quelle que soit la campagne de laminage. Seule la vitesse angulaire du rouleau inférieur  $\Omega_2$  varie de 1115 à 743 tr/min.

$$RV = V_{\Omega_2} / V_{\Omega_1} ; \text{ avec } 0 < RV \leq 1 \qquad \text{Équation II.1}$$

*Tableau 12: Valeurs des vitesses des deux rouleaux du laminoir lors des essais de laminage*

Vitesse du rouleau supérieur en tr/min ( $V_{\Omega_1}$ )	1115			
Vitesse du rouleau inférieur en tr/min ( $V_{\Omega_2}$ )	1115	1013	858	796
Rapport de vitesse ( $RV$ )	1	0,90	0,77	0,71

Différents taux de réduction ( $TR$ ) sont également employés lors des différentes campagnes de laminage : 10, 20, 35 et 50%. Le but est d'activer différents mécanismes de déformation au sein du titane  $\alpha$ . Réduire les feuillards T40 avec un taux de 10 ou 20% génère des macles au sein de la matrice [125]. Par contre, la proportion des macles est différente d'un taux de réduction à l'autre, ainsi que le taux de contraintes résiduelles au sein de la matrice. Procéder de cette manière nous permet de comprendre l'influence de la présence de macles et de l'amplitude des contraintes résiduelles dans le processus d'hydruration du titane commercialement pur de grade 2. Réduire l'épaisseur du feuillard T40 de 50% induit des glissements de dislocations dans la matière [38]. Le rôle des dislocations va ainsi être mis en évidence lors des différents essais d'hydruration. L'obtention de ces différents taux de réduction ( $TR$ ) est vérifiée par l'équation **E.2**.

$$TR \text{ (en \%)} = (\text{épaisseur}_{\text{initiale}} - \text{épaisseur}_{\text{finale}}) / \text{épaisseur}_{\text{initiale}} * 100 \qquad \text{Équation E.2}$$

Plusieurs campagnes de laminage (8) ont été entreprises afin de s’assurer de la répétabilité des résultats aussi bien après laminage qu’après hydruration des feuillards T40. Le laminage a été opéré sur des échantillons de dimensions différentes en vue de choisir la dimension qui convient le mieux pour nos essais expérimentaux afin de freiner la pénétration de l’hydrogène au sein du titane  $\alpha$ . Le choix réside dans le fait :

- de laminer une plaque entière pour ensuite l’échantillonner avant les essais d’hydruration (préparation 1)

ou

- d’échantillonner une plaque entière avant de laminer chaque échantillon, puis de réaliser les essais d’hydruration (préparation 2).

Une nomenclature permet de se rappeler, plus facilement, des conditions de laminage et sera utilisée dans la suite du rapport:

**LSTR-RV**      et      **LATR-RV**

avec **LS**, **LA**, **TR** et **RV** désignant respectivement Laminage Symétrique, Laminage Asymétrique, Taux de Réduction et Rapport de Vitesse.

LS10-1 signifie qu’on a laminé symétriquement le feuillard T40 avec un taux de réduction de 10% et un rapport de vitesse de 1. LA10-0,9 signifie qu’on a laminé asymétriquement le feuillard T40 avec un taux de réduction de 10% et un rapport de vitesse de 0,9.

Le **Tableau 13** résume tous les essais qui ont été réalisés pour le projet en précisant les conditions de laminage : type de laminage, nombre de passes, taux de réduction, angle de rotation par passe et taux de réduction par passe.

*Tableau 13: Description du chemin de laminage réalisée pour l'ensemble des conditions de laminage*

Désignation des échantillons	Nombre de passes	Chemin de laminage (rotation de la manivelle)	Epaisseurs finales (en mm)
LS10-1	3	1/2 - 1/2 - 1/2	1,09
LS20-1	4	1/2 - 1/2 - 1/4 - 1/4	0,96
LS50-1	9	1/2 - 1/2 - 1/4 - 1/4 - 1/4 - 1/4 - 1/4 - 1/4 - 1/4	0,52
	7	1/2 - 1/2 - 1/2 - 1/2 - 1/2 - 1/4 - 1/4 - 1/8	0,53
	4	1/2 - 1 - 1 - 1/2 - 1/8	0,55

	1	3	0,59
LA10-0,9	3	1/2 - 1/4 - 1/8	1,08
LA20-0,9	4	1/2 - 1/2 - 1/16 - 1/16	0,96
LA50-0,9	6	1/2 - 1 - 1/2 - 1/4 - 1/8 - 1/16	0,55
LA10-0,77	3	1/2 - 1/4 - 1/8	1,08
LA20-0,77	3	1/2 - 1/2 - 1/8	0,96
LA50-0,77	7	1/2 - 1/2 - 1/2 - 1/2 - 1/8 - 1/8 - 1/8	0,55
LA10-0,71	3	1/2 - 1/4 - 1/8	1,08
LA20-0,71	5	1/2 - 1/4 - 1/4 - 1/4 - 1/8	0,99
LA50-0,71	5	1/2 - 1 - 1/2 - 1/4 - 1/8	0,53

3 : rotation de 3 x 360°, 1 : rotation de 360°, 1/2 : rotation de 180°, 1/4 : rotation de 90°, 1/8 : rotation 45°, 1/16 : rotation de 22,5°

### II.2.2 Grenailage de précontrainte

Le grenailage de précontrainte consiste à mettre en compression les couches superficielles du matériau. Pour ce faire, des média sont projetés sur la surface du matériau de façon contrôlée. La propulsion des billes sur la surface du matériau est réalisée avec une vitesse de propagation donnée (comprise entre 20 et 120 m/s) et se fait soit à l'aide d'une turbine, soit à l'aide de jet d'air comprimé, soit par ultrason.

Les essais de grenailage sont effectués par la Société Française de Grenailage de Précontrainte (SFGP) située à Ambérieu-en-Bugey. Ils sont mis en œuvre selon la norme ASM 2430, à l'aide d'une grenailleuse à air comprimé. Les paramètres définis et imposés à l'industriel sont le taux de recouvrement, l'intensité d'Almen, la nature et la taille du média. Le taux de recouvrement choisi est 125% car on souhaite que la surface entière soit grenillée. Faire varier l'intensité d'Almen ainsi que la nature et le diamètre des médias permettront d'obtenir des taux d'écrouissage et des amplitudes de contraintes différents. L'adaptation des autres paramètres comme la vitesse de propagation des média et le temps de grenailage est laissée à la guise de l'industriel.

Les deux faces du feuillard T40 ainsi que les faces intérieure et extérieure des tubes T40 sont grenillées. Procéder ainsi est essentiel car les deux faces du feuillard de même que les faces intérieure et extérieure du tube seront exposées au milieu enrichi en hydrogène lors des essais d'hydruration par voie gazeuse (en autoclave). Il en sera de même lors de la mise en service des tubes : le milieu pouvant être une source d'hydrogène sera en contact avec la face interne ou externe du tube. De plus, mettre en compression les faces interne et externe du tube nous permet de rester dans les mêmes conditions que celles du feuillard. Dans un premier temps, les essais sont réalisés sur les feuillards T40 car la forme géométrique est simple ce qui rend l'interprétation des résultats moins complexe. Les tubes roulés soudés T40 sont grenillés dans un second temps. Seuls quelques essais sont réitérés sur les tubes. L'objectif est de vérifier si les taux d'hydrogène obtenus après hydruration sont proches (voire identiques) de ceux obtenus après grenailage et hydruration des feuillards T40.

Trois types de média sont utilisés pour mettre en œuvre les essais de grenailage de précontrainte. Ces billes peuvent être de forme sphérique, sphéroïde ou ellipsoïdale. Parmi ces 3 médias, on retrouve des média de type ASH (média en acier coulé de haute dureté), AZB (média en céramique) et AWS (fil découpé en acier inoxydable conditionné). Ils suivent respectivement les spécifications *AMS 2431/2*, *AMS 2431/7* et *AMS 2431/4*. La composition chimique de chacun de ces média est donnée par le **Tableau 14** (média ASH), le **Tableau 15** (média AWS) et le **Tableau 16** (média AZB). Une image des différents média ainsi que leurs caractéristiques sont présentées au **Tableau 17**.

*Tableau 14: Composition chimique des média ASH selon la norme ASM 2431/2*

Éléments chimiques	Valeurs nominales (% massique)		Valeurs mesurées par l'industriel
	Min	Max	
Carbone	0,80	1,20	1,27
Manganèse	0,35	1,20	0,43
Silicium	0,40	1,50	0,43
Phosphore	< 0,05		0,018
Soufre	< 0,05		0,016

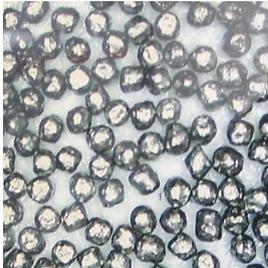
*Tableau 15: Composition chimique des média AWS selon la norme ASM 2431/4*

Éléments chimiques	Valeurs nominales (% massique)	
	Min	Max
Carbone	< 0,15	
Manganèse	< 2,0	
Silicium	< 1,0	
Phosphore	< 0,045	
Soufre	< 0,030	
Chrome	17,00	20,00
Nickel	8,00	10,50

*Tableau 16: Composition chimique des média AZB selon la norme ASM 2431/7*

Éléments chimiques	Valeurs nominales (% massique)		Valeurs mesurées par l'industriel
	Min	Max	
Oxyde de zirconium	60	70	63,82
Silice	28	33	30,52
Alumine	< 10		4,42
Autres	< 3		1,24

Tableau 17: Caractéristiques et images des média AZB, AWS et ASH

Types de média	Média AZB	Média AWS	Média ASH
Images			
Duretés	58 à 63 HRC	45 HRC min	55 à 62 HRC
Tailles (en µm)	150 à 250 (AZB150*)	180 à 425 (AWS12*)	180 à 425 (ASH110*)
	425 à 700 (AZB425*)	300 à 600 (AWS14*)	

\*nom du média

Deux types de bande d’Almen sont choisis pour les essais : la bande d’Almen N et la bande d’Almen A. La bande d’Almen A est la bande de référence. Cependant, lorsqu’on souhaite atteindre une intensité d’Almen inférieure à F-10A (comme dans notre cas), on utilise une bande N. Quatre intensités d’Almen ont été choisies : F-10-15 N, F-15-30 N, F-30-45 N et F-15-20 A. L’intensité d’Almen F-10-15 N est considérée comme faible pour une bande d’Almen de type N tandis que l’intensité d’Almen F-15-30 N comme moyenne et F-30-45 N comme forte. Quant à l’intensité d’Almen F-15-20 A, elle est considérée comme faible pour une bande d’Almen de type A.

Plusieurs conditions de grenailages ont été mises en œuvre pour obtenir différentes amplitudes de contraintes de compression au sein de la matrice ainsi que des taux d’écrouissage différents. Procéder de cette manière permet d’identifier les conditions de grenaille favorables à une réduction de la pénétration de l’hydrogène au sein du titane commercialement pur de grade 2. Les différentes conditions de grenailage appliquées aux feuillards et aux tubes sont présentées au **Tableau 18**.

Tableau 18: Conditions des essais de grenailage de précontrainte

Conditions	Désignations des échantillons	Médias	Intensités d’Almen	Taux de recouvrement
1	AZB425 F15-20 A	AZB425	F-15-20 A	125 %
2	AZB425 F30-45 N		F-30-45 N	
3	AZB425 F15-30 N		F-15-30 N	
4	AZB425 F10-15 N		F-10-15 N	
5	ASH110 F30-45 N	ASH110	F-30-45 N	
6	AWS14 F15-30 N	AWS14	F-15-30 N	
7	AWS14 F10-15 N		F-10-15 N	
8	AWS12 F15-30 N	AWS 12	F-15-30 N	
9	AWS12 F10-15 N		F-10-15 N	
10	AZB150 F15-30 N	AZB150	F-15-30 N	

11	AZB150 F10-15 N	AZB150	F-10-15 N	125 %
5	ASH110 F30-45 N		F-15-30 N	
11	AZB150 F10-15 N		F-10-15 N	

### II.2.3 Chargement en hydrogène par voie gazeuse

Les essais d'hydruration par voie gazeuse sont effectués par l'institut de la corrosion situé à Saint-Étienne. Ces essais sont réalisés dans un autoclave qui est équipé de plusieurs outils dont:

- un chemisage en Hastelloy (C22) séparant l'enceinte chauffante des échantillons ;
- un panier en titane spécifiquement conçu pour ce type d'essai. Il est constitué d'un chapeau soudé en dessous duquel sont rattachées (par soudage) des suspentes sur lesquelles des potences y sont également soudées. Ce panier permet d'accrocher les échantillons sans qu'ils ne soient en contact avec l'autoclave ;
- une sonde à hydrogène « Pd-Ag » pour suivre l'évolution de la pression partielle d'hydrogène dans l'enceinte ;
- un thermocouple pour suivre l'évolution de la température dans l'enceinte ;
- des coupons en zircaloy oxydés disposés entre le chemisage et le chapeau du panier afin d'éviter un couplage galvanique entre le panier et le chemisage ;
- des fourreaux en zircone autour des potences afin d'éviter un couplage galvanique entre le panier et les éprouvettes ;
- un manomètre électrique et un manomètre à bourdon permettant de mesurer la pression totale à l'intérieur de l'autoclave et de relever les valeurs quotidiennement.

Un schéma simplifié de l'autoclave ainsi qu'une vue de l'intérieur sont montrés à la **Figure 55**.

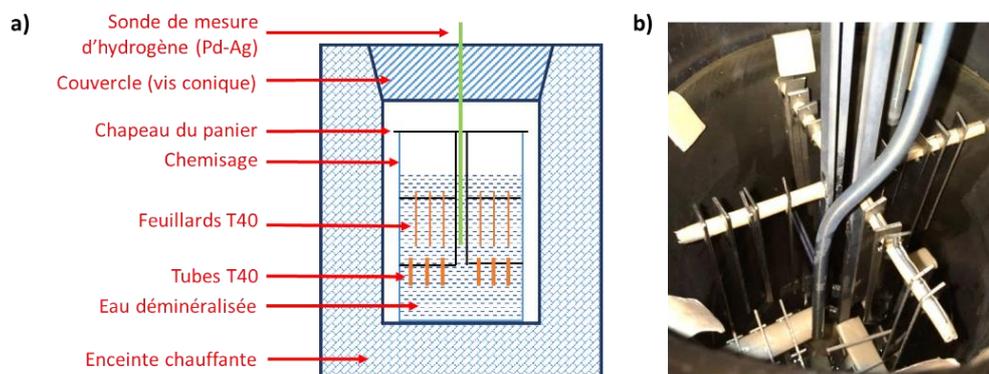


Figure 55: Schéma (a) et image de l'intérieur (b) de l'autoclave destiné aux essais d'hydruration

L'objectif des essais est de reproduire un milieu similaire à celui de certaines applications industrielles forçant ainsi l'hydrogène à pénétrer au sein du titane T40. La diffusion de l'hydrogène est pilotée par la température et par la fugacité en hydrogène. Plusieurs sources d'hydrogène sont identifiées au sein de l'autoclave :

- le gaz de dihydrogène introduit



- l'eau déminéralisée :



- l'oxydation des métaux présents dans l'enceinte :



Les campagnes d'hydruration ont été réalisées à 250°C, pendant 500 heures ( $\approx$  3 semaines), dans de l'eau déminéralisée (3,5 L) et avec une pression partielle d'hydrogène de 1,5 bar. Le choix de la température (250°C) correspond au seuil maximal d'exposition des tubes T40 par les clients de NEOTISS. Une pression partielle d'hydrogène, en plus de l'eau déminéralisée, est imposée pour accélérer la réaction d'hydruration par l'augmentation de la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau. Ainsi, une durée d'exposition de 500 heures nous permet d'obtenir un état d'hydruration assez conséquent du feuillard T40 n'ayant subi aucun traitement.

Avant chaque essai, le chemisage subit de nombreux cycles de lavage et de rinçage, en eau bouillante, afin d'éviter de polluer le milieu au cours de l'essai. Le chemisage est considéré comme propre lorsque la conductivité de l'eau de rinçage est égale à 5 $\mu$ S/cm. Ensuite, le chemisage est positionné dans l'autoclave. Puis, le panier avec les échantillons suspendus et l'eau déminéralisée sont ajoutés. Les échantillons doivent être complètement immergés dans l'eau pendant l'essai.

Après la fermeture de l'autoclave, un test d'étanchéité à l'argon est effectué à une pression de 60 bars. Cela consiste à opérer plusieurs cycles de pression/dépression ainsi qu'une désaération pendant quelques heures. Puis, un vide primaire est appliqué à la sonde à hydrogène afin de pouvoir mesurer la pression partielle d'hydrogène dans l'autoclave, au cours de l'essai. Ensuite, la mise en chauffe de l'autoclave est déclenchée. Dès que la température de travail est atteinte (250°C), une surpression de gaz de 15 bar d'un mélange Ar + 10% H<sub>2</sub> est appliquée pour que l'on puisse atteindre une pression partielle de 1,5 bar d'hydrogène dans l'enceinte. La pression totale au sein de l'autoclave est alors de 55 bars. Un profil typique d'évolution de la pression totale et de la pression partielle d'hydrogène, au cours d'un essai

d'hydruration est mis en évidence à la **Figure 56**. Durant l'opération, on constate qu'en définitive la pression partielle d'hydrogène s'est maintenue aux environs de 1,3 bar.

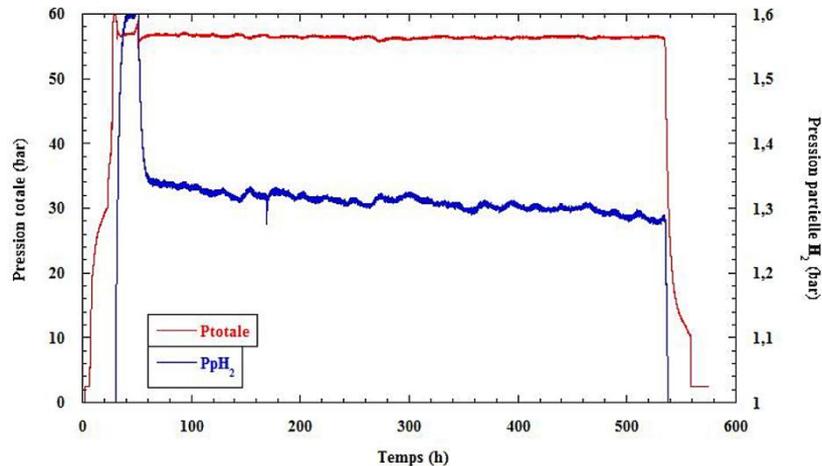


Figure 56: Profils de l'évolution de la température et de la pression partielle d'hydrogène au cours de l'essai de hydruration en autoclave

Parmi les échantillons introduits dans l'autoclave, on retrouve les feuilards laminés, les feuilards grenailés, les tubes grenailés, le tube et le feuillard T40 n'ayant subi aucun traitement. La matrice d'essais d'hydruration est exposée dans le **Tableau 19**. Plusieurs campagnes sont réalisées au cours du projet :

- lors du batch 1, on hydrure 4 échantillons grenailés dans le but de mieux cibler la plage d'intensité d'Almen qu'il est préférable d'exploiter pour améliorer nos résultats. On hydrure également les échantillons laminés obtenus selon la préparation 1 (laminer une plaque entière pour ensuite l'échantillonner).
- lors du batch 2, on vérifie la reproductibilité de certains des résultats obtenus (feuillard laminé et grenailé) et on teste de nouvelles conditions de grenailage.
- lors du batch 3, on hydrure des échantillons laminés réalisés selon la préparation 2 (échantillonner une plaque entière avant de laminer chaque échantillon).
- lors du batch 4, on charge en hydrogène des tubes grenailés et des éprouvettes de traction grenailées ou laminées. Ce batch permet de mettre en évidence l'évolution des propriétés mécaniques du feuillard T40 grenailé ou laminé après hydruration.

A chaque campagne d'hydruration, on prend soin d'ajouter des échantillons n'ayant subi aucun traitement préalable, en tant qu'échantillons témoins. Ils nous permettent de conclure sur l'effet positif ou non que peuvent avoir les conditions de laminage et de grenailage appliquées face à l'hydruration

du titane  $\alpha$ . Dans certains cas, plusieurs échantillons ayant subi le même chemin de déformation ont été hydrurés plusieurs fois pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des expérimentations.

Tableau 19: Matrice d'essais effectués lors des différentes campagnes d'hydruration

	Traitements	Echantillons	Batch 1	Batch 2	Batch 3	Batch 4
Feuillards	Aucun	T40	X	X	X	X
	Grenaillage de précontrainte	AZB425/F15-20A	X			X
		AZB425/F30-45N	X			
		AZB425/F15-30N	X	X		
		AZB425/F10-15N		X		
		ASH110/F30-45N	X			
		AWS14/F15-30N		X		
		AWS14/F10-15N		X		
		AWS12/F15-30N		X		
		AWS12/F10-15N		X		
		AZB150/F15-30N		X		
	AZB150/F10-15N		X		X	
	Laminage symétrique	LS10-1	X	X	X	
		LS20-1	X	X	X	
		LS50-1	X	X	X	X
	Laminage asymétrique	LA10-0,9	X	X	X	
		LA20-0,9	X	X	X	
		LA50-0,9	X	X	X	
		LA10-0,77	X	X	X	
		LA20-0,77	X	X	X	
LA50-0,77		X	X	X		
LA10-0,71		X	X	X		
LA20-0,71		X	X	X		
LA50-0,71	X	X	X			
Tubes	Aucun	T40				X
	Grenaillage de précontrainte	ASH110/F30-45N				X
		AZB150/F10-15N				X

## II.3 Techniques d'analyses et de préparation des échantillons

### II.3.1 Préparation des échantillons

Selon la technique de caractérisation envisagée, on peut être amené à préparer les échantillons de façon différente (en qualité de surface et/ou en géométrie) pour les analyser.

Une tronçonneuse MECATOME T201A est utilisée pour découper les échantillons. La découpe est réalisée sous un jet de lubrifiant pour éviter de chauffer la pièce. Les disques de tronçonnage utilisés sont de type MNF ou de type T fournis par PRESI. Sa vitesse de rotation est de 2000 tr/min et la vitesse d'avancement du plateau est de 2500 tr/min. Différentes dimensions sont mises en œuvre à partir d'un feuillards T40 brut de 500 x 40 x 1,24 mm<sup>3</sup> :

- 200 x 40 x 1,24 mm<sup>3</sup> (plaque qui sera laminée ou grenillée puis échantillonnée à la dimension de 40 x 10 x 1,24 mm<sup>3</sup> pour les essais d'hydruration et les traitements thermiques)
- 10 x 10 mm<sup>2</sup> (échantillons découpés pour les analyses chimiques et physiques)

L'appareil Fanuc 317- B5 est utilisé pour découper au jet d'eau le feuillard T40 brut de dimensions 500 x 40 x 1,24 mm<sup>3</sup> afin d'obtenir des plaquettes dont les dimensions permettront de différencier les conditions de laminage entre elles: 60 x 9 mm<sup>2</sup>, 70 x 9 mm<sup>2</sup> et 100 x 10 mm<sup>2</sup>. La pression du jet d'eau est de 3200 mbar. Cette technique permet d'éviter l'échauffement de la pièce pendant la découpe.

Pour les essais de traction, les éprouvettes sont découpées au jet d'eau abrasif, avec une vitesse de coupe de 2540 mm/min et à l'aide de l'appareil PortoMAX. La dimension des éprouvettes est indiquée en **annexe 3**.

Pour les observations MEB et les mesures de microdureté, les échantillons sont enrobés puis polis. L'enrobage est réalisé à froid pour éviter toutes modifications de la microstructure et avec une résine acrylique en poudre conductrice (dibenzoyl peroxide methyl methacrylate) et un catalyseur liquide (methyl methacrylate/tetraméthylène diméthacrylate) nommé KM-CO fourni par PRESI. La polymérisation de cette résine dure 10 à 15 minutes. Ensuite, les échantillons sont polis selon les étapes de préparation indiquées dans le **Tableau 20** et en utilisant la polisseuse automatique ESCIL SAPHIR 520. Les draps de polissage sont fournis par Struers. La solution OPS est un mélange de 100 mL de silice colloïdale et 25 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Pour la mesure du taux d'hydrogène au sein des différents échantillons, une surface de 1 cm<sup>2</sup> est prélevée et envoyée à l'industriel.

*Tableau 20: Etapes de préparation de surface lors du polissage des échantillons*

Étapes de polissage	Papiers	Temps (min)	Rotation du plateau	Force d'appui (N)	Sens de rotation	Eau
Prépolissage	SIC P1200	4	300	10	Même sens	oui
Polissage	Tissu MD-Plus + solution diamantée 9 µm	8				non
	Tissu MD-Mol + solution diamantée 3 µm	11				

Finition	Tissu MD-Chem + solution OPS	20	40		Sens inverse	oui
Rinçage	Tissu MD-Chem	20				

Pour les observations MET, des lames minces sont préparées. Pour ce faire, les plaquettes de T40 brut sont découpées en petits parallélépipèdes mesurant 2,25 mm de côté à l'aide d'une scie à fil diamanté W3241. Au moyen d'une polisseuse automatique, les faces sont polies mécaniquement jusqu'à obtenir une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ , puis un meulage concave à l'aide d'un dimpler permet d'atteindre une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$ . La dernière étape consiste en un amincissement ionique jusqu'à obtention d'un trou de petite taille dont les contours pourront être observés au MET.

## II.3.2 Observation de la microstructure

### II.3.2.1 Microscope optique

Le microscope utilisé pour nos observations est l'appareil BX 60 équipé d'une caméra CCD DP12 (marque OLYMPUS) et de trois objectifs de grossissement allant de x5 à x50. Cet appareil nous permet d'observer l'état de surface des échantillons entre certaines étapes de polissage et de faire nos premières observations de la microstructure (taille de grain, présence de macles, présence des hydrures s'ils sont assez épais).

En champ sombre, le microscope optique permet de constater la présence éventuelle de fissures (identifiées par des traits fins blancs), de traces de silices (identifiées par de tâches ou petits points blancs) ou de traces d'eau (identifiées par la présence d'alvéoles) (**Figure 57a** et **Figure 57b**). L'absence de ces deux éléments nous permet d'obtenir des micrographies MEB et carte EBSD idéales (**Figure 57c**). En effet, sur une carte EBSD, une fissure peut être confondue avec une macle lors des traitements d'image. En lumière polarisée, si les grains  $\alpha$  sont visibles, cela signifie que le polissage est correct pour une analyse MEB-EBSD. En champ clair, la présence éventuelle d'impuretés ainsi que des alvéoles d'eau sont détectées. Le traitement d'image est effectué par le logiciel Stream Desktop DSX.

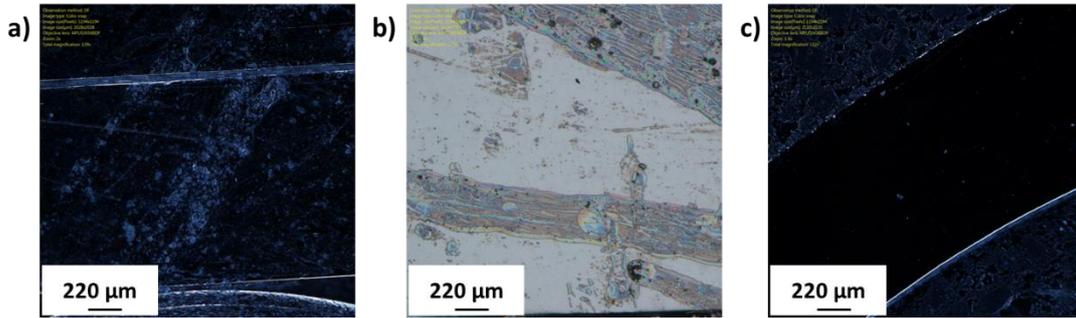


Figure 57: Images en champ sombre présentant des rayures et des tâches de silice (a), une image en champ claire d'une surface présentant des alvéoles d'eau (b) et une image en champs sombre d'une face étant bien polie et correctement nettoyée.

### II.3.2.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage nous permet d'obtenir des micrographies de haute résolution pour observer, en détail, la microstructure du matériau grâce aux interactions rayonnement-matière. Le détecteur SE (électrons secondaires) permet de mettre en évidence un contraste topographique. Il est par conséquent possible de voir des creux, fissures et bien d'autres choses. Le détecteur BSE (électrons rétrodiffusés) permet d'obtenir un contraste chimique sur la face observée. De ce fait, les différentes phases chimiques présentes au sein de la matière ainsi que l'état dans lequel se trouve la matière (recuit ou déformé) sont observables.

Les micrographies MEB acquises sont obtenues par deux microscopes électroniques à balayage :

- MEB TESCAN VEGA 3 à filament de tungstène situé à l'IUT de Chalon-sur-Saône

Sur cet appareil, la tension d'accélération retenue est de 15 kV et la distance de travail de 9 mm. Le grossissement choisi est x800. Seuls les échantillons laminés y ont été observés.

- MEB JEOL JSM-7600F situé à Dijon

La tension d'accélération retenue est de 15 kV et la distance de travail de 22 à 24 mm. Les grossissements choisis vont de x250 à x4000. Les échantillons laminés, grenillés et bruts y ont été observés.

### II.3.2.3 Microscope électronique à transmission (MET)

Le microscope électronique à transmission permet une analyse chimique et une observation de la microstructure à des résolutions pouvant atteindre 0,08 nm voir 0,04 nm grâce aux effets d'interaction entre les électrons et les échantillons très minces. On peut alors obtenir des clichés de la microstructure en champ sombre, en champ clair ou des clichés de diffraction.

Le but est de caractériser l'environnement des hydrures précipités et de déterminer leur relation d'orientation (OR) avec le titane  $\alpha$ . Les relations d'orientation sont accessibles en 3 dimensions à l'aide d'une projection stéréographique, et les plans d'interface  $\gamma$  sont déduits en procédant à différentes inclinaisons d'angles.

L'acquisition des clichés MET est réalisée au laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE) situé à la Rochelle. Le MET utilisé est le JEOL JEM 2011 qui fonctionne à 200 kV. Le porte échantillon utilisé est un double-tilt de marque GATAN. L'EDS est de marque Oxford INCA, avec un détecteur de type Si/Li. Pour permettre l'acquisition des clichés MET, des lames minces issues de la coupe transversale des échantillons hydrurés sont préparées.

### II.3.3 Quantification de l'hydrogène et méthodes d'analyses spectroscopiques

#### II.3.3.1 Quantification de l'hydrogène

Les mesures du taux d'hydrogène sont sous-traitées par FILAB, entreprise située à Dijon. C'est un laboratoire interdisciplinaire privé proposant des services d'analyses chimiques élémentaires dont certaines sont sous accréditation COFRAC ISO 17025. Le dosage de l'hydrogène est réalisé à l'aide d'un analyseur élémentaire LECO ONH836 par la méthode infrarouge.

Des échantillons d'environ 1 cm de côtés leur sont envoyés. Ils sont ensuite découpés de telle sorte qu'on obtienne une section ayant une masse comprise entre 0,5 et 2 grammes. Cette section est ensuite placée dans un creuset en graphite, lui-même introduit dans un four à impulsion. Dans ce four, le gaz atmosphérique est supprimé, dans un premier temps, puis l'échantillon est porté à la température de fusion (1700°C) pendant environ 3 minutes. Ensuite, les gaz analytes issus de la combustion sont dirigés vers un contrôleur de débit massique et vers une série de détecteurs (cellules infrarouges non dispersives NDIR, détecteurs de conductivité thermique TC) à l'aide d'un gaz inerte tel que l'hélium. A la fin du traitement, une mesure du taux d'hydrogène en ppm est recueillie.

#### II.3.3.2 Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

La spectroscopie à décharge lumineuse permet de faire une analyse de concentration élémentaire d'éléments constitutifs d'un matériau, dans la profondeur. Ces données s'obtiennent principalement par pulvérisation cathodique. C'est une technique destructive.

Les  $\text{Ar}^+$  formés grâce à l'interaction du gaz argon et des électrons émis par les anodes sont dirigés vers l'échantillon (cathode). Au contact avec la surface de l'échantillon, ces ions  $\text{Ar}^+$  permettent une érosion de la surface par pulvérisation ionique. Les atomes libérés entrent en collision soit avec les électrons du plasma soit avec les ions  $\text{Ar}^+$ . Ils deviennent des atomes excités qui émettent ensuite des photons avec

une longueur d'onde spécifique à la nature de l'atome, lors de désexcitation. Grâce aux longueurs d'onde émises détectées par les photomultiplicateurs, on obtient ainsi une répartition des différents entités chimiques en fonction du temps d'érosion [126]. Le principe de la méthode est illustré à la **Figure 58** [126].

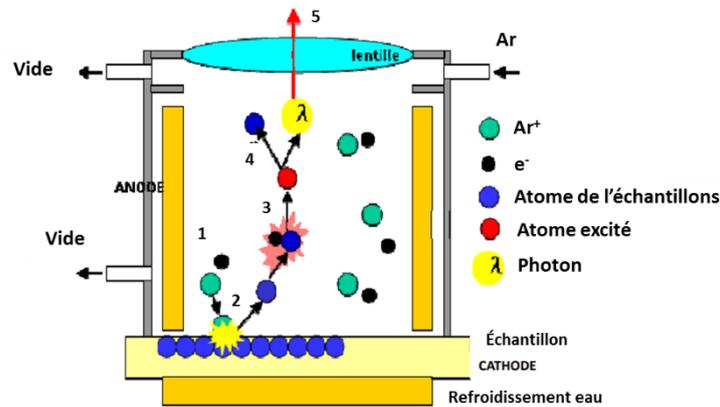


Figure 58: Principe de la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

L'appareil utilisé pour ces analyses est un GD Profiler de Horiba Jobin Yvon. La résolution en profondeur est de quelques nanomètres à une centaine de micromètres. La sensibilité est de l'ordre du ppm. L'érosion de la surface de rayon de 2,95 mm se fait avec une puissance de 30 W et une pression de 650 Pa.

### II.3.3.3 Spectrométrie de masse ionique secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse ionique secondaire permet de détecter tous les éléments chimiques présents dans l'échantillon testé via un bombardement de faisceaux d'ions primaires. L'analyse peut se faire en surface ou en profondeur (de un nanomètre à quelques microns) d'un échantillon, avec une haute sensibilité de l'ordre du ppm.

L'énergie cinétique du faisceau d'ions primaires transmis à la surface de l'échantillon est suffisante pour permettre la pulvérisation de la matière. Les ions secondaires formés par pulvérisation de faisceau d'ions sont acheminés vers un spectromètre de masse pour y être sélectionnés en fonction du rapport masse/charge, via soit une cage de Faraday, soit un multiplicateur d'électrons. Le courant ionique de chaque espèce peut alors être suivi en fonction du temps. C'est une méthode destructive [127].

Des profils d'éléments chimiques (**Figure 59**) comme l'hydrogène, l'oxygène et le titane sont ainsi recueillis en profondeur. Ce sont des profils exprimés en nombre de coups en fonction du temps d'érosion. Les ions primaires choisis sont les ions  $Cs^+$  (15 kV, 40 nA) car ils permettent la formation

d'ions H<sup>-</sup>. Les analyses se font sous vide poussé (pression inférieure à 10<sup>-10</sup> mbar) et sur une section de 40 x 40 μm<sup>2</sup> d'un échantillon de 1 cm de côtés. Aucune préparation particulière des échantillons n'est nécessaire et l'analyse est effectuée sur une des deux faces principales de l'échantillon. L'appareil utilisé est PH/nanoToFII.

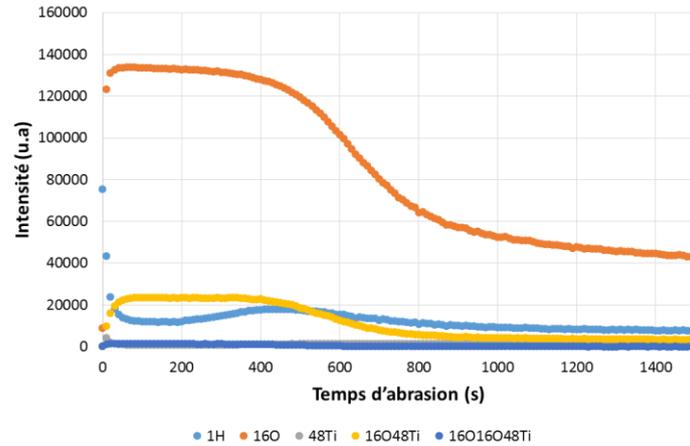


Figure 59: Profils SIMS des éléments chimiques constitutifs d'un matériau de titane hydruré.

## II.3.4 Méthodes d'analyse des phases et microstructurale

### II.3.4.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier les phases présentes au sein de la matrice et d'analyser leur structure cristallographique par la détermination des distances interréticulaires. De plus, elle permet de mesurer la déformation du réseau cristallin. Pour cela, la loi de Bragg (équation E.8 et Figure 60) est appliquée [55]:

$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{Équation E.8}$$

avec  $\theta_{hkl}$  l'angle de Bragg,  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaire,  $n$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X.

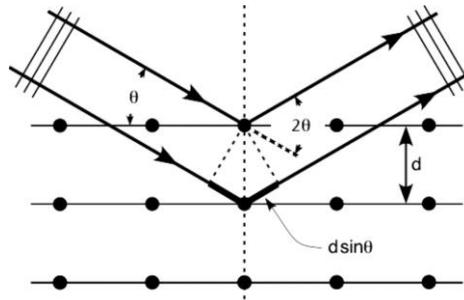


Figure 60: Schématisation de la condition de Bragg [10]

Pour déterminer les phases et leur structure cristallographique, un diffractomètre utilisant un montage Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$  de type SIEMENS D8000 (laboratoire LEM3) est utilisé. Le faisceau de rayons X est émis par une anticathode de Cobalt ( $\lambda_{K\alpha 1} = 1,789 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre BRUKER D8 DISCOVER (laboratoire ICB), en configuration Bragg-Brentano  $\theta - 2\theta$ , équipé d'une source de rayons X à anode de cuivre, alimentée par une tension de 40 kV et un courant de 40 mA, est également utilisé. Les raies caractéristiques sont  $K_{\alpha 1}$  (0,154060 nm) et  $K_{\alpha 2}$  (0,154439 nm). Les diffractogrammes ont été traités par le logiciel DiffracEva V5.0 ou par affinement Rietveld avec le logiciel TOPAS.

L'analyse de la texture superficielle du matériau est également réalisée à l'aide de cette technique. Elle consiste à déterminer l'orientation de certains plans cristallins pour un nombre important de grains afin d'obtenir une statistique plus précise. Une schématisation de l'un des diffractomètres utilisés est présentée à la **Figure 61**. L'angle  $\theta - 2\theta$  est fixé pour déterminer l'orientation d'un plan cristallin précis et on fait varier les angles  $\varphi$  et  $\psi$  du porte-échantillon pour analyser l'échantillon sur plusieurs orientations. A la fin de l'analyse, une cartographie de l'intensité  $I(\varphi, \psi)$  est acquise. De cette cartographie, une première information sur l'orientation préférentielle des grains est donnée. Les mesures de textures sont effectuées sur les plans  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}2)$  et  $(11\bar{2}0)$  correspondant respectivement à des angles  $2\theta$  de  $41.05^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $62.4^\circ$  et  $74.6^\circ$  avec une anticathode de cobalt [55], [128].

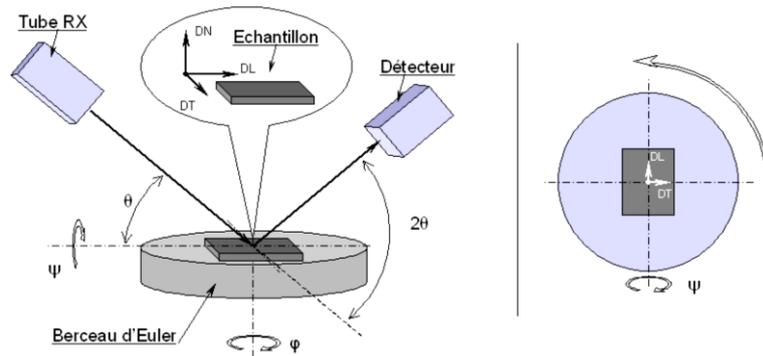


Figure 61: Schématisation de la configuration d'un diffractomètre lors des analyses de texture [10]

Deux diffractomètres sont utilisés pour déterminer la texture cristallographique en surface des matériaux. Le diffractomètre FSM alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 30 mA, muni d'une source de rayons X à anode de cobalt, est utilisé au laboratoire ICB. Un autre diffractomètre D5000 équipé d'un détecteur linéaire LynxEye, d'un goniomètre 4 cercles et d'une anode en Cobalt ( $\lambda \sim 0.1789$  nm) est utilisé au laboratoire LEM3. Les données obtenues permettent l'analyse des figures de pôles (notées FdP) avec le logiciel ATEX (FdPs recalculées) et le logiciel LaboTEX-NG User (FdPs expérimentales). Seules les figures de pôle (0002) seront présentées dans la suite du mémoire de thèse car elles suffisent pour mettre en évidence les modifications apportées par les différents traitements. Le **Tableau 21** présente un récapitulatif des mesures énoncées ci-dessus.

Tableau 21: Récapitulatif des mesures de diffractions réalisées pour effectuer de la diffraction et de la texturation sur les échantillons bruts, déformés et/ou hydrurés

Techniques	Diffractomètres	Anticathodes	Profondeurs de pénétration	Laboratoires	Plans mesurés
Diffraction	BRUKER D8 DISCOVER	Cuivre ( $\lambda \sim 0.1541$ nm)	10 $\mu\text{m}$	ICB	-
	SIEMENS D8000			LEM3	-
Texturation	diffractomètre FSM	Cobalt ( $\lambda \sim 0.1789$ nm)	7 $\mu\text{m}$	ICB	(0002)
	SIEMENS D5000 équipé d'un détecteur linéaire LynxEye			LEM3	

#### II.3.4.2 Diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD)

La diffraction des électrons rétrodiffusés permet de caractériser simultanément la texture cristallographique et la microstructure du matériau polycristallin. Elle permet d'acquérir des

cartographies d'orientations et des cartographies de phases. Aussi, elle permet également d'évaluer l'énergie emmagasinée par les grains ainsi que de révéler les déformations plastiques et élastiques induites par le traitement du matériau [129].

Après traitement des cartographies d'orientations à l'aide du logiciel ATEX, plusieurs données peuvent être extraites telles que la morphologie des grains, l'histogramme de taille de grains, les figures de pôle directes recalculées, le profil de désorientation des joints de grains, les cartes GND (Geometrically Necessary Dislocations), les cartographies CSL (Coincident Site Lattice) et la distribution de la norme d'ordre 1 du tenseur de Nye (**Figure 62**).

L'observation de la cartographie d'orientation (**Figure 62a**) en elle-même permet de déterminer la morphologie des grains. L'histogramme de distribution de la taille de grains (**Figure 62c**) permet de déduire la surface moyenne des grains. Les figures de pôles acquises après traitement des cartographies d'orientations (**Figure 62d**) révèlent l'orientation cristallographique des grains. La statistique de comptage permettant d'obtenir ces figures de pôles n'est pas identique à celle résultant de l'analyse par DRX car elle prend en compte peu de grains.

Le profil de désorientation des grains (**Figure 62b**) met en évidence la fraction des joints de grains désorientés d'un certain angle dans la matrice. Ce profil permet de révéler les défauts microstructuraux présents dans la matière et de préciser les mécanismes de déformation activés. Les joints de grains à faible angle de désorientation compris entre 3 et 5° résultent du mouvement de dislocations. Les joints de grain qui présentent une désorientation entre 5 et 15° révèlent que le traitement a généré une fragmentation des grains. Les joints de grains ayant des angles de désorientation supérieurs à 15° révèlent l'apparition d'autres mécanismes de déformation. Lorsque qu'une fraction de joints de grains désorientés d'un certain angle est plus élevée que d'autres au-delà de 15°, cela correspond aux joints de grains appelés « joints spéciaux de type CSL ». Ces joints traduisent la présence de certaines macles au sein de la matrice et indiquent que le mécanisme de déformation activé est le maclage.

La cartographie GND (**Figure 62f**) met en évidence les dislocations géométriquement nécessaires à la déformation, présentes sur la cartographie d'orientation (**Annexe 1**). De cette cartographie, la distribution de la norme du tenseur de Nye (**Figure 62e** et **Annexe 1**) permet d'obtenir la densité de dislocations au sein de la matrice, à condition de connaître la norme du vecteur de Burgers. Les cartographies CSL (**Figure 62g**) permettent de mettre en évidence, sur une carte IQ (Indice de Qualité), les joints CSL correspondant aux différentes macles détectées via le modèle de Cahn-Lucke-Stuwe [130].

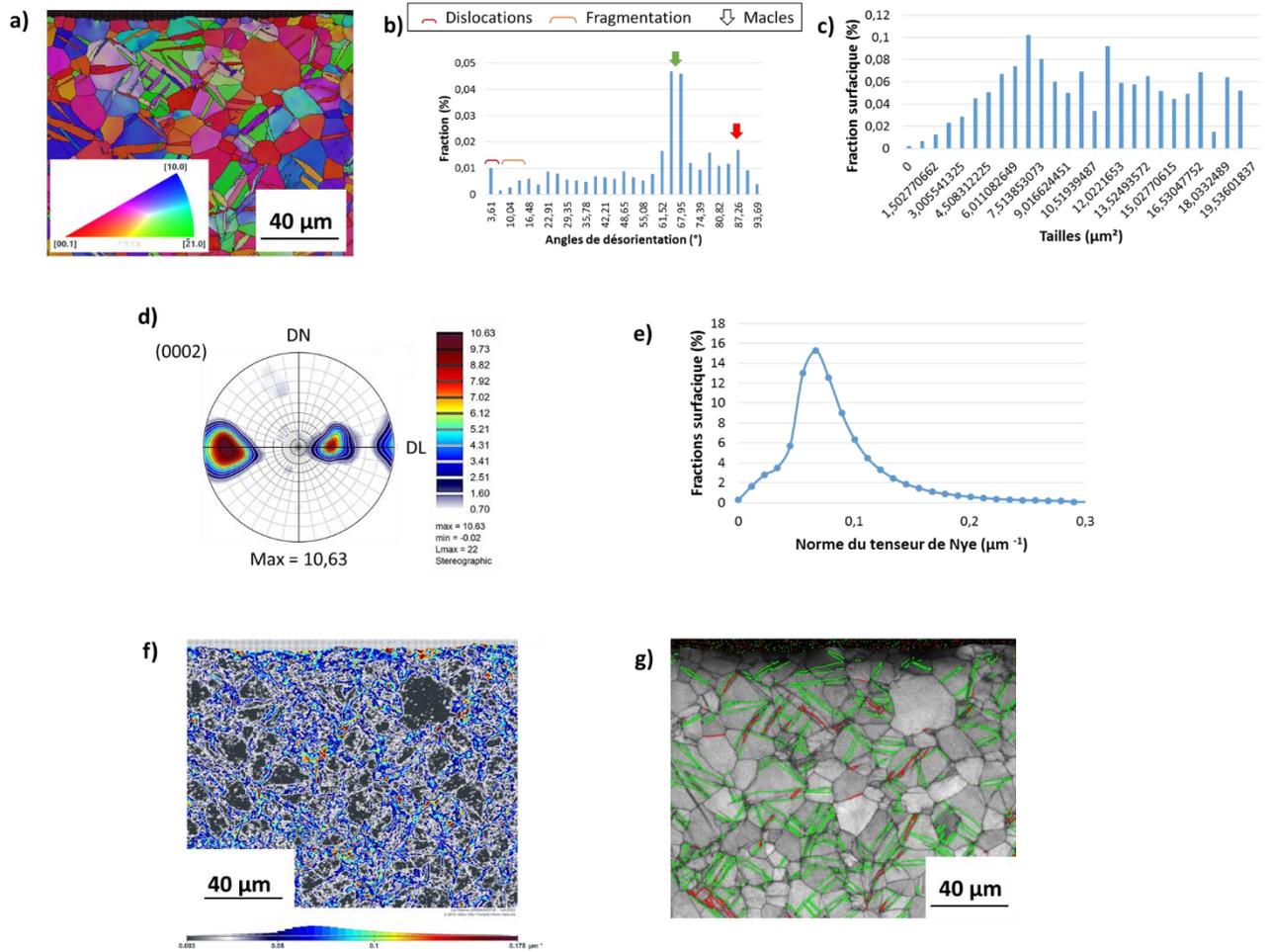


Figure 62: Exemples de cartographie d'orientation (a), d'un histogramme de désorientation des grains (b), d'un histogramme de taille de grains (c), d'une figure de pôle recalculée du plan (0002) (d), d'un profil de distribution de la norme du tenseur de Nye (e), d'une cartographie GND (f) et d'une cartographie CSL (g) identifiant les macles à l'aide d'un code couleur sur une carte IQ. Cas du T40 laminé avec un faible taux de réduction.

Le traitement des cartographies EBSD avec le logiciel ATEX permet également d'extraire le nombre de macles, la fraction de longueur de joints de macles et la fraction surfacique des différentes macles détectées (**Figure 63**) [130] :

- la fraction de joints de macles correspond à la fraction du nombre de joints de macles détectés sur le nombre de joints de grains et de macles total de la cartographie CSL.
- le nombre de macles correspond à un décompte des macles identifiées sur la cartographie CSL.
- la fraction surfacique d'une macle correspond à la surface occupée par cette macle sur la surface totale de la cartographie EBSD.

Ces données vont nous permettre de déterminer la proportion de macles ou de fraction de joints de macles au sein de la matrice, susceptibles de freiner l'absorption de l'hydrogène.

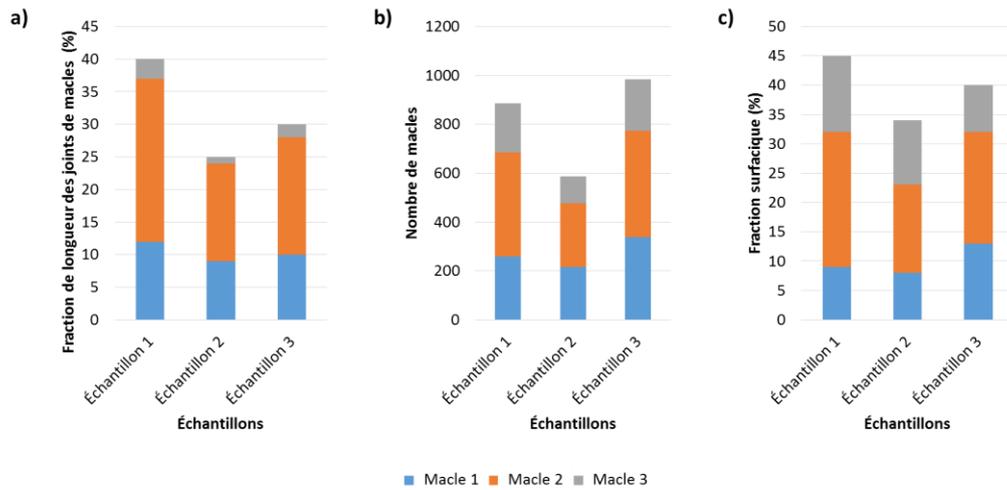


Figure 63: Illustration des données que l'on peut extraire grâce au logiciel ATEX: les fractions de longueur de joints (a), le nombre (b) et les fractions surfaciques (c) de chaque type de macle détecté sur les cartographies CSL.

Le MEB utilisé est le JEOL JSM-7600F. Pour les échantillons bruts, ceux laminés avec un taux de réduction inférieur à 40% et les échantillons grenailés, des cartographies de taille  $150,3 \times 127,2 \mu\text{m}^2$  sont obtenues avec un pas de  $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ . Les échantillons laminés avec un taux de réduction à 50% nécessitent des cartographies de taille  $50,4 \times 37,87 \mu\text{m}^2$  obtenues avec un pas de  $0,1 \times 0,1 \mu\text{m}^2$ .

## II.3.5 Caractérisations mécaniques : contraintes résiduelles

### II.3.5.1 Contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont mesurées en surface et en profondeur au moyen de la diffraction des rayons X. Le choix de la méthode de mesure est dû principalement au fait que les feuillards ont une épaisseur de 1,24 mm. La mesure de contraintes résiduelles par DRX repose sur la variation des distances interréticulaires d'une famille de plans cristallins générés par une force externe. Elle est déduite des déformations mesurées grâce au module élastique.

Les contraintes résiduelles sont mesurées en un point ou en plusieurs points à la surface des échantillons pour vérifier si leur répartition est homogène ou hétérogène. Elles sont également mesurées en profondeur afin de dresser un profil de contraintes. Les mesures sont réalisées sur le titane T40 brut et sur les échantillons déformés mécaniquement, soit au laboratoire LEM3, soit au laboratoire ICB, soit à l'institut UTINAM.

A l'institut UTINAM, l'appareil utilisé est Bruker D8 Advance. Le rayonnement X est généré par une anticathode de cuivre ( $\lambda = 0,154 \text{ \AA}$ ). Les mesures sont effectuées sur le pic (10.4) à  $2\theta = 92^\circ$ . Le module de Young E et le coefficient de Poisson  $\nu$  considérés pour l'obtention des mesures sont respectivement

124,069 GPa et 0,310. La détermination des contraintes résiduelles s'obtient par la méthode des  $\sin^2 \Psi$  [131] (**Annexe 2**) avec l'angle  $\Psi$  compris dans l'intervalle  $[90^\circ; 94^\circ]$  et  $\phi$  égal à  $0^\circ$  ou  $90^\circ$ . On obtient une courbe linéaire de la déformation en fonction de  $\sin^2 \Psi$  (**Figure 64**), à partir de 9 mesures réalisées entre  $90^\circ$  et  $94^\circ$ , dont la pente  $M_1$  permet de déduire l'amplitude de contrainte. L'équation utilisée pour obtenir la déformation est :

$$\varepsilon_{\psi\phi} = \frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi \sin^2 \Psi + \frac{1}{2} S_2 \tau_\phi \sin 2\Psi + 2S_1 \sigma_\phi \quad \text{Équation E.9}$$

avec  $2 S_1 \sigma_\phi$  (origine de l'ellipse) où  $S_1 = -\nu/E$  ;  $\frac{1}{2} S_2 \sigma_\phi$  (pente de l'ellipse) où  $S_2 = (1+\nu)/E$  ;  $\frac{1}{2} S_2 \tau_\phi \sin 2\Psi$  (écartement de l'ellipse) ;  $\tau_\phi$  est le tenseur des contraintes de cisaillement ;  $\sigma_\phi$  est le tenseur des contraintes normales.

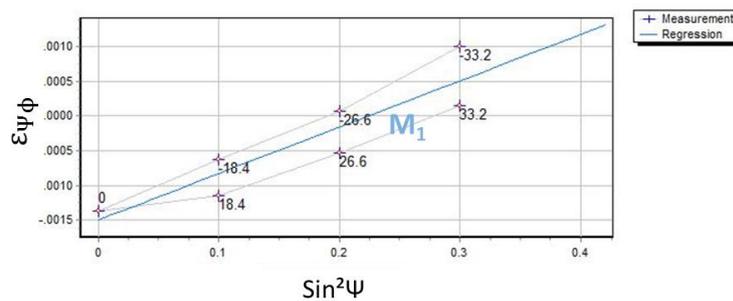


Figure 64: Exemple de courbe linéaire obtenue lors des mesures de contraintes, réalisées à l'institut UTINAM en utilisant la méthode des  $\sin^2 \Psi$ .

Pour obtenir les mesures en profondeur, un enlèvement de matière d'une vingtaine de micromètres est réalisé entre chaque mesure de contraintes résiduelles. L'enlèvement de matière se fait dans une solution d'électro-polissage à  $70^\circ\text{C}$ , sous un courant anodique de 15 mV/ECS, pendant 10 min et sur une surface  $1 \text{ cm}^2$ . Le potentiostat PGP Voltalab est utilisé lors du décapage. L'épaisseur enlevée est déterminée, en pesant l'échantillon avant et après décapage, par la formule suivante :

$$\text{Épaisseur}_{\text{enlevée}} = (m_1 - m_2) / (S \times M_v) \quad \text{Équation E.10}$$

avec  $m_1$  la masse initiale,  $m_2$  la masse finale,  $S$  la surface décapée et  $M_v$  la masse volumique du titane. L'épaisseur enlevée est d'environ  $3 \mu\text{m}/\text{min}$ . Sur les échantillons grenailés, l'épaisseur totale enlevée est égale à  $126 \pm 15,16 \mu\text{m}$ .

Au laboratoire LEM3, l'appareil utilisé est PULSTEC  $\mu$ -X360S. Le rayonnement X est généré par une anticathode de vanadium ( $\lambda = 2,205 \text{ \AA}$ ). Cette machine utilise la méthode d'exposition aux rayons X à un angle alpha d'incidence unique (1 mesure). Ainsi, la détermination des contraintes résiduelles s'obtient par la méthode des  $\cos \alpha$  [131] (Annexe 2). La mesure est effectuée sur le pic (10.3) à  $118^\circ$  et la rotation de l'angle  $\alpha$  varie de  $0$  à  $90^\circ$ . Le module de Young  $E$  et le coefficient de Poisson  $\nu$  considérés sont respectivement  $115,700 \text{ GPa}$  et  $0,321$ . On obtient ainsi une courbe linéaire (Figure 65) dont la pente  $M_2$  est proportionnelle à la contrainte résiduelle et dépend du module de Young et du coefficient de Poisson du matériau (équation E.11).

$$\sigma_x = - \frac{E}{1+\nu} \frac{1}{\sin 2\eta \sin 2\Psi_0} \left[ \frac{\partial \varepsilon_{\alpha 1}}{\partial \cos \alpha} \right] \quad \text{Équation E.11}$$

avec  $-\frac{E}{1+\nu} \frac{1}{\sin 2\eta \sin 2\Psi_0}$  la constante élastique et  $\left[ \frac{\partial \varepsilon_{\alpha 1}}{\partial \cos \alpha} \right]$  la pente.

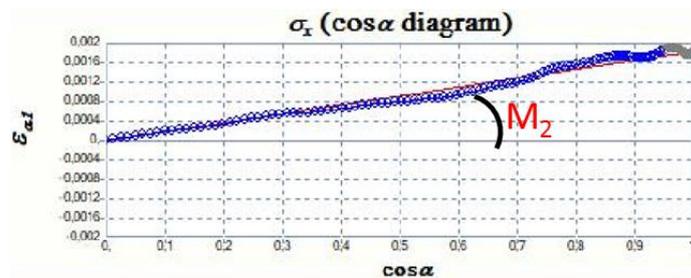


Figure 65: Exemple de courbe linéaire obtenue au LEM3 lors des mesures de contraintes par la méthode des cosa.

Pour déterminer les contraintes résiduelles présentes en profondeur, un décapage est également réalisé. L'enlèvement de matière est mis en œuvre au moyen d'une polisseuse électrolytique LectroPol-3 de Struers. Le décapage est effectué dans une solution d'électro-polissage composée de 5% d'acide perchlorique, 35% n-butanol et de 60% méthanol, dans un intervalle de  $0$  à  $10^\circ\text{C}$  avec une tension de  $60 \text{ V}$  durant  $30\text{s}$ . La solution d'électro-polissage est conservée à  $-15^\circ\text{C}$  afin de ralentir la corrosion du matériau pendant l'expérience. Une épaisseur d'environ  $30 \mu\text{m}$  est enlevée à chaque décapage.

Les contraintes résiduelles obtenues après décapage sont corrigées à l'aide de l'équation de Moore et Evans (équation **E.12** et **Figure 66**) [132]. Elle tient compte des contraintes générées par l'enlèvement de matière.

$$\sigma(z) = \sigma_m + 2 \int_{z_1}^z (\sigma_m/z) dz - 6 z_1 \int_{z_1}^z (\sigma_m/z^2) dz \quad \text{Équation E.12}$$

Avec  $Z$  l'épaisseur initiale,  $Z_1$  l'épaisseur finale de la tôle après enlèvement de la matière,  $\sigma_m$  l'amplitude de contraintes résiduelles mesurée par DRX,  $\sigma(z)$  l'amplitude des contraintes résiduelles recalculée et  $S$  la surface du trou.

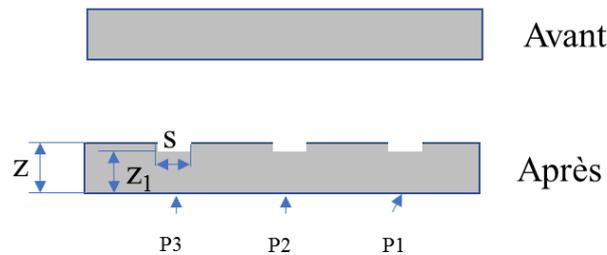


Figure 66: Illustrations des termes de l'équation de Moore et Evans [132]

### II.3.5.2 Microduretés

L'analyse de la microdureté permet de contrôler l'état de la matière après différents traitements comme les traitements mécaniques, thermiques ou de surface. Les mesures traduisent la résistance mécanique du matériau face à la pénétration de l'indenteur. L'homogénéité ou l'hétérogénéité des propriétés mécaniques, au sein du matériau, peuvent être mises en évidence en faisant des profils de microdureté.

Le principe est d'enfoncer un indenteur faiblement déformable, en surface, avec une force donnée. L'indenteur peut être soit en diamant et avoir une forme conique (dureté Vickers), soit en carbure de tungstène lié au cobalt ou en acier extra-dur et avoir une forme sphérique (dureté Brinell, Meyer) ou soit les deux (dureté Rockwell). Les indentations sont locales et laissent des empreintes dont les dimensions permettent de déterminer la dureté du matériau.

Les mesures réalisées sont des mesures de microdureté Vickers ( $HV$ ). Le micro-duromètre utilisé est Zwick/Roell ZH $\mu$ . Cet appareil nous permet de réaliser des filiations automatiquement grâce à une platine motorisé Clemex du type ST-2000 et un joystick JS-2000. Le logiciel de traitement des mesures est Zwick/Roell ZH $\mu$ . Les mesures sont faites avec une charge de 50 grammes-force et prennent chacune 10 secondes. La dureté HV est obtenue à partir de l'équation **E.13**.

$$HV = 0,1891 \times (F/d^2)$$

Équation E.13

avec HV la dureté Vickers, F la charge d'indentation et d la diagonale moyenne de l'empreinte.

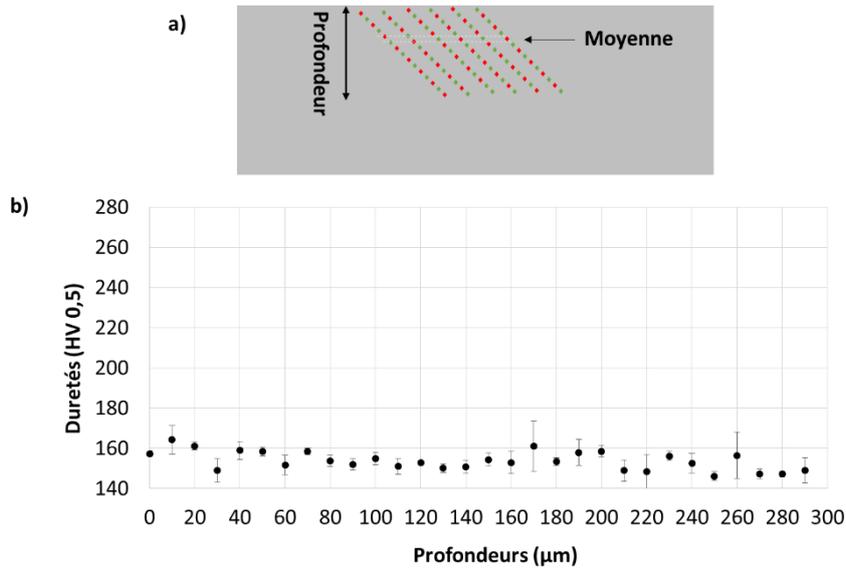


Figure 67: Illustration des indentations effectuées sur les échantillons (a) et exemple de profil de microdureté du T40 brut.

Des profils de microdureté sont réalisés en profondeur afin de mettre en évidence les modifications apportées par les différents traitements appliqués, au niveau mécanique et microstructural. Chaque valeur de microdureté sur les profils de microdureté correspond à une moyenne résultant d'au moins 3 indentations. Les indentations sont espacées de telle sorte que la déformation induite par l'indenteur en un point donné n'affecte pas celle réalisée au voisinage de la région indentée précédemment (**Figure 67**).

### II.3.5.3 Essais de tractions

L'essai de traction est un test physique permettant d'obtenir des informations sur le comportement plastique, le comportement élastique et le degré de résistance à la rupture des matériaux selon un axe de sollicitation bien précis.

Les essais de traction ont été effectués sur certains échantillons laminés, sur le T40 brut et sur certains échantillons laminés puis hydrurés. Le but est d'observer les modifications qu'apporte chaque traitement sur les propriétés mécaniques du titane. La machine de traction utilisée est Shimadzu AGS-X (100 kN).

L'axe de sollicitation est la direction de laminage du feuillard T40. La vitesse de traction dans le domaine élastique est de 1 mm/min et de 3 mm/min dans le domaine plastique. L'extensomètre est fixé sur l'éprouvette de traction dont la dimension est évoquée en **Annexe 3** et retiré dès que le domaine plastique est atteint.

Les données extraites de l'essai sont le module de Young  $E$ , la limite d'élasticité  $R_{p0,2}$ , la résistance à la rupture  $R_m$ , L'allongement à la rupture  $A\%$  et la striction à la rupture  $Z\%$ .

### II.3.5.4 Rugosité

La rugosité traduit les aspérités et creux présents en surface d'un échantillon. Le but est de constater les effets induits en surface du matériau par le grenailage.

Les mesures de rugosité sont réalisées à l'IUT de Chalon sur Saône. Elles sont acquises au moyen d'un rugosimètre VEECO WYKO NT 9100 (profilomètre interférentiel BRUKER) monté sur coussin d'air. Les cartographies de rugosité surfacique sont traitées par le logiciel Vision et mesurent  $640 \times 480 \mu\text{m}^2$ . L'objectif choisi est  $\times 2,5$ . Il se déplace le long de son axe  $z$  et relève les interférences sur la surface de l'échantillon afin de déterminer la hauteur inter-plan.

Seul l'indice de rugosité  $R_a$ , qui correspond à l'écart moyen de profil de rugosité de surface en  $\mu\text{m}$ , est pris en compte dans notre étude, car il est suffisant pour caractériser la rugosité des tôles avant et après traitement mécanique.



# **Partie III. Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage**



Cette partie est dédiée à l'étude des conséquences du laminage sur la capacité de chargement en hydrogène du titane commercialement pur de type grade 2 (titane T40).

Le laminage est un procédé industriel utilisé pour l'élaboration des semi-produits plats et/ou longs par déformation plastique. Il affecte la géométrie, les propriétés mécaniques et la microstructure (l'orientation des grains, introduction des défauts, modification de taille de grains, etc.).

A l'aide d'un laminoir à main (voir description de l'appareil dans la partie **II.2.1** du chapitre 2), le feuillard T40 peut être laminé selon différents taux de réduction d'épaisseur (de 10 à 50%). Pendant l'opération de mise en forme, la vitesse angulaire de chaque rouleau du laminoir peut être identique (rapport de vitesse  $RV$  égale à 1) ou différente (rapport de vitesse  $RV$  inférieur à 1). Après déformation mécanique, les feuillards T40 sont hydrurés en autoclave à 250°C, pendant 500h, avec de l'eau déminéralisée et 1,5 bar de pression partielle de dihydrogène.

Cette partie est structurée en 3 chapitres. Le premier présente les moyens mis en œuvre pour s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats d'hydruration obtenus après laminage à froid du feuillard T40, qui dépend fortement de la maîtrise du procédé de laminage. Le deuxième chapitre consiste en la mise en évidence des modifications induites par le laminage symétrique au sein du matériau, aussi bien du point de vue de la microstructure (en volume), que de l'état de la surface (interface en contact avec l'hydrogène) ou des propriétés mécaniques. Puis, une étude sur les conséquences des modifications générées par les différentes conditions de laminage symétrique sur la capacité de chargement en hydrogène du titane T40 est effectuée. Le dernier chapitre suit la trame du précédent mais pour le laminage asymétrique. Les paramètres qu'il est nécessaire de maîtriser pour freiner la pénétration de l'hydrogène au sein du matériau sont mis en évidence et discutés.

## III.1 Vers une maîtrise du procédé de laminage

Le laminoir utilisé étant un laminoir à main, il est plus difficile de contrôler la planéité du produit élaboré. D'une campagne à une autre, pour un taux de réduction identique, les feuillards peuvent être déformés de manière différente. Cela peut avoir plusieurs origines : la façon d'introduire le feuillard entre les deux rouleaux et de le guider, la direction que prend le feuillard entre les rouleaux, l'écoulement de la matière, la largeur du feuillard et/ou le nombre de passes pour atteindre l'épaisseur finale voulue.

Plusieurs essais menés à partir d'un feuillard de 1,24 mm d'épaisseur nous ont conduits à privilégier des échantillons de dimension réduite (longueur x largeur) pour limiter les incertitudes liées au procédé d'élaboration lui-même. Pour en faire la démonstration, sont présentées dans ce chapitre les mesures de

contraintes superficielles obtenues par DRX à la surface de différents échantillons laminés. On notera qu'elles ont été réalisées au laboratoire LEM3 et qu'elles ne tiennent pas compte de l'anisotropie cristalline du T40. Les échantillons ont tous la même épaisseur initiale de 1,24 mm et sont tous laminés avec un taux de réduction de l'épaisseur de 50%. Deux géométries initiales sont retenues 200 x 50 x 1,24 mm<sup>3</sup> pour les uns et 100 x 10 x 1,24 mm<sup>3</sup> pour les autres. Les contraintes résiduelles obtenues sont un reflet de l'état du matériau après déformation au voisinage de la surface du feuillard.

#### III.1.1 Feuillard de dimension 200 x 40 x 1,24 mm<sup>3</sup>

Des mesures de contraintes résiduelles sont réalisées au laboratoire LEM3 (chapitre II.3.5.1) le long de la largeur (de la colonne *Rs* à la colonne *Ra*) et de la longueur (entre la ligne 1 et la ligne 9) du feuillard T40 (**Figure 68**). Chaque point rouge indiqué sur la **Figure 68** correspond à un point de mesure. Elles ont été effectuées sur la surface supérieure de la tôle. Seule la composante principale des contraintes dans la direction de laminage (DL) est présentée. Après laminage (taux de réduction de 50% en 9 passes), l'aspect de la tôle est modifié : elle perd sa planéité et devient légèrement ondulée. L'objectif est de s'assurer que la répartition des contraintes le long de chaque colonne est comparable d'une extrémité (*Ra*) de la tôle à l'autre (*Rs*).

La **Figure 69** met en évidence la répartition des contraintes résiduelles superficielles, dans la largeur du feuillard T40 laminé (le long de chaque colonne). On constate que les profils de contrainte n'ont pas tous la même allure. En effet, l'allure des profils des contraintes résiduelles de la colonne *Ra* à la colonne *Rg* (**Figure 69b**) est différente de celle issue de la colonne *Rh* à la colonne *Rs* (**Figure 69a**). De la colonne *Rh* et à la colonne *Rs*, les profils sont relativement identiques et symétriques par rapport au centre. Comme observé dans la littérature [103], on constate en tous points une contrainte de compression, mais son amplitude (en valeur absolue) est plus élevée aux bords et diminue progressivement jusqu'à atteindre un minimum au centre de la tôle. Une exception est constatée aux deux extrémités ( $\sigma_{\text{bord } 1}$  et  $\sigma_{\text{bord } 2}$ ) des profils *Rs* et *Rr* où les valeurs de contrainte sont singulièrement différentes avec un écart  $\Delta\sigma_{\text{bord}}$  de l'ordre de 100 MPa. De la colonne *Rg* à la colonne *Ra*, les profils de contrainte sont relativement homogènes sur la largeur du feuillard sauf aux extrémités (lignes 1 et 9) où les amplitudes (en valeur absolue) sont plus élevées. Ils sont également symétriques par rapport au centre de la tôle.

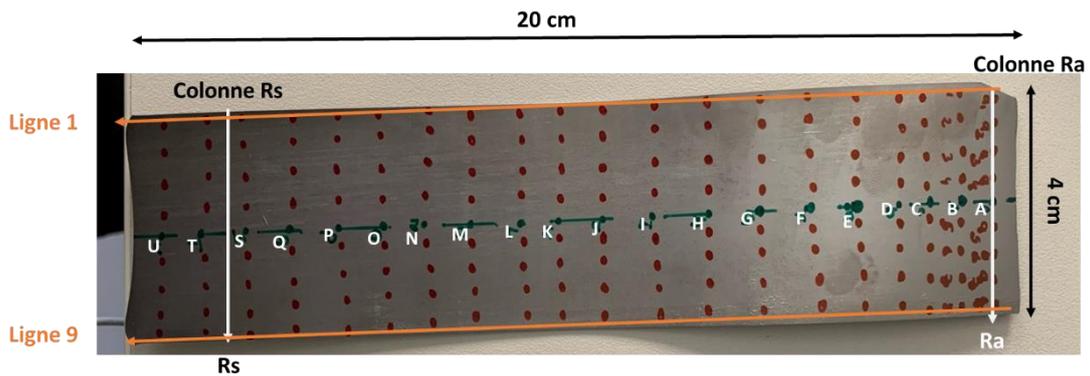


Figure 68: Image du feuillard T40 laminé symétriquement avec un taux de réduction de 50% (LS50-1). Les lignes orange marquent les extrémités de la largeur et les colonnes blanches marquent les extrémités utiles de la longueur de la tôle.

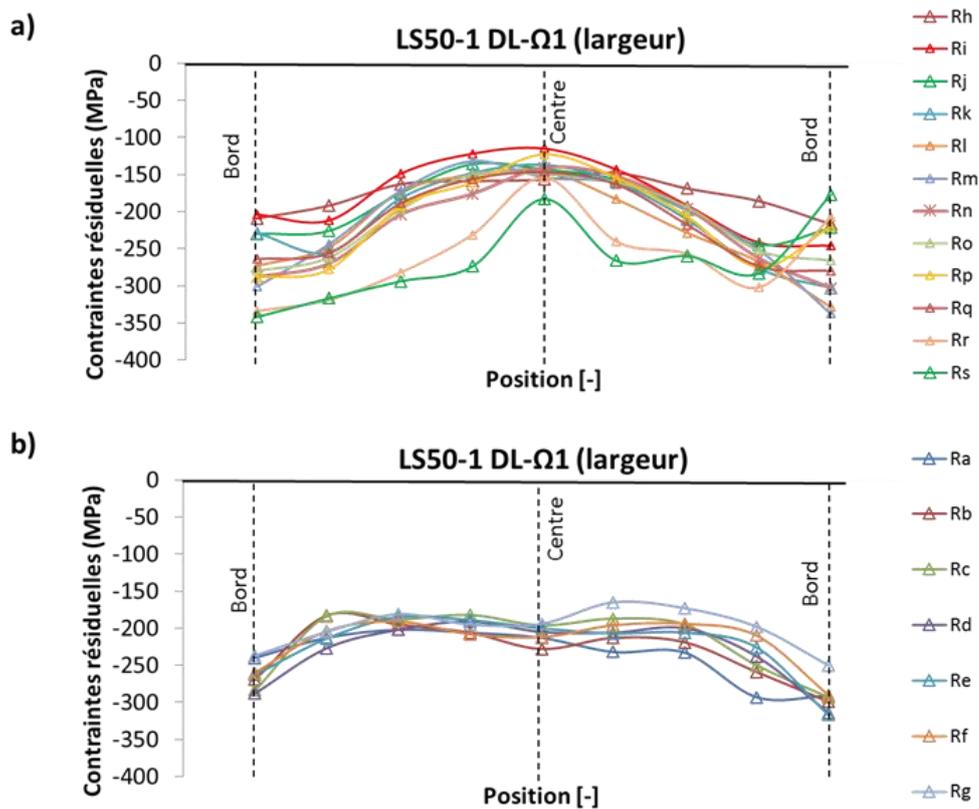


Figure 69: Profils de la contrainte résiduelle superficielle principale dans sens de laminage (DL), effectuées sur la largeur du feuillard LS50-1 et mesurées par DRX, entre les colonnes Rh et Rj (a) et Ra et Rg (b) (voir Figure 68).

La **Figure 70** met en évidence la distribution de la contrainte résiduelle superficielle principale selon la direction DL, le long du feuillard laminé, entre la ligne 1 et la ligne 9. Ces deux dernières lignes sont exclues pour prendre en compte les éventuels effets de bord relatifs au procédé. On observe une répartition hétérogène de la contrainte sur la longueur du feuillard, qui semble étroitement liée aux défauts de planéité observés. Dans la partie convexe de la tôle (de Ra à Rg), les amplitudes atteignent des valeurs plus élevées (en valeur absolue) sur les points de la ligne 5 (centre de la tôle) tandis qu'elles sont plus faibles sur la même ligne dans la partie concave (de Rh à Rq). Il y a donc bien une corrélation entre les contraintes résiduelles mesurées et les défauts de planéité.

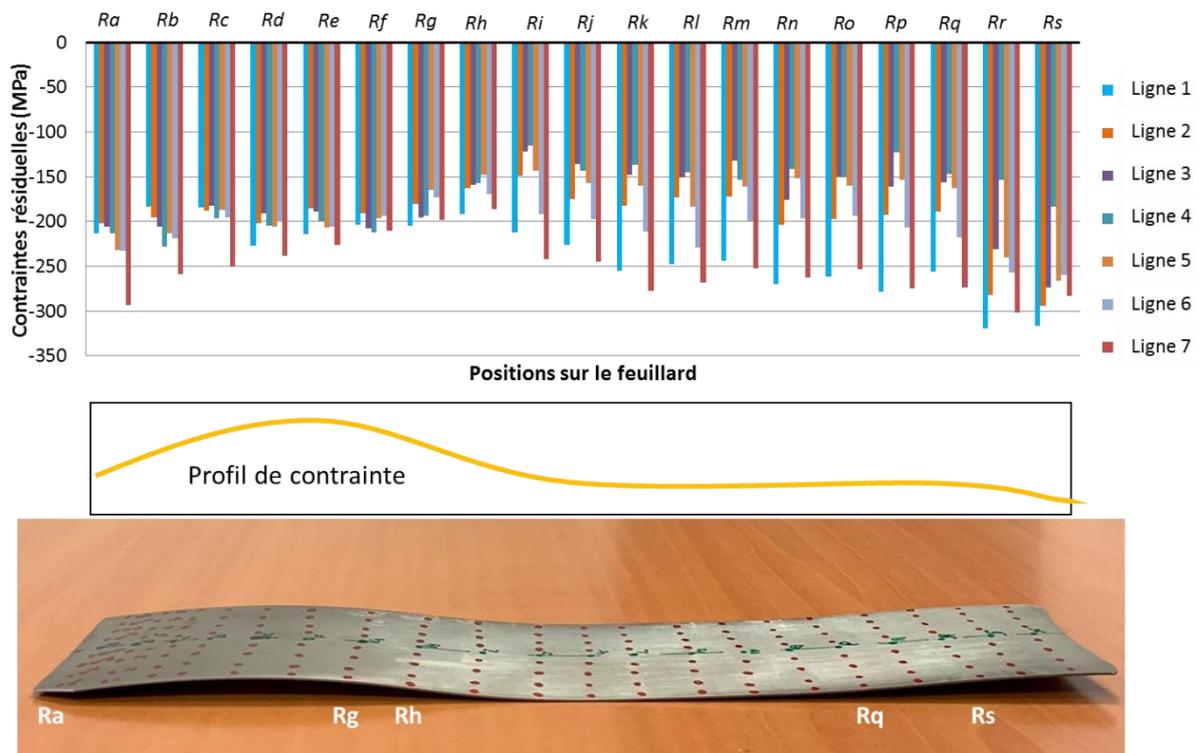


Figure 70: Profils de la contrainte résiduelle superficielle principale selon DL, obtenus sur la longueur du feuillard T40 laminé symétriquement avec un taux de réduction de 50% et mesuré par RDX dans le sens de laminage.

### III.1.2 Feuillard de dimension 100 x 10 x 1,24 mm<sup>3</sup>

Des tôles de dimension 100 x 10 x 1,24 mm<sup>3</sup> sont prélevées dans le sens de laminage (DL) initial des tôles T40 comme indiqué à la **Figure 71**. Elles sont laminées symétriquement avec un taux de réduction de 50 % en une passe ou en plusieurs passes. Une tôle est laminée en une seule passe, 3 tôles en 4 passes, 2 tôles en 7 passes et 2 tôles en 9 passes. L'objectif est de vérifier la reproductibilité des essais de laminage en s'assurant que les contraintes résiduelles superficielles diffèrent peu d'une campagne à une autre. L'influence du nombre de passes sur l'amplitude et la répartition des contraintes est également mise en évidence. L'allongement total de la tôle augmentant avec l'augmentation du nombre de passes, les tôles laminées en 9 passes sont les plus longues.



Figure 71: Tôle T40 découpée au jet d'eau pour obtenir une section d'échantillons de 100 X 10 mm<sup>2</sup>. La flèche ↑ indique le sens de laminage).

Des mesures de la contrainte résiduelle principale selon DL sont réalisées sur les deux faces des feuillards laminés dont l'une est directement en contact avec le rouleau supérieur ( $\Omega_1$ ) et l'autre avec le rouleau inférieur ( $\Omega_2$ ) du laminoir (**Figure 73**). Les mesures sont réalisées à plusieurs endroits le long des feuillards laminés, de la position P2 à la position P11 (en fonction de la longueur du feuillard) à l'exception des deux extrémités (**Figure 72**).



Figure 72: Schéma des conditions de mesures de la contrainte résiduelle principale selon DL à la surface d'une tôle laminée SR50-1 avec les points de mesures considérées.

Dans un premier temps, on constate que l'amplitude de la contrainte principale diffère suivant le nombre de passes appliqué et quelle que soit la face du feuillard. Par conséquent, il est plus judicieux de toujours laminier les feuillards avec un même nombre de passes pour un même taux de réduction. Dans un second temps, on remarque que pour un même taux de réduction (50%) et un même nombre de passe de laminage (4, 7 ou 9 passes), la répartition de la contrainte est quasi homogène sur toute la longueur du feuillard, quelle que soit la face analysée ( $\Omega_1$  et  $\Omega_2$ ). De plus, les amplitudes de contrainte des tôles laminées avec un même nombre de passes sont quasi équivalentes d'une tôle à une autre et sur les deux faces d'un même feuillard. L'écart entre les amplitudes moyennes mesurées au droit d'un même point, sur chaque face d'un même feuillard, n'excède pas 50 MPa (**Tableau 22**). D'une tôle à une autre, pour des feuillards laminés avec un même nombre de passes, la différence maximale d'amplitude de la contrainte ( $\Delta\sigma_{\max}(\text{entre tôle})$ ) est de 57 MPa (**Tableau 22**). Cet écart correspond approximativement à l'incertitude d'une mesure de contrainte par DRX. La répartition la plus homogène est obtenue pour un laminage en 9 passes.

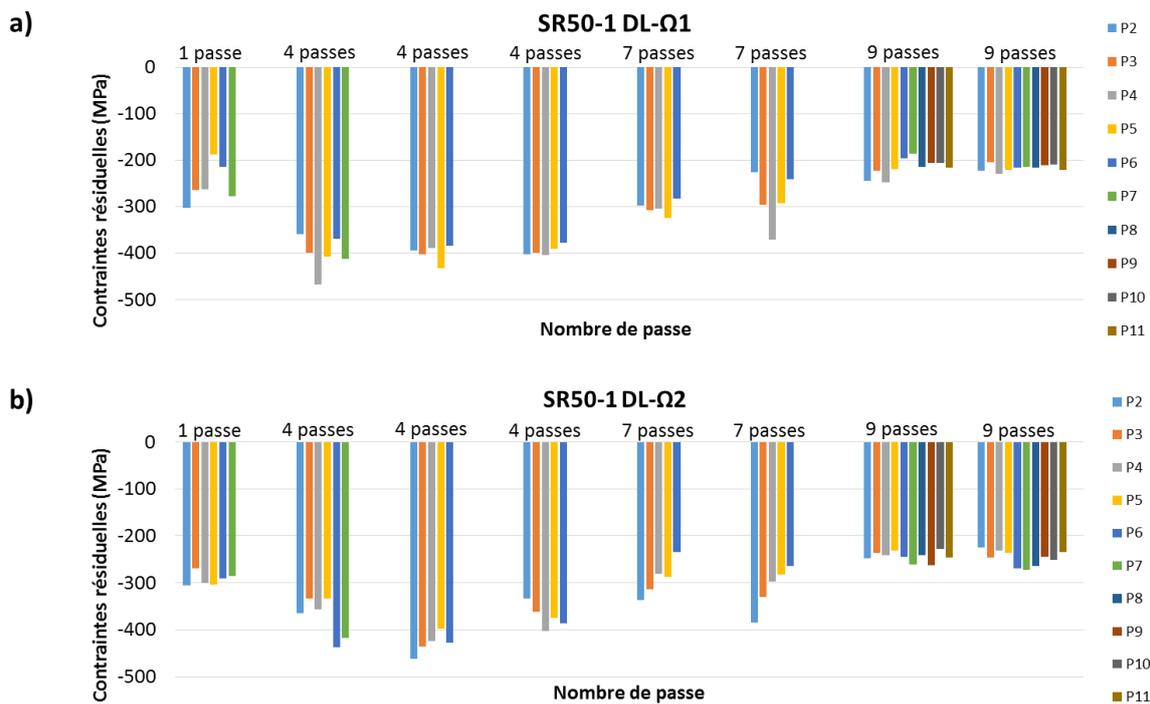


Figure 73: Distribution de la contrainte résiduelle principale selon DL, le long des différentes tôles laminées SR50-1 et suivant le sens de laminage

Tableau 22: Amplitudes moyennes de la contrainte résiduelle principale sur les faces des feillards laminés soit en 1 passe ou soit en multi-passes ainsi que les variations d'amplitude entre les deux faces d'un même feillard et d'un feillard à un autre laminé avec un même nombre de passe.

Nombres de passe		1 passe	4 passes		7 passes		9 passes		
Amplitudes moyennes de contraintes $\sigma$ (MPa)	$\Omega_1$	-251	-402	-400	-395	-303	-286	-216	-216
	$\Omega_2$	-292	-374	-429	-372	-290	-312	-244	-248
$\Delta\sigma_{\Omega_1 \text{ et } \Omega_2}$ (MPa)		40	28	29	23	13	26	28	32
$\Delta\sigma_{\text{max (entre tôle)}}$ (MPa)		-	57		22		32		

### III.1.3 Synthèse

Une corrélation entre les défauts de planéité dus au laminage et les contraintes résiduelles a été établie lors du laminage à froid d'un feillard de dimension 200 x 40 x 1,24 mm<sup>3</sup>. Plus le feillard est long et large, plus les défauts de planéité sont prononcés et moins la déformation est homogène au sein du feillard. Par conséquent, laminier un feillard de dimension 200 x 40 x 1,24 mm<sup>3</sup> puis l'échantillonner pour ensuite l'hydrurer peut avoir des conséquences sur la reproductibilité des teneurs en hydrogène susceptibles d'être observées après hydruration.

Compte-tenu du laminoir utilisé dans cette étude, laminier un feuillard de longueur et de largeur moins importante tel qu'un feuillard de dimension  $100 \times 10 \times 1,24 \text{ mm}^3$  est vivement recommandé. La répartition et l'amplitude des contraintes résiduelles sont respectivement homogènes et équivalentes sur les deux faces d'un même feuillard, et ce d'une campagne de laminage à une autre. Les taux d'hydrogène susceptibles d'être obtenus après hydruration dépendront bien moins du lieu de prélèvement de l'échantillon nécessaire au dosage de l'hydrogène, à condition toutefois d'être suffisamment loin des extrémités (pour éviter les effets de bord).

Dans la suite de ce chapitre, les essais de laminage à froid sont réalisés sur des feuillards de  $100 \times 10 \times 1,24 \text{ mm}^3$ ,  $80 \times 10 \times 1,24 \text{ mm}^3$  et  $60 \times 10 \times 1,24 \text{ mm}^3$ . Puis, ils sont laminés de deux façons : symétriquement ( $RV = 1$ ) ou asymétriquement ( $RV < 1$ ). Pour chaque rapport de vitesse, plusieurs taux de réduction sont appliqués afin d'obtenir différents panels de microstructures, d'activer différents mécanismes de déformation et de modifier l'orientation cristallographique des grains. Le diffractogrammes (**Figure 74**) de l'échantillon LS50-1 et de celui de l'échantillon LA50-0,77 (pour rappel : Laminé Asymétriquement avec un taux de réduction d'épaisseur de 50% et un rapport de vitesse de 0,77) révèlent qu'aucune autre phase n'apparaît au sein de la matrice, après laminage à froid. Toutefois, un élargissement des raies de diffraction est observé ce qui atteste que la microstructure du feuillard est bel et bien modifiée au cours du procédé (diminution de la taille des grains, dislocations, macles, etc.). On notera également une variation dans l'intensité des pics. Initialement, le pic à  $85^\circ$  a la plus forte intensité (texture résultant du procédé d'élaboration du fabricant), puis, après laminage, le pic vers  $44^\circ$  devient prédominant. Cela indique une modification de la texture cristallographique.

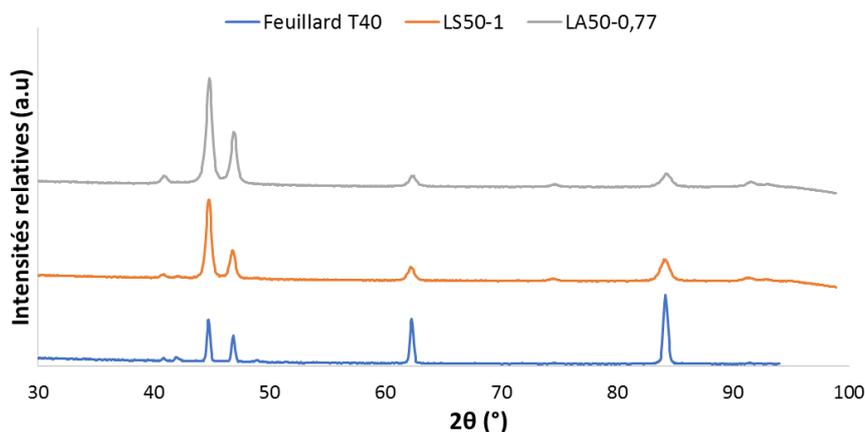


Figure 74: Diffractogrammes à la surface des feuillards T40, LS50-1 et LA50-0,77 en configuration Bragg-Brentano.

## III.2 Etude du comportement en hydruration des feuillards laminés symétriquement

Dans ce chapitre nous étudierons l'impact que peut avoir le laminage symétrique sur la capacité de chargement en hydrogène du T40. Ainsi, nous analyserons les modifications engendrées par le laminage symétrique au niveau de la microstructure et au niveau mécanique dans un premier temps, puis nous chercherons à comprendre comment ils agissent sur le comportement en hydruration du T40.

### III.2.1 Effets du laminage symétrique à froid sur le titane commercialement pur de grade 2

Le laminage symétrique, dit conventionnel, induit des modifications aussi bien au niveau de la microstructure qu'au niveau des propriétés (mécaniques et chimiques) et de la texture cristallographique. Les paramètres utilisés lors des opérations de laminage sont détaillés au chapitre **II.2.1**.

#### III.2.1.1 Effets sur la microstructure

La microstructure des échantillons laminés symétriquement est caractérisée par la technique de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Des cartographies d'orientation IPF-Z (toutes acquises dans le plan DN-DL du feuillard) et des histogrammes de tailles de grains des feuillards T40 et T40 laminés avec un taux de réduction de 10% (LS10-1), 20% (LS20-1) et 50% (LS50-1) sont mis en évidence à la **Figure 75**.

L'observation des cartographies EBSD et des histogrammes de tailles de grains révèle que le taux de déformation de la matière augmente avec le taux de réduction lors du laminage. Avant la mise en forme, les grains mesurent en moyenne  $40,51 \pm 17,54 \mu\text{m}$ . Après réduction de l'épaisseur de 10%, les grains mesurent en moyenne  $12,02 \pm 6,33 \mu\text{m}$ . Après un taux de réduction de 20%, beaucoup plus de grains sont déformés comparés à ceux de l'échantillon LS10-1. Ils mesurent en moyenne  $9,24 \pm 5,23 \mu\text{m}$ . Il faut noter que les calculs menés par le logiciel ATEX pour déterminer la taille moyenne des grains tiennent compte de la présence de macles. Lorsqu'on réduit l'épaisseur du feuillard avec un fort taux de réduction (50%), les grains  $\alpha$  sont totalement écrouis et s'allongent dans le sens de laminage par glissement plastique de certains plans en raison de la forte pression exercée sur la tôle. L'ensemble des grains mesurent en moyenne  $1,77 \pm 1,38 \mu\text{m}$ . Pour les taux de réduction inférieurs ou égaux à 20%, la déformation est homogène dans l'ensemble de l'échantillon. Toutefois, pour le taux de réduction de

10%, on constate que les premiers grains en surface sont peu affectés. Par contre, pour le taux de réduction de 50%, les grains sont plus déformés en surface qu'au cœur du matériau.

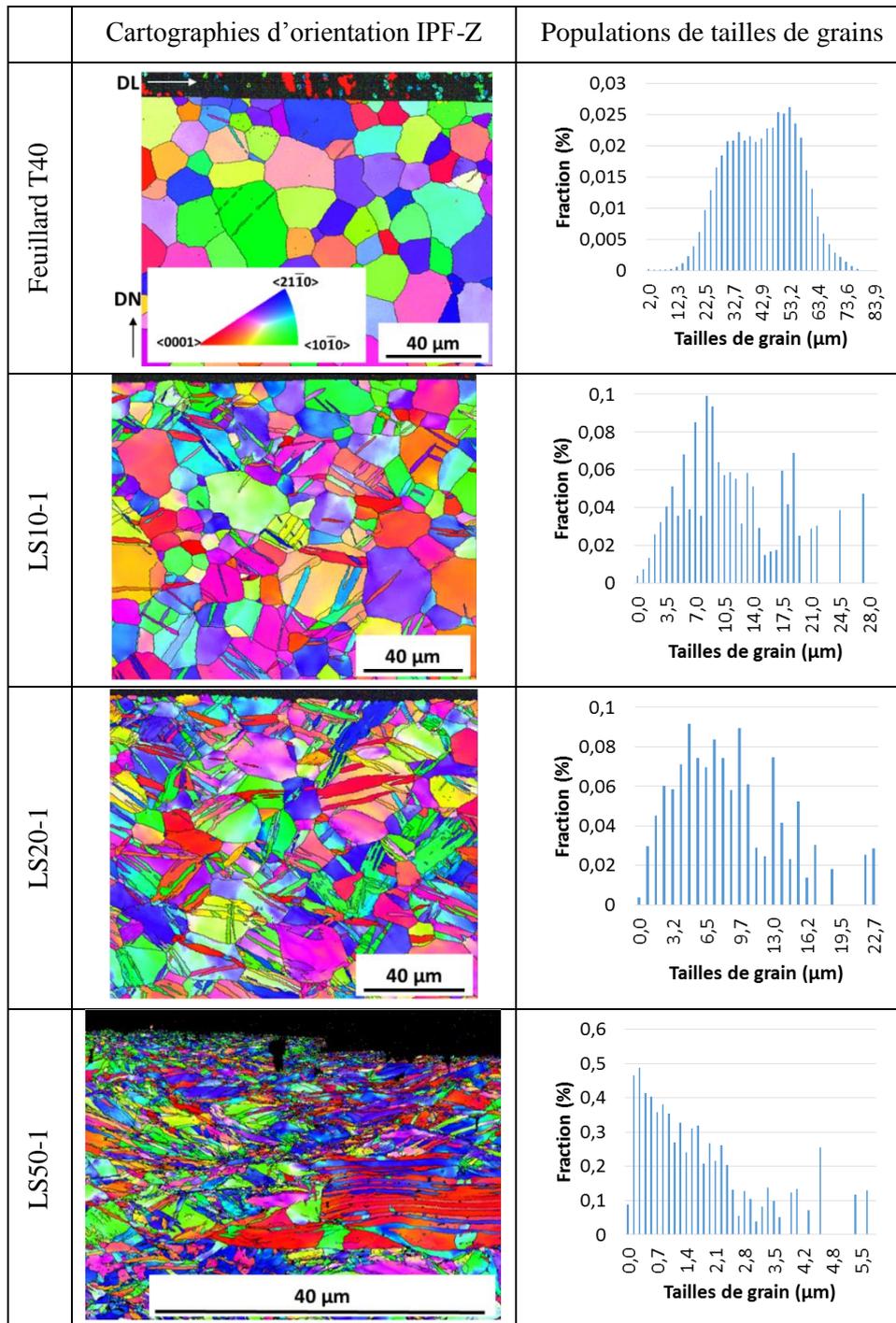


Figure 75: Cartographies EBSD et histogrammes de taille de grains du feuillard T40 et des feuillards laminés LS10-1, LS20-1 et LS50-1. Les échelles de chaque graphe sont volontairement différentes pour mettre en évidence les variations d'intensité.

A partir des cartographies EBSD, des profils de désorientation des grains sont extraits (**Figure 76**). Ces profils nous donnent des informations sur le mode de déformation activé lors du laminage. Ainsi, on

s'aperçoit que deux mécanismes de déformation sont prépondérants comme énoncé dans la littérature [38], [125]: le maclage et le glissement de dislocations. Pour les taux de réduction de 10 et 20%, le titane se déforme principalement par maclage. Une prédominance des macles de tension **MT1** et des macles de compression **MC1** apparaît. Toutefois, le glissement de dislocations a également lieu pour accommoder la déformation au sein des grains. La fraction de joints de grains faiblement désorientés (inscrite en orange) entre 0° et 5° et celle entre 5° et 15° augmente avec le taux de réduction. Ces observations confirment qu'il y a bel et bien fragmentation (désorientation entre 0° et 15°) et qu'elle s'amplifie pour des taux de réduction élevés. Cela implique également que le mouvement des dislocations ainsi que leur répartition (désorientation entre 3° et 5°) évoluent avec le taux de réduction. Pour le taux de réduction de 50%, le glissement de dislocations est le mécanisme prépondérant. Les macles et les dislocations sont respectivement mises en évidence sur les cartographies CSL (cartographies identifiant les macles via le modèle de Cahn-Lucke-Stuwe) et sur les cartographies GND (cartographies mettant en évidence les Dislocations Géométriquement Nécessaires dont l'acronyme en anglais est GND) illustrées à la **Figure 77**.

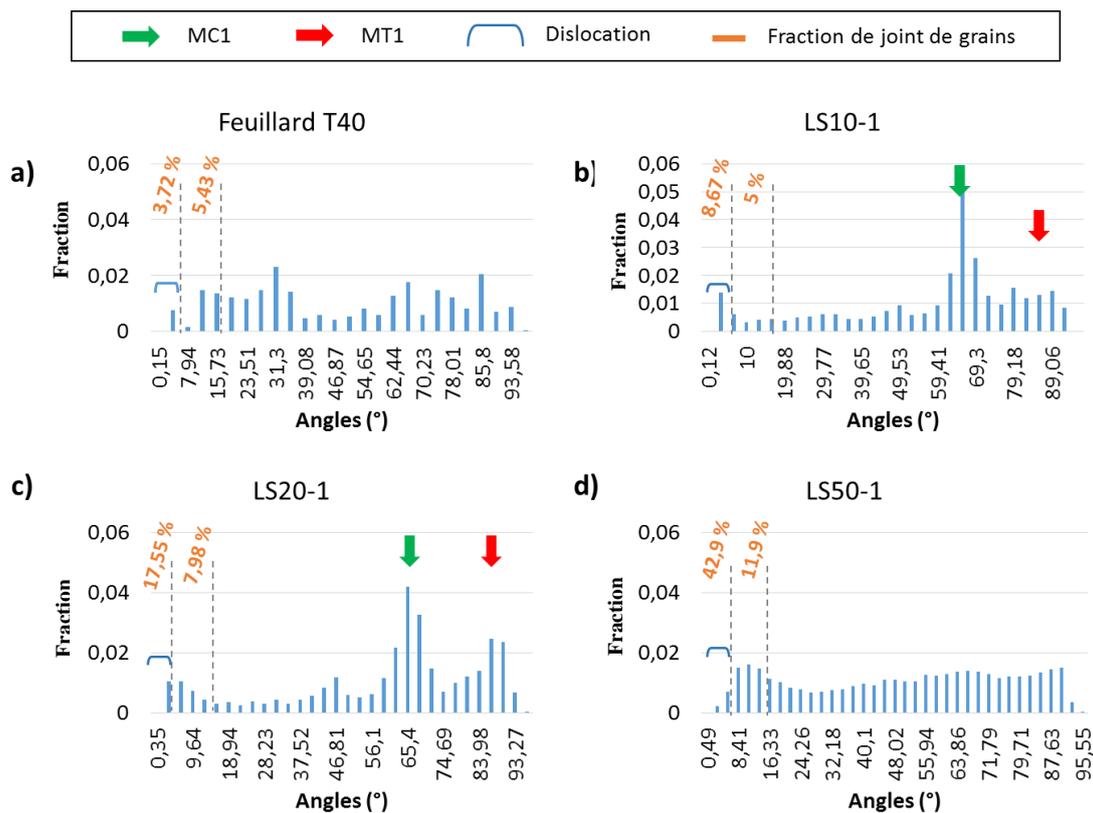


Figure 76: Profils de désorientation des grains du feuillard T40 (a) et du feuillard T40 laminé avec un taux de réduction de 10% (b), de 20% (c) et de 50% (d).

Sur les cartographies CSL, plusieurs types de macles sont révélés. Hormis les macles **MT1** et **MC1**, on identifie d'autres macles de compression telles que **MC2** et **MC3** ainsi que quelques rares macles dites

doubles MD [82]. Elles désorientent respectivement le réseau cristallin de  $85^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $77^\circ$ ,  $57^\circ$  et  $41^\circ$ . Leur répartition au sein de la matrice est homogène et leur axe de désorientation est précisé au chapitre I.1.2.2. Aussi, à partir de ces données, la fraction des joints de macle, la fraction surfacique et le nombre de macles apparues au cours du laminage pour accommoder la déformation sont déterminés et présentés à la Figure 78.

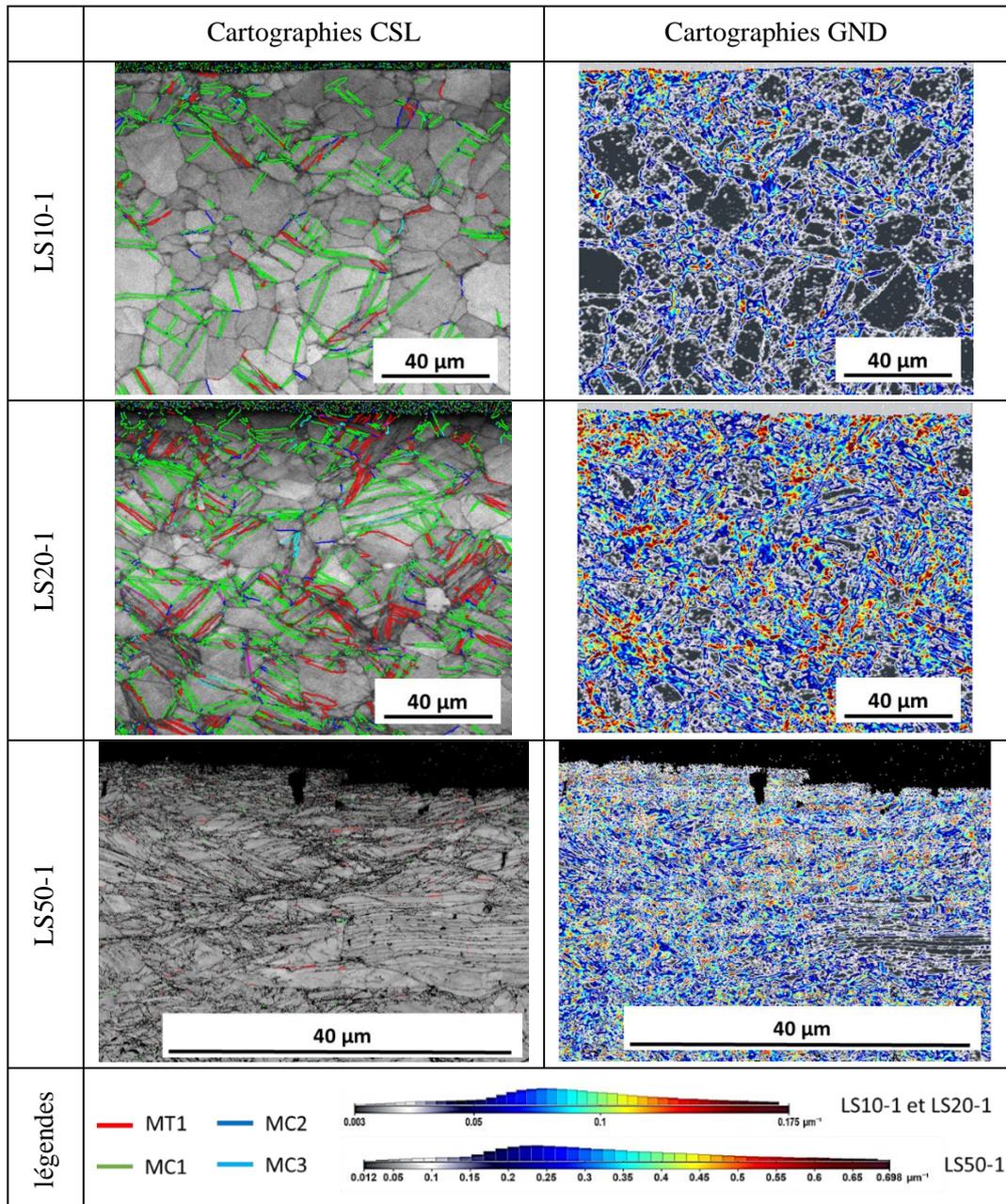


Figure 77: Identification des macles et des dislocations respectivement sur les cartes CSL et sur les cartes GND des feuillards LS10-1, LS20-1 et LS50-1.

On constate que la fraction de longueur des joints de macle **MC1** est plus importante que celle des autres macles au sein de LS10-1 et LS20-1. Elle est corrélée à un nombre de macles et une fraction surfacique importante dans les deux conditions de laminage. Toutefois, la fraction de longueur des joints de macle **MC1** étant identique dans les deux conditions de laminage alors que le nombre de macles croît avec le taux de déformation, cela suppose que la longueur moyenne des macles **MC1** soit la même, soit environ 20  $\mu\text{m}$  au sein d'un grain.

La fraction des macles **MD**, **MC2** et **MC3** est faible et demeure constante avec l'augmentation du taux de réduction, bien que la quantité des différentes macles augmente avec le taux de réduction. Cela signifie que ces dernières sont de petite taille, soit environ 5  $\mu\text{m}$  au sein d'un grain. On remarque également que leur fraction surfacique augmente avec le taux de réduction [107], [125]. A noter également que les macles **MD** apparaissent clairement au sein de LS20-1 et sont perceptibles au sein de LS10-1 (**Figure 76**) bien que l'angle soit légèrement différent de  $41^\circ$ .

La fraction de longueur de joints de macles **MT1** croît avec le taux de réduction, ainsi que la quantité de macle et la fraction surfacique. La proportionnalité entre la fraction de longueur de joints de macles et la quantité de macles révèle que la longueur moyenne des macles **MT1** augmente lorsque le taux de réduction augmente. On passe d'une longueur d'environ 9  $\mu\text{m}$  au sein d'un grain (LS10-1) à 13  $\mu\text{m}$  (LS20-1).

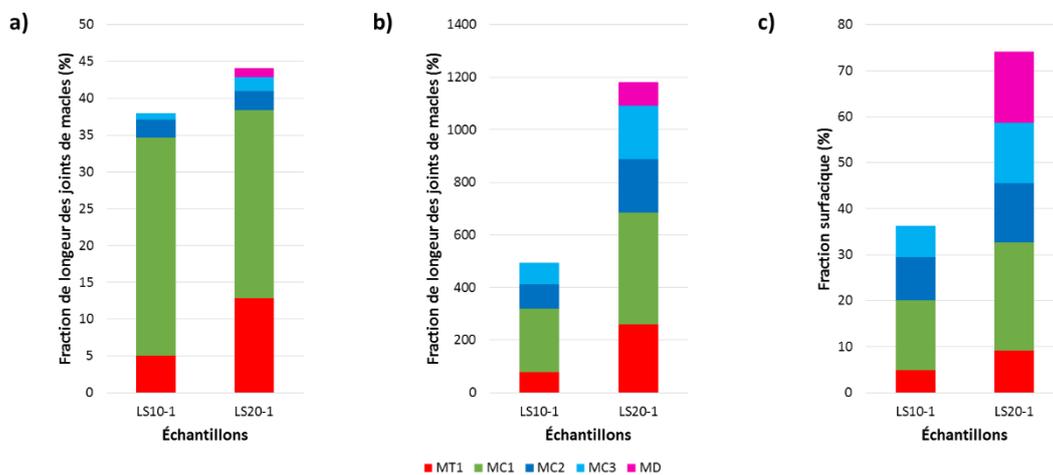


Figure 78: Fraction de longueur de joints de macle (a), la quantité (b) et la fraction surfacique (c) des macles **MT1**, **MC1**, **MC2**, **MC3** et **MD**.

A partir des cartographies GND (**Figure 77**), la courbe de distribution de la norme du tenseur de Nye a pu être tracée (**Figure 79**). Pour le feuillard LS20-1, on remarque que le pic de cette courbe apparaît au même endroit que celui du feuillard LS10-1. Cela signifie que la densité des GNDs est identique au sein de ces deux feuillards. Elle vaut  $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ ,  $b$  étant le vecteur de Burgers. Seule la fraction

surfactive est différente entre ces deux courbes. Cela indique un arrangement différent des GNDs. Au sein du feuillard LS20-1, les GNDs occupent plus d'espace comparé au feuillard LS10-1 (voir les cartographies GND). Au sein du feuillard LS50-1, la densité des dislocations est plus importante, soit  $b^{-1} \times 0,698 \mu\text{m}^{-2}$ . Le pic de la courbe de distribution de la norme du tenseur de Nye est nettement décalé sur la droite. La fraction surfactive apparaît moins importante car le pas d'acquisition (résolution) n'est pas le même que celui utilisé pour les cartographies des feuillards LS10-1 et LS20-1 (voir partie II.3.4.2 du chapitre 2). Toutefois, à partir de la carte GND du feuillard LS50-1, on peut observer que l'espace occupé par les GNDs est de plus en plus important. Par conséquent, on peut affirmer que la densité et l'espace occupé par les GNDs augmentent avec le taux de réduction [38].

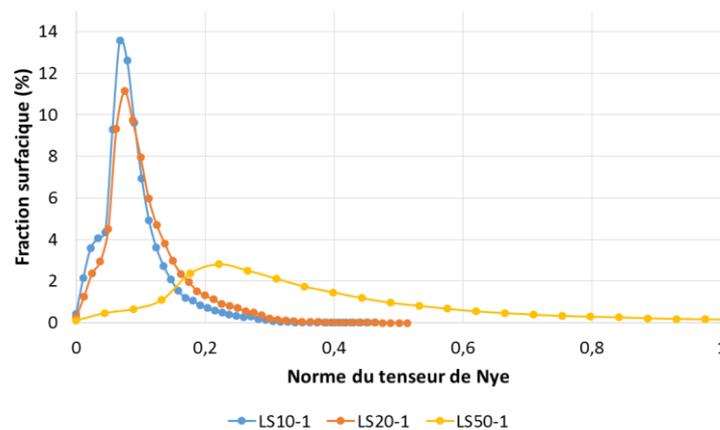


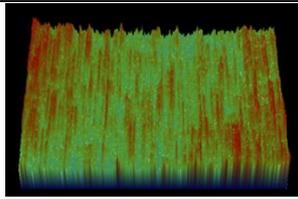
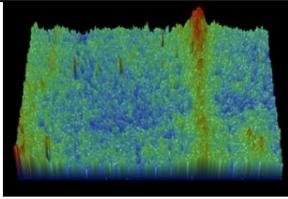
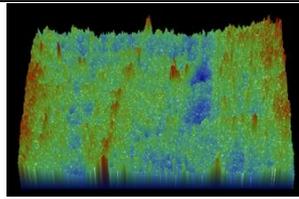
Figure 79: Courbes de distribution de la norme du tenseur de Nye obtenue à partir des cartographies EBSD des feuillards LS10-1, LS20-1 et LS50-1.

#### III.2.1.2 Effets sur la texture cristallographique des grains

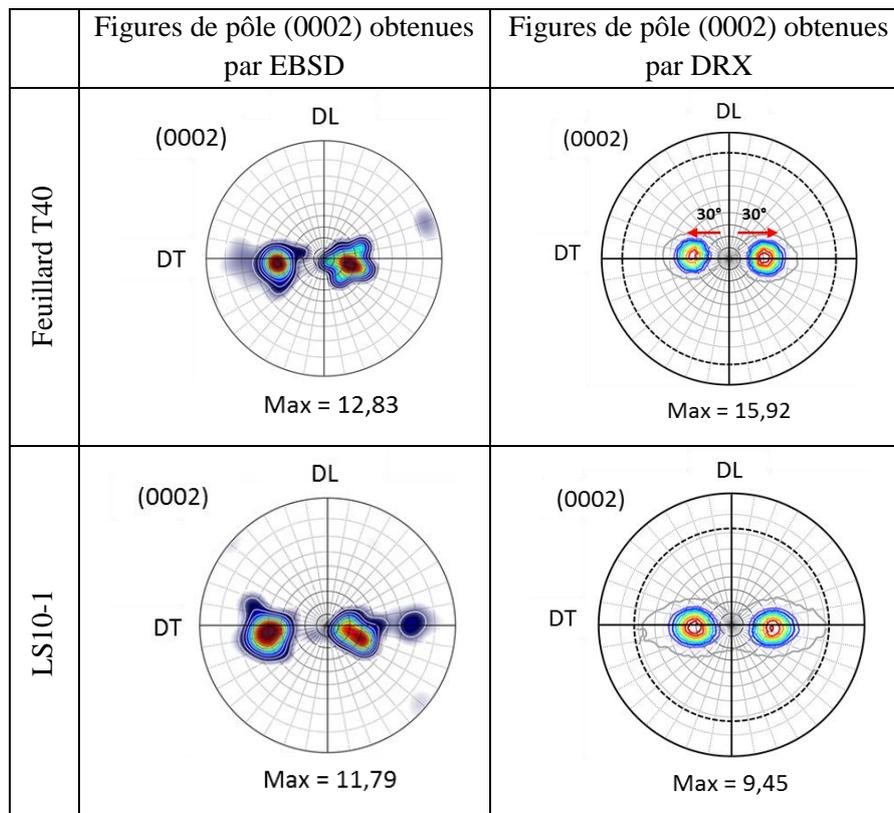
Le **Tableau 23** met en évidence les cartographies de rugosité et les valeurs de Ra obtenues pour les feuillards LS20-1 et LS50-1 comparé à celui du T40. La rugosité du feuillard T40 est modifiée après laminage : elle augmente après laminage mais pas de manière significative. La rugosité du LS50-1 est celle qui est moins importante car les grains en surfaces sont très fragmentés comparé à ceux du LS20-1 (**Figure 75**). L'aspect des tôles en surface est modifié, on observe moins de stries de laminage. Toutefois, l'aspect superficiel de la tôle LS20-1 reste très proche de celui du LS50-1.

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feillard Ti-CP après laminage

Tableau 23: Cartographies de rugosité et Ra des feillards T40, LS20-1 et LS50-1

Échantillons	T40 brut	LS20-1	LS50-1
Ra (nm)	357,35	842,88	656,08
Cartographies de rugosité (640 x 480 $\mu\text{m}^2$ )			
Légendes			

La texture cristallographique des grains  $\alpha$  des échantillons laminés est caractérisée par DRX et par la technique EBSD (**Figure 80**). La DRX nous permet de connaître l'orientation des grains à la surface du matériau sur une profondeur d'environ 10  $\mu\text{m}$ , pour 99,9% d'intensité émise, tandis que la technique EBSD donne l'orientation locale des grains, à partir des cartographies d'orientation IPF-Z (**Figure 77**). Sur la **Figure 80**, l'intensité maximale des figures de pôle (0002) obtenues est représentée par la couleur rouge.



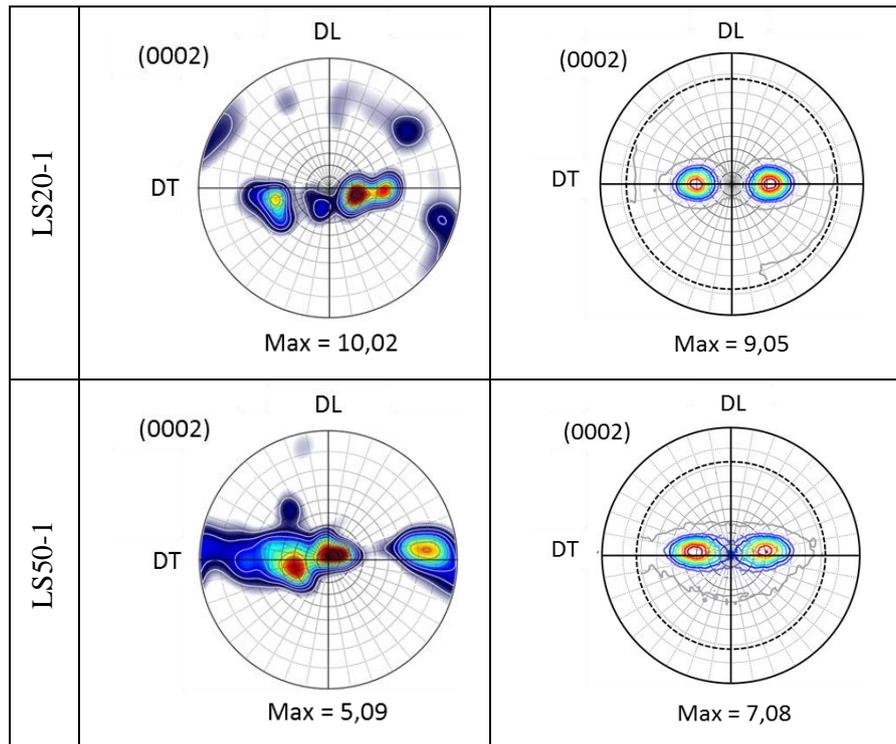


Figure 80: Figures de pôle recalculées (0002) obtenues par EBSD et DRX du feuillard T40 et du feuillard T40 laminé avec un taux de réduction de 10%, de 20% et de 50%.

Comme mentionné au chapitre II.1.1.1, les figures de pôle (0002) obtenues par DRX montrent que l'axe  $\vec{c}$  des grains superficiels du feuillard T40 est incliné de  $\pm 30^\circ$  le long de DT (direction transversale) par rapport à DN (direction normale). L'intensité maximale (indiquée en rouge) est égale à 15,92. C'est la texture typique du titane  $\alpha$  laminé dit « basal incliné » [133]. Après laminage, l'orientation cristallographique superficielle des grains  $\alpha$  demeure identique. Seule l'intensité maximale diffère et décroît avec le taux de réduction : la composante  $\langle 0002 \rangle$  de la texture diminue.

Les échantillons LS10-1 et LS20-1 ont des figures de pôles quasi similaires à celle du feuillard T40. On peut ainsi dire que l'orientation des grains  $\alpha$ , présents en volume, est conservée après une réduction de l'épaisseur du feuillard T40 de 10% et de 20%. L'axe  $\vec{c}$  des grains est incliné de  $\pm 30^\circ$  ou  $40^\circ$  le long de DT par rapport à DN. Toutefois, on perd progressivement la composante  $\langle 0002 \rangle$  au cours du laminage avec l'augmentation du taux de réduction. Certains grains sont réorientés, peut-être au profit d'une nouvelle orientation.

La figure de pôle (0002) de l'échantillon LS50-1, obtenue par EBSD, est différente de celle du feuillard T40, aussi bien dans la répartition des intensités que de l'amplitude maximale (5,65). Cela sous-entend que l'allongement des grains observé durant le laminage (voir cartographie IPF-Z) induit une déviation des grains  $\alpha$  et par conséquent la réorientation de certains plans. Par exemple, certains grains ont leur axe  $\vec{c}$  parallèle à la direction DN. D'une façon globale, la perte de la composante  $\langle 0002 \rangle$  de la texture est plus importante dans ces conditions de laminage.

### III.2.1.3 Effets sur la mécanique

L'écroutissage introduit des contraintes au sein de la matrice, durcit le matériau, modifie la microstructure et la texture cristallographique. Les propriétés mécaniques peuvent en être affectées.

#### III.2.1.3.a Evolution des contraintes résiduelles

La **Figure 81** présente les contraintes résiduelles superficielles principales (en moyenne)  $\sigma_{\Omega_1}$  et  $\sigma_{\Omega_2}$  mesurées respectivement sur les faces supérieures  $\Omega_1$  et inférieures  $\Omega_2$  des feuillards suivant les directions de laminage (DL) et transverse (DT). Elle met également en exergue les profils de contraintes résiduelles en profondeur ainsi que la distribution des contraintes résiduelles suivant DL et DT le long des deux faces des feuillards laminés. Notons que dans les directions DL et DT, on mesure respectivement les contraintes  $\sigma_1$  et les contraintes  $\sigma_2$ . Les composantes de cisaillement sont négligeables car les courbes obtenues par la méthode de  $\cos\alpha$  (voir exemple illustré à la **Figure 65** au chapitre **II.3.5.1**), lors des mesures de contraintes réalisées au laboratoire LEM3, sont linéaires pour chaque échantillon. De plus, les contraintes résiduelles mesurées en surface présentent des écarts-types de l'ordre de 10,5 ; 12,5 ; 28,7 ; 134,5 MPa respectivement pour les taux de réduction de 0% (feuillard T40), 10%, 20% et 50%.

Pour le feuillard T40 initial, on peut d'ores et déjà observer que les contraintes résiduelles superficielles  $\sigma_{\Omega_1}$  et  $\sigma_{\Omega_2}$  suivant DL sont légèrement en compression ( $< -80$  MPa) et légèrement en traction suivant DT ( $< 60$  MPa). Après une réduction de 10% de l'épaisseur du feuillard, les deux surfaces des feuillards sont mises en tension suivant DL et demeurent en tension suivant DT. Les amplitudes des contraintes  $\sigma_{\Omega_1}$  et  $\sigma_{\Omega_2}$  sont comprises entre 60 et 100 MPa. En revanche, pour des taux de réduction supérieurs à 10%, les contraintes résiduelles superficielles  $\sigma_{\Omega_1}$  et  $\sigma_{\Omega_2}$  sont de compression et leur amplitude (en valeur absolue) croît en fonction du taux de réduction, quelle que soit la direction considérée. Ce constat est certainement dû au fait que la proportion de macles induites par le laminage augmente en fonction du taux de réduction.

Cependant, au sein du feuillard LS50-1, une différence importante est observée au niveau des amplitudes des contraintes résiduelles de la surface  $\sigma_{\Omega_1}$  et  $\sigma_{\Omega_2}$ , suivant DL et DT, jusqu'à une profondeur d'au moins 30  $\mu\text{m}$ .

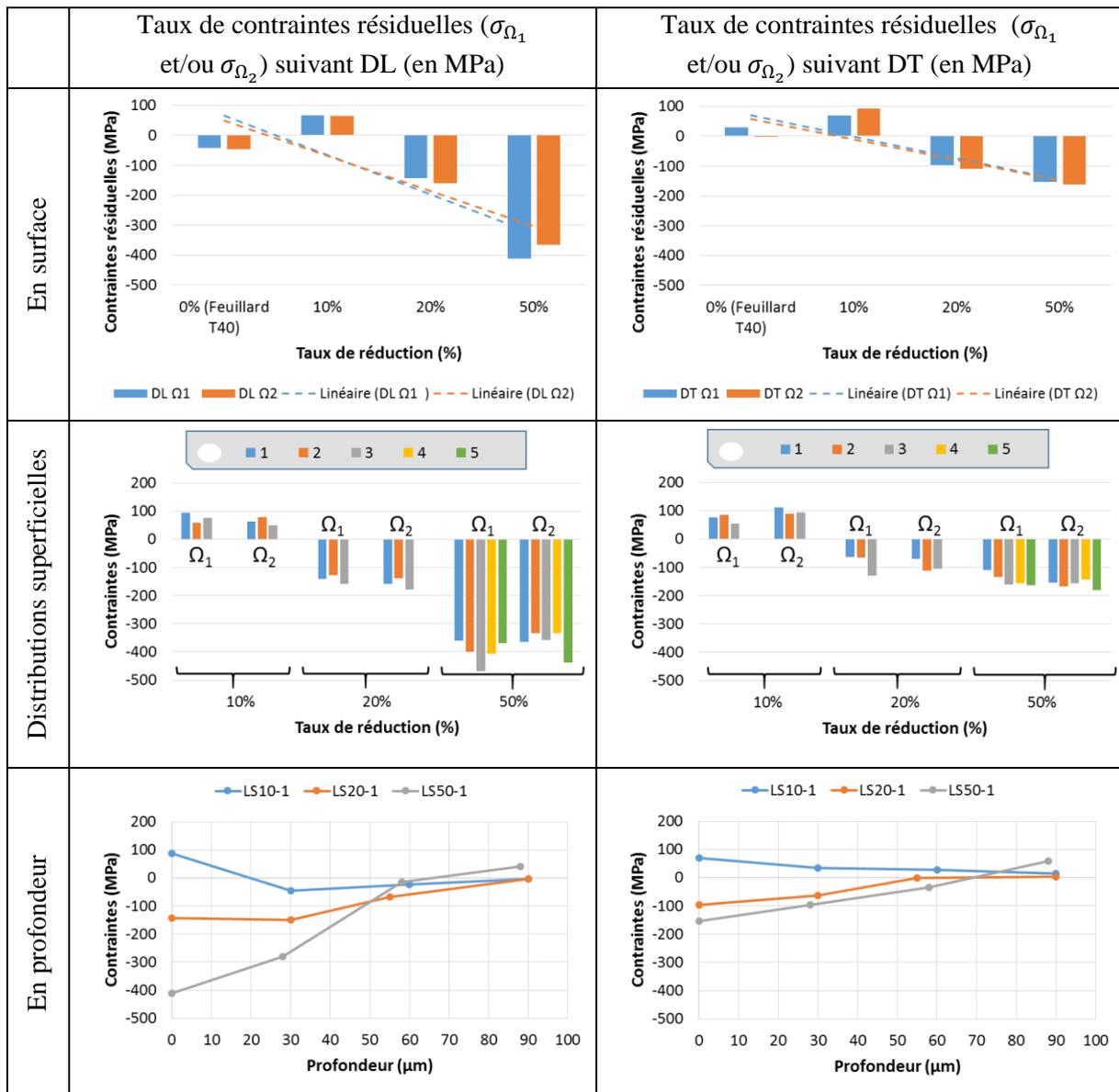


Figure 81: Contraintes résiduelles superficielles principales en moyenne et distribution superficielle des contraintes  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  (associées respectivement aux faces supérieures et inférieures des échantillons) ainsi que les profils de contraintes en profondeur après laminage symétrique du feillard T40 avec un taux de 10%, 20% et 50%, suivant DL et DT.

Les mesures de la distribution superficielle des contraintes résiduelles, en différents points de la surface du feillard, montrent que ces contraintes demeurent homogènes quelle que soit la face, le taux de réduction et la direction considérée. Toutefois, sur certains échantillons, quelques endroits de la tôle ont des amplitudes de contraintes plus élevées. Cette dispersion s'accroît pour les taux de réduction élevés.

Les profils de contraintes résiduelles en profondeur, suivant DL et DT, montrent que l'épaisseur de matière mise en compression est la même (55  $\mu\text{m}$ ) pour les échantillons LS20-1 et LS50-1. Pour l'échantillon LS10-1, une épaisseur de matière de 20  $\mu\text{m}$  est en tension sous la surface. Par ailleurs, l'amplitude maximale des contraintes résiduelles est proche de la surface pour tous les échantillons. De

plus, les contraintes résiduelles diminuent progressivement (en valeur absolue) au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface pour atteindre ensuite des valeurs positives. Le laminage étant symétrique, nous pouvons supposer que ces profils de contraintes en profondeur se reproduisent au niveau du bord inférieur du feuillard et atteignent un maximum positif au cœur de l'échantillon pour respecter l'équilibre statique du matériau [112].

### III.2.1.3.b Evolution de la dureté

Des profils de microdureté du feuillard T40 et des feuillards laminés sont exposés à la **Figure 82**. On en déduit que l'écroissage provoque un durcissement du matériau. La dureté augmente avec le taux de réduction. Ceci coïncide avec l'augmentation des macles et/ou dislocations avec le taux de réduction. De plus, l'écroissage est globalement homogène au sein de la matrice car la dureté est uniforme le long de l'épaisseur pour un taux de réduction donné.

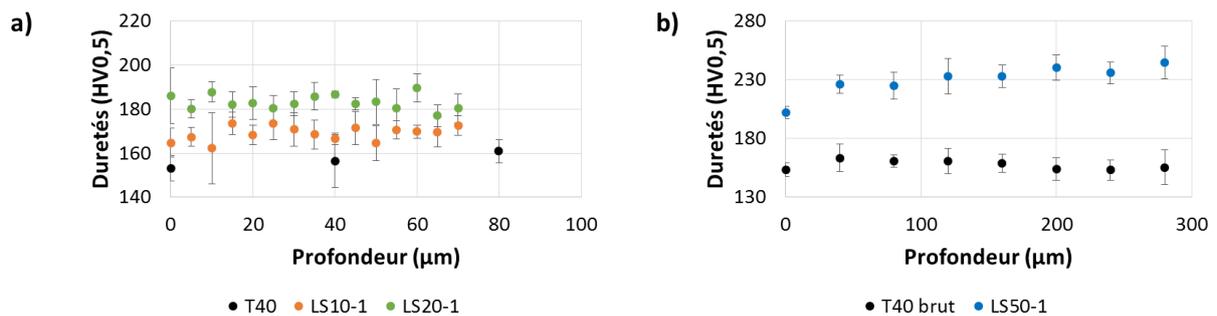


Figure 82: Profils de microdureté du feuillard T40 (a) et (b), des échantillons laminés LS10-1, LS20-1 (a) et LS50-1 (b).

### III.2.1.3.c Résultats d'essais de traction

La taille des grains étant d'autant plus petite que le taux de réduction est élevé, les propriétés mécaniques évoluent également. Un essai de traction est réalisé sur le feuillard réduit avec le plus fort taux de réduction et les résultats de l'essai sont inscrits dans le **Tableau 24**.

On constate que les propriétés mécaniques du LS50-1 sont très différentes du feuillard T40. L'allongement à la rupture A% diminue. La limite élastique Rp 0,2% augmente ainsi que la résistance à la rupture, Rm. Ces données nous indiquent que le matériau semble perdre en ductilité. Il nécessite un effort de traction plus important pour atteindre la limite élastique en raison de la densité élevée des dislocations. Sa capacité à se déformer plastiquement est amoindrie car les dislocations n'ont plus d'espace pour se mouvoir. Le matériau devient moins ductile. Les faciès de rupture des deux matériaux montrent que la rupture du T40 brut et du LS50-1 est ductile (**Figure 83**). Elles confirment également que le matériau perd de plus en plus en ductilité lorsque qu'on lamine le feuillard T40 car le faciès de

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage

rupture présente plus de cupules. De plus, il faut appliquer une contrainte beaucoup plus importante pour rompre le feuillard LS50-1 car il est plus écroui. Il reste une incertitude en ce qui concerne le module de Young  $E$  qui diminue, contrairement à ce auquel on peut s'attendre. D'autres mesures seront nécessaires pour vérifier ce résultat.

Tableau 24: Comparaison des propriétés mécaniques du feuillard T40 et du feuillard LS50-1

Échantillons	Feuillard T40	LS50-1
Module de Young $E$ (GPa)	$109 \pm 11$	$77 \pm 7$
Limite d'élasticité $R_p$ 0,2% (MPa)	$282 \pm 1,5$	$527 \pm 105$
Résistance à la rupture $R_m$ (MPa)	$397 \pm 0,5$	$724 \pm 7$
Allongement à la rupture $A\%$ (MPa)	$33 \pm 1,5$	$10 \pm 1$
Striction à la rupture $Z\%$ (MPa)	$55 \pm 0,5$	$9 \pm 1$

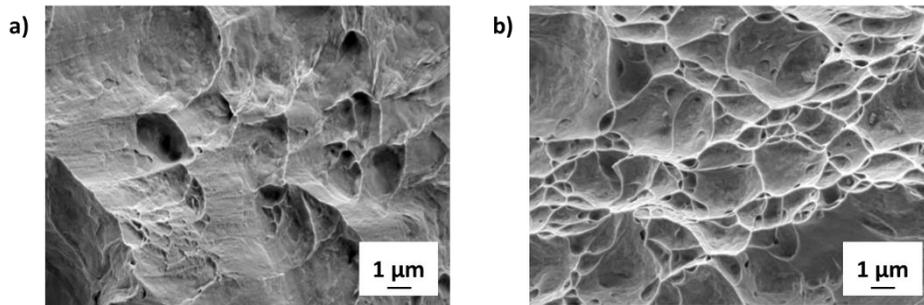


Figure 83: Faciès de rupture de feuillard T40 (a) et du feuillard LS50-1(b).

#### III.2.1.4 Synthèse

Le procédé de laminage symétrique à froid induit des modifications au sein de la microstructure et au niveau des propriétés mécaniques.

Lorsqu'on lamine le feuillard T40 avec un taux de réduction de 10% ou 20%, le matériau se déforme principalement par maclage. Toutefois, un mouvement de dislocations est également généré au cours de la déformation. Parmi les macles observées, on distingue des macles de compression **MC1**, **MC2**, **MC3** et des macles de tension **MT1** ainsi que des macles doubles **MD**. Les macles **MD** apparaissent uniquement dans le feuillard LS20-1. Le nombre et la fraction surfacique de chaque macle augmentent avec le taux de réduction. Toutefois, dans les deux conditions de laminage, on constate une prédominance de macles **MC1**. Les macles **MT1** sont peu nombreuses au sein de LS10-1. De plus, la densité des GNDs au sein des deux feuilards est identique soit  $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ .

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage

Lorsqu'on lamine le feuillard T40 avec un taux de réduction de 50%, les grains sont fragmentés et certains s'allongent dans le sens de laminage. La densité des GNDs au sein de cet échantillon représente le quadruple de celle retrouvée au sein des feuillards laminé avec un taux de réduction faible, soit  $b^{-1} \times 0,698 \mu\text{m}^{-2}$ . L'espace occupé par les GNDs et leur densité augmentent avec le taux de réduction.

Les conditions de laminage utilisées ne nous ont pas permis de modifier, de manière significative, l'orientation des grains  $\alpha$  en surface et en volume. On assiste plutôt à une diminution de la composante (0002) de la texture qui s'accroît avec l'augmentation du taux de réduction.

L'évolution des contraintes résiduelles au sein du matériau est étroitement liée à l'écroutissage. L'amplitude des contraintes résiduelles suivant DL et DT, en valeur absolue, augmente avec le taux de réduction. Il en est de même pour l'épaisseur de matière superficielle soumise à la compression (LS20-1 et LS50-1). De plus, pour les faibles taux de réduction (10 % et 20%), les profils des contraintes résiduelles en profondeur suivant DL et ceux suivant DT sont proches. Au-delà (50%), cela n'est plus le cas.

L'écroutissage induit un durcissement du matériau. Ce dernier devient de moins en moins ductile. Plus le taux de réduction augmente plus le feuillard T40 devient dur et perd sa raideur.

Le **Tableau 25** récapitule les différentes observations extraites des analyses effectuées sur les feuillards laminés symétriquement.

Tableau 25: Récapitulatif des observations faites au cours du laminage symétrique

Taux de réduction	10%	20%	50%
Mécanisme de déformation	Maclage (majoritairement) + mouvement de dislocation		Mouvement de dislocation
Densité de GNDs	$b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$		$b^{-1} \times 0,698 \mu\text{m}^{-2}$
Type de macles	MC1, MC2, MC3, MT1 et MD		-
Evolution du nombre de macle	↑ avec TR		-
Macles prédominantes	MC1	MC1 (MT1 en second)	-
Contraintes superficielles	100 MPa (DL et DT)	-150 MPa (DL et DT)	-400 MPa (DL) et -150 MPa (DT)
Epaisseur superficielle soumise en compression ou tension	20 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$	50 $\mu\text{m}$
Orientation des grains $\alpha$	Pas modifié significativement		
	Perte de la composante (0002) avec l'augmentation de TR		
Mode rupture	ductile		
Evolution de propriétés mécanique	↓ de la ductilité au fur et à mesure que TR augmente		

TR étant le taux de réduction de l'épaisseur totale du feuillard

### III.2.2 Résultats d'hydruration des feillards laminés symétriquement

Les feillards sont hydrurés après la réalisation des différentes campagnes de laminage symétrique afin de comprendre quelle est l'influence du mécanisme de déformation, des contraintes résiduelles, de la texture cristallographique des grains et celle des différents types de macles sur la capacité du T40 à résister à l'absorption de l'hydrogène. L'hydruration se déroule pendant 500 heures, à 250°C, dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et sous pression de 1,5 bar de dihydrogène.

#### III.2.2.1 Phases formées au cours de l'hydruration en autoclave

Les feillards laminés symétriquement puis hydrurés ainsi que le feillard T40 hydruré sont caractérisés par DRX en incidence rasante afin de déterminer la nature de l'oxyde formé en surface et des hydrures proches de la surface. Les diffractogrammes obtenus (**Figure 84**) montrent que les échantillons se sont tous oxydés. On retrouve de l'oxyde de titane en surface, plus particulièrement de l'anatase. Aussi, on remarque que les feillards ont tous hydrurés pendant l'essai. Les pics d'indexation relevés correspondent à l'hydrure  $\gamma$ -TiH. Cet hydrure est détaillé au chapitre **I.2.2.3**. On retrouve également des précipités de titane enrichis en fer  $Ti_{0,65}Fe_{0,35}$  au sein du T40. Par contre, leur pic de diffraction est quasi imperceptible au sein du feillard LS50-1 et voir absent au sein du feillard LS20-1.

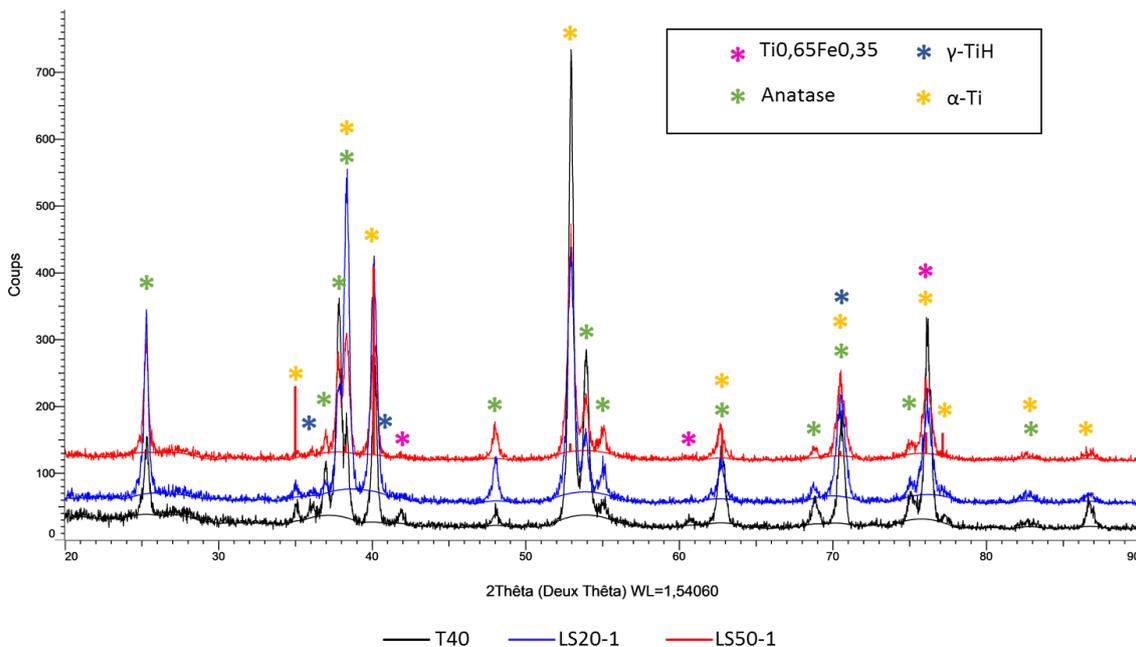


Figure 84: Diffractogrammes des feillards LS10-1, LS20-1, LS50-1 et T40 hydrurés à 250°C, pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisé et 1,5 bar de dihydrogène.

### III.2.2.2 Evolution du taux d'hydrogène

La **Figure 85** présente l'indice d'hydruration du T40 brut et des feuillards laminés LS10-1, LS20-1 et LS50-1. Cet indice représente le pourcentage normalisé d'hydrogène en solution solide absorbé par les différents échantillons. Pour pouvoir comparer les différentes campagnes d'hydruration entre elles, un feillard T40, qui sert de référence, est hydruré systématiquement. L'indice d'hydruration du feillard T40 brut est normalisé à 100% et celui des autres échantillons est déduit par proportionnalité. Notons que le l'indice d'hydruration du T40 brut non hydruré est de 9%.

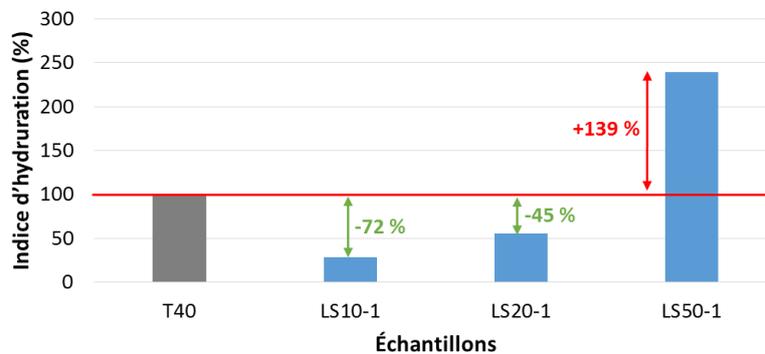


Figure 85: Indice d'hydruration des échantillons LS10-1, LS20-1, LS50-1 et T40 brut après hydruration en autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bar de pression partielle en hydrogène, pendant 500 heures à 250°C.

On constate que le taux d'hydrogène des échantillons laminés augmente avec le taux d'écroutissage. On remarque également que réduire l'épaisseur de la tôle T40 de 10% ou 20% permet de réduire sa capacité de chargement en hydrogène d'au moins 45% tandis qu'un taux de réduction de 50% l'augmente de 139%. Par conséquent, il semble plus judicieux de favoriser le maillage comme mécanisme de déformation pour renforcer la résistance du T40 face à l'hydrogène.

L'indice d'hydruration élevé (236%) obtenu pour le LS50-1 indique que le mécanisme activé conduit à une augmentation de la solubilité et de la diffusion de l'hydrogène. En effet, la densité de GNDs, identifiée par le logiciel ATEX, est environ 4 fois supérieure à celle générée au sein des feuillards LS10-1 et LS20-1. La formation d'une telle densité de GNDs augmente la solubilité de l'hydrogène par l'accumulation de défauts ainsi que sa diffusion grâce à la mobilité de certaines dislocations[96], [99], [134].

Bien que les feuillards LS10-1 et LS20 se déforment principalement par maillage et que leurs densités moyennes de GNDs soient identiques ( $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ ), le taux d'hydruration est différent. Ceci sous-entend que d'autres phénomènes agissent. La texture cristallographique des grains  $\alpha$  ne semble pas avoir une influence significative. L'orientation cristallographique des grains  $\alpha$  de LS10-1 et LS20-1 est

identique ainsi que la perte de la composante (0002) de la texture constatée en surface au sein des deux feuillards après laminage symétrique. De plus, les tailles des grains et les valeurs de rugosité (Ra) des deux échantillons sont très proches et le même type d'oxyde se forme en surface. Par conséquent, nous pouvons également supprimer ces paramètres (texture cristallographique, rugosité, taille de grains et nature de l'oxyde) de la liste de ceux réduisant la pénétration de l'hydrogène au sein du T40. De ce fait, les paramètres influençant la microstructure semblent principalement être : l'évolution des différents types de macles et/ou des contraintes résiduelles de compression.

Il est difficile de dissocier l'évolution de contraintes résiduelles de celle des macles présentes au sein de la matière car les deux augmentent avec le taux de réduction ainsi que l'épaisseur de matière soumise à un état de contrainte de compression (**Figure 86**). Notons bien sûr que nous parlons des amplitudes de contraintes principales en valeur absolue, mesurées respectivement selon DL et DT. Ainsi, pour réduire d'au moins 72% le taux d'hydrogène absorbé par le T40, il est nécessaire de comptabiliser un nombre de macles suffisant pour réduire le mouvement des dislocations et par voie de conséquences, le transport de l'hydrogène. Sur une cartographie EBSD de 150 x 127  $\mu\text{m}^2$ , réalisée avec un pas de 0,3 x 0,3  $\mu\text{m}^2$  par exemple, 250 macles de compression **MC1** et 80 macles de tension **MT1** sont nécessaires. De plus, il faut que la surface soit soumise à un état de contrainte de tension et que l'amplitude avoisine les 100 MPa suivant DL (condition de laminage de LS10-1) et avec une épaisseur de matière dans ce même état n'excédant pas 20  $\mu\text{m}$ . Au-delà, la prise d'hydrogène augmente.

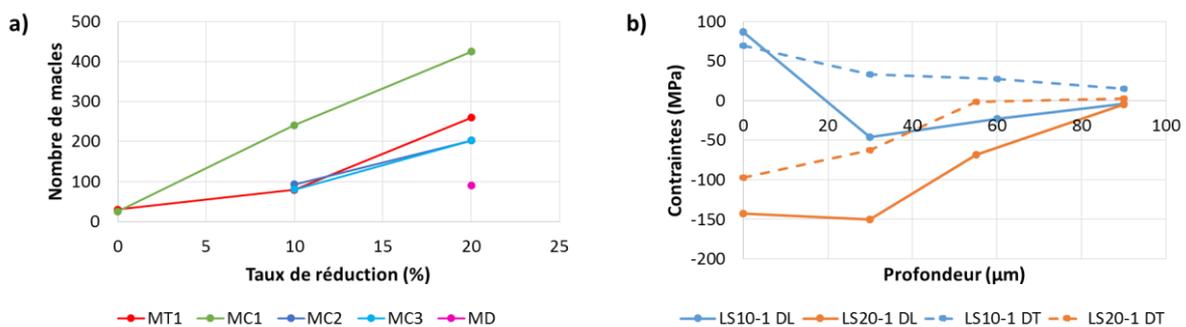


Figure 86: Évolution du nombre des différentes macles (a) et des contraintes résiduelles en profondeur (b) en fonction de réduction

La nature de l'oxyde n'étant pas un paramètre influent dans notre cas, son épaisseur en surface peut tout de même varier en raison des différentes modifications induites dans la matrice lors du laminage.

### III.2.2.3 Evolution de l'oxyde en surface des feuillards

La **Figure 87** illustre les profils SIMS d'éléments chimiques comme l'hydrogène et l'oxygène présents au sein des feuillards T40, LS20-1 et LS50. On remarque d'ores et déjà que la couche d'oxyde en surface

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage

de LS20-1 est moins importante comparé au T40 brut. Le temps d'érosion de la couche d'oxyde présente en surface du LS20-1 est de 350 secondes contre 440 secondes pour la couche d'oxyde du T40. La nature de l'oxyde étant identique (dureté similaire), le temps d'érosion par secondes est le même. Par contre, la couche d'oxyde de titane présente en surface du feuillard LS50-1 (temps d'érosion d'environ 510 secondes) est plus importante que celle du T40. L'évolution de l'épaisseur de couche d'oxyde suit celle de la quantité d'hydrogène dans la matière. Les deux réactions se produisant simultanément en autoclave, ces résultats donnent l'impression que l'hydrogène absorbé par le matériau provient majoritairement de la dissociation de l'eau en surface (intervenant au cours du processus de corrosion). Cette observation est en adéquation avec les constats de Bignon [92] et Selva [91].

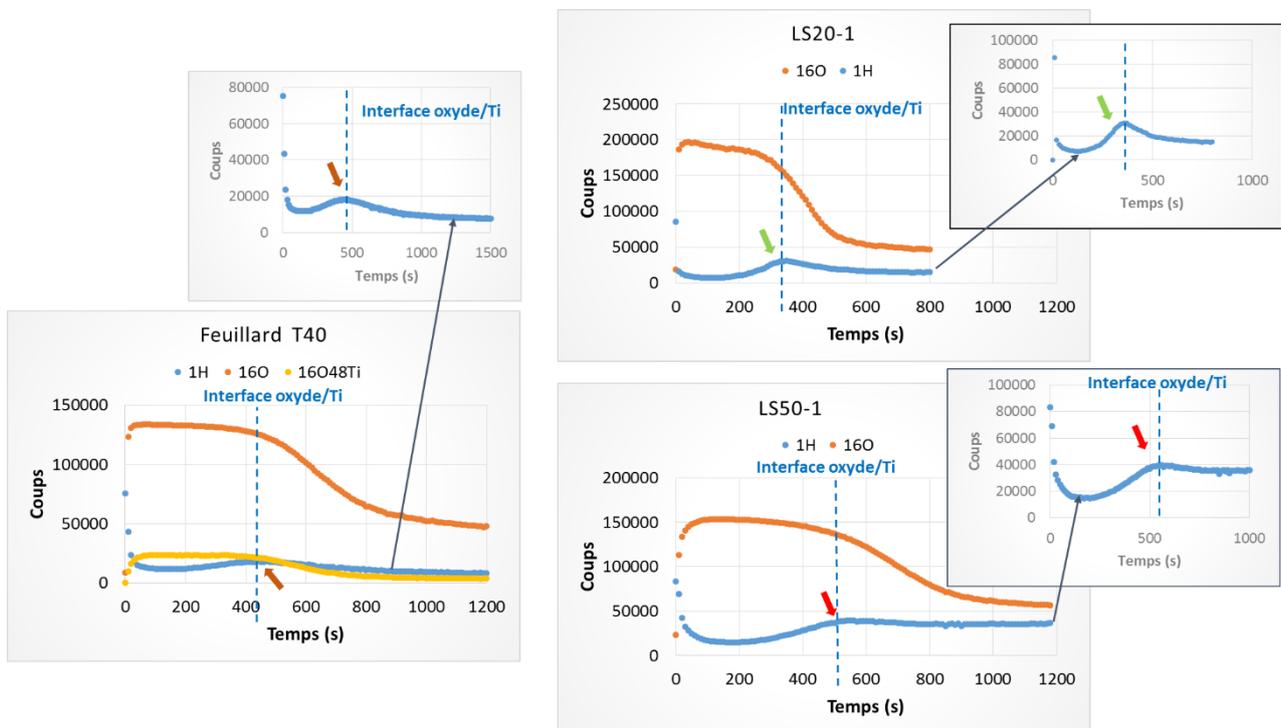


Figure 87: Profils SIMS de l'hydrogène et de l'oxygène contenu dans le feuillard T40 hydruré, LS20-1 et LS50-1. Celui de l'oxyde est exceptionnellement mis sur le graphe du Feuillard T40 pour mieux identifier l'interface oxyde/métal.

On remarque également que l'allure du profil SIMS de l'hydrogène dans l'oxyde est la même quel que soit la nature de l'oxyde et le taux de réduction. Cela voudrait dire que le processus du transport de l'hydrogène dans l'oxyde est identique pour chaque feuillard. Toute la différence réside au niveau de l'interface oxyde/métal. Un maximum (indiqué par une flèche) apparaît, représentatif d'une forte concentration en hydrogène à cette interface. L'écart entre la valeur à l'interface et celle dans le volume de l'alliage est plus important dans LS20 que dans les deux autres échantillons. Cela voudrait dire qu'il a plus d'hydrogène à l'interface oxyde/métal et que l'hydrogène est difficilement absorbé par le matériau lorsqu'on y introduit un certain nombre de macles ou de contraintes. Ce même écart est le moins élevé dans le LS50-1. L'hydrogène diffuse facilement dans le métal lorsqu'on y introduit des dislocations en

raison de leur mobilité. En fonction de la microstructure du matériau, l'hydrogène va être plus au moins « bloqué » à l'interface métal/oxyde.

Par ailleurs, des mesures SDL quantitatives (% massique en fonction de la profondeur) ont été réalisées afin d'évaluer l'évolution du domaine où l'oxygène est présent (oxyde et métal enrichi en oxygène) au cours des essais d'hydruration pour les feillards T40 et LS50-1 (**Figure 88**). Bien que la quantification ne soit pas optimisée pour les couches minces d'oxyde de titane et qu'on ne tienne pas compte de l'hydrogène en raison de difficultés de calibration, une comparaison de l'évolution des épaisseurs de ce domaine entre les différents échantillons est possible. On constate qu'il n'y a pas d'évolution apparente de l'épaisseur de ce domaine. Par ailleurs, il reste fin (de l'ordre de quelques nanomètres) avant et après hydruration.

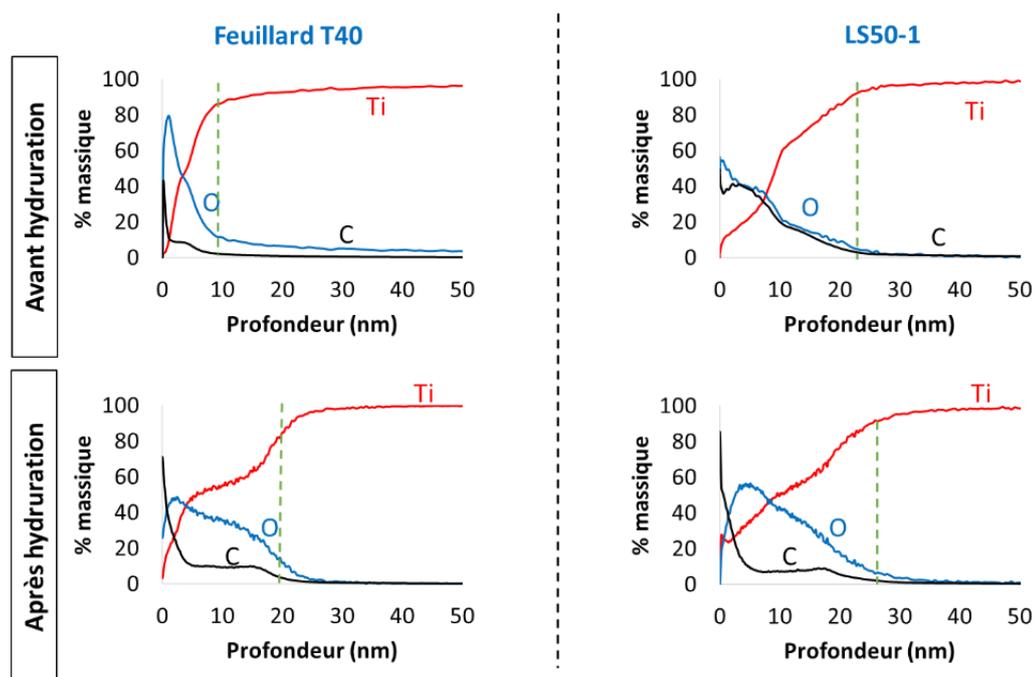


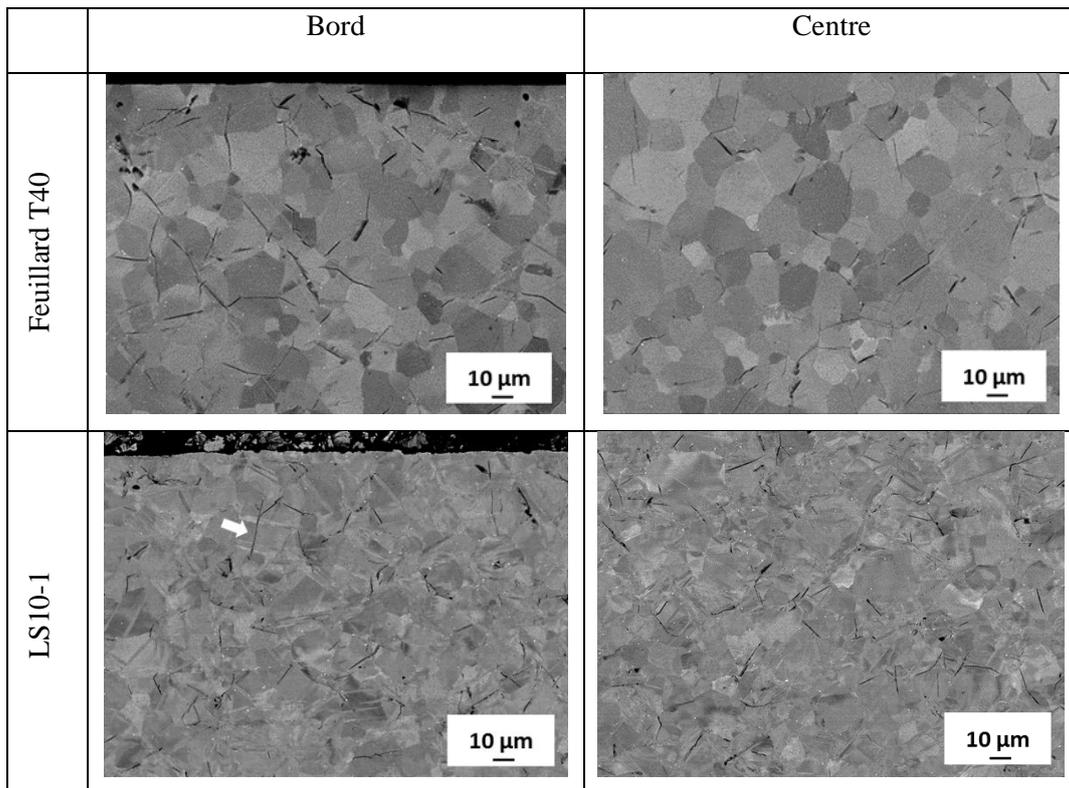
Figure 88: Profils SDL quantitatifs réalisés sur le feillard T40 et sur LS50-1 avant et après les essais d'hydruration effectués à 250°C, pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bar de dihydrogène.

Il a été observé que l'oxyde peut freiner la pénétration de l'hydrogène au sein du matériau lorsque ce dernier est pré-oxydé avant hydruration [6]. Dans notre cas, il ne semble pas avoir un effet particulier sur la diffusion de l'hydrogène. Par contre, ces résultats nous confortent dans les conclusions énoncées ci-avant : les paramètres de premier ordre pour freiner l'hydrogène dans le T40 sont les contraintes résiduelles générées par la déformation et/ou les défauts cristallins de type macle.

III.2.2.4 Organisation des hydrures au sein de la microstructure

**Imageries MEB**

Les micrographies prises au bord et en volume des échantillons laminés et celles du T40 sont présentées à la **Figure 89**. On remarque que les hydrures ont une répartition homogène au sein du feuillard T40, LS10-1 et LS20-1. Par contre, leur proportion est différente au sein des hydrures. Il y a moins d'hydrures au sein des échantillons laminés avec de faible taux de réduction comparé à ceux présents au sein du feuillard T40. Ces résultats corroborent les valeurs de taux d'hydrogène mesurées (**Figure 85**). De plus, les hydrures sont fins comparé à ceux présents au sein du feuillard T40 et ils sont de plus en plus allongés lorsque le taux d'hydrogène augmente. Ils peuvent précipiter aux joints de grains et/ou de macles ou également dans un grain. Certains traversent des macles (indiqués par une flèche sur la micrographie du feuillard LS10-1). Au passage d'un grain à l'autre, la majorité des hydrures sont déviés, et ce en raison de l'orientation cristallographique de ces derniers et de la présence de joints de grains. Par contre, les hydrures passant au travers des macles ne semblent pas être déviés par les joints de macles.



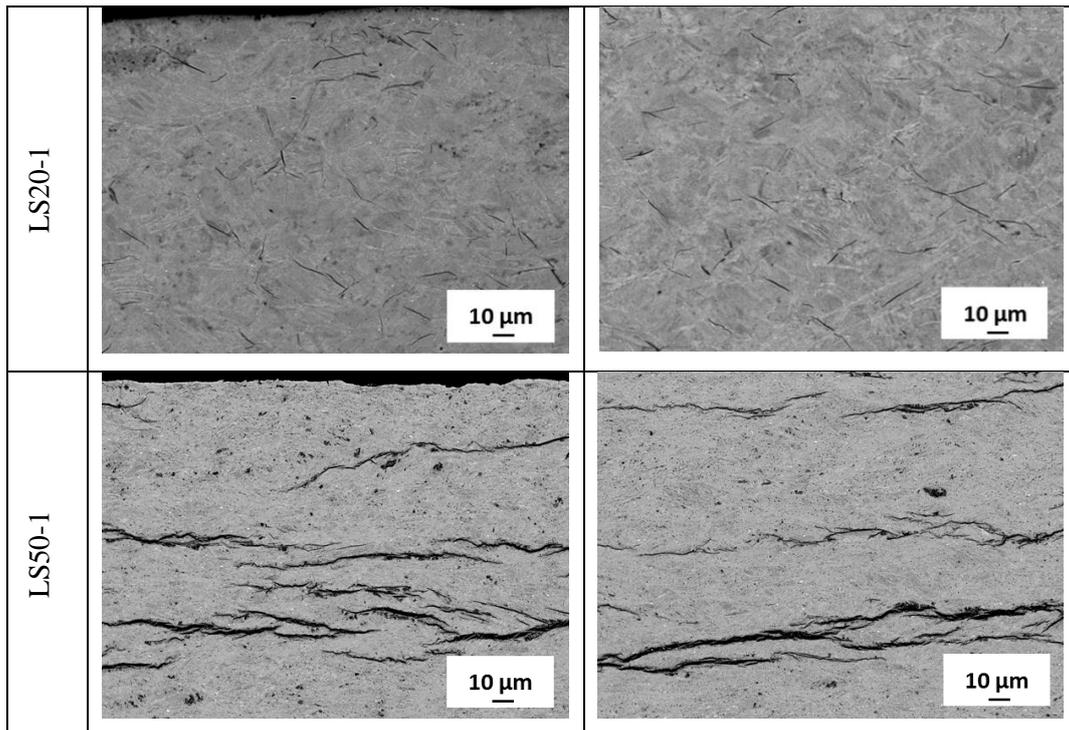


Figure 89: Micrographies MEB (contraste BSE) de la coupe transverse des feuillards T40, LS10-1, LS20-1 et LS50-1 hydrurés à 250°C pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bar de dihydrogène.

Au sein du feuillard LS50-1, les hydrures sont plus épais et répartis de manières hétérogènes. Ils ont une croissance dendritique le long des joints des grains allongés dans le sens de laminage (**Figure 90a**), d'où leur orientation dans le sens de laminage. Cette orientation particulière est due à la réorientation des plans d'habitat des hydrures (précisés au chapitre **I.2.2.3**) en raison des fortes amplitudes de contraintes générées lors du laminage du feuillards T40 avec de forts taux de réduction (50%). Cette orientation particulière a déjà été observée au sein du titane T40 [135] et du zircaloy-4 [136] après introduction d'un champ de contraintes. On remarque aussi que dans les zones où les grains sont très fragmentés, les hydrures ont du mal à croître (**Figure 90b**).

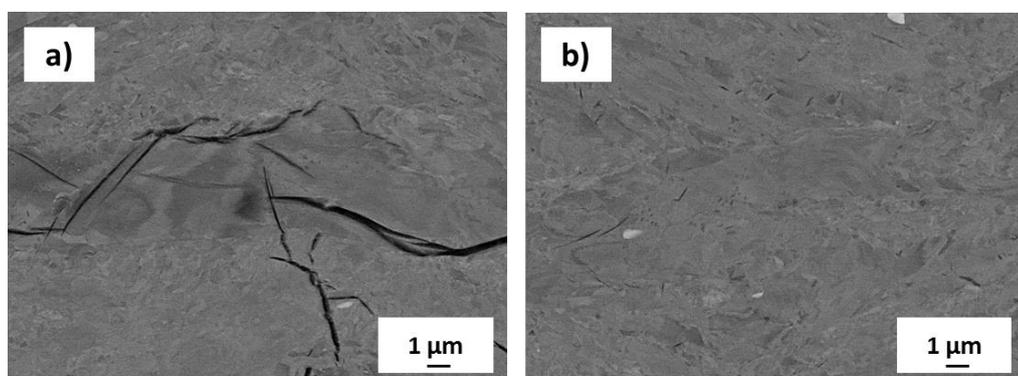


Figure 90: Micrographies MEB du feuillard LS50-1 montrant des hydrures qui précipitent le long d'un grain allongé dans le sens de laminage (a) et une zone fortement déformée contenant des hydrures très fins (b).

### Imageries MET

Des observations MET d'échantillons prélevés au cœur du T40 brut et de LS50-1 chargé en hydrogène sont réalisées afin de déterminer les relations d'orientation (OR) des hydrures au sein du T40 brut et de LS50-1.

Les clichés MET du T40 brut hydruré (**Figure 91a**) montrent un hydrure  $\gamma$ -TiH, en forme d'aiguille, de quelques microns de long et d'une épaisseur inférieure à  $1 \mu\text{m}$ . Il n'est pas parfaitement orienté dans la direction  $[111]$  de l'hydrure. Il a certainement été déformé lors de la préparation des lames minces (par action mécanique et/ou bombardement ionique). Les clichés de diffraction révèlent que la famille de plans  $(1\bar{1}\bar{1})$  des hydrures est parallèle à la famille de plans  $(10\bar{1}1)$  du substrat T40 et que le vecteur qui indique leur direction est parallèle au plan d'interface. Les spots qui constituent les axes de zone de l'hydrure et du substrat n'ont pas tous la même intensité, toutefois, nous ne sommes pas loin d'un axe de zone de type  $[\bar{1}10]$  pour l'hydrure et  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  pour le T40, qui seraient parallèles entre eux. Par conséquent, on peut dire que l'hydrure présente une OR proche de OR4.

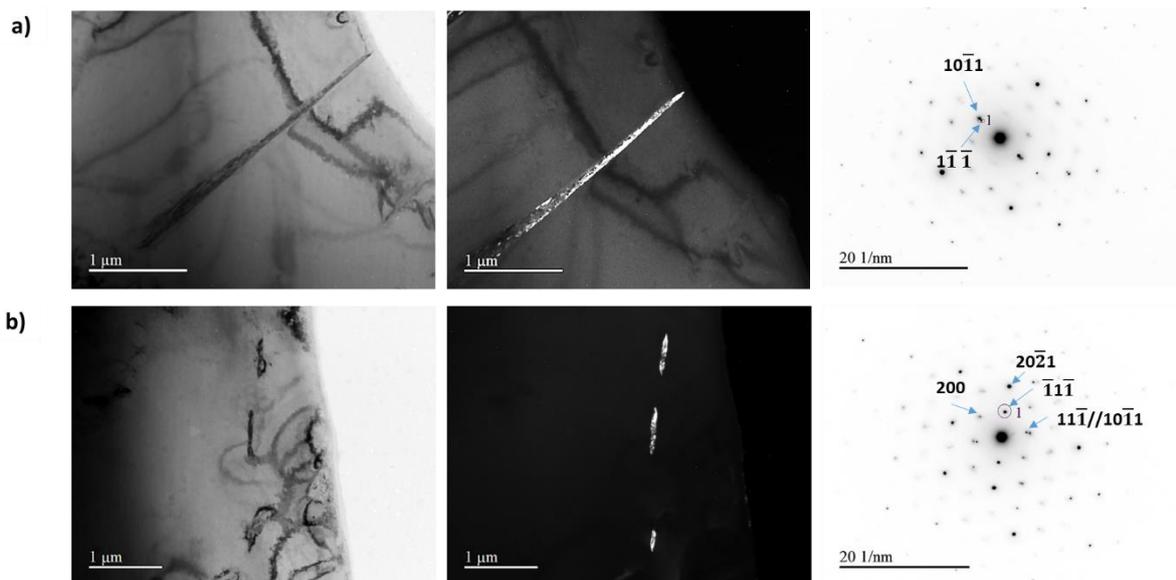


Figure 91: Micrographies MET de champ clair et de champ sombre ainsi que les clichés de diffraction des hydrures  $\gamma$ -TiH + du T40 brut hydruré présentant une OR4 (a) et une OR2 (b).

La figure (**Figure 91b**) montre de petits hydrures  $\gamma$ -TiH tous alignés dans la même direction, qui semblent entourés de dislocations (proche de la surface du trou sur le cliché en champs clair), dues certainement au bombardement ionique. A partir de l'indication du spot  $(1\bar{1}\bar{1})$  qui a servi à obtenir l'image de champ sombre, on constate que le substrat T40 se trouve orienté selon un axe proche de l'axe de zone de type  $[01\bar{1}2]$  et l'hydrure selon l'axe  $[110]$ . Il s'agit d'une OR2, mais la direction à travers

laquelle on observe le parallélisme entre les 2 structures n'est pas celle qui correspond au dessin de l'OR2 dans la littérature [96]. Cependant, si on regarde la position des plans dans la projection stéréographique des systèmes hexagonaux, on se rendra compte à la fois que  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) // (10\bar{1}1)$  et que  $(111)$  et  $(2\bar{2}01)$  ont la même direction.

D'autres clichés MET (**Figure 92**) indiquent que la partie centrale de l'hydrure  $\gamma$ -TiH est orientée selon une OR1 :  $(0001) // (001)$ ,  $[1\bar{2}10] // [1\bar{1}0]$ , avec la famille de plans  $(111)$  de l'hydrure mise en évidence dans l'image de champ sombre. Une partie de cet hydrure est enseveli dans une partie épaisse de la lame. Il semble également très déformé, comme l'indique la présence de contours d'extinction. Seuls le milieu et la pointe de l'hydrure sont bien visibles. Cette dernière est légèrement désorientée par rapport au centre. On remarque des effets de bord dans l'image de champ sombre mais cette luminosité n'indique pas la présence d'hydrures au bord de la lame.

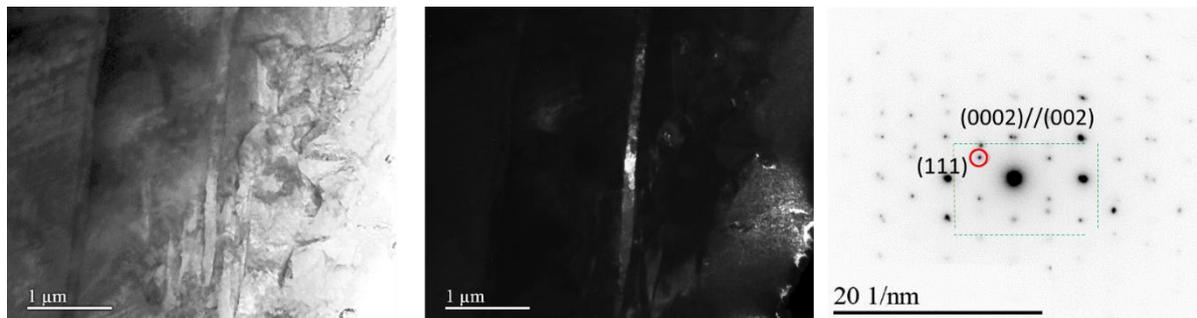


Figure 92: Micrographies MET de champ clair et de champ sombre ainsi que les cliché de diffraction des hydrures  $\gamma$ -TiH + du LS50-1 hydruré présentant une OR.

#### III.2.2.5 Résultats des essais de traction après hydruration

Le **Tableau 26** montre que les propriétés mécaniques du T40 ne sont pas modifiées de manière significative par l'hydruration. Seule la limite d'élasticité évolue quelque peu sans doute du fait des hydrures plus durs, qui renforcent la matrice.

L'hydruration du feuillard LS50-1 dont l'indice d'hydruration a augmenté de 139% a une limite à la rupture et une élasticité qui diminuent et un allongement à la rupture ainsi que la striction à la rupture qui augmentent. Le matériau reste ductile. Des dislocations ont pu s'éliminer par leur déplacement vers la surface, lors de l'introduction de l'hydrogène ou de la précipitation des hydrures.

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage

Tableau 26: Comparaison des résultats d'essais de traction des échantillons T40 et LS50-1 avant et après hydruration

Échantillons	T40	T40 hydruré	LS50-1	LS50-1 hydruré
Module de Young <b>E</b> (GPa)	109 ± 11	102 ± 1,5	77 ± 7	130 ± 0
Limite d'élasticité <b>Rp 0,2%</b> (MPa)	282 ± 1,5	278 ± 16,5	527 ± 105,5	576 ± 15
Résistance à la rupture <b>Rm</b> (MPa)	397 ± 0,5	395 ± 11,5	724 ± 7	661 ± 6
Allongement à la rupture <b>A%</b> (MPa)	33 ± 1,5	34 ± 1	10 ± 0,5	10 ± 0,5
Striction à la rupture <b>Z%</b> (MPa)	55 ± 0,5	62 ± 1	9 ± 1	35 ± 1

Les faciès de rupture illustrés à la **Figure 93** révèlent que la rupture est ductile pour nos conditions de chargement. En comparant ces faciès avec ceux obtenus avant hydruration, on constate également l'apparition de précipités (représentés par des flèches blanches) en surface, plus importante au sein du LS50-1 hydruré. Cela correspond vraisemblablement à une pollution du matériau.

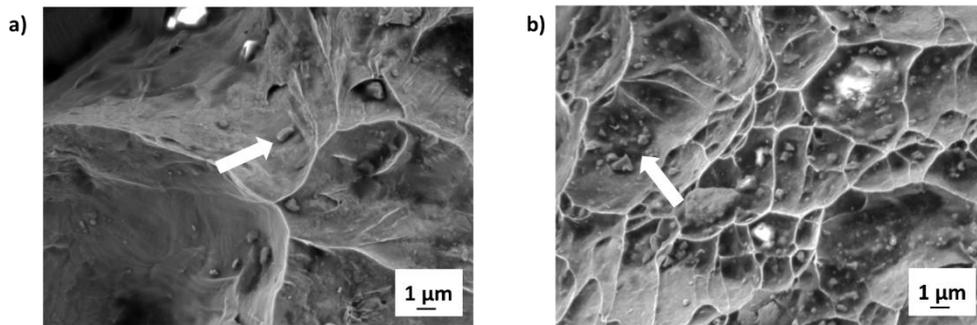


Figure 93: Faciès de rupture des feuillets T40 (a) et LS50-1 (b) hydruré à 250°C pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisé et 1,5 bar de dihydrogène.

#### III.2.2.6 Synthèse

Les essais d'hydruration nous ont permis d'éliminer certains paramètres de la liste de ceux pouvant être responsables de la diminution de l'indice d'hydruration du T40. Parmi ces paramètres, on distingue :

- la texture cristallographique car tous les échantillons présentent superficiellement, une texture « basal incliné » et enregistrent une perte de composante (0002) quasi comparable ;
- la taille de grains car, après laminage, les tailles de grains des feuillets LS10-1 et LS20 sont relativement proches malgré des indices d'hydruration différents.
- la rugosité car elle ne varie pas fortement pour des taux de réduction différents.
- l'oxyde en surface car le transport et la diffusion de l'hydrogène au sein de l'oxyde ne semblent pas varier d'un échantillon à un autre ; les profils SIMS de l'hydrogène dans l'oxyde ont des allures similaires dans chaque échantillon. De plus, dans les conditions de nos essais, l'épaisseur

d'oxyde est faible (proche de 10 nm) et l'évolution de celle-ci ne semble pas suffisante pour freiner la pénétration de l'hydrogène au sein de la matière.

Par contre, il semble préférable de favoriser le maclage comme mécanisme de déformation plutôt que le glissement de dislocations. La multiplication et la mobilité de certaines dislocations accélèrent la diffusion de l'hydrogène dans la matière. Toutefois, lorsqu'on active le mécanisme de maclage (taux de réduction inférieur à 40%), il faut pourvoir générer au sein de la matière :

- un nombre de macles proche de celui du LS10-1 pour une réduction d'environ 70% de l'indice d'hydruration ainsi que des contraintes résiduelles de tension n'excédant pas 100 MPa suivant DL et suivant DT ;
- un nombre de macles proche de celle du LS20-1 pour une réduction d'environ 50% de l'indice d'hydruration ainsi que des contraintes résiduelles de compression n'excédant pas -150 MPa suivant DL et DT.

Les essais d'hydruration réalisés nous ont permis de constater que les effets induits dans la matière modifient la diffusion de l'hydrogène dans le métal. Pour les faibles taux de réduction, on assiste à une amélioration de la résistance à l'hydruration par l'introduction de macles. L'évolution simultanée de la quantité d'hydrogène et de l'épaisseur d'oxyde semble indiquer que l'hydrogène absorbé par le matériau provient principalement des molécules d'eau physisorbées en surface.

Les relations d'orientation de l'hydrure avec la matrice que l'on retrouve sont OR2, OR4 et OR1. Après 500 heures d'hydruration à 250°C, les différents échantillons demeurent ductiles.

Dans la suite de ce chapitre, nous procédons au laminage asymétrique via l'attribution de vitesses de rotation différentes aux rouleaux du laminoir afin de modifier la texture cristallographique des grains  $\alpha$  et déterminer l'impact de cette dernière sur l'hydruration. Cependant, nous ne nous intéresserons pas à l'oxyde formé en surface après hydruration ainsi qu'à la rugosité des feuillards laminés car, dans nos conditions de mise en œuvre, ils ne semblent pas influencer de manière significative le comportement en hydruration du titane.

### III.3 Etude du comportement en hydruration des feuillards laminés asymétriquement

Dans ce chapitre, nous présenterons les conséquences du laminage asymétrique sur le titane commercialement pur T40 en comparaison avec les résultats relatifs au laminage symétrique. Puis, nous

étudierons leur impact sur le comportement en hydruration du T40 afin de déterminer une potentielle influence de la texture cristallographique mais également d'autres paramètres.

#### III.3.1 Effet du laminage asymétrique à froid sur le titane commercialement pur de grade 2 ( $RV < 1$ )

Le laminage asymétrique, comme le laminage symétrique, induit des modifications au niveau de la microstructure et des propriétés mécaniques. Il peut également modifier, de manière significative, l'orientation des grains  $\alpha$  du fait de l'introduction de composantes de cisaillement plus prononcées, en comparaison de celles introduites lors du laminage symétrique.

A la sortie du laminoir, les feillards sont incurvés sauf ceux laminés avec un rapport de vitesse  $RV = 0,9$  et un taux de réduction de 50% (LA50-0,9) (**Figure 94**), qui restent relativement plats. Quant aux autres feillards laminés avec un rapport de vitesse  $RV = 0,9$ ,  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$ , la courbure de la tôle augmente avec le taux de réduction. L'aspect des feillards laminés avec un taux de réduction de 10% et de 20% est relativement proche. La face concave ( $\Omega_1$ ) des feillards est en contact avec le rouleau dont la vitesse angulaire varie d'un essai à l'autre. La face convexe ( $\Omega_2$ ) des feillards est en contact avec le rouleau dont la vitesse angulaire est fixe d'un essai à l'autre.

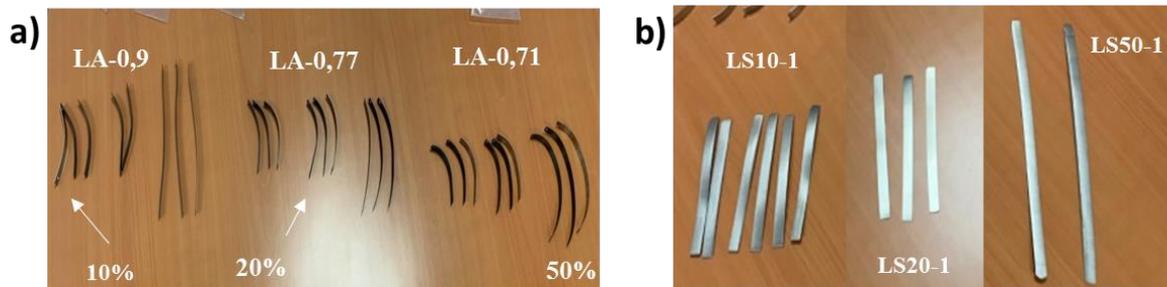


Figure 94: Aspect des échantillons laminés asymétriquement (a) et ceux laminés symétriquement (b)

##### III.3.1.1 Effets sur la microstructure

Compte-tenu du fait que laminier symétriquement le feillard T40 avec un taux de réduction de 50% (LS50-1) ne nous a pas permis de réduire la capacité de chargement en hydrogène du Ti-CP, nous ne présenterons que les échantillons laminés asymétriquement avec un taux de réduction de 10, puis de 20%. En effet, les travaux de Wroński [82] ont montré que le laminage asymétrique avec un même taux de réduction de 50% introduit également une forte densité de dislocations.

III.3.1.1.a Feuillards laminés avec un taux de réduction de 10%

Les cartographies d'orientation IPF-Z acquises sur le plan de la section droite de l'échantillon DN-DL, au niveau du bord supérieur ( $B_{\Omega_1}$ ) et du bord inférieur ( $B_{\Omega_2}$ ), pour des feuillards LA10-0,9 ( $RV = 0,9$ ), LA10-0,77 ( $RV = 0,77$ ) et LA10-0,71 ( $RV = 0,71$ ) sont illustrées à la **Figure 95**.

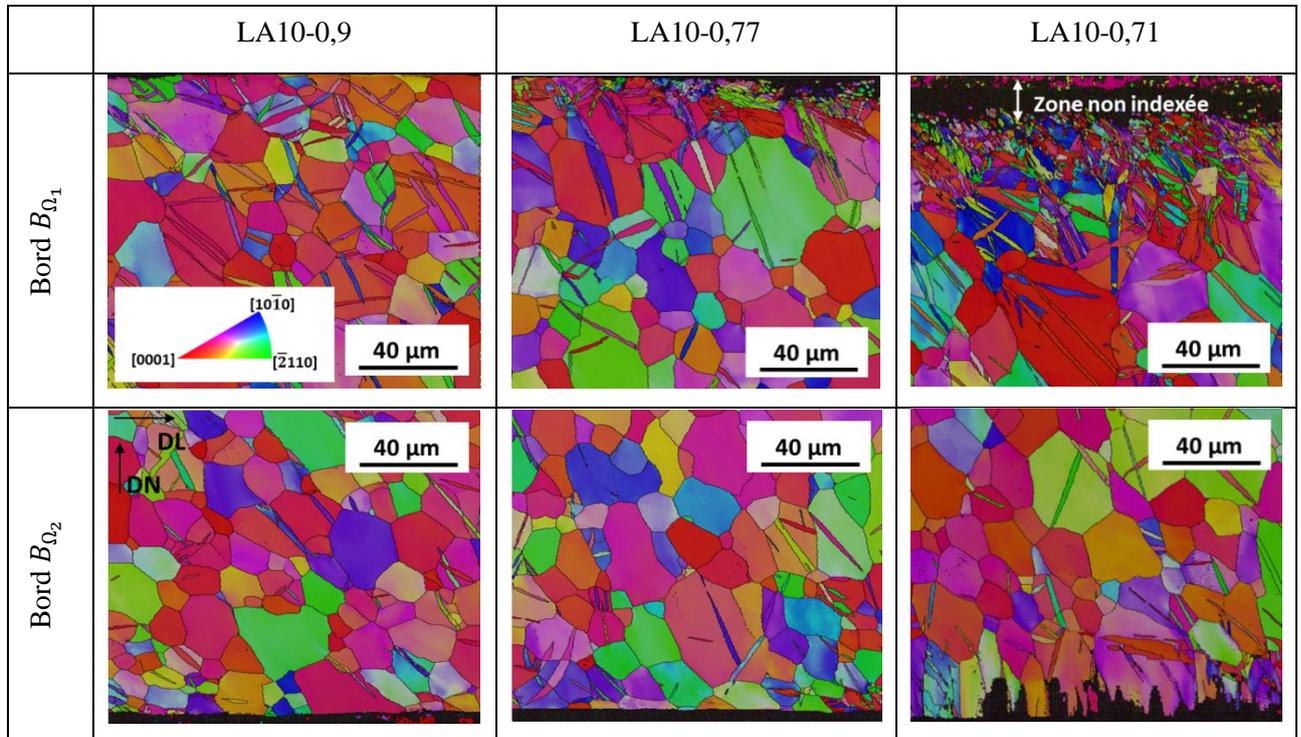


Figure 95: Cartographies d'orientation IPF-Z des bords supérieur et inférieur des feuillards laminés avec un taux de réduction de 10% et un rapport de vitesse  $RV = 0,9$  (LA10-0,9),  $RV = 0,77$  (LA10-0,77 et  $RV = 0,71$  (LA10-0,71). Toutes les cartographies d'orientation ont été réalisées dans le plan (DL, DN).

On constate que l'écroutissage du matériau est inhomogène dans toute l'épaisseur de l'échantillon :

- $B_{\Omega_1}$  est plus déformé que  $B_{\Omega_2}$ ;
- au niveau de  $B_{\Omega_1}$ , la déformation est plus importante en surface et s'estompe au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la surface, pour les rapports de vitesse  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$ . L'épaisseur de la couche superficielle déformée augmente à mesure que le rapport de vitesse  $RV$  diminue. On passe d'une épaisseur déformée de  $20 \mu\text{m}$  pour  $RV = 0,77$  à  $50 \mu\text{m}$  pour  $RV = 0,71$ . La zone noire observée sur la cartographie IPF-Z du feuillard LA10-0,71 est une zone non indexée en raison de la présence de grains hyper déformés.

Par ailleurs, pour le rapport de vitesse  $RV = 0,9$ , la microstructure du bord  $B_{\Omega_1}$  est proche de celle du feuillard LS10-1. Par contre, au niveau de  $B_{\Omega_2}$  des différents feuillards, la microstructure la moins déformée est celle du feuillard LA10-0,71. Malgré toutes ces singularités, les tailles moyennes des grains

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feillard Ti-CP après laminage

aux bords  $B_{\Omega_1}$  et  $B_{\Omega_2}$  des feillards sont proches de celle du feillard LS10-1 bien qu'on fasse varier RV (**Tableau 27**). Une exception subsiste pour  $B_{\Omega_1}$  de LA10-0,71 dont la taille moyenne plus petite ( $11,64 \pm 8,86 \mu\text{m}$ ) résulte d'une déformation sévère conduisant à une fragmentation des grains en extrême surface.

Un rapport de vitesse faible, entre les deux rouleaux, crée une dissymétrie de déformation importante entre  $B_{\Omega_1}$  et  $B_{\Omega_2}$  qui peut se traduire par un écoulement de matière plus important au niveau  $B_{\Omega_2}$  et du cisaillement plus importants au niveau de  $B_{\Omega_1}$ . Cette combinaison d'effets entraîne une accentuation du cisaillement dans l'épaisseur de la tôle.

Tableau 27: Tailles des grains au niveau du bord inférieur et du bord supérieur des feillards laminés avec un taux de 10% et des rapports de vitesse de 1, 0,9, 0,77 et 0,71.

Échantillons	Tailles des grains ( $\mu\text{m}$ )			
	LS10-1	LA10-0,9	LA10-0,77	LA10-0,71
Bord $B_{\Omega_1}$	$12,02 \pm 6,33$	$14,01 \pm 6,48$	$15,06 \pm 7,52$	$11,64 \pm 8,86$
Bord $B_{\Omega_2}$		$15,26 \pm 6,94$	$16,57 \pm 7,90$	$16,96 \pm 9,84$

Les profils de désorientation des grains (**Figure 96**) révèle que le mécanisme de déformation activé au sein des échantillons est le même que celui activé au sein du feillard LS10-1. Ils se déforment principalement par maclage (apparition de macles **MC1**, **MC2** et **MT1**) mais aussi par glissement des dislocations.

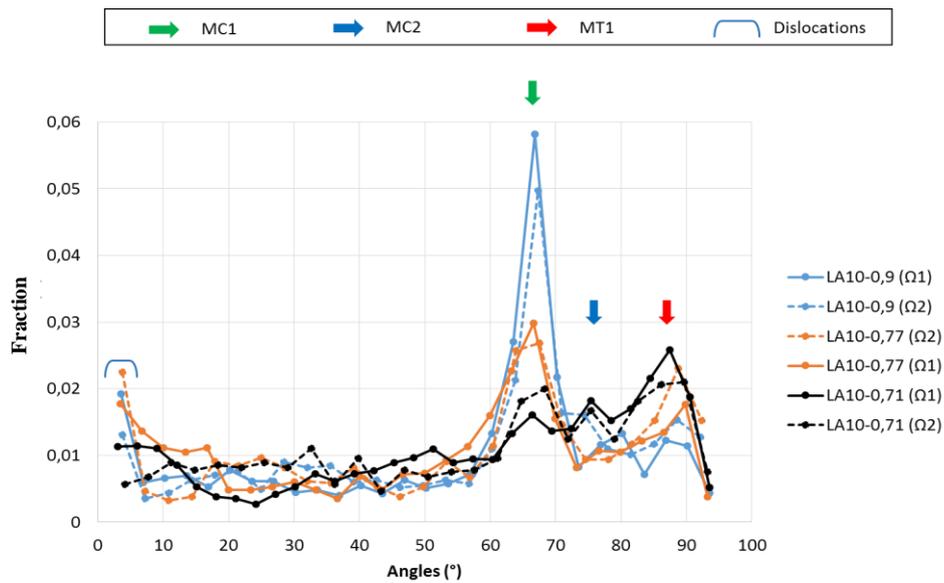
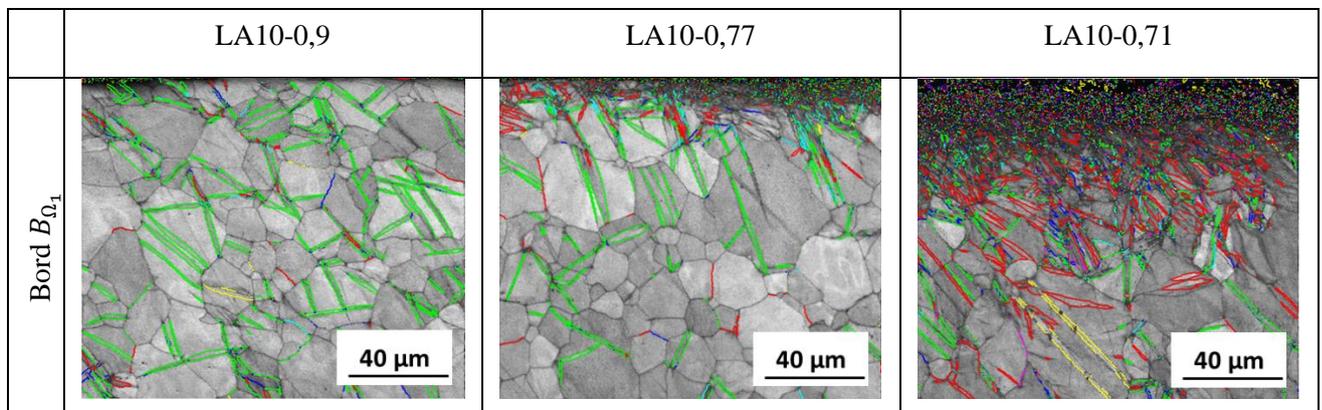


Figure 96: Profils de désorientation des grains du bord supérieur et du bord inférieur du feillard LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71.

Les cartographies CSL (**Figure 97**) mettent en évidence, la présence de macles **MC1**, **MC2**, **MC3**, **MT1** et **MT2**. Aucune macle **MD** n'apparaît. Les macles **MC1** sont réparties de façon homogène au sein de chaque échantillon. Les autres macles le sont également au sein de LA10-0,9 tandis qu'elles sont réparties de façon hétérogènes au sein de LA10-0,77 et LA10-0,71. Les macles **MC2**, **MC3**, **MT2** et **MT1** semblent principalement localisées au niveau de la couche superficielle déformée de  $B_{\Omega_1}$  et proche de la surface de  $B_{\Omega_2}$ . A partir des cartographies CSL, la fraction de longueur de joints de macle, la quantité, et la fraction surfacique des différentes macles au sein de  $B_{\Omega_1}$  et  $B_{\Omega_2}$  de chaque feillard, sont exposées à la **Figure 98**.



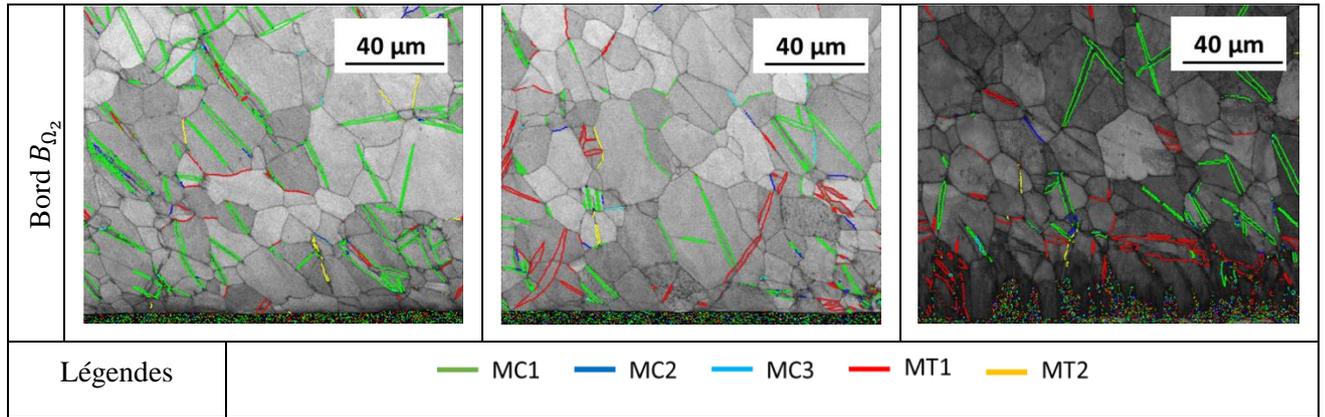


Figure 97: Cartographies CSL identifiant les macles formées au sein des feillards LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71.

Au niveau de  $B_{\Omega_1}$ , on observe :

- La fraction de longueur de joints des macles **MC1** est la plus importante au sein des échantillons LA10-0,9, LA10-0,77 et devient secondaire au sein de LA10-0,71. La fraction de longueur des autres macles est faible sauf au sein de LA10-0,71 où la fraction de joints de macles **MT1** devient majoritaire.
- Le décompte des macles corrobore les observations faites précédemment. La quantité des macles **MC1** est relativement constante malgré la réduction du rapport de vitesse  $RV$ . Toutefois, lorsque  $RV = 0,71$ , la quantité de macles **MT1** augmente. La quantité des autres macles (**MC2**, **MC3** et **MT2**) est très faible comparée à celle des macles **MC1**.
- Les macles **MC1** occupent plus de surface que les autres macles bien que  $RV$  diminue sauf pour  $RV = 0,71$  où les macles **MT1** sont les plus représentatives au sein de la matrice du bord  $B_{\Omega_1}$ . La fraction surfacique maclée des macles **MC2**, **MC3** et **MT2** demeure constante bien que  $RV$  varie.

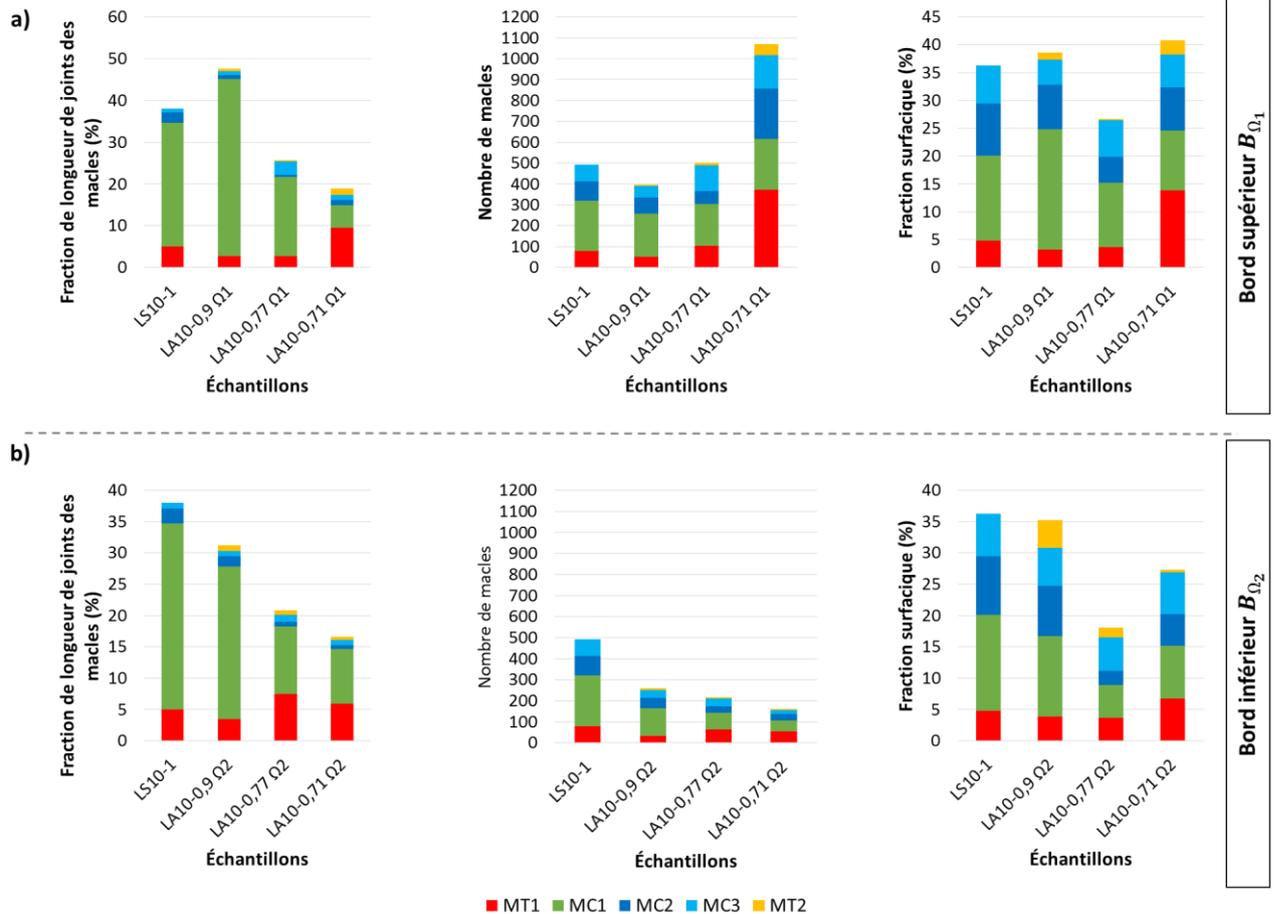


Figure 98: Fraction de longueur de joints de macles, proportion et fraction surfacique des macles révélés au sein du bord supérieur  $B_{\Omega_1}$  (a) et inférieur  $B_{\Omega_2}$  (b) des feuillards LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71.

Au niveau de  $B_{\Omega_2}$ , certaines observations faites ci-avant se répètent mais on se rend également compte que l'évolution de certains paramètres diffère :

- La fraction de joints des macles **MC1** est la plus élevée au sein de la matrice et diminue au fur et à mesure que  $RV$  diminue. De même, la quantité de macles **MC1** diminue également. La longueur de joints des macles **MT1** et leur nombre demeurent relativement constants bien que  $RV$  diminue.
- La longueur de joints des autres macles ainsi que leur quantité diminuent mais pas de manière significative lorsque  $RV$  diminue.
- La fraction surfacique de chaque macle et leur évolution lorsque  $RV$  diminue est globalement proche des observations faites au niveau du bord  $B_{\Omega_1}$ .
- La longueur des différentes macles demeure proche de celles observées au sein du feuillard LS10-1.

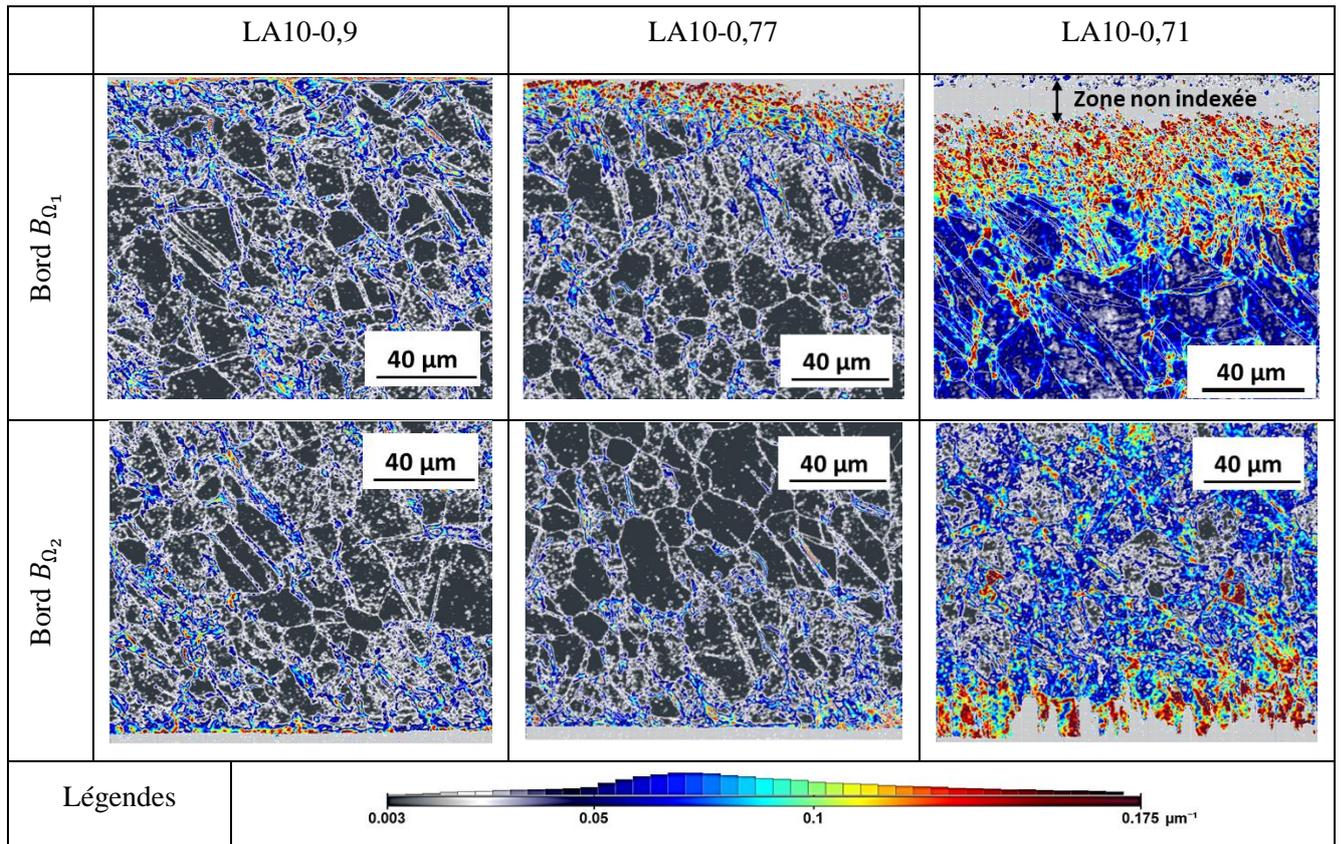


Figure 99: Cartographies GND du bord supérieur et du bord inférieur du feillard LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71 obtenues à partir des cartographies d'orientation IPF-Z.

Les cartographies GND des bords  $B_{\Omega_1}$  et  $B_{\Omega_2}$  des feillards LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71 sont illustrées à la **Figure 99**. On remarque que l'arrangement des GNDs au sein des différents feillards est similaire à celui du feillard LS10-1 sauf qu'au niveau de la zone déformée, on retrouve principalement des GNDs ayant une norme de tenseur de Nye très élevée (indiquée en rouge sur les cartographies GND). Ces dernières sont donc localisées principalement à la surface et s'étendent de plus en plus vers le cœur du matériau à mesure que le rapport de vitesse diminue. Une partie de la surface de la cartographie IPF-Z de LA10-0,71 n'est pas indexée en raison de la faible taille des grains  $\alpha$ . De ce fait, on peut affirmer que cette zone est fortement chargée en dislocations.

Les courbes de distribution de la norme du tenseur de Nye (**Figure 100**) révèlent que la densité des GNDs est la même bien que  $RV$  diminue. Le pic des différentes courbes apparaît à une valeur identique de la norme du tenseur de Nye. La densité de GNDs des différents feillards est la même que celle obtenue au sein du feillard LS10-1, soit  $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ .

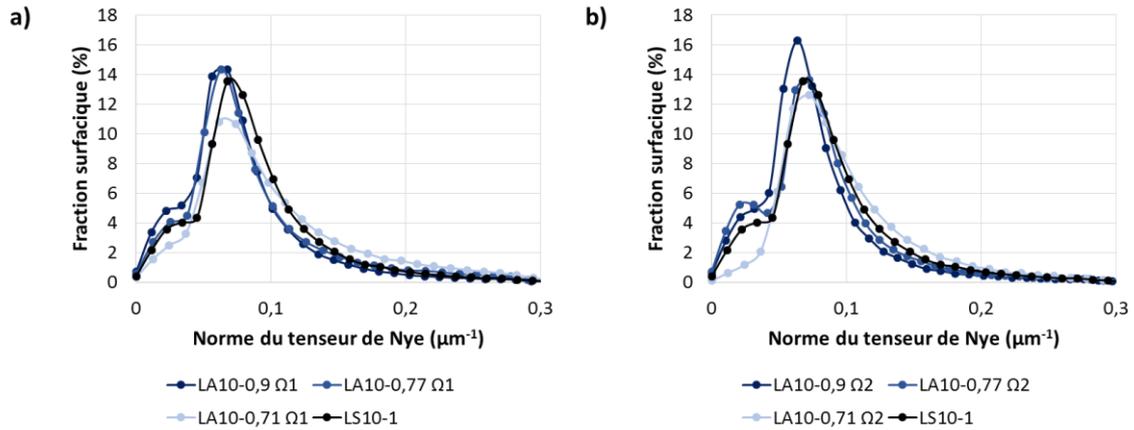


Figure 100: Courbes de distribution du tenseur de Nye au bord supérieur (a) et au bord inférieur (b) obtenue à partir des cartographies IPF-Z des feillards LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71.

Nous avons remarqué que les grains situés au bord  $B_{\Omega_2}$  ne sont pas aussi déformés que ceux du bord  $B_{\Omega_1}$  lorsqu'on passe d'un rapport de vitesse  $RV$  de 0,9 à 0,71. Mais la déformation n'évolue pas de manière significative. De ce fait, dans la suite du mémoire, nous ne présenterons que les cartographies d'orientation IPF-Z du bord  $B_{\Omega_1}$ .

### III.3.1.1.b Feuillards laminés avec un taux de réduction de 20%

Les cartographies d'orientation IPF-Z, les cartographies GNDs et CSL acquises au niveau du bord supérieur  $B_{\Omega_1}$  des feillards laminés asymétriquement LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71 sont illustrées à la **Figure 101**.

Les cartographies d'orientation IPF-Z montrent que l'on retrouve une importante épaisseur de matière déformée en surface pour  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$ . L'écroûissage de la surface du feillard s'intensifie et l'épaisseur de la couche déformée augmente lorsque  $RV$  diminue. Si l'on compare la **Figure 95** et la **Figure 101**, on remarque également que pour un rapport de vitesse identique, l'intensité de l'écroûissage de la matrice augmente avec le taux de réduction de la section. Le nombre de macles semble croître lorsque  $RV$  diminue. Toutefois, les tailles de grains des différents feillards demeurent proches bien que  $RV$  diminue (**Tableau 28**). Elles sont également proches de celles des feillards laminés avec un taux de réduction de 10% (**Figure 102**).

Tableau 28: Tailles moyennes des grains  $\alpha$  présents au bord  $B_{\Omega_1}$  des feillards LA20-0,9, LA20-0,77, LA20-0,71 et LS20-1.

Échantillons	Tailles moyenne des grains ( $\mu\text{m}$ )			
	LS20-1	LA20-0,9	LA20-0,77	LA20-0,71
Bord $B_{\Omega_1}$	9,24±5,23	9,40 ± 5,37	7,99 ± 4,63	8,17 ± 4,60

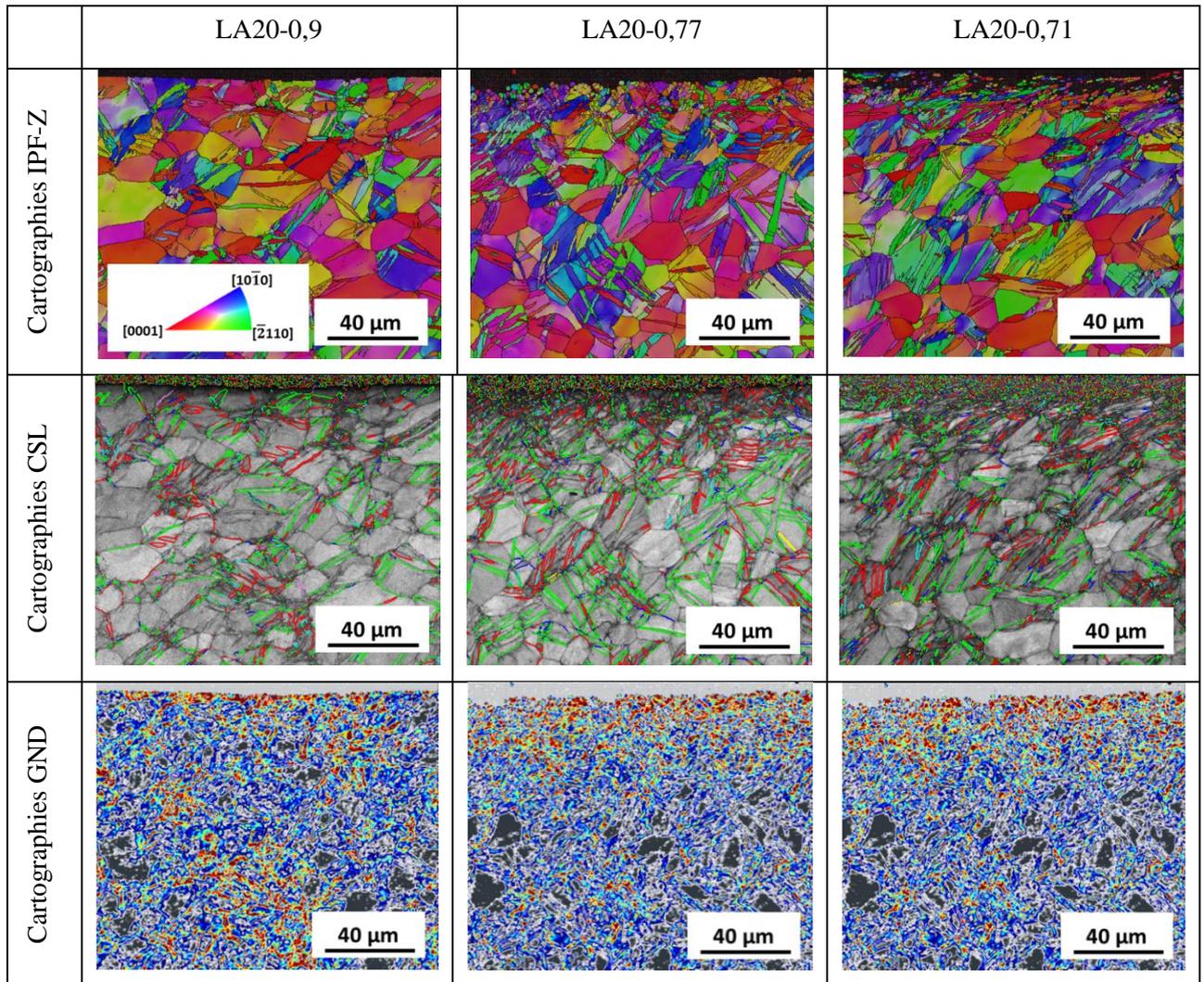


Figure 101: Cartographies d'orientation IPF-Z, cartographies GND et CSL du bord supérieur  $B_{\Omega_1}$  des feillards LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71.

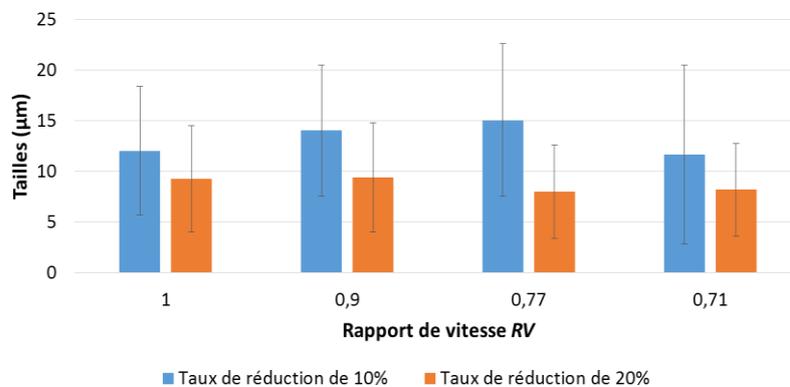


Figure 102: Comparaison des tailles de grains des feillards laminés avec des taux de réduction de 10% ou 20% avec des rapports de vitesse VR variant de 1, 0,9, 0,77 ou 0,71. Notons que la détermination de la taille des grains prend en compte la présence de macles.

Les profils de désorientation des grains présents au bord  $B_{\Omega_1}$  des échantillons LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71 (**Figure 103**) révèlent que l'accommodation de la déformation est principalement le maillage. Toutefois, on observe des glissements de dislocation comme dans le feuillard LS20-1. Les macles **MD**, **MC1** et **MT1** sont les principales détectées.

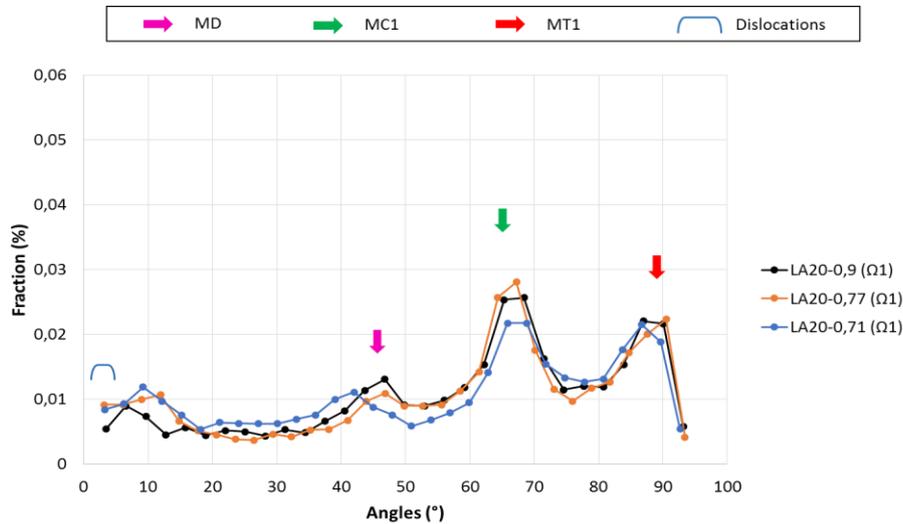


Figure 103: Profils de désorientation des grains présents aux bords des feuillards et obtenue à partir des cartographies d'orientation IPF-Z des feuillards LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71.

Les cartographies CSL mettent en évidence, hormis les macles **MD**, **MC1** et **MT1**, les macles **MC2**, **MC3** et **MT2**. Elles semblent toutes réparties de façon homogène au sein de la matrice. De plus, on remarque que les macles **MT2** sont quasi inexistantes. A partir de ces cartographies, la fraction de longueur des joints de macle, la fraction surfacique de chaque macle ainsi que leur proportion est déterminée et illustrée à la **Figure 104**. On se rend compte que :

- La longueur des joints des macles **MT1** reste relativement constante bien que le rapport de vitesse  $RV$  diminue. La longueur des macles **MT1** et l'espace qu'elles occupent au sein des échantillons n'évolue quasiment pas.
- Les macles **MC1** sont celles qui se forment le plus au sein de la matière et elles occupent un espace plus important. La quantité de macles **MC1** pour  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$  est proche de celle de  $RV = 1$ . Leur fraction de joints des macles est celle qui est plus importante au sein des différents matériaux.
- Les fractions de joints des macles **MD**, **MC2**, **MC3** et **MT2** sont très faibles comparé à celles des macles **MT1** et **MC1**. Leur quantité n'évolue pas de manière significative bien que  $RV$  diminue, il en est de même pour leur fraction surfacique. Toutefois la fraction surfacique de **MD** est un peu plus élevée au sein de LS20-1. La quantité des macles **MC2** et **MC3** ainsi que leurs fractions surfaciques sont proches de celles des macles **MT1**. On notera que les macles **MD**

apparaissent ici alors qu'elles n'étaient pas présentes dans le LS10, LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71.

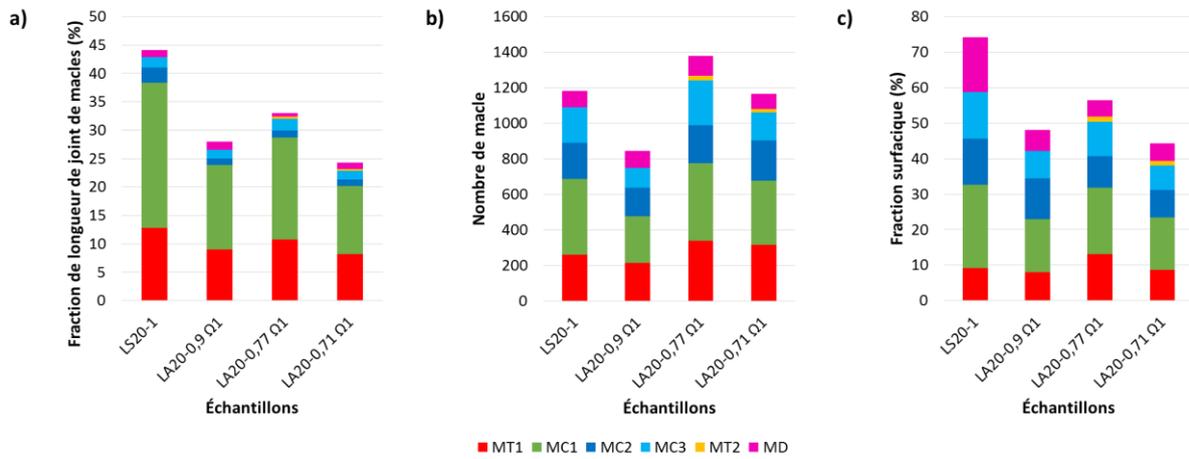


Figure 104: Fraction de longueur de joints de macles (a), proportion (b) et fraction surfacique (c) des macles révélés au sein du bord supérieur des feuillards LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71

Les cartographies GND (**Figure 101**) montrent que l'arrangement des GNDs est quasi identique bien que  $RV$  diminue. Les profils de distribution de la norme du tenseur de Nye des feuillards LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71 (**Figure 105**) se superposent presque parfaitement ainsi que celle du feuillard LS20-1. Par conséquent, la densité des GNDs demeure semblable, soit  $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-1}$ . Toutefois, pour les rapports de vitesse  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$ , on remarque qu'on a plus de GNDs dont la norme du tenseur de Nye est maximale en surface sur les cartographies GND. Une partie de la surface de la cartographie IPF-Z de LA20-0,71 n'est pas indexée en raison de la faible taille des grains  $\alpha$ .

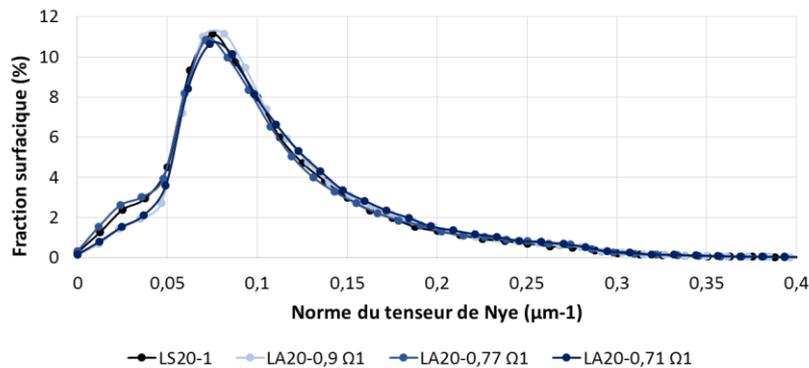


Figure 105: Courbes de distribution de la norme du tenseur de Nye au bord supérieur obtenue à partir des cartographies IPF-Z des feuillards LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71.

### III.3.1.2 Effets sur la texture cristallographique

Les modifications engendrées par le laminage asymétrique au sein de la matrice peuvent conduire à une évolution de la texture plus significative, par rapport à celle constatée après les essais de laminage symétrique.

Dans cette partie, les figures de pôles des plans (0002) (notées FdP), obtenues par DRX et acquises sur les deux faces  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  des feuillards laminés asymétriquement sont étudiées car le laminage asymétrique affecte plus la surface. Comme vu ci-avant, le laminage asymétrique génère une déformation plus importante en surface qu'au cœur du matériau. Ceci pourrait induire une modification de la texture des grains  $\alpha$  car les macles conduisent à une réorientation du réseau cristallin.

Les FdP des feuillards laminés asymétriquement avec un taux de réduction de 10% sont présentées dans un premier temps puis viennent celles relatives à un taux de réduction de 20%.

#### III.3.1.2.a Feuillards laminés avec un taux de de 10%

Les FdP obtenues sur les faces  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  des feuillards LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71 sont mises en évidence à la **Figure 106**. Elles montrent que l'orientation des grains superficiels est similaire à celle obtenue pour les feuillards T40 et LS10-1. Les axes  $\vec{c}$  des grains  $\alpha$  est incliné de  $\pm 30^\circ$  par rapport à DN, le long de DT (texture « basale inclinée »). Bien que les pôles commencent à s'étaler vers le centre de la FdP et à « s'aplatir » sur la FdP de la face  $\Omega_2$  du feuillard LA10-0,71, l'orientation générale des grains reste proche de celle du T40.

De plus, l'intensité maximale de la FdP obtenue sur les faces  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  des feuillards LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71 est faible comparé à celle du feuillard T40. On passe de 15,92 à en moyenne 8,5 pour le rapport de vitesse  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$  (proche de celle du feuillard LS10-1 : 9,45) et à en moyenne 6,4 pour  $RV = 0,9$  : il y a diminution progressive de la composante  $\langle 0002 \rangle$  de la texture.

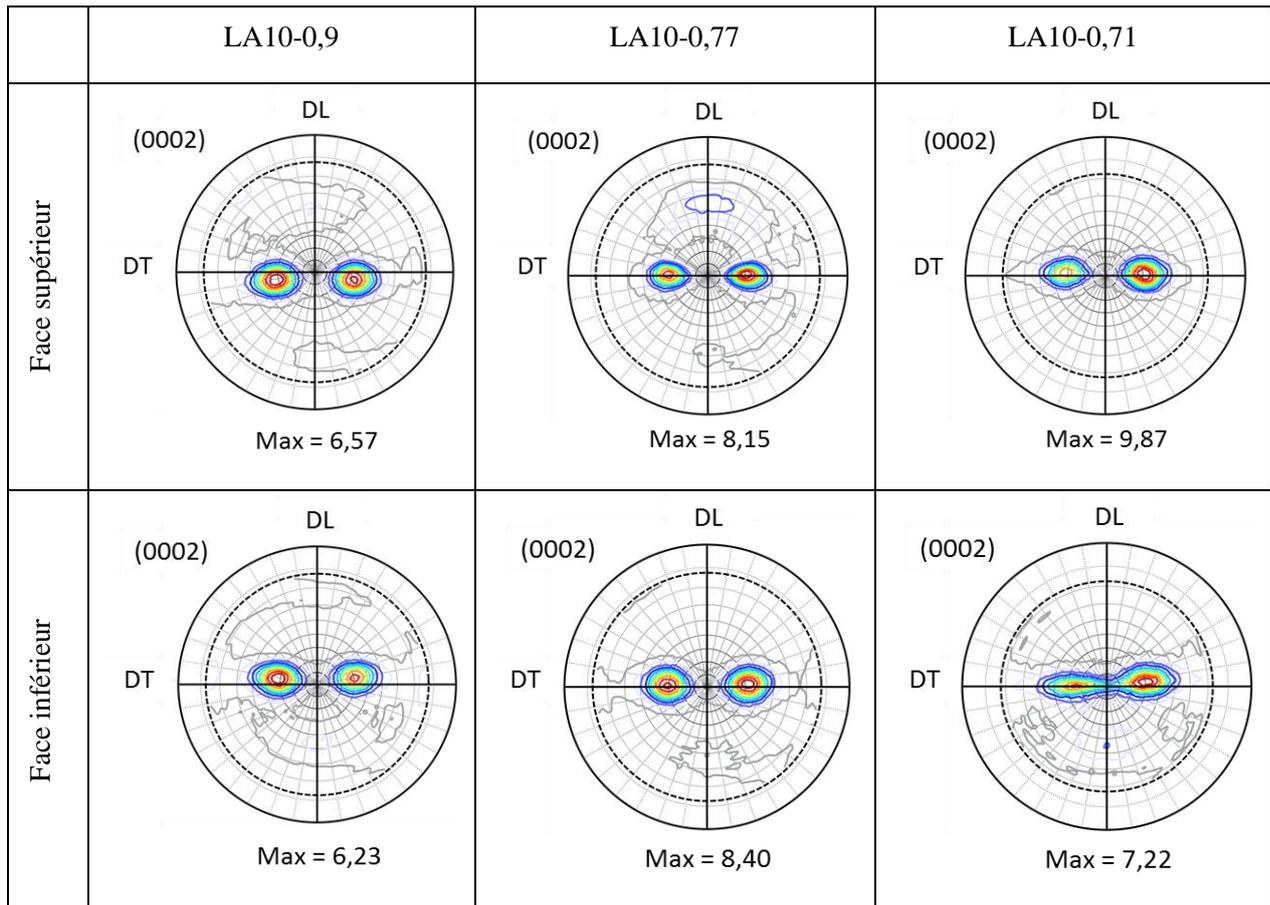


Figure 106: Figures de pôle recalculées du plan (0002) des grains présents sur la face supérieure et inférieure des feillards LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71

### III.3.1.2.b Feuillards laminés avec un taux de réduction de 20%

Les FdP acquises sur les faces  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  des feillards LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71 (**Figure 107**) indiquent que les grains superficiels conservent leur orientation de départ : les axes  $\vec{c}$  des grains  $\alpha$  sont inclinés de  $\pm 30^\circ$  par rapport à DN, le long de DT. Toutefois, une fibre apparaît sur la face  $\Omega_2$  des feillards LA20-0,77 et LA20-0,71. Par conséquent, les grains  $\alpha$  sont inclinés de  $\pm [0^\circ, 40^\circ]$  par rapport à DN, le long de DT. Cette texture particulière pourrait être liée à la géométrie de la tôle. La face  $\Omega_2$  est celle qui est convexe tandis que l'autre face  $\Omega_1$  est concave. La courbure de la face  $\Omega_2$  est intensifiée dans ces conditions de laminage d'où certainement cette texture. Toutefois, au niveau de la face  $\Omega_2$ , une nouvelle texture cristallographique semble apparaître (indiquée par des flèches rouges) sans doute liée au cisaillement qui a lieu lors du laminage asymétrique.

L'intensité maximale des pôles principaux des FdP diminue de façon modérée pour RV = 0,9 mais fortement pour RV = 0,77 et RV = 0,71 comparé de à celle du feillard T40. On passe respectivement de 15,92 (T40 brut) à en moyenne 9,17 (LA20-0,9) et à 4,48 (LA20-0,77 et LA20-0,71). La composante  $\langle 0002 \rangle$  de la texture diminue lors du laminage asymétrique de façon modérée pour RV = 0,9 et

fortement pour  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$ . Cette diminution est bien plus prononcée que celle observée pour LA10-0,77 et LA10-0,71.

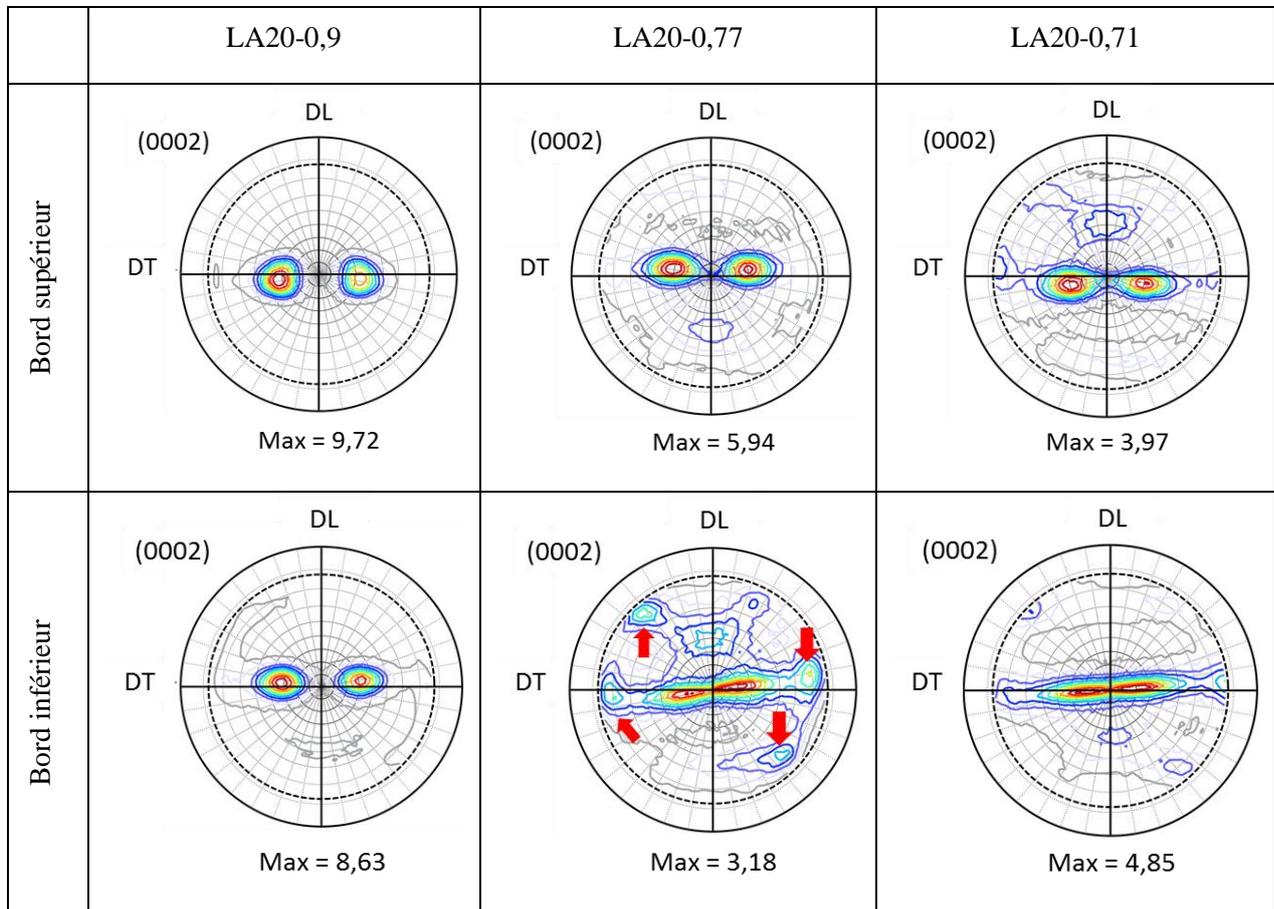


Figure 107: Figures de pôle recalculées du plan (0002) des grains présents sur la face supérieure et inférieure des feuilards LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71

### III.3.1.3 Évolution des contraintes résiduelles

L'apparition de défauts au sein d'un matériau génère des contraintes résiduelles. C'est la raison pour laquelle des mesures de contraintes résiduelles sont réalisées en surface des différents feuilards et en profondeur pour certains échantillons tels que LA10-0,9 et LA10-0,71.

La **Figure 108** présente les amplitudes de contraintes résiduelles superficielles principales acquises à différents endroits des faces  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$  des feuilards laminés asymétriquement avec un taux de réduction de 10% et de 20%. Ces mesures ont été réalisées au laboratoire LEM3 (voir chapitre II.3.5.1). Plusieurs observations ressortent de ces graphes:

- la distribution de la contrainte résiduelle principale suivant DL est moins homogène comparé à celle déterminée suivant DT quel que soit le taux de réduction du laminage symétrique. Certaines zones sont dans un état de contraintes en compression et d'autres de tension. Cette

dispersion d'amplitude de contraintes peut être due à la géométrie des feuillards. En effet, ces derniers sont incurvés comparé aux feuillards laminés symétriquement qui sont relativement plats (**Figure 94**).

- les contraintes sont majoritairement négatives suivant DT. L'épaisseur déformée des feuillards est majoritairement soumise à un état de contraintes de compression suivant DT.
- Le laminage asymétrique semble générer des amplitudes de contraintes, en valeur absolue, plus importantes que celles générées lors du laminage symétrique et qui sont, pour la plupart, équivalentes sur les deux faces de chaque feuillard.

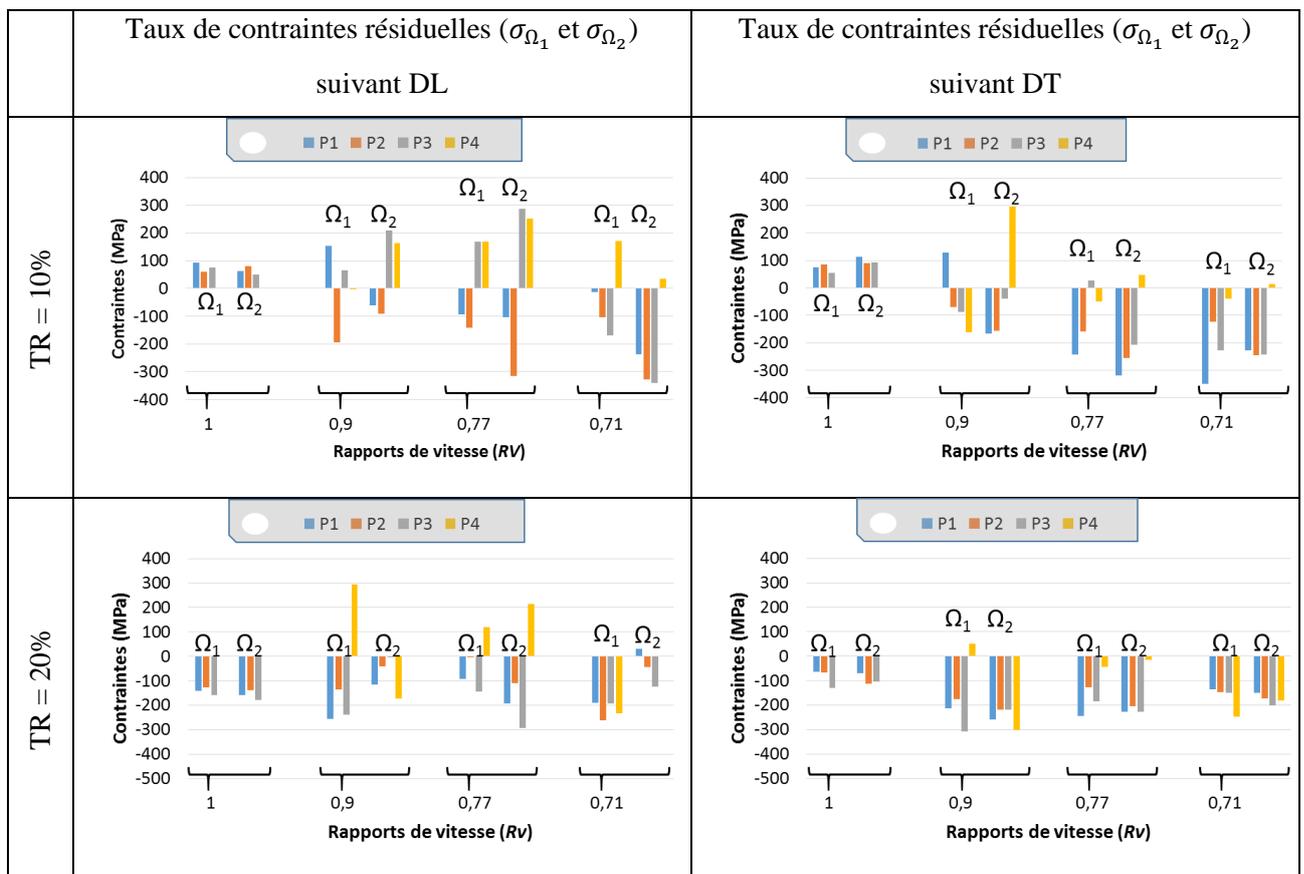


Figure 108: Distribution de contraintes résiduelles superficielles principales  $\sigma_{\Omega_1}$  et  $\sigma_{\Omega_2}$  obtenues respectivement sur la face supérieure  $\Omega_1$  et sur la face inférieure  $\Omega_2$  des feuillards laminés symétriquement et asymétriquement, avec un taux de réduction de 10% et 20%.

Les profils de contraintes résiduelles des feuillards LA10-0,9 et LA10-0,71 sont réalisés en profondeur à partir des bords  $B_{\Omega_1}$  et  $B_{\Omega_2}$  (**Figure 109**). Notons que ces mesures ont été réalisées à l'institut UTINAM selon la description fait au chapitre II.3.5.1 (méthode  $\sin^2\Psi$ ) et ne peuvent en aucun cas être comparées aux mesures faites précédemment (**Figure 108**), notamment en surface. Les profils obtenus confirment les observations énoncées ci-avant. On constate que:

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feillard Ti-CP après laminage

- pour un même taux de réduction, le laminage asymétrique génère des amplitudes de contraintes résiduelles, suivant DL, plus importantes en surface.
- l'épaisseur de matière superficielle, au bord  $B_{\Omega_1}$ , soumise à un état de contrainte de compression ou de tension, augmente lorsque  $RV = 0,9$  (environ 80  $\mu\text{m}$  suivant DL et environ 120  $\mu\text{m}$  suivant DT), puis diminue pour  $RV = 0,71$  (environ 30  $\mu\text{m}$  suivant DL et DT).
- l'épaisseur de matière superficielle, au bord  $B_{\Omega_2}$ , soumise à un état de contrainte de compression ou de tension suivant DL, est de 20  $\mu\text{m}$  lorsque  $RV = 0,9$  ou pour  $RV = 0,71$ .

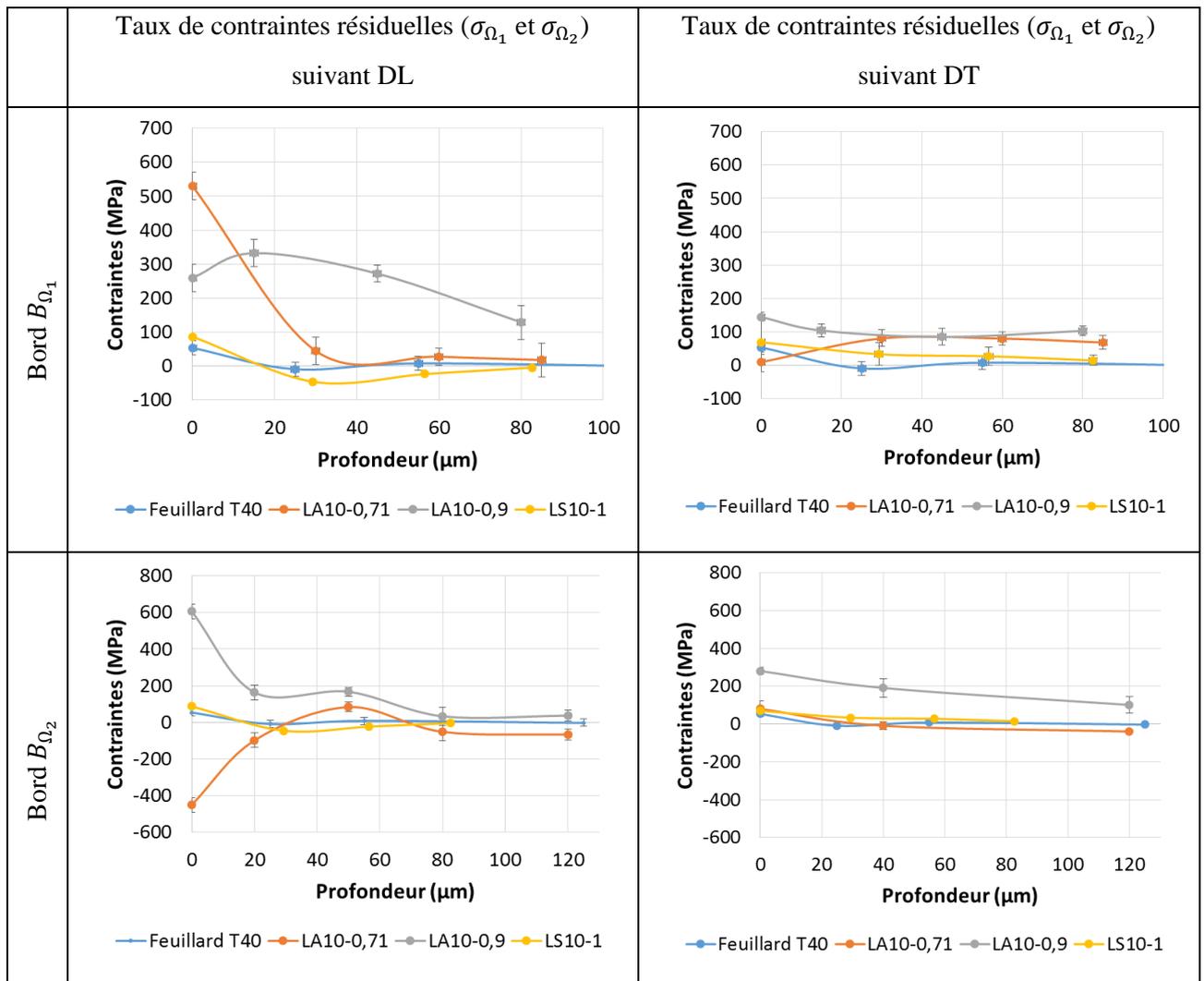


Figure 109: Profils de contraintes résiduelles principales en profondeur des feillards LA10-0,9 et LA10-0,71 mesuré par DRX et comparé à ceux des feillards T40 et LS10-1

#### III.3.1.4 Synthèse

Le procédé de laminage asymétrique introduit des composantes de cisaillement plus intenses comparé à celles générées lors du laminage symétrique. On parvient à ce résultat en jouant sur les vitesses relatives des rouleaux du laminoir à main.

Les composantes de cisaillement introduites conduisent à une modification significative de la géométrie des tôles. Elles deviennent plus incurvées que celles laminées symétriquement qui sont relativement plates. Elles conduisent également à une hétérogénéité de la déformation pour certaines conditions de laminage. Le bord  $B_{\Omega_1}$  est beaucoup plus déformé que le bord  $B_{\Omega_2}$  pour les rapports de vitesse  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$ , et ce pour un taux de réduction de 10% ou de 20%. Au niveau du bord  $B_{\Omega_1}$ , une couche superficielle où les grains sont très fragmentés apparaît en surface au cours du laminage asymétrique lorsque le rapport  $RV$  est égal à 0,77 (taux de réduction de 10%) et 0,71 (taux de réduction de 10% et 20%). L'épaisseur de cette couche augmente au fur et à mesure que  $RV$  diminue pour un même taux de réduction, mais diminue lorsque le taux de réduction augmente pour un même rapport de vitesse  $RV$ . Au niveau du bord  $B_{\Omega_2}$ , pour un même taux de réduction, la déformation est relativement identique bien que le rapport de vitesse varie.

De plus, pour ces taux de réduction de 10% et de 20%, le mécanisme de déformation activé reste le maclage. La densité de GNDs est comparable aux valeurs de celles retrouvées au sein des échantillons laminés symétriquement bien que le  $RV$  varie. On retrouve les mêmes macles que celles générées lors du laminage symétrique. Toutefois, les macles **MT2** apparaissent lorsque  $RV$  diminue, et ce quel que soit le taux de réduction. On note également l'apparition de macles **MD** pour les taux de réduction de 20%.

Les conditions de laminage appliquées ne nous ont pas permis de modifier l'orientation des grains  $\alpha$  en surface sauf lorsque le taux de réduction est égal 20% associé aux rapports de vitesse  $RV = 0,77$  et  $RV = 0,71$ . Ces conditions conduisent à une texture basale inclinée dont les grains ont plusieurs angles d'inclinaison ( $\pm [0^\circ, 40^\circ]$ ) par rapport à DN, le long de DT : une texture de fibre partielle apparaît. Une nouvelle texture cristallographique due au cisaillement semble également apparaître lors du laminage asymétrique (échantillons LA20-077).

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage

Tableau 29: Tableau récapitulatif des observations faites sur l'effet de laminage asymétrique sur le T40

Taux de réduction TR	10%			20%		
Rapport de vitesse RV	0,9	0,77	0,71	0,9	0,77	0,71
Mécanisme de déformation	Maclage					
Densité de GNDs	$b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-1}$					
Types de macles	MC1, MC2, MC3, MT1 et MT2		MC1, MC2, MC3, MT1 et MD		MC1, MC2, MC3, MD, MT1 et MT2	
Epaisseur de couche déformée	-	20 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	-	-	15 $\mu\text{m}$
Macles prédominante	MC1		MT1	MC1		MC1 et MC2
Orientation des grains $\alpha$ au bord $B_{\Omega_1}$	Texture basale inclinée de $\pm 30^\circ$ de DN le long de DT					
Orientation des grains $\alpha$ au bord $B_{\Omega_2}$	Texture basale inclinée de $\pm 30^\circ$ de DN le long de DT				Texture basale inclinée de $\pm [0^\circ, 40^\circ]$ de DN le long de DT	

### III.3.2 Résultats d'hydruration des feuillards laminés asymétriquement

Les échantillons laminés asymétriquement puis hydrurés sont caractérisés afin de déterminer l'impact des modifications apportées par le laminage asymétrique sur la capacité du T40 à résister à l'hydrogène. Etant donné que nous avons pu obtenir des figures de pôle des plans (0002) différentes de celle du T40 sur une des faces des feuillards, pour certaines conditions de laminage, une possible influence de la texture cristallographique des grains pourra être mise en évidence. De plus, les profils de contraintes résiduelles étant différents de ceux obtenus lors du laminage symétrique, ceux-ci nous permettront peut-être de déterminer un possible effet des contraintes sur l'hydruration du titane. De la même manière, pour les macles, leur effet sur la diffusion de l'hydrogène pourra sans doute être mis en exergue.

#### III.3.2.1 Phases d'hydrures formées au cours de l'hydruration en autoclave

Les diffractogrammes de DRX (**Figure 110**) montrent que les échantillons laminés asymétriquement ont hydrurés et se sont également oxydés. On retrouve exactement les mêmes phases que celles qui se sont formées au sein des échantillons laminés symétriquement (**Figure 84**) :  $\gamma$ -TiH (hydrures), anatase, titane  $\alpha$  et des précipités de titane riche en fer  $\text{Ti}_{0,65}\text{Fe}_{0,35}$ .

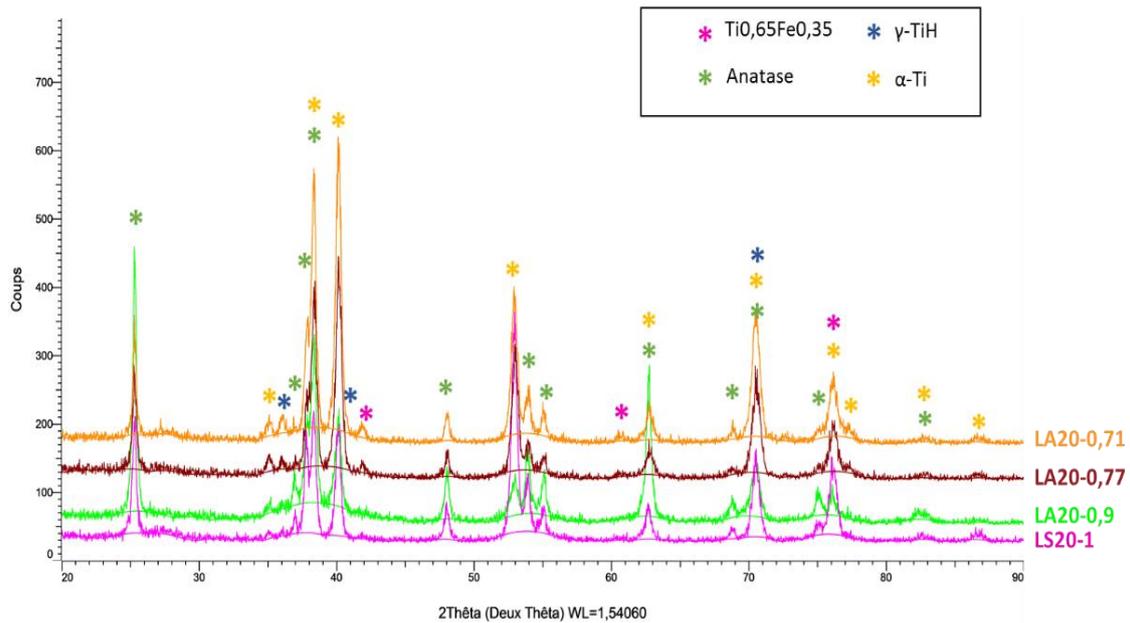


Figure 110: Diffractogrammes de DRX des échantillons laminés asymétriquement puis hydruré à 250° pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bar de dihydrogène.

### III.3.2.2 Évolution du taux d'hydrogène

Après hydruration, comme pour les échantillons laminés symétriquement, une mesure du taux d'hydrogène est effectuée à partir d'une section de 1 cm<sup>2</sup> prélevée au centre de chaque feuillard. L'indice d'hydruration de chaque échantillon est illustré à la **Figure 111**. On constate d'ores et déjà que les échantillons laminés asymétriquement avec un taux de réduction de 10 ou 20% ont leur indice d'hydruration inférieur à celui du T40. Pour les échantillons laminés asymétriquement avec un taux de réduction de 10%, on remarque que l'indice d'hydruration est plus élevé lorsque  $RV = 0,9$  et diminue ensuite au fur et à mesure que le rapport de vitesse  $RV$  diminue. Pour les échantillons laminés asymétriquement avec un taux de réduction de 20%, l'indice d'hydruration augmente au fur et à mesure que le rapport de vitesse  $RV$  diminue puis il diminue fortement lorsqu'on atteint un rapport de vitesse  $RV = 0,71$ .

Ces résultats ne semblent pas être liés à la texture cristallographique des grains  $\alpha$  notamment à leur orientation et à la perte de la composante (0002). En effet, les figures de pôle des échantillons laminés avec un taux de 10% ainsi que celles des feuillards LS20-1 et LA20-0,9 sont identiques (texture « basale inclinée » de  $\pm 30^\circ$  de DN, le long de DT). De plus, ces feuillards enregistrent des pertes de composante d'amplitudes proches sauf LA10-0,9 et pourtant leur indice d'hydruration est différent. Ces observations sont également valables pour les feuillards LA20-0,77 et LA20-0,71. Leurs indices d'hydruration sont très différents bien qu'ils présentent des figures de pôle et une perte de composante (0002) similaires.

Par conséquent, la texture cristallographique ne semble pas être le paramètre responsable de l'amélioration de la résistance à l'hydruration du T40.

La densité des GNDs est identique pour tous les feuillards ainsi que leur taille de grains. De ce fait, on peut confirmer que ces deux paramètres ne sont pas responsables des indices d'hydruration obtenus.

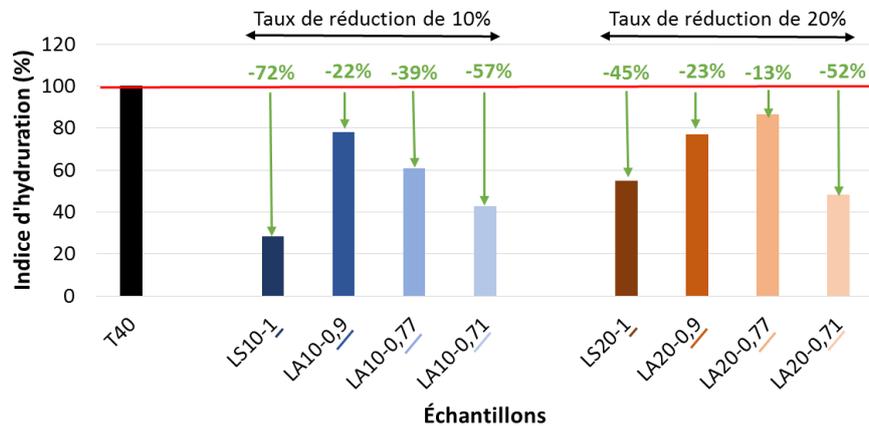


Figure 111: Comparaison des indices d'hydruration des échantillons laminés asymétriquement avec un taux de réduction à ceux laminés symétriquement et à celui du T40.

Les profils de contraintes résiduelles acquis pour les échantillons LA10-0,71 et LA10-0,9 (**Figure 109**) semblent indiquer que l'amplitude maximale de contraintes se trouve en surface comme pour les échantillons laminés symétriquement (**Figure 81**).

La répartition des contraintes résiduelles superficielles sur la longueur des feuillards laminés asymétriquement, avec un taux de réduction de 20% (**Figure 108**), montre que, suivant DT, les contraintes résiduelles sont homogènes. Elles sont quasi équivalentes pour les rapports de vitesse 0,9, 0,77 et 0,71 mais moins importantes pour le rapport de vitesse  $RV = 1$ . Pour le taux de réduction de 10%, les feuillards sont en compression suivant DT. Les amplitudes de contraintes LA10-0,77 et LA10-0,71 sont quasiment identiques. Toutefois, elles sont plus importantes que celles mesurées sur le feuillard LA10-0,9. Jusqu'ici, on pourrait penser que les contraintes ont un impact important sur l'hydruration.

Cependant, suivant DL, la répartition des contraintes résiduelles est hétérogène sur la longueur des feuillards (faces  $\Omega_1$  et  $\Omega_2$ ) pour des taux de réduction de 10% et 20%. Certaines zones sont en compression et d'autres en tension. Celles en compression n'ont pas nécessairement des amplitudes identiques ou proches. Toutefois, cette différence constatée est plus marquée pour les taux de réduction de 10% que ceux de 20%. De ce fait, pour confirmer ou infirmer un effet des contraintes résiduelles sur l'hydruration du T40, une autre mesure de taux d'hydrogène est effectuée via une section de  $1 \text{ cm}^2$  prélevée loin du centre. L'indice d'hydruration obtenu est illustré à la **Figure 112** et comparé à ceux

obtenus au centre de la tôle. On obtient des indices d'hydruration quasi identiques sur la longueur des feillards LA10-0,71 et LA10-0,71 bien que la répartition des amplitudes des contraintes soit hétérogène. Cette fois-ci, on peut confirmer que, dans notre cas, les contraintes résiduelles générées par la déformation ne semblent pas être le paramètre à contrôler pour réduire le taux d'hydrogène au sein du matériau.

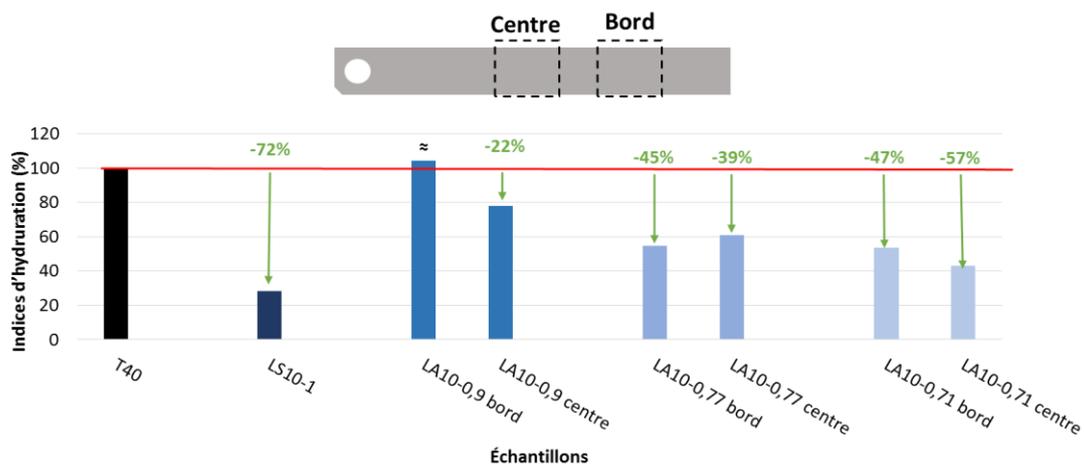


Figure 112: Indices d'hydruration de sections de 1 cm<sup>2</sup> prélevées au centre et au bord des feillards laminés symétriquement et asymétriquement avec un taux de réduction de 10%. Les extrémités des tôles n'ont pas été prélevées car ce sont des régions soumises à des effets de bord.

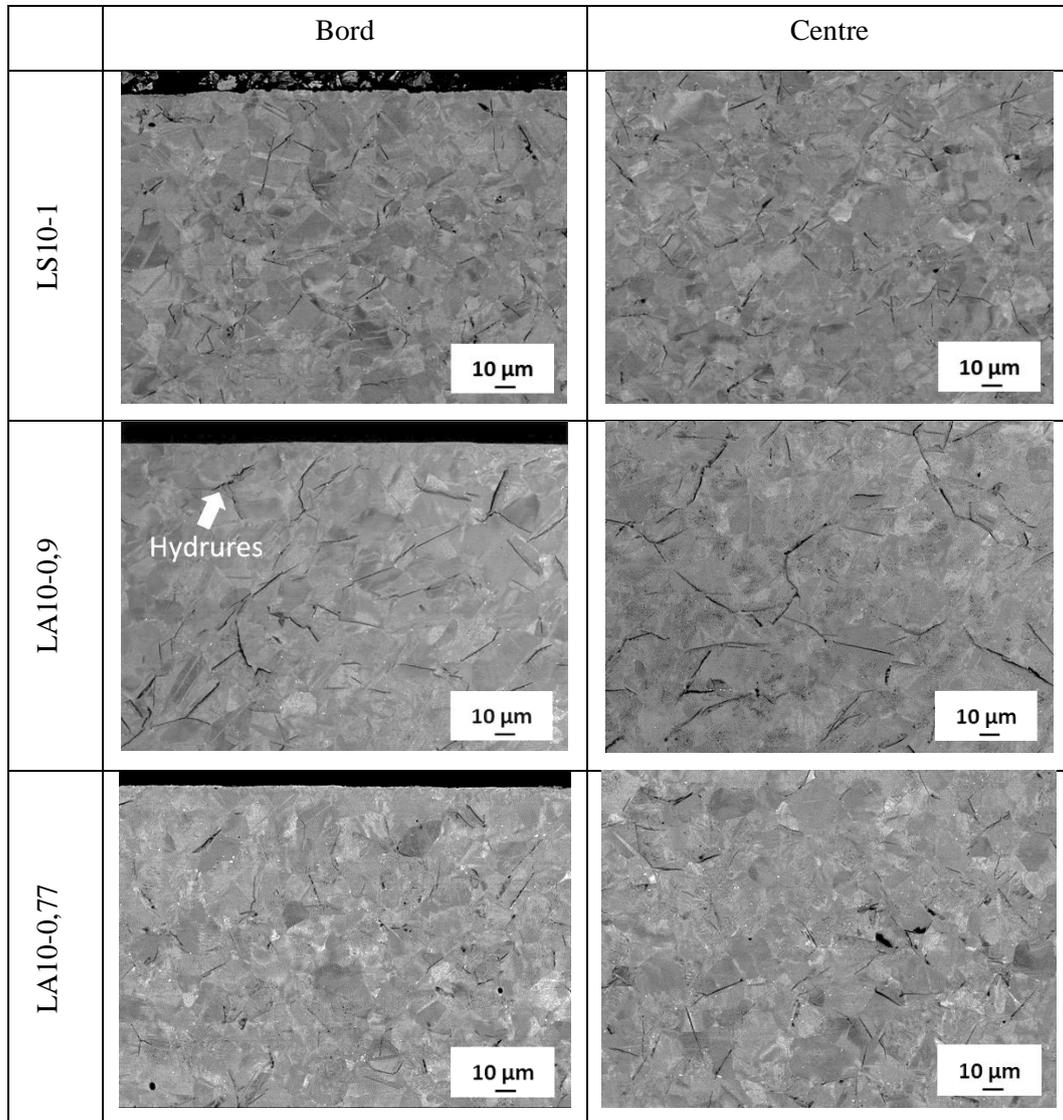
Un point commun existe entre les échantillons LA10-0,77, LA10-0,71 et LA20-0,71. Ils ont une couche superficielle fortement déformée mesurant respectivement environ 20, 40 et 15 μm. Cette épaisseur de matière déformée semble être présente sur toute la longueur des feillards d'où l'indice d'hydruration relativement constant au centre et au bord du feillard. Par contre, l'effet du nombre de macles et/ou la fraction de longueur de joints de macles n'ont pas pu être mis en évidence en raison du fort impact de la couche déformée en surface.

Ainsi, on retrouve approximativement les mêmes conclusions que celles énoncées dans la partie laminage symétrique. Toutefois, l'étude du comportement en hydruration des feillards laminés asymétriquement révèle que les contraintes résiduelles semblent occuper un rôle secondaire dans la réduction de la capacité d'hydruration du T40.

Les résultats d'hydruration confirment que favoriser le maillage entraîne une amélioration du comportement du T40 en hydruration. Ils indiquent également que la réduction de la prise d'hydrogène est plutôt liée à la déformation c'est-à-dire à la proportion de macles générées au sein du matériau et/ou à la déformation superficielle générée par les fortes composantes de cisaillement introduites par le procédé.

III.3.2.3 Organisation des hydrures au sein de la microstructure

Les feillards laminés asymétriquement ont été observés au MEB. Les micrographies des échantillons laminés avec un taux de réduction de 10% (**Figure 113**) montrent une quantité d'hydrures importante pour  $RV = 0,9$ , qui diminue fortement lorsque le rapport de vitesse  $RV$  diminue. L'évolution de la morphologie des hydrures, lorsqu'on fait varier la quantité  $RV$ , suit l'évolution de la quantité d'hydrure. Aussi, on constate que les hydrures présents au bord de l'échantillon LA10-0,9 sont orientés obliquement par rapport à la surface du matériau. Comme au sein de l'échantillon LS50, cette orientation est due à la réorientation de certains plans lors de la déformation complexe induite au cours du laminage asymétrique. Dans les deux autres échantillons, les hydrures ne semblent pas suivre de direction particulière.



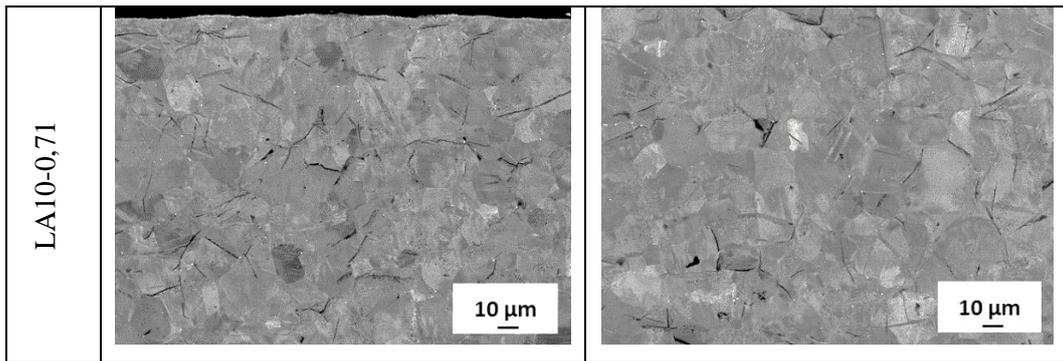
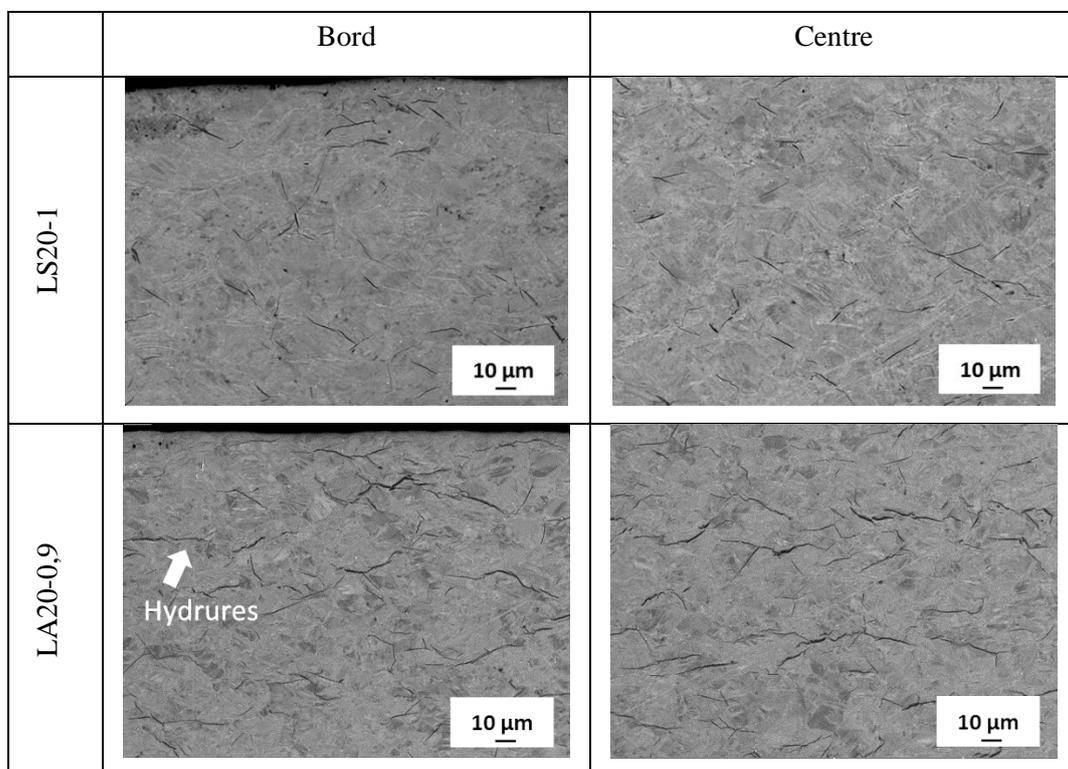


Figure 113: Micrographies MEB (contraste BSE) de la coupe transverse des feuillards LS10-1, LA10-0,9, LA10-0,77 et LA10-0,71 hydrurés à 250°C pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bar de dihydrogène.

Les micrographies MEB des échantillons laminés asymétriquement (**Figure 114**) révèlent que les quantités d'hydrures au sein des feuillards LA20-0,9 et LA20-0,77 sont comparables, et beaucoup moins importante au sein du feuillard LA20-0,71. Ces observations corroborent les résultats d'hydruration obtenus au sein des feuillards ainsi que leur évolution lorsque le rapport de vitesse  $RV$  varie. On remarque aussi que les hydrures présents au sein des LA20-0,9 et LA20-0,77 sont orientés dans le sens de laminage, c'est un peu moins le cas au centre du feuillard LA20-0,77. Au sein du feuillard LA20-0,71, les hydrures ne semblent pas suivre de direction particulière.



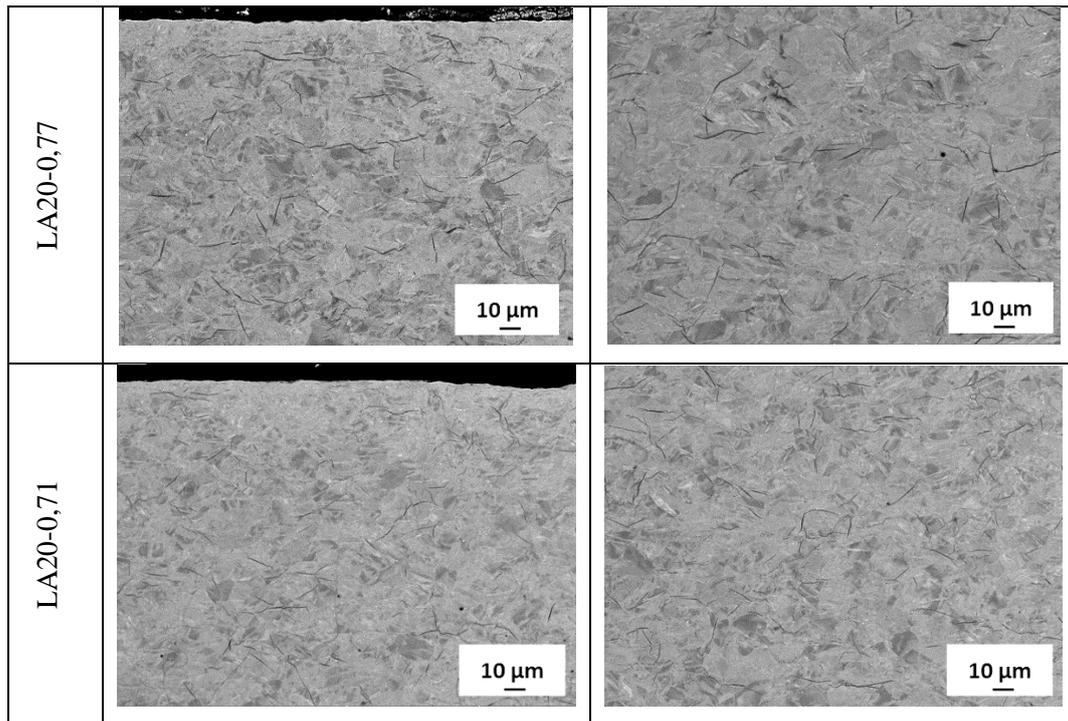


Figure 114: Micrographies MEB (contraste BSE) de la coupe transverse des feuillards LS10-1, LA20-0,9, LA20-0,77 et LA20-0,71 hydrurés à 250°C pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bar de dihydrogène.

#### III.3.2.4 Synthèse

Les analyses effectuées sur les échantillons hydrurés après laminage asymétrique ont révélé que, bien qu'on ait pu obtenir des figures de pôle différentes pour certaines conditions de laminage, la texture cristallographique des grains  $\alpha$  n'est pas le paramètre responsable de la réduction de la capacité de chargement en hydrogène du T40. De la même façon, les résultats obtenus semblent indiquer que l'amplitude de contraintes résiduelles n'est pas le paramètre ayant la plus grande influence sur l'hydruration du T40.

Cependant, la présence d'une couche superficielle fortement déformée en surface, d'épaisseur comprise entre 15  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$ , freine la diffusion de l'hydrogène dans le métal, et ce sur toute la longueur des feuillards. Elle joue le rôle de couche superficielle protectrice contre l'hydrogène. Au sein de cette couche, on y retrouve des macles et ces dernières doivent gêner la mobilité des dislocations, et par voie de conséquence le transport de l'hydrogène. La présence de cette couche réduit l'indice d'hydruration du titane de 39% à 57%.

De plus, pour certaines conditions de laminage, les hydrures sont orientés dans le sens de laminage de la tôle en raison des fortes contraintes de cisaillement introduites, au bord uniquement et/ou dans toute l'épaisseur de la tôle.

### III.4 Conclusions partielles : Vers un potentiel effet des macles sur l'hydruration du T40 ?

Les essais réalisés nous ont permis de déterminer que la déformation est le paramètre à maîtriser pour réduire la capacité de chargement en hydrogène du T40. Ce qu'on entend par déformation dans notre cas est la modification microstructurale caractérisée par la formation de macles et une réduction de taille des grains superficiels. Le laminage symétrique a mis en évidence l'effet du nombre de macles et de la fraction de longueur de joints de macles sur l'hydruration du T40. Quant au laminage asymétrique, la présence d'une couche fortement déformée (zone où l'affinement de la microstructure est important) semble jouer un rôle de couche barrière significatif contre la pénétration de l'hydrogène.

Par ailleurs, les deux techniques n'ont pas modifié l'orientation des grains  $\alpha$  de départ, sauf sur l'une des faces des feuillards LA20-0,77 et LA20-0,71 où :

- une fibre partielle apparaît sur les figures de pôle (0002),
- une nouvelle texture semble se former sur l'une des faces du feuillard LA20-0,77.

Globalement, il n'a pas été possible de reproduire la texture observée par V. Duquesnes dans ses analyses. Toutefois, on enregistre une perte de la composante (0002) de la texture sur l'ensemble des échantillons laminés. Les résultats d'hydruration ont montré que la texture ne semble pas influencer sur la prise en hydrogène.

Afin de déterminer avec plus de précision la proportion de macles, la fraction de longueur de joints de macles et l'épaisseur de matière déformée, susceptibles de réduire l'indice d'hydruration d'au moins 55%, ces données ont été comparées, sous forme de graphiques, à l'indice d'hydruration constaté sur les différents échantillons (**Figure 115**). On retiendra principalement les macles **MT1**, **MC1**, **MC2**, **MC3** parce qu'elles apparaissent au sein de chaque feuillard.

Avec toutes les réserves relatives au faible échantillonnage ayant permis de construire ces graphes, l'analyse de ces données nous permet de dégager un certain nombre de tendance. Ainsi, pour réduire d'au moins 55% l'indice d'hydruration, il serait nécessaire de :

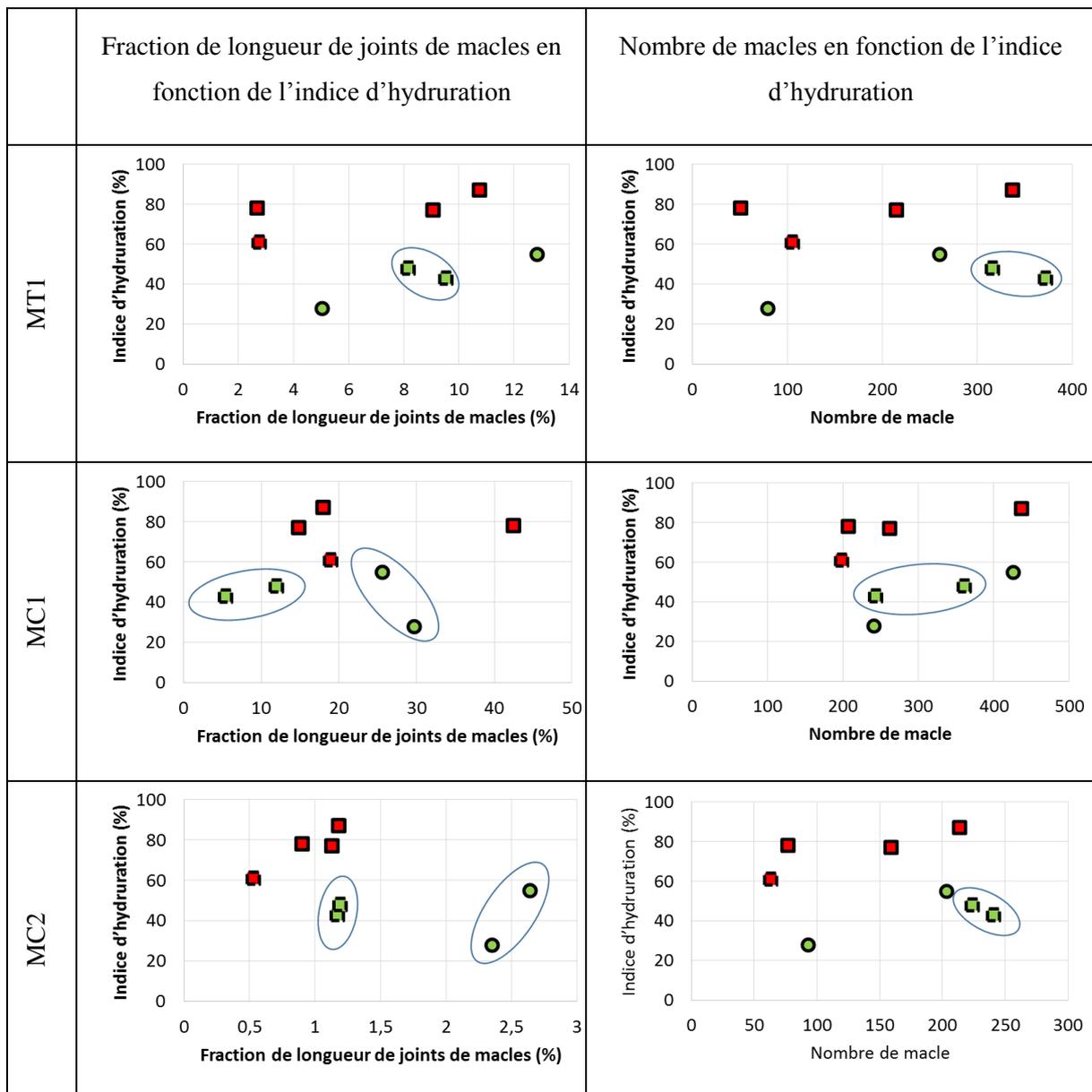
- déformer la surface sur une profondeur de 15 à 40  $\mu\text{m}$  et de respecter une certaine limite de joints de macles et de nombre de macles. Il faut que le nombre de macles varie entre 316 et 372 pour les macles **MT1**, 198 et 361 pour les macles **MC1**, 224 et 241 pour les macles **MC2** et 159 et 161 pour les macles **MC3**, avec des fraction de longueurs de joints de macles comprises, respectivement entre « 8,16 et 9,53 », « 11,98 et 18,91 », « 1,17 et 1,9 » et « 1,22 et 1,49 ». Pour ce faire, il faut laminier asymétriquement le feuillard T40 avec un rapport de vitesse  $RV = 0,71$ ,

### Partie III. Etude du comportement en hydruration du feuillard Ti-CP après laminage

et ce avec un taux de réduction de 10% ou 20% (conditions que respectent les échantillons identifiés en vert et qui sont sous forme d'un carré dans les différents graphiques).

ou

- en absence de couche déformée (cercles verts et carrés rouge trait plein), favoriser des longueurs de joints de macle comprises entre 25,55 et 29,68 pour les macles **MC1** et 2,35 et 2,61 pour les macles **MC2**. Pour ce faire, il est préférable de laminier symétriquement avec un faible taux de réduction.



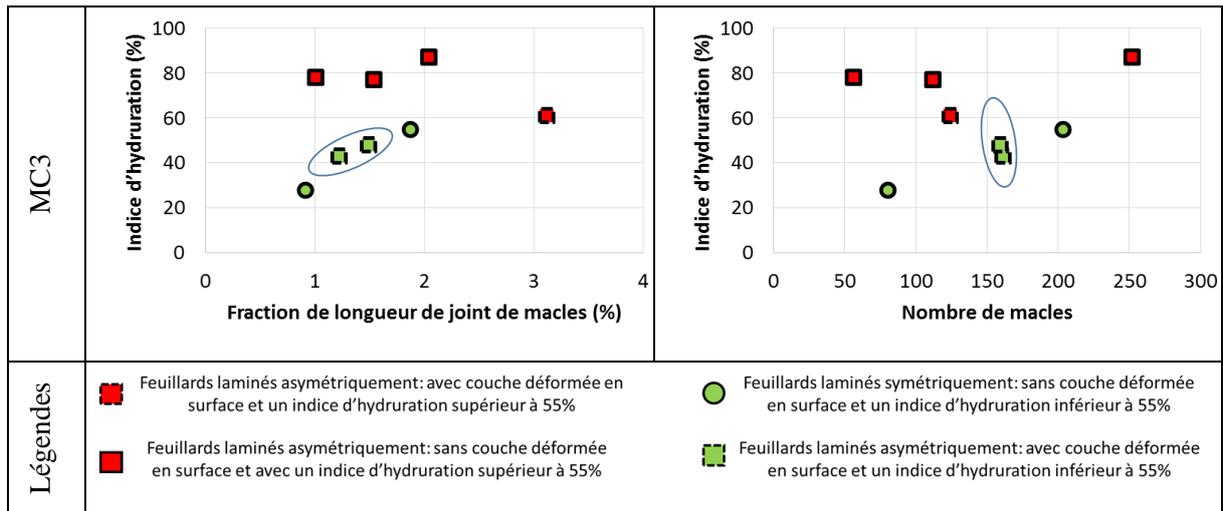


Figure 115: Graphiques faisant varier la fraction de joints de macles ou le nombre de macle en fonction de l'indice d'hydruration, et ce pour les macles de type MT1, MC1, MC2, MC3

Le maillage apparaît comme le mécanisme de déformation à privilégier pour réduire la prise d'hydrogène. D'une façon générale, il est suggéré de laminage avec un taux de réduction de 10% ou 20%, en plusieurs passes. En ce qui concerne le laminage symétrique, il faut générer des macles en quantité modérée et des contraintes résiduelles d'amplitudes faibles. En ce qui concerne le laminage asymétrique, il est judicieux de combiner à la fois une déformation superficiellement conséquente (fort rapport de vitesse) et l'introduction d'une proportion de macles suffisante.

**Partie IV. Etude du comportement en  
hydruration des feuilards Ti-CP  
après grenailage de précontrainte**



## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

---

Cette partie est consacrée à l'étude de la capacité du grenaillage de précontrainte à réduire le chargement en hydrogène des tubes roulés soudés et des feuillards en titane commercialement pur de type grade 2. Ce traitement de surface mécanique est réalisé par la Société Française de Grenaillage de Précontrainte (SFGP), un industriel spécialisé dans le grenaillage de précontrainte. Par conséquent, le procédé étant maîtrisé par l'industriel, la vérification de la reproductibilité de la mesure des amplitudes des contraintes résiduelles le long de la surface des feuillards traités n'a pas été jugée nécessaire pour chaque campagne de grenaillage.

Les paramètres opératoires étant nombreux et les combinaisons multiples, nous avons convenu, pour toutes les conditions de grenaillage, d'imposer un taux de recouvrement de 125%. Le second paramètre que nous avons demandé à la SFGP de maîtriser est l'intensité d'Almen (énergie d'impact du média). Ce sont, tous deux (taux de recouvrement et intensité d'Almen), les paramètres principaux de contrôle du procédé de grenaillage à air comprimé en industrie d'où le choix de les exploiter préférentiellement dans la perspective d'une mise en œuvre future par la société NEOTISS, pour le traitement des tubes en alliage T40.

Ainsi, pour chaque média utilisé dont la nature (céramique ou acier inoxydable) et la taille (entre 150 et 425  $\mu\text{m}$  et entre 300 et 700  $\mu\text{m}$ ) diffèrent, la mise en œuvre du procédé a été calibrée par l'opérateur afin qu'une même série d'intensités d'Almen (IA) soit reproduite. Pour ce faire, l'opérateur a agi sur la vitesse des grenailles et/ou la distance entre la buse de projection des grenailles et la pièce à traiter. C'est ainsi que, par exemple, une même IA F10-15N a pu être obtenue aussi bien avec des billes en acier inoxydable qu'en céramique et ce pour des diamètres différents de ces médias.

Procéder de cette façon permet au matériau d'emmagasiner une énergie différente d'une condition de grenaillage à l'autre et ce pour une énergie d'impact des média identique ou pas. Par conséquent, après grenaillage, on dispose de microstructures déformées superficiellement différentes d'une condition de traitement à une autre, susceptibles d'affecter la prise d'hydrogène en autoclave.

En contrepartie, le fait d'avoir confié ces traitements à un industriel ne nous a pas permis de disposer d'une description précise de certains paramètres mis en œuvre et inhérents au procédé (vitesse des billes au moment de l'impact, masse des billes, proportion de certains éléments chimiques constitutifs du média).

Le plan d'expérience réalisé lors de mes travaux de thèse, pour ce qui concerne le grenaillage de précontrainte du T40, est illustré à la **Figure 116**. Au total, 8 conditions de grenaillage seront réalisées.

Après grenaillage, les échantillons sont hydrurés à 250°C, pendant 500 heures, dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée sous 1,5 bar de dihydrogène. Les conditions qui conduisent à une forte réduction de l'indice d'hydruration, seront ensuite reproduites sur les tubes T40. A l'issue de ces

## Partie IV. Étude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

différentes expériences, les paramètres susceptibles d'influencer le processus d'hydruration seront discutés.

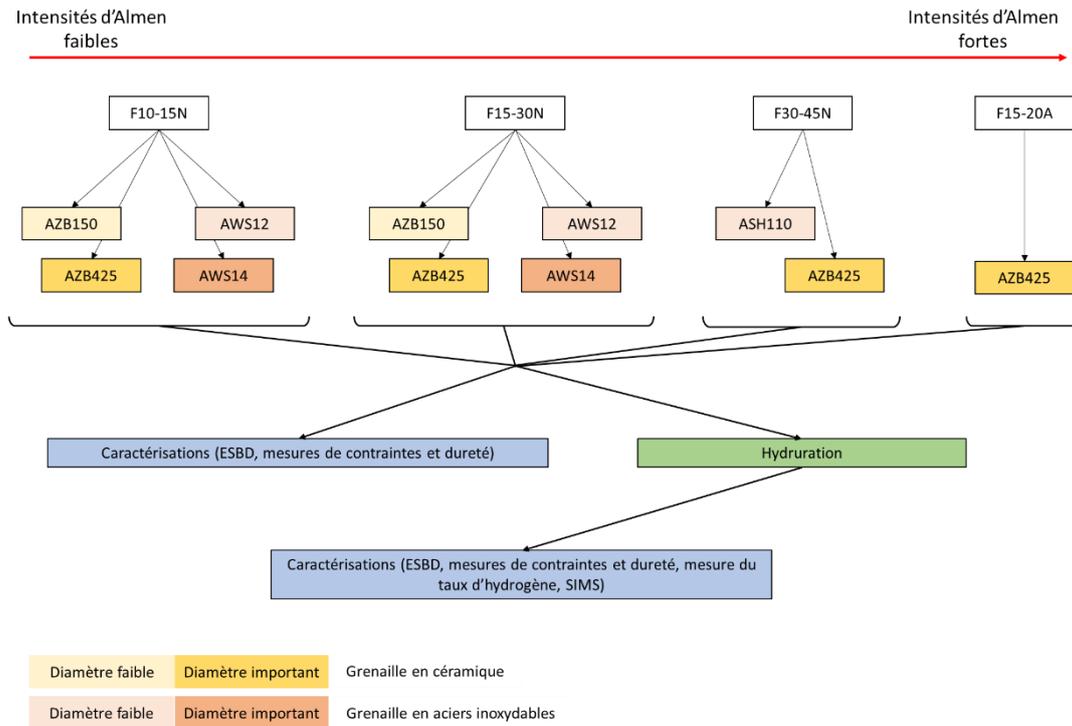


Figure 116: Plan d'expérience qui est réalisé pour le grenailage du feuillet T40

Cette partie s'articule en deux chapitres. Le premier consiste en la mise en évidence de l'influence du grenailage sur la capacité d'absorption en hydrogène par le T40. Dans le deuxième chapitre, on s'intéresse plus particulièrement aux effets du grenailage sur les tubes roulés soudés T40 et à leurs impacts sur la résistance du matériau à l'hydruration. Cette dernière est exploratoire en vue d'une utilisation future de ce procédé dans le cadre d'une application industrielle.

### IV.1 Étude du comportement en hydruration des feuillets grenillés en titane commercialement pur de grade 2 (T40)

D'une condition de grenaillage à une autre, la réponse mécanique du matériau peut ne pas être identique. L'intensité de l'érouissage et l'amplitude des contraintes résiduelles générées par la déformation peut varier d'un traitement à un autre. Dans cette partie, les huit conditions de grenaillage mises en œuvre sur les feuillards T40 sont présentées. Leurs impacts sur la microstructure, la texture superficielle des grains  $\alpha$ , les propriétés mécaniques et l'hydruration du titane  $\alpha$  y sont étudiés.

### IV.1.1 Modifications induites par le grenaillage

L'impact du grenaillage sur la microstructure et la texture des grains  $\alpha$  ainsi que sur les propriétés mécaniques font l'objet de ce chapitre. Nous présentons les modifications induites par le grenaillage en fonction de la nature du média utilisé. Pour chaque type de média, l'évolution de la microstructure, de la texture des grains  $\alpha$  et des propriétés mécaniques en fonction de l'IA sont présentées.

De ce fait, les résultats du grenaillage sont mis en exergue suivant deux groupes distincts dans chaque sous-partie : les feuillards grenillés avec un média en céramique et les feuillards grenillés avec un média en acier inoxydable.

Rappelons que les caractéristiques des différents médias utilisés sont détaillées au chapitre **II.2.2**.

#### IV.1.1.1 Effets sur la microstructure

##### *IV.1.1.1.a Grenaillage avec un média en céramique*

Le feuillard T40 est grenillé avec une IA F10-15N ou F15-30N en utilisant le média AZB150 (taille variant de 150 à 250  $\mu\text{m}$ ) mais également avec la grenaille AZB425 (taille variant de 425 à 700  $\mu\text{m}$ ) en appliquant une IA F10-15N ou F15-30N ou F30-45N ou F15-20A.

#### **Grenaillage avec le média AZB150**

La **Figure 117** présente les cartographies d'orientation IPF-Z, les cartographies CSL et les cartographies GND des feuillards AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N.

**Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte**

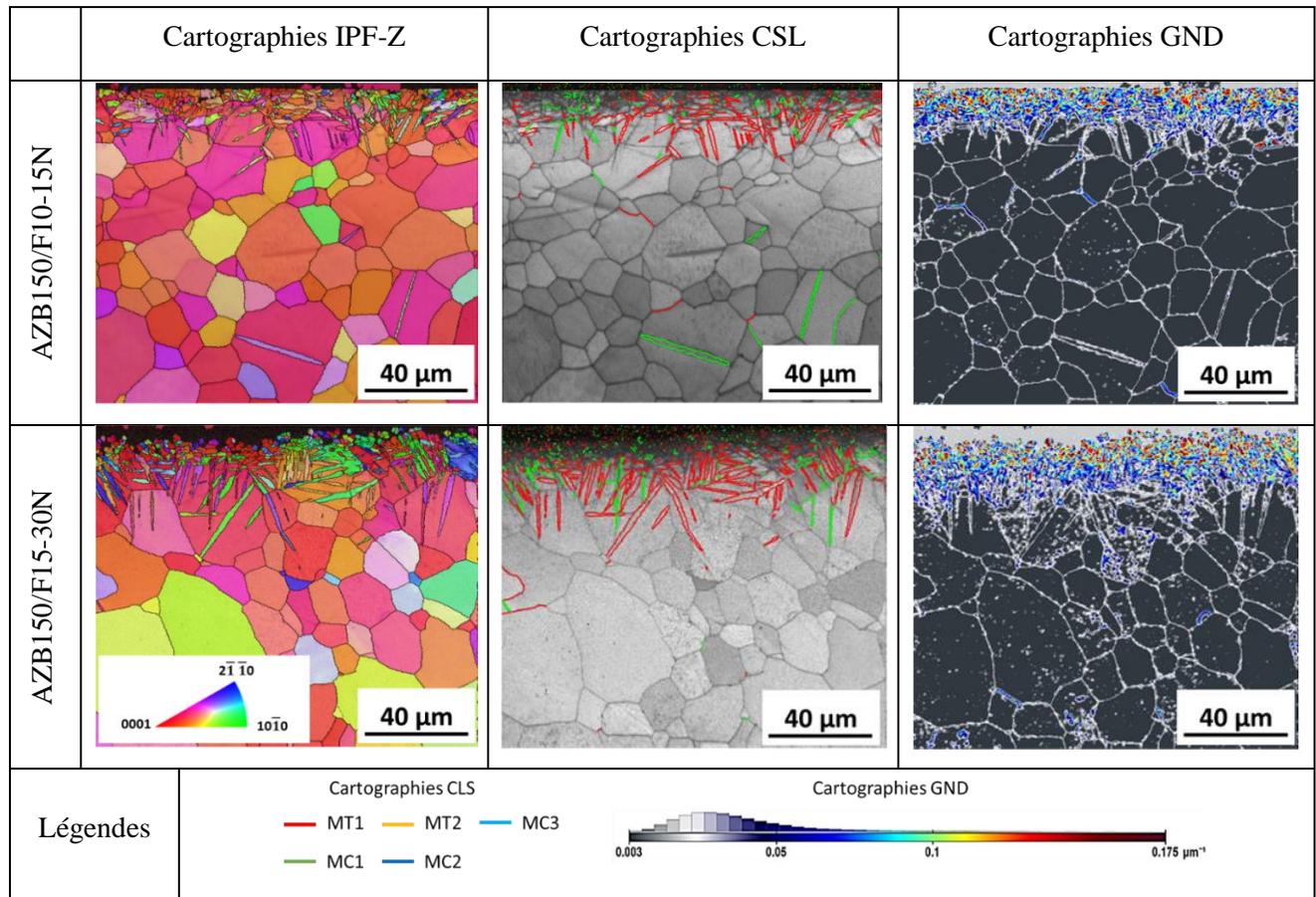


Figure 117: Cartographies d'orientation IPF-Z, cartographies CSL révélant les différentes macles et cartographies GND ainsi que les histogrammes de désorientation des grains des feuilards AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N.

Sur les cartographies d'orientation IPF-Z, on constate que l'épaisseur de matière déformée augmente avec l'IA. Elle mesure 20 μm au sein du feuilard AZB150/F10-15N tandis que celle du feuilard AZB150/F15-30N mesure 30 μm. On remarque également que la surface du feuilard AZB150/F15-30N est plus déformée lorsque l'intensité d'Almen augmente. Cela est certainement dû au fait que pour atteindre une IA de F15-30N, la vitesse de propagation des grenailles est plus importante que celle utilisée pour atteindre une IA de F10-15N. Par ailleurs, les deux conditions de grenailage conduisent au même profil de microdureté, ils se superposent quasi parfaitement (**Figure 118**).

Les histogrammes de désorientation des grains (**Figure 119**) montrent une nette prédominance du maillage lors du grenailage de précontrainte. Deux types de macles apparaissent : macles **MC1** et macles **MT1**. Des glissements de dislocations ont également lieu lors de la déformation du matériau. Les histogrammes de désorientation des grains et les cartographies CSL montrent qu'il y a une nette prédominance des macles **MT1**.

## Partie IV. Etude du comportement en hydratation des feuilards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

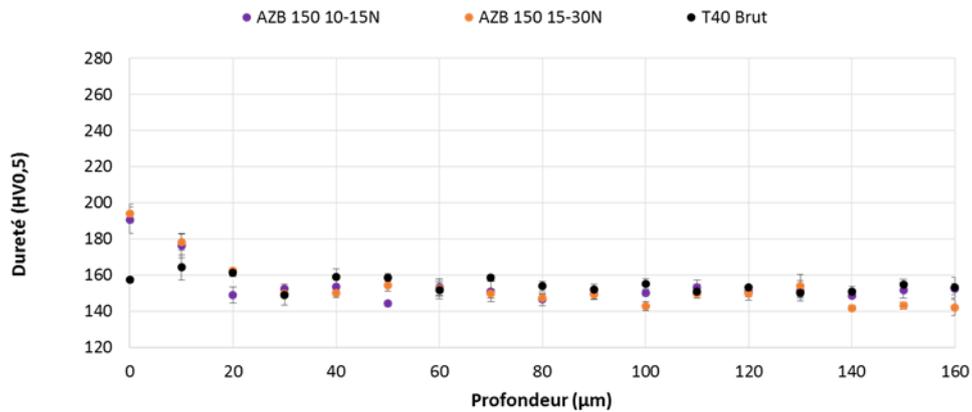


Figure 118: Profils de microdureté des échantillons grenaillés avec le média AZB150 et une IA F10-15N et F15-30N ainsi que celui du T40 brut.

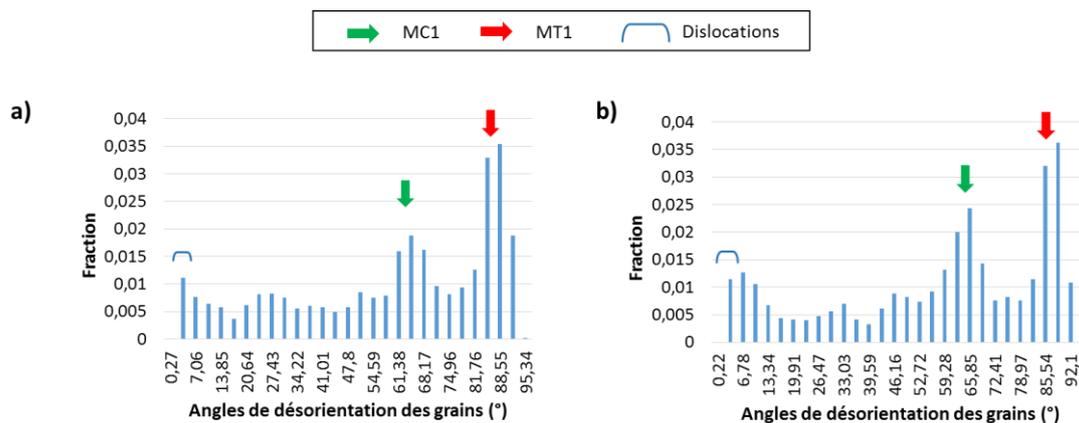


Figure 119: Histogrammes de désorientation des grains des feuilards AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N.

A partir des cartes CSL, la fraction de longueur de joints de macles et le nombre de macles sont déterminés et illustrés à la **Figure 120**. On remarque que la quantité de macles croît avec l'IA. Par contre, la fraction de la longueur de joints de chaque macle au sein du feuilard AZB150/F10-15N est quasi identique à celle générée au sein du feuilard AZB150/F15-30N bien que l'IA varie. Cela pourrait expliquer le fait que les profils de microdureté des deux échantillons sont identiques.

Les cartographies GND montrent que les dislocations géométriquement nécessaires sont principalement localisées en surface. La distribution de la norme du tenseur de Nye pour les deux feuilards est tracée à la suite (**Figure 121**). Les deux courbes ont un maximum qui apparaît à la même abscisse sur le graphe

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

ce qui signifie que la densité des GNDs est la même au sein des deux feuilards. Elle vaut  $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ ,  $b$  étant le vecteur de Burgers du titane T40. Toutefois, la surface occupée par les dislocations évolue avec l'intensité d'Almen. L'espace occupé par les GNDs au sein du feuillard AZB150/F15-30N est plus important que celui occupé au sein du feuillard AZB150/F10-15N. Ceci est cohérent car la profondeur de matière affectée par le grenaillage sous la surface augmente lorsque l'intensité d'Almen croît.

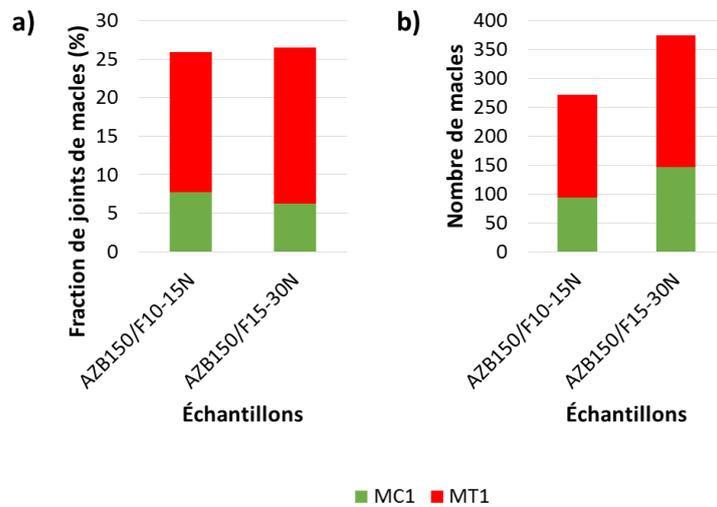


Figure 120: Fraction des joints de macles (a), nombre de macles détectées (b) des macles MC1 et MT1 générée au sein des feuilards AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N.

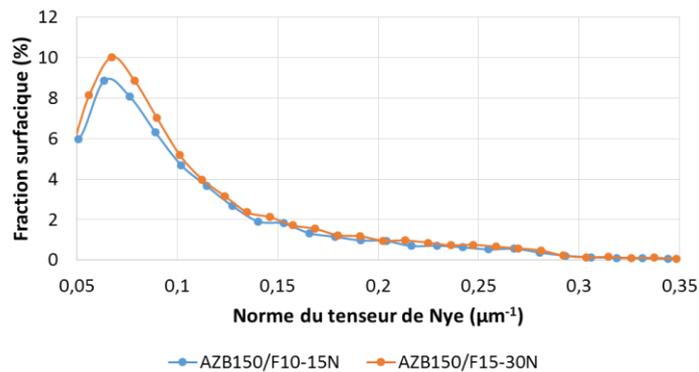


Figure 121: Courbes de distribution de la norme du tenseur de Nye au sein des feuilards AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N.

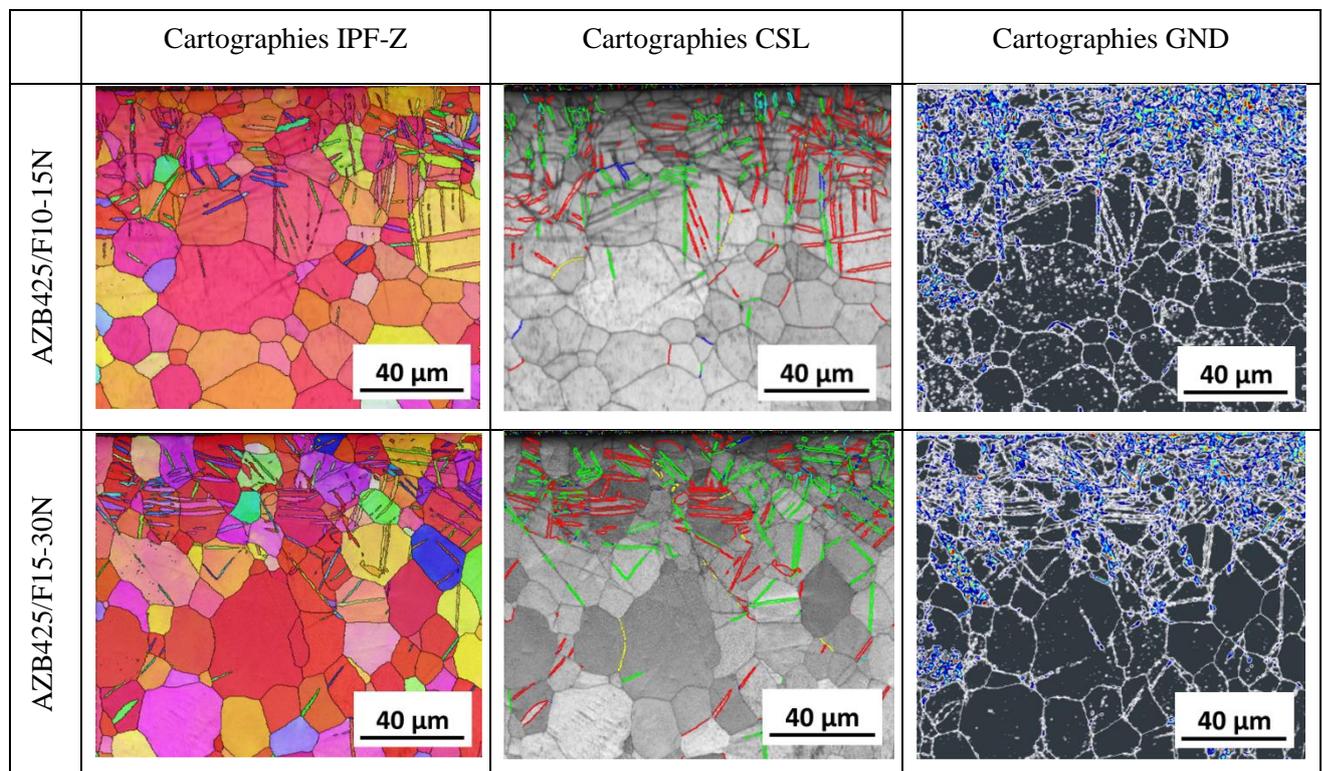
### Grenaillage avec le média AZB425

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

Plusieurs intensités d'Almen sont appliquées et deux bandes d'Almen sont utilisées. On distingue par ordre croissant d'intensité : F10-15N, F15-30N, F30-45N (bande d'Almen N) et F15-20A (bande d'Almen A).

Les cartographies d'orientation IPF-Z, les cartographies CSL et les cartographies GND des feuillets AZB425/F10-15N, AZB425/F15-30N, AZB425/F30-45N et AZB425/F15-20A sont présentées à la **Figure 122**.

Les cartographies d'orientation IPF-Z montrent que l'épaisseur de la couche déformée augmente avec l'IA. Elle mesure respectivement 30, 40 et 100  $\mu\text{m}$  lorsqu'on utilise une bande d'Almen N pour appliquer une IA de F10-15N, F15-30N et F30-45N. Elle mesure 100  $\mu\text{m}$  quand on grenaille la tôle avec une IA F15-20A (bande d'Almen A). Ces observations sont corroborées par les profils de microdureté réalisés sur les différents feuillets (**Figure 123**). On remarque également que la dureté en surface du feuillet augmente avec l'IA. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse de projection appliquée aux grenailles augmente lorsque l'IA croît. Par ailleurs, on observe sur les cartographies IPF-Z que le nombre de macles croît au fur et à mesure que l'IA augmente.



**Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte**

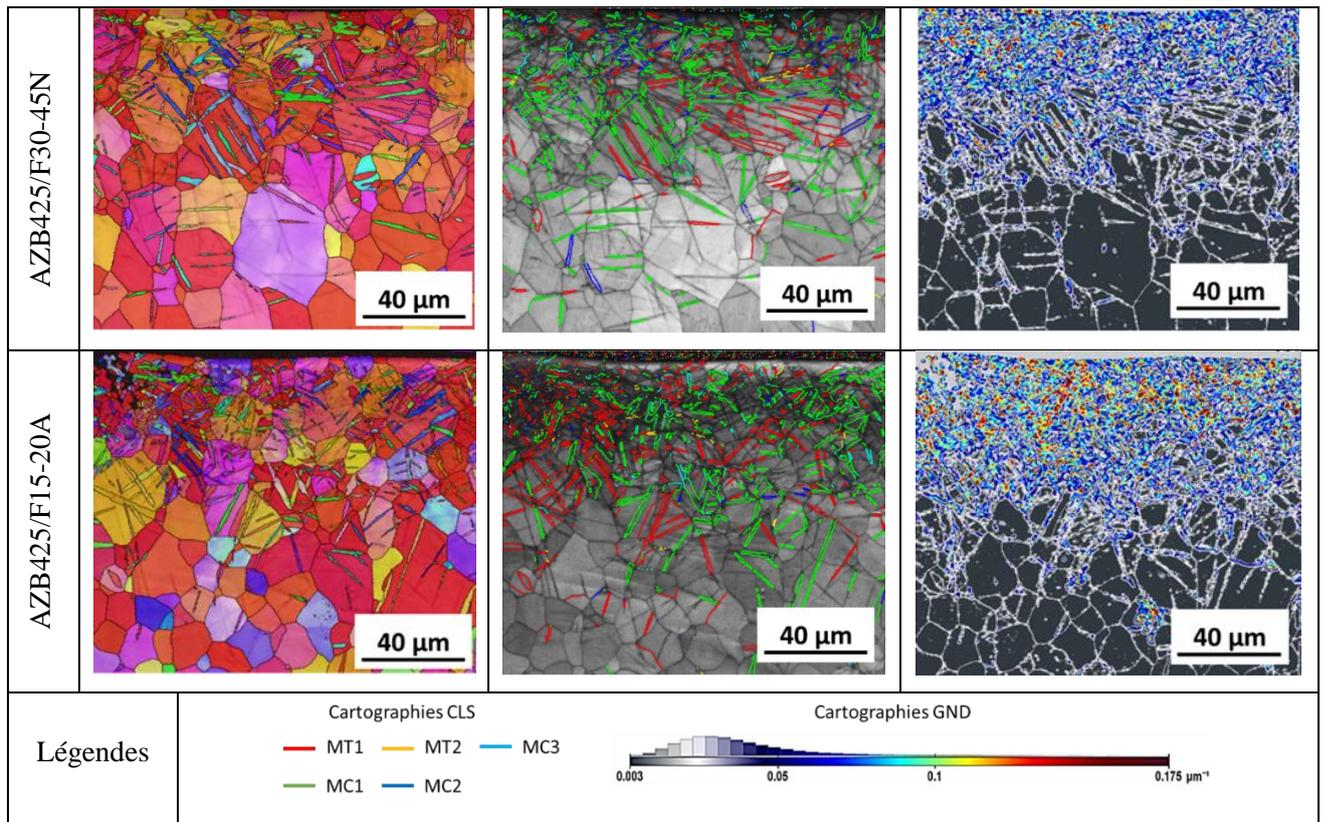


Figure 122: Cartographies d'orientation IPF-Z, cartographies CSL révélant les différentes macles et cartographies GND ainsi que les histogrammes de désorientation des grains des feuillets AZB425/F10-15N, AZB425/F15-30N, AZB425/F30-45N et AZB425/F15-20A.

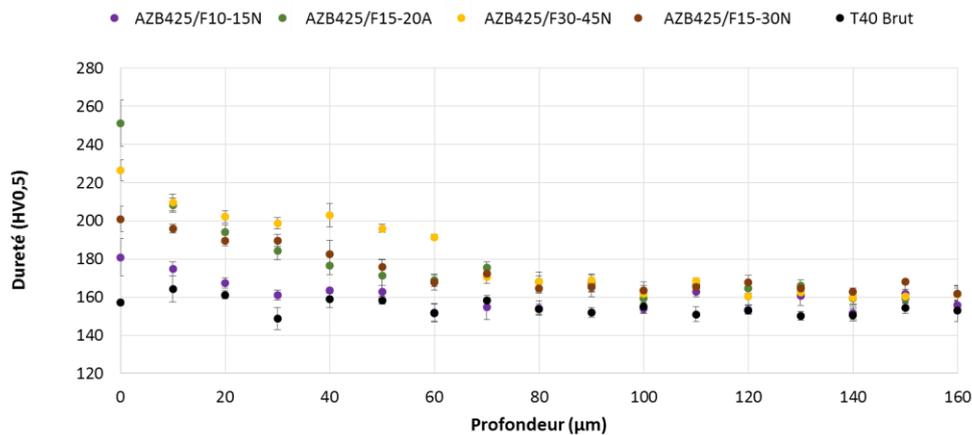
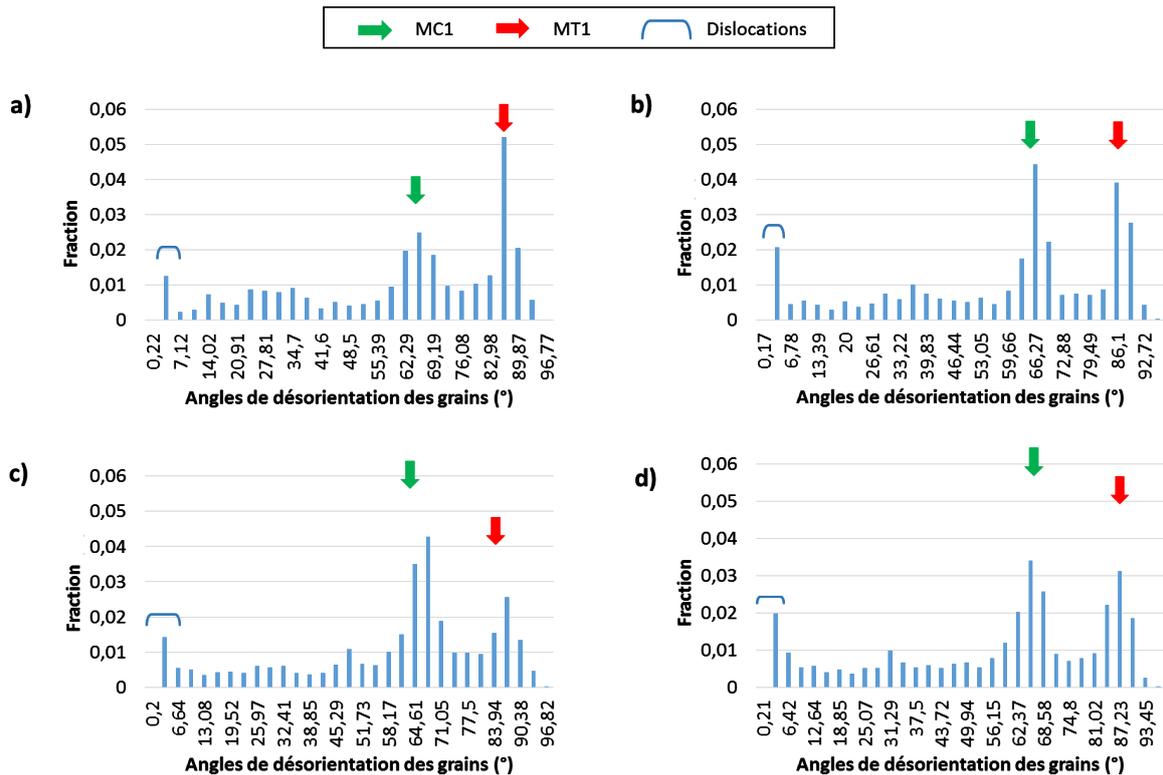


Figure 123: Profils de microdureté réalisés sur les feuillets grenailés avec le média AZB425 et avec une intensité d'Almen de F10-15N, F15-30N, F30-45N ou F15-20A.

Les histogrammes de désorientation des grains (Erreur ! Source du renvoi introuvable.) confirment que le matériau se déforme principalement par maclage. Les macles **MT1** et **MC1** sont celles qui apparaissent majoritairement au sein des différents feuillets. Toutefois, des glissements de dislocations

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenaillage de précontrainte

ont également lieu. Ils sont représentés par les joints de grains compris dans l'intervalle  $[0^\circ ; 5^\circ]$ . Sur les cartographies CSL, hormis les macles **MT1** et **MC1**, d'autres macles de compression (**MC2** et **MC3**) et de tension (**MT2**) apparaissent également pour accommoder la déformation.



La quantité de macles et leur fraction de longueur de joints sont déterminées et exposées à la **Figure 124**. On constate que :

- Lorsqu'on utilise une bande d'Almen N, la fraction de longueur de joints des macles **MC1** augmente avec l'IA. Elle vaut respectivement 13,99%, 23,5% et 31,81% pour des IA F10-15N, F15-30N et F30-45N. Puis, elle diminue lorsqu'on grenaille avec une IA F15-20A (19,39%). Ces observations confirment le fait que le nombre de macles **MC1** augmente avec l'IA, pour une bande d'Almen N. On en dénombre respectivement 110, 187 et 348 pour des IA F10-15N, F15-30N et F30-45N. Par contre, la quantité de macles MT1 demeure quasi constante (337) lorsqu'on passe d'une IA F30-45N à une IA F15-20A.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

- Lorsqu'on utilise une bande d'Almen N, la fraction de longueur de joints des macles **MT1** diminue avec l'IA. Elle vaut respectivement 28,62%, 21,77% et 16,27% pour des IA F10-15N, F15-30N et F30-45N. Puis, elle n'évolue plus de manière significative lorsqu'on grenaille avec une IA F15-20A (16%). Par contre, le nombre de macles **MT1** n'évolue pas de manière significative avec l'IA, pour une bande d'Almen N. On dénombre respectivement 184, 159 et 183 pour des IA F10-15N, F15-30N et F30-45N. Puis, la quantité de macles **MT1** augmente significativement (337) lorsque qu'on grenaille avec une IA F15-20A.
- Les fractions de longueur de joints des macles **MC2**, **MC3** et **MT2** sont faibles (1,5% en moyenne) et elles n'évoluent pas de manière significative sauf la fraction de longueur de joints des macles **MC2** qui croît significativement (5,14%) lorsqu'on applique une IA F30-45N.
- Le nombre de macles **MC2** croît avec l'IA. On en dénombre respectivement 40, 59, 145 lorsqu'on applique une IA F10-15N, F15-30N et F30-45N. Puis, ils diminuent (95) lorsqu'on applique une IA F15-30N.
- Les macles **MC3** n'évoluent pas de manière significative bien que l'IA augmente. On en dénombre 35 en moyenne.
- Les macles **MT2** évoluent avec l'IA. Elles atteignent respectivement 12, 15, 102 et 156 lorsqu'on applique une IA F10-15N, F15-30N, F30-45N et F15-20A.

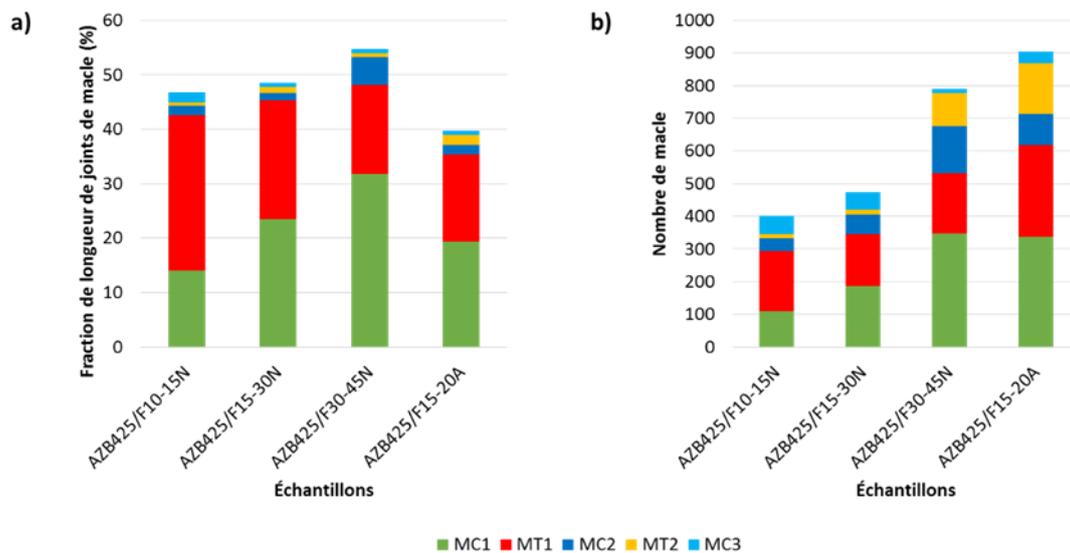


Figure 124: Fraction de longueur de joints de macle (a) et leur proportion (b) au sein des feuillets AZB425/F10-15N, AZB425/F15-30N, AZB425/F30-45N et AZB425/F15-20A.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte

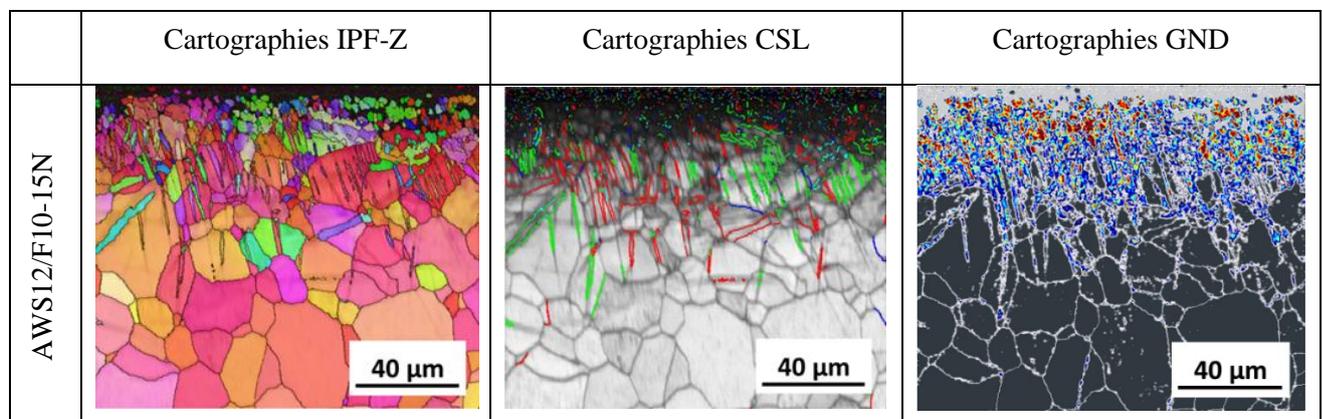
Les cartographies GND des différents feuillards grenailés avec le media AZB425 montrent que la majorité des dislocations est localisée en surface. A partir des cartographies GND, le profil de distribution de la norme du tenseur de Nye de chaque feuillard est tracé (Erreur ! Source du renvoi introuvable.). On remarque que le pic des différentes courbes apparaît quasiment au même endroit, sur l'axe des abscisses. Cela signifie que la densité des dislocations géométriquement nécessaires (GNDs) est identique au sein des différents feuillards. Elle vaut  $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ . Par contre, la fraction surfacique des GNDs est différente pour chaque feuillard ce qui signifie que l'arrangement des GNDs est différent.

### IV.1.1.1.b Grenailage avec un média en acier inoxydable

Trois médias sont utilisés pour grenailer le feuillard T40 : AWS12, AWS14 et ASH110. La composition chimique de ces médias est présentée au chapitre II.2.2. Les grenailles AWS12 et AWS14 sont de même nature chimique, mais ont une taille différente. Leur taille varie respectivement de 180 à 425  $\mu\text{m}$  et de 300 à 600  $\mu\text{m}$ . Le média ASH110 est plus dur que les deux autres. Sa dureté est proche (55 à 62 HRC) de celles des grenailles en céramique AZB150 et AZB425 (58 à 63 HRC) mais plus importante que celles des grenailles AWS12 et AWS14 (45 HRC).

### Grenailage avec le média AWS12

Le feuillard T40 est grenailé avec une IA F10-15N et F15-30N à l'aide du média AWS12. Les cartographies d'orientation IPF-Z, les cartographies CSL et les cartographies GND des feuillards AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N sont mises en évidence à la **Figure 125**.



## Partie IV. Etude du comportement en hydratation des feuilards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

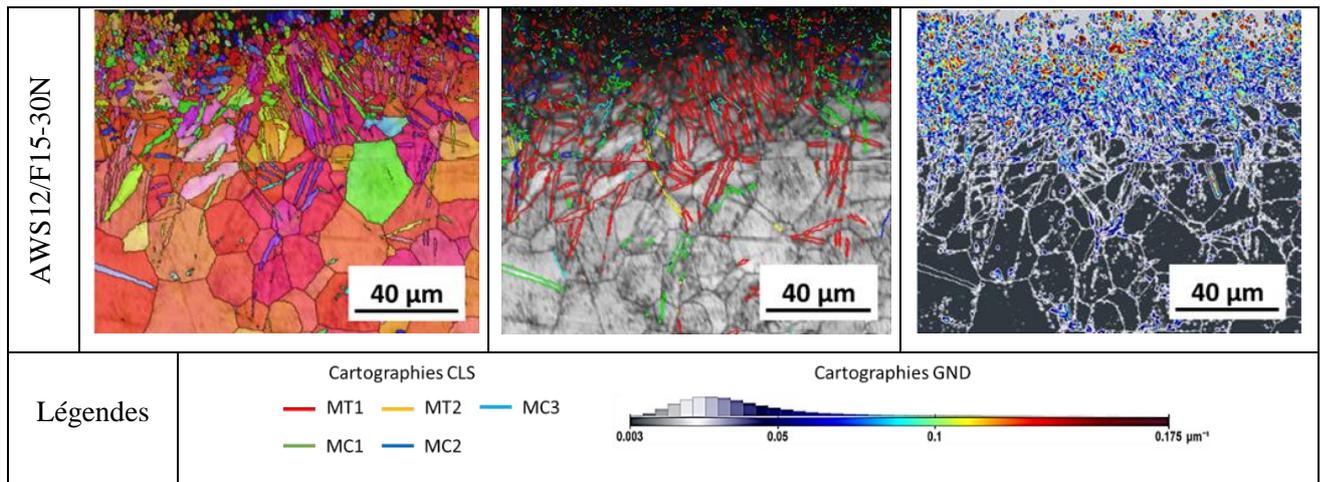


Figure 125: Cartographies d'orientation IPF-Z, cartographies CSL révélant les différents macles et cartographies GND des feuilards AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N.

Les cartographies IPF-Z montrent que l'écroissage du matériau est plus prononcé en surface comparé à la plupart des feuilards qui ont été grenaillés avec un média en céramique. Les premiers grains superficiels ne sont pas indexés car ils sont beaucoup trop fins ou trop déformés. L'épaisseur de matière déformée en surface mesure respectivement 40  $\mu\text{m}$  et 70  $\mu\text{m}$  au sein des feuilards AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N. Ces observations sont corrélées par les profils de microdureté (**Figure 126**). Sur la **Figure 126**, on remarque également que le feuilard AWS12/F10-15N a une dureté superficielle moins importante (200 HV0,5) que celle du feuilard AWS12/F15-30N (240 HV0,5). Cela indique que le raffinement des grains est plus important en surface du feuilard AWS12/F15-30N. Il faut également noter que la dureté superficielle du feuilard AWS12/F10-15N est proche de celle des feuilards AZB150 (environ 190 HV0,5).

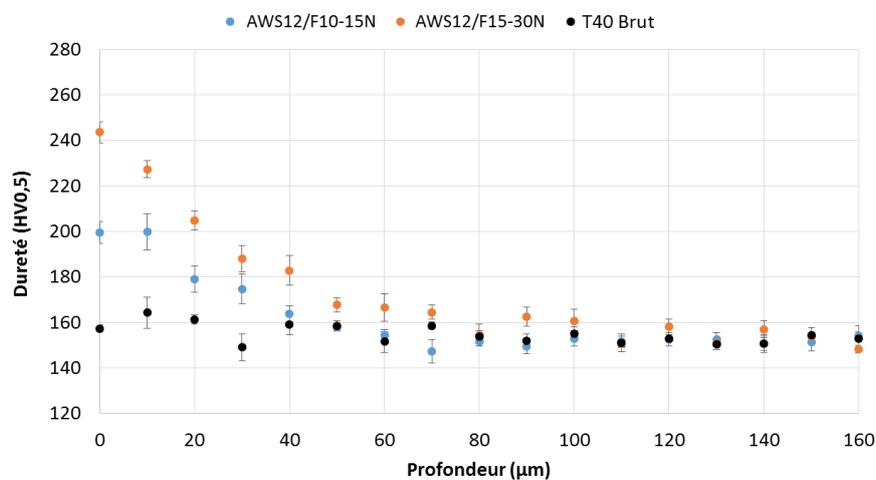


Figure 126: Profils de microdureté des feuilards AWS12/F10-15N, AWS12/F15-30N et ASH110/F30-45N.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

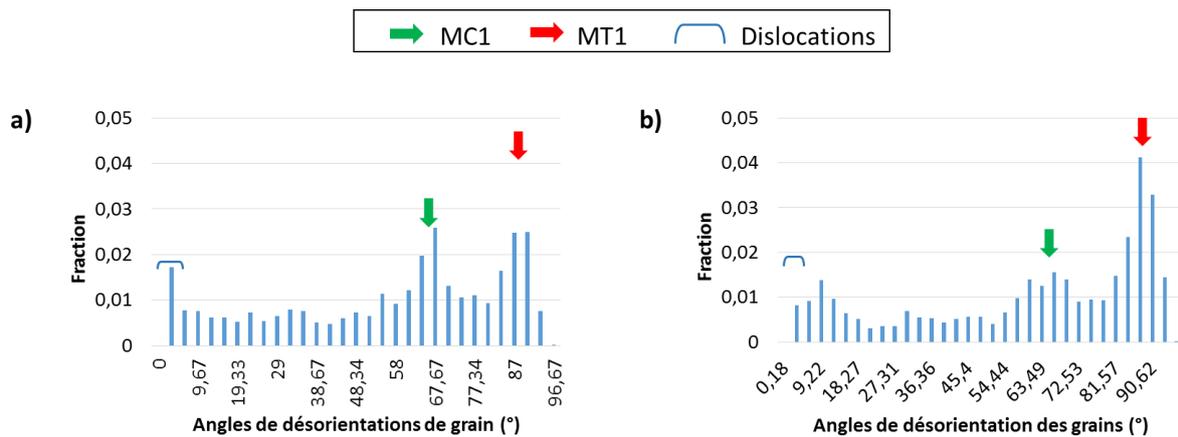


Figure 127: Histogrammes de désorientation des grains des feuillets AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N.

Le mécanisme de déformation activé lors du grenailage de la tôle avec le média AWS12 est principalement le maillage ; toutefois, des glissements de dislocations sont également observés (**Figure 127**). Les différentes macles qui apparaissent lors du grenailage pour accommoder la déformation sont identifiées sur les cartographies CSL. On retrouve les macles citées précédemment (**MT1**, **MC1**, **MC2**, **MC3** et **MT2**). La fraction de longueur de joints de chaque macle et leur proportion sont présentées à la **Figure 128**. On constate d'ores et déjà que la longueur totale des joints de macles et le nombre total des macles augmentent avec l'IA. Ces observations corroborent le fait que la dureté superficielle du feuillard AWS12/F15-30N est plus importante que celle du feuillard AWS12/F10-15N (**Figure 126**). De plus, on constate que :

- la fraction des joints de macles **MC1** diminue avec l'IA. Elle vaut respectivement 10,46% à 5,91% lorsqu'on grenaille avec une IA F10-15N et F15-30N. Par contre, leur proportion n'augmente pas de manière significative lorsque l'IA augmente. On compte respectivement 164 et 203 macles **MC1** quand on applique une IA F10-15N et F15-30N.
- les fractions de longueur de joints des macles **MC2**, **MC3** et **MT2** n'évoluent pas de manière significative avec l'IA. Elles demeurent proches bien que l'IA varie.
- la fraction de longueur de joints de macles **MT1** augmente significativement avec l'IA. Lorsqu'on passe d'une IA F10-15N à F15-30N, elle vaut respectivement 10,53% et 24,43%. Leur proportion dans la matrice augmente également avec l'IA. Lorsqu'on passe d'une IA F10-15N à F15-30N, on dénombre respectivement 166 et 471 macles **MT1**.
- Les quantités de macles **MC2** et **MC3** augmentent avec l'IA. On comptabilise respectivement 69 et 111 macles **MC2** lorsqu'on grenaille avec une IA F10-15N et F15-30N. Pour les macles **MC3**, on passe de 75 à 128 quand l'IA augmente.
- Les macles **MT2** sont quasi inexistantes.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

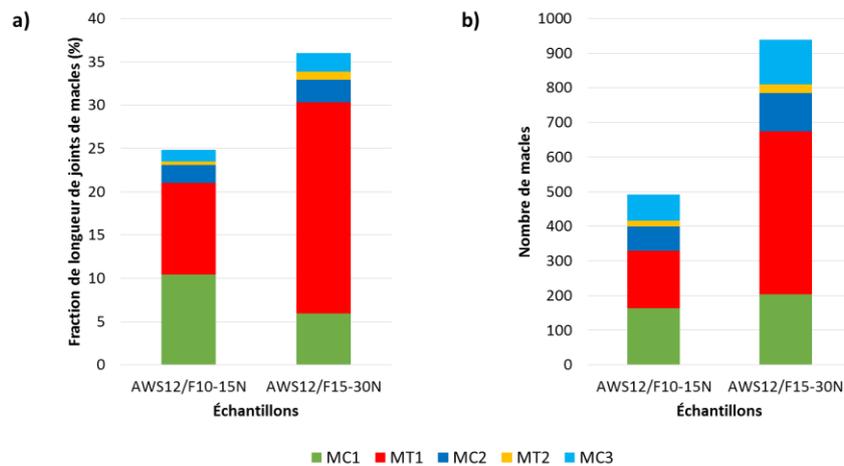


Figure 128: Histogrammes présentant la fraction de longueur de joints des macles(a) et le nombre des macles (b) présentes au sein des feuilards AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N.

Les cartographies GND montrent que les GNDs sont également localisées en sous-surface des différents feuilards. Les courbes de distribution de la norme du tenseur de Nye montrent que la densité de GNDs est la même au sein des différents feuilards, soit  $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ . Le pic des différentes courbes apparaît au même endroit, sur l'axe des abscisses. Toutefois, l'arrangement des GNDs n'est pas le même car la fraction surfacique des GNDs au sein de chaque feuillard est différente.

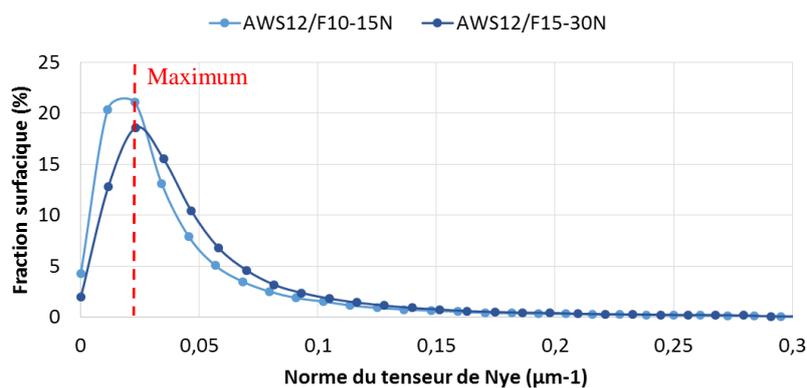


Figure 129: Courbes de distribution de la norme du tenseur de Nye des feuilards AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N.

### Grenailage avec le média AWS14

La tôle T40 est cette fois-ci grenailée avec une IA F10-15N et F15-30 à l'aide du média AWS14. Les cartographies d'orientation IPF-Z, les cartographies CSL et les cartographies GND des feuilards AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N sont mises en évidence à la **Figure 130**.

**Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte**

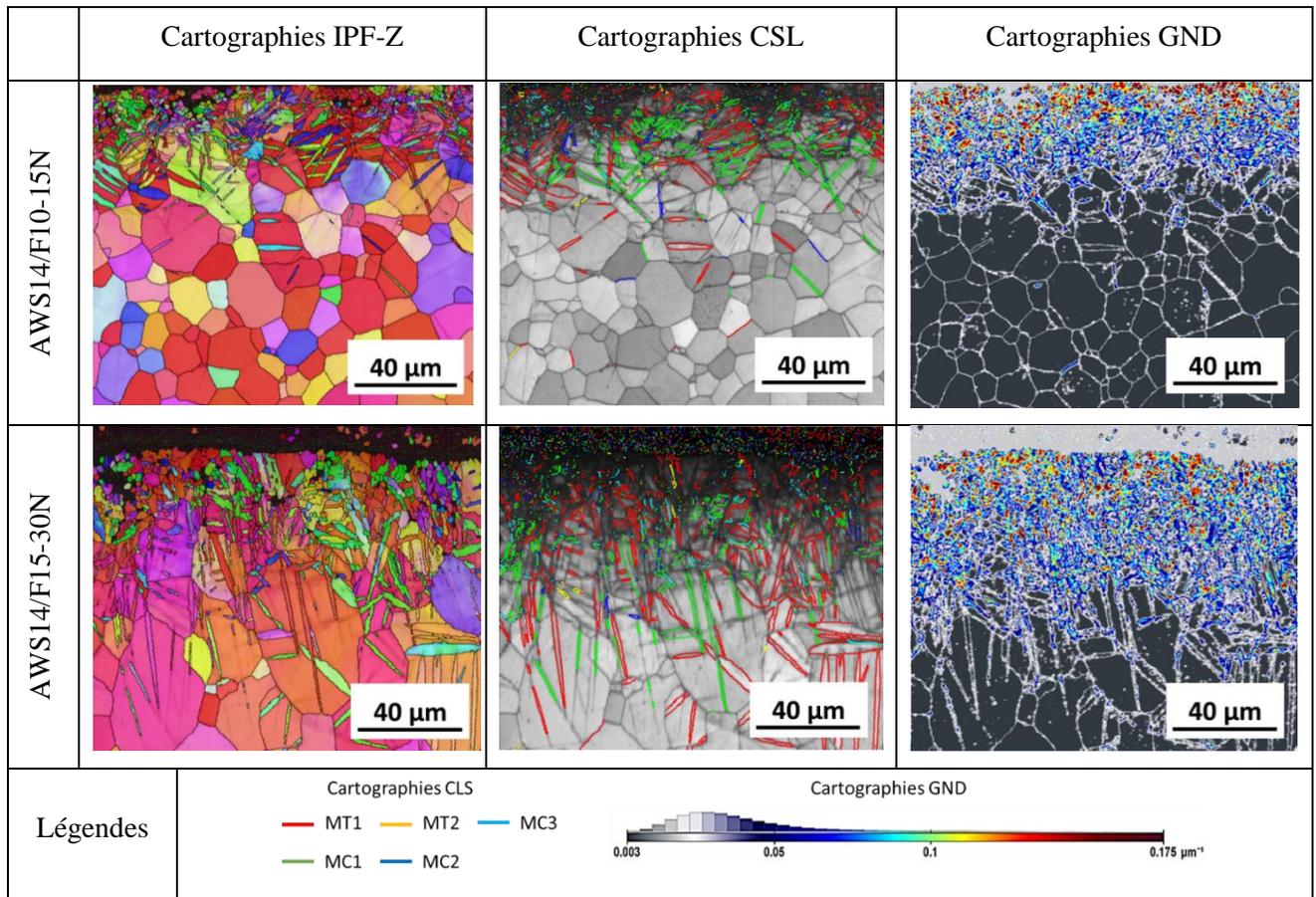


Figure 130: Cartographies d'orientation IPF-Z, cartographies CSL révélant les différents macles et cartographies GND des feuillards AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N.

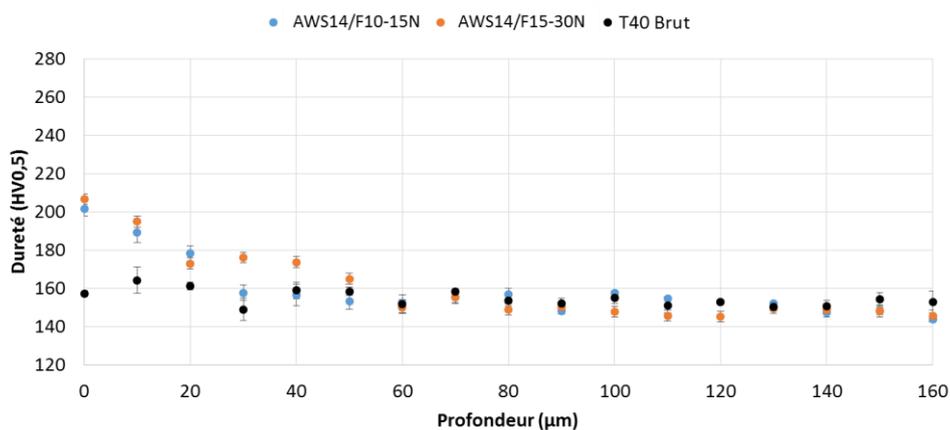


Figure 131: Profils de microdureté des feuillards AWS14/F10-15N, AWS14/F15-30N et AWS14/F30-45N.

On remarque que la déformation superficielle est également plus prononcée sur les cartographies d'orientations IPF-Z. Comme observé à la **Figure 125**, certains premiers grains superficiels

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

n'apparaissent pas car ils sont trop déformés. De plus, l'épaisseur de matière déformée croît avec l'IA. Elle mesure respectivement 30  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  au sein des feuillets AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N. Les profils de microdureté mis en évidence à la **Figure 131** confirment les observations énoncées ci-avant. L'épaisseur déformée croît avec l'IA. Par ailleurs, on remarque que la dureté superficielle des deux échantillons est la même, soit environ 200 HV0,5. Sur les 20 premiers microns, les deux profils de microdureté se superposent. Cela signifie que les quantités de défauts présents dans cette zone au sein des deux feuillets sont comparables.

Les histogrammes de désorientation des grains (**Figure 132**) montrent que l'accommodation de la déformation s'effectue principalement par maclage lors du grenailage de précontrainte. Des glissements de dislocations se produisent également dans la matrice.

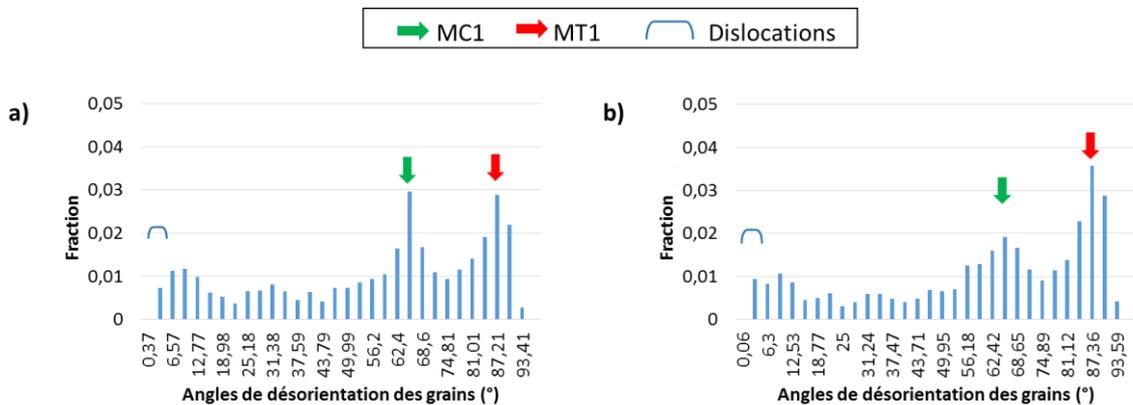


Figure 132: Histogrammes de désorientation des grains des feuillets AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N.

Les cartographies CSL (**Figure 130**) révèlent la présence des macles **MT1**, **MC1**, **MC2**, **MC3** et **MT2**. Leur répartition est homogène en surface. La fraction de longueur de joints de chaque macle et leur proportion sont présentées à la **Figure 133**. On remarque que :

- la fraction de longueur de joints de macles **MC1** diminue lorsqu'on diminue l'IA. On passe de 12,34 % à 6,95%. Par contre, la proportion des macles **MC1** est quasi identique bien que l'IA augmente. On comptabilise en moyenne 200 macles **MC1** quelle que soit l'IA.
- La fraction de longueur de joints de macles **MT1** ainsi que leur proportion augmentent également avec l'IA. On passe d'une fraction de longueur de joints de macles **MT1** de 13,82% à 16,65% quand l'IA augmente et on dénombre respectivement 252 et 331 macles **MT1**.
- Les fractions de longueur de joints des macles **MT2**, **MC2** et **MC3** sont faibles et valent en moyenne 1%. Elles restent constantes bien que l'IA varie. Elles sont quasi inexistantes dans la matrice (environ 20 macles **MT2**).

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

- Les proportions des macles **MC2**, **MC3** et **MT2** n'évoluent pas de manière significative bien que l'IA augmente. On en dénombre en moyenne respectivement 80, 110 pour les deux IA appliquées.

Les GNDs sont principalement localisées en surface (voir carte GND à la **Figure 130**). Les courbes de distribution de la norme du tenseur de Nye indiquent que la densité des GNDs est la même dans les deux conditions de grenailage (**Figure 134**), comme dans toutes les autres conditions de grenailage. Le pic des différentes courbes apparaît quasiment au même endroit, sur l'axe des abscisses. Toutefois, la fraction surfacique des GNDs n'étant pas la même dans ces deux conditions, cela suppose que l'arrangement des GNDs est différent dans la matrice.

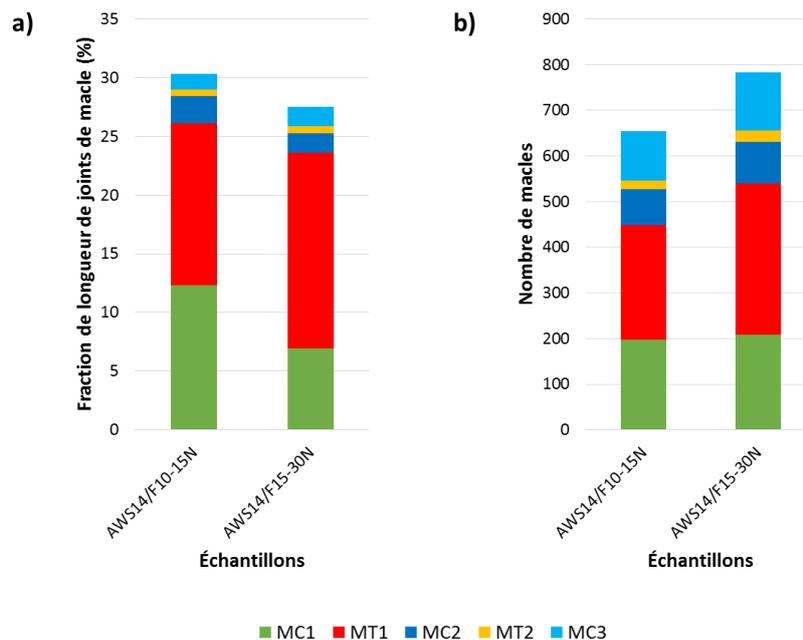


Figure 133: Histogrammes présentant la fraction de longueur de joints des macles (a) et le nombre des macles (b) présentes au sein des feuillets AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N.

### Grenailage avec le média ASH110

La tôle T40 est également grenailée avec une IA plus élevée (F30-45N) à l'aide du média ASH110 dont la dureté est proche de celle des médias en céramique (AZB150 et AZB425). La taille de cette grenaille avoisine celle du média AZB150. Les cartographies d'orientation IPF-Z, les cartographies CSL et les cartographies GND du feuilards ASH110/F30-45N sont mises en évidence à la **Figure 135**.

Les cartographies IPF-Z montrent que l'épaisseur de couche déformée mesure environ 30  $\mu\text{m}$ . Son épaisseur est quasi identique à celle présente au sein du feuilard AWS12/F10-15N. Elle est également moins importante que celle présente au sein du feuilard AZB425/F30-45N (100  $\mu\text{m}$ ). En surface, le feuilard possède une dureté (190 HV<sub>0,5</sub>) proche de celle du feuilard AWS12/F10-15N (200 HV<sub>0,5</sub>) mais aussi moins importante que celle des feuilards AZB425/F15-30N, AZB425/F30-45N et AZB425/F15-20A. Ces différentes observations sont corroborées par les profils de microdureté réalisés à la **Figure 136** et à la **Figure 123**.

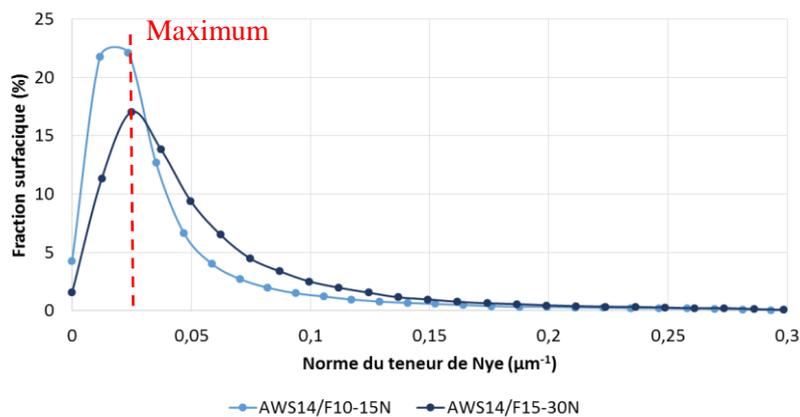
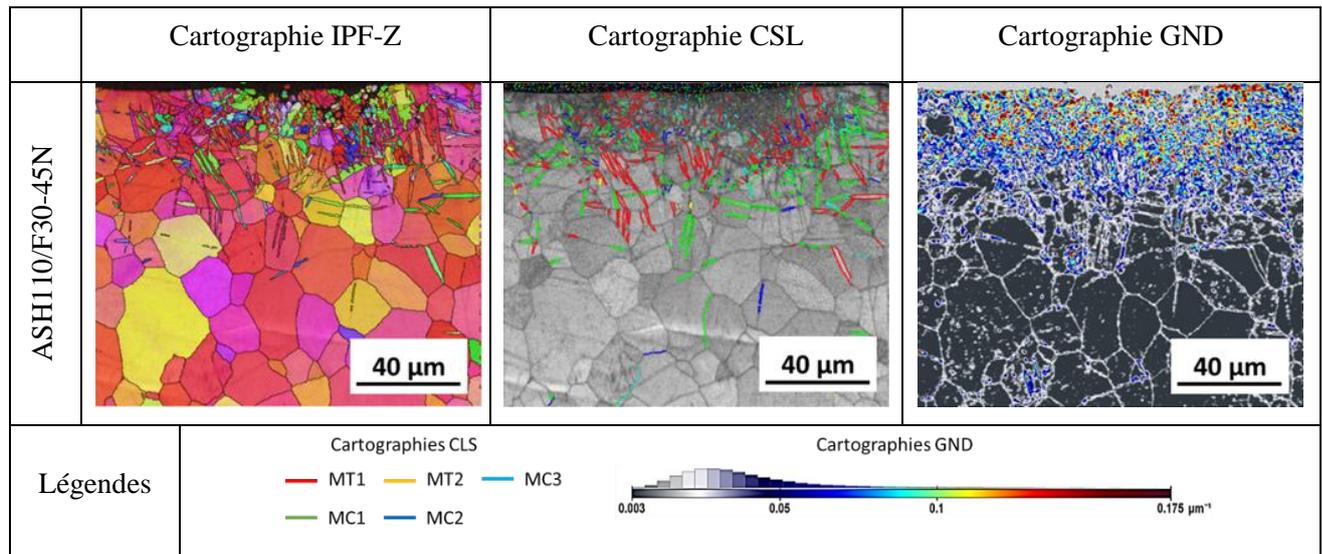


Figure 134: Normes du tenseur de Nye pour les feuilards AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte



*Figure 135: Cartographie d'orientation IPF-Z, cartographie CSL révélant les différentes macles et cartographie GND du feuilard ASH110/F30-45N.*

Le mécanisme de déformation activé ici est le même que celui activé au sein des autres feuillets cités ci-avant : principalement du maclage (détection majoritaire de macles **MC1** et **MT1**) accompagné de glissements de dislocations (**Figure 137a**). La cartographie CSL met en évidence, en plus des macles **MC1** et **MT1**, d'autres macles de compression **MC2**, **MC3** et de tension **MT2**. On remarque qu'il y a (**Figure 137b** et **Figure 137c**):

- quasi autant de macles **MC1** (197) que de macles **MT1** (204) avec des fractions de longueur de joints de macles quasi identiques, en moyenne 13%.
- quasiment pas de macles **MT2**. Leur fraction de longueur de joints de macles est très faible (0,35%) ainsi que leur proportion (20 macles).
- Peu de macles **MC2** et **MC3**. Leurs fractions de longueur de joints de macles sont relativement identiques (environ 2,3%). On comptabilise exactement 84 macles **MC2** et 101 macles **MC3**.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

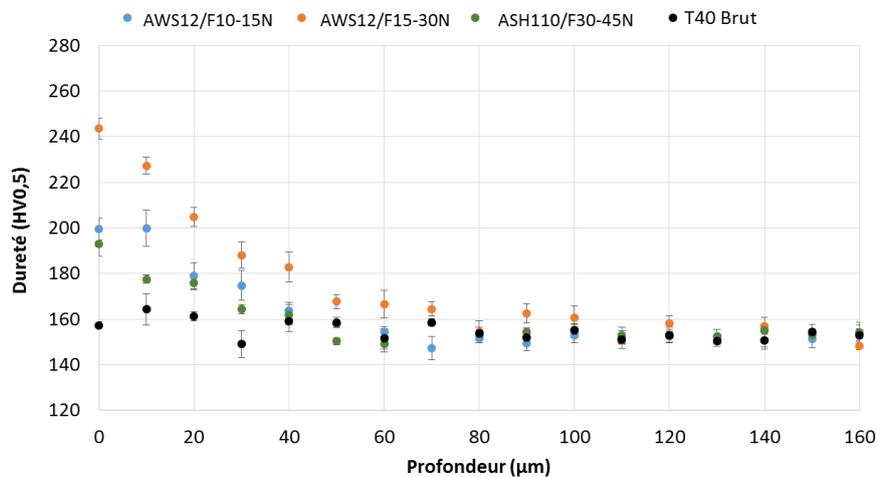


Figure 136: Profils de microdureté du feuilard ASH1110/F30645N comparée à celles des feuilards AWS12/F10615N et AWS12/F15-30N.

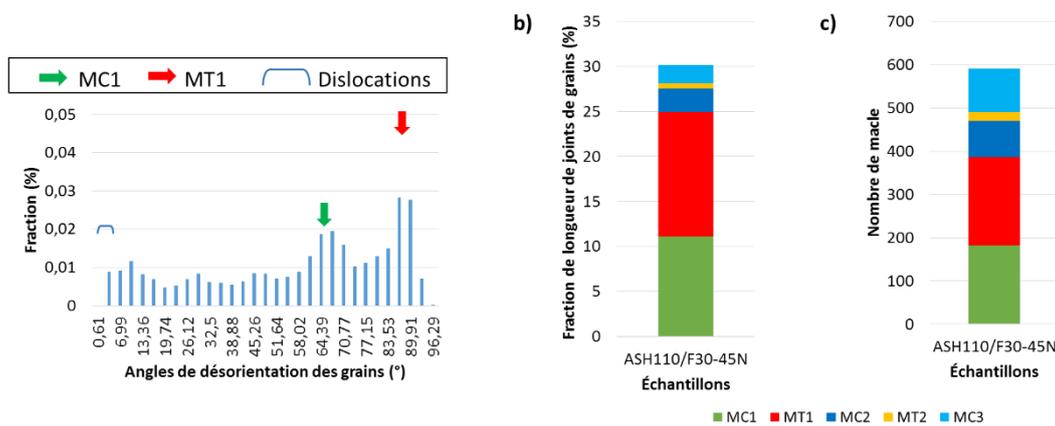


Figure 137: Histogrammes de désorientation des grains (a) et graphiques montrant la fraction de longueur de joints de grains des différentes macles générée lors du grenailage ainsi que leur proportion (b).

Sur la cartographie GND, on remarque que les GNDs sont principalement localisées en surface. Le profil de norme du tenseur de Nye du feuilard ASH110/F30-45N se superpose presque en tous points avec celui du feuilard AW12/F15-30N. La densité des GNDs est similaire à celle des autres feuilards grenailés.

## Partie IV. Étude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

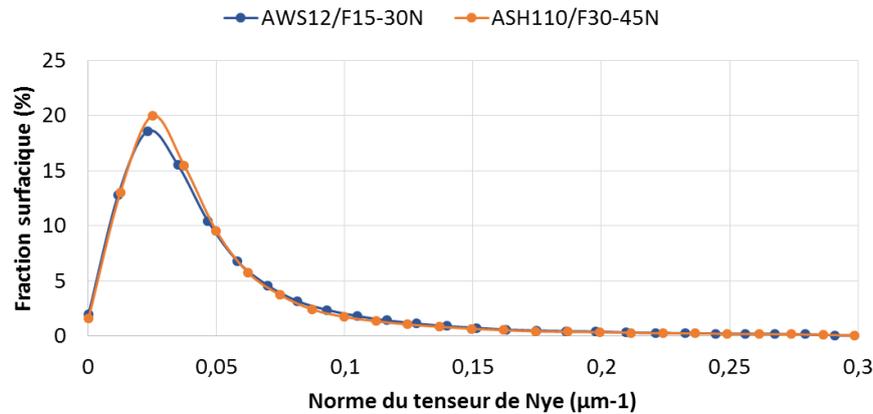


Figure 138: Profil de la norme du tenseur de Nye du feuillet ASH110/F30-45N comparé à celui du feuillet AWS12/F15-30N.

### IV.1.1.2 Évolutions de la texture cristallographique et de la rugosité

#### IV.1.1.2.a Grenailage avec un média en céramique

Le **Tableau 30** montre que la rugosité du feuillet évolue lors de grenailage de précontrainte. Lorsqu'on grenaille avec le média AZB150 dont la taille est comprise entre 150 et 250 μm, la rugosité est moins importante comparée à celle obtenue avec le média AZB425 dont la taille est comprise entre 425 et 700 μm. On remarque également que l'indice Ra croît avec l'IA.

Tableau 30: Rugosités (Ra) des feuillets grenillés avec un média en céramique AZB150 et AZB425

Média	Feuillet T40	AZB150		AZB425			
IA	-	F10-15N	F15-30N	F10-15N	F15-30N	F30-45N	F15-20A
Ra (μm)	0,36	0,58	0,86	1,26	1,81	1,86	3,01

La **Figure 139** présente la figure de pôle (0002) mesurée par DRX en surface de chaque feuillet grenillé avec un média en céramique. On remarque que l'orientation des grains α en surface est la même après grenailage. Les axes  $\vec{c}$  des grains α sont inclinés de ± 30° par rapport à DN, le long de DT. Par contre, l'intensité maximale diminue : on passe de 15,92 à en moyenne 8 lorsqu'on utilise le média AZB425 et en moyenne 9 lorsqu'on utilise le média AZB150. On perd la composante <0002> de la texture du feuillet T40 lors du grenailage de précontrainte avec les média en céramique.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

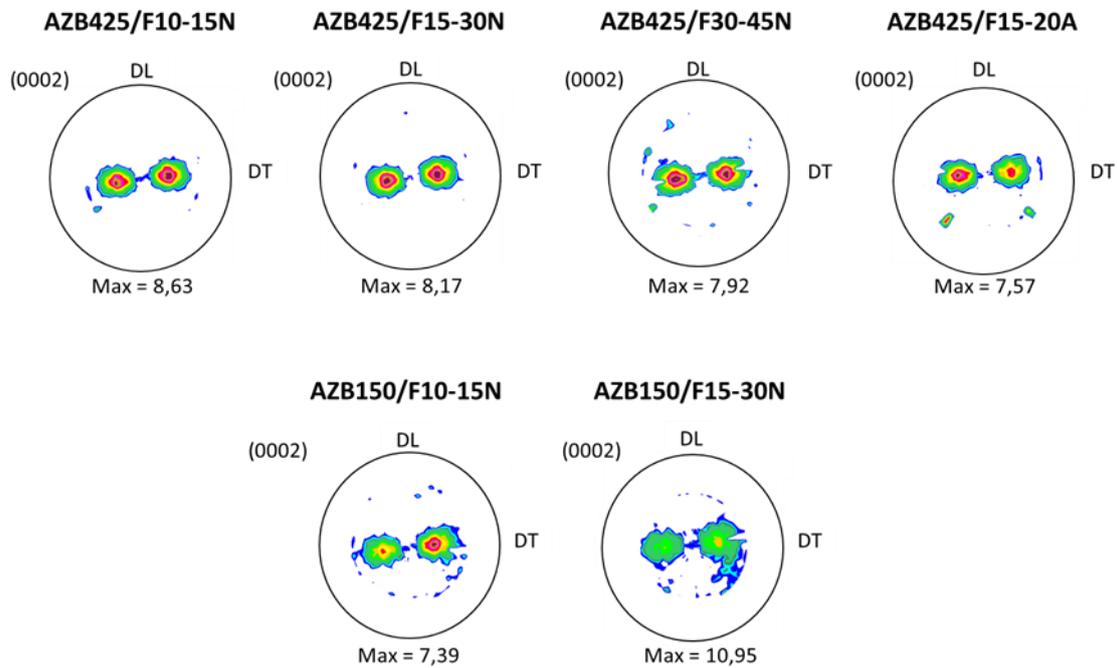


Figure 139: Figures de pôle recalculées des plans (0002) obtenues par DRX en surface des feuillets grenailés avec les média en céramique AZB150 et AZB425.

Des cartographies EDX (**Figure 140**) sont acquises sur l'une des faces du feuillet AZB150/F10-15N pour lequel le grenailage a été réalisé avec un média de faible diamètre (AZB150) et une IA faible (F10-15N). Elles sont également acquises sur l'une des faces du feuillet AZB425/F15-20A pour lequel le grenailage est effectué avec un média de diamètre plus important (AZB425) et une IA élevée (F15-20A). On remarque que les grenailles laissent des résidus d'alumine, de zircone et de silice en surface. On ne détecte néanmoins que quelques particules ; les résidus ne forment pas une couche continue en surface. Ils ne sont pas détectés sur les diffractogrammes (**Figure 141**) car la quantité déposée est en dessous de la limite de détection. Par contre, on observe un élargissement des pics. Cela indique qu'il y a bel et bien déformation plastique de la matrice (les grains sont déformés). De plus, aucune nouvelle phase n'est détectée au sein de la matière après grenailage. Enfin, on constate également une variation de l'intensité de certains pics indiquant que la texture cristallographique est modifiée après les essais de grenailage.

## Partie IV. Etude du comportement en hydratation des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

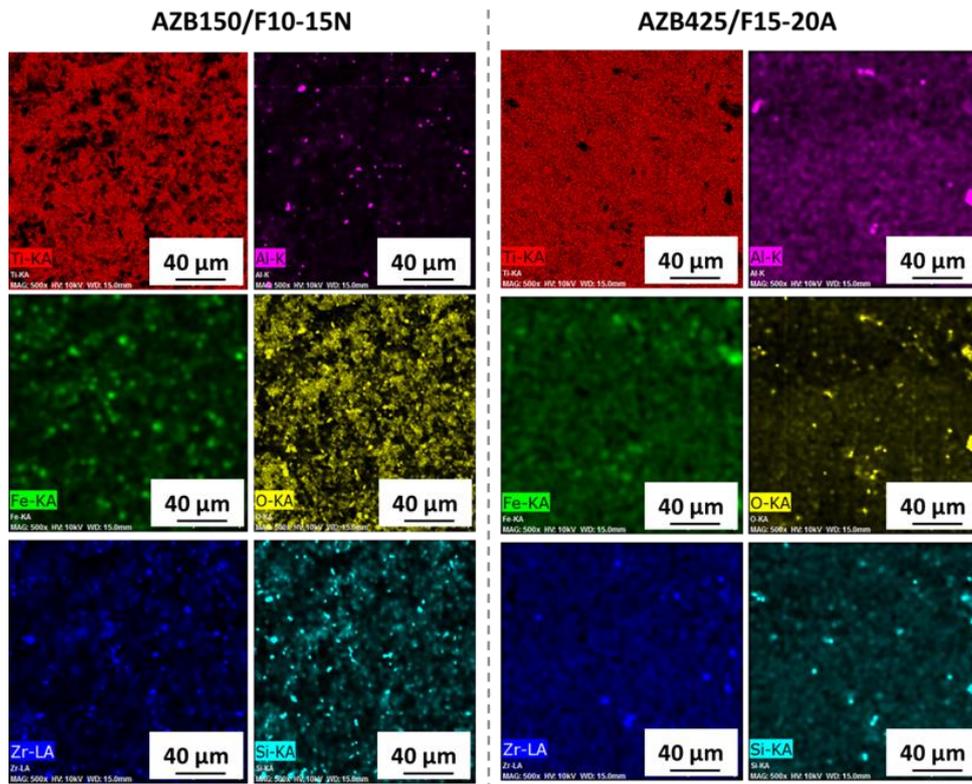


Figure 140: Cartographies EDX réalisées sur une des faces du feillard AZB150/F10-15N et AZB425/F15-20A

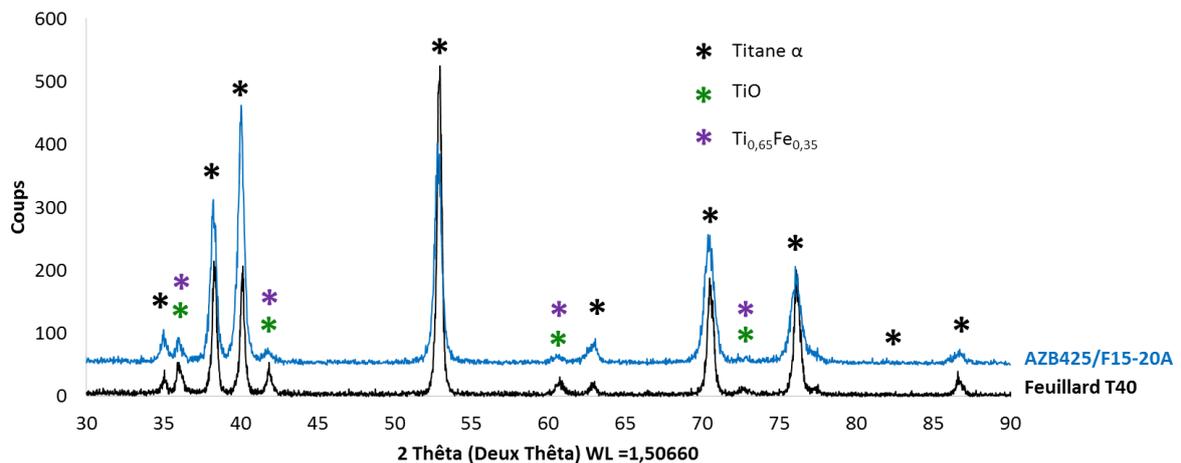


Figure 141: Diffractogrammes DRX en configuration incidence rasante réalisés sur les feuilards AZB/F15-20A.

### IV.1.1.2.b Grenailage avec un média en acier inoxydable

Le **Tableau 31** met en évidence l'évolution de la rugosité du feillard T40 lorsqu'il est grenailé avec les aciers inoxydables AWS12, AWS14 et ASH110. On constate que, pour un même média, la rugosité évolue avec l'IA. On remarque également que les rugosités obtenues avec le média AWS12 sont plus

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte

---

importantes que celles obtenues avec le média AZB150, pour une IA identique. On constate également que les aspérités obtenues avec le média AWS14 sont plus élevées que celles acquises avec le média AZB425, pour une IA identique. De plus, le média ASH110, bien qu'il possède un diamètre moins important que celui du média AZB425, induit une rugosité plus importante lorsque l'IA est F30-45N. Les différences observées, lorsqu'on compare les valeurs de rugosité des différents feuillards grenailés soit avec un média en céramique, soit avec un média en acier inoxydable, sont certainement dues à la masse des billes et/ou à la vitesse des médias qui doivent être différentes.

Tableau 31: Rugosités ( $R_a$ ) des feuillards grenailés avec un média en acier inoxydable AWS12, AWS14 et ASH110

Média	Feuillard T40	AWS12		AWS14		ASH110
IA	-	F10-15N	F15-30N	F10-15N	F15-30N	F30-45N
$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	0,36	1,70	2,09	1,42	1,88	2,11

En observant les figures de pôle (0002), obtenues par DRX, sur l'une des faces des feuillards grenailés avec des médias en acier inoxydable (**Figure 142**), on se rend compte que l'orientation des grains  $\alpha$  reste la même après les essais de grenailage. On est en présence d'une texture basale inclinée de  $\pm 30^\circ$ . On constate également que l'intensité maximale des grains ayant cette orientation (indiquée en rouge) diminue après grenailage. L'intensité maximale des grains  $\alpha$  est plus faible que celle obtenue après grenailage du feuillard T40 avec des médias en céramique. On passe d'une intensité de 15,92 à 5 en moyenne. La diminution de la composante <0002> de la texture est plus importante lorsqu'on grenaille le feuillard T40 avec des médias en acier inoxydable. Toutefois, on observe une légère dissymétrie sur la figure de pôle (0002) recalculée des feuillards AW14/F15-30N et ASH110/F30-45N.

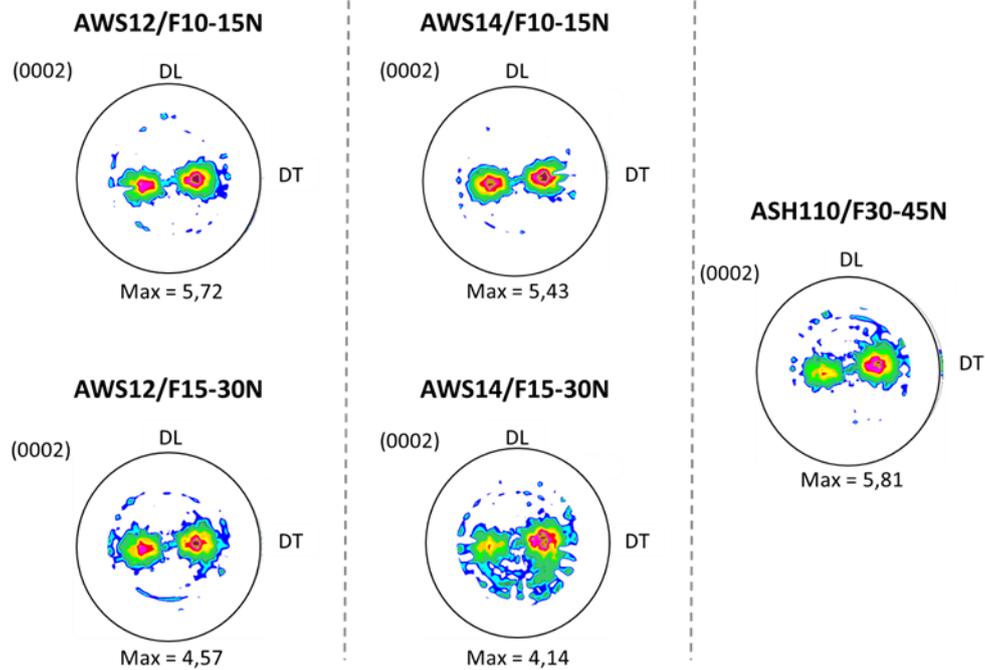


Figure 142: Figures de pôle recalculées des plans (0002) obtenues par DRX en surface des feuilards grenailés avec les média en céramique AWS12, AWS14 et ASH110.

La surface des feuilards est également contaminée lorsqu'on grenaille avec des média en acier inoxydable. On retrouve en surface des résidus tels que le silicium et l'aluminium sur le feuillard AWS12/F15-30N et du silicium sur le feuillard ASH110/F30-45N (**Figure 143**). Il y a très peu de résidus en surface ; la quantité déposée est comparable à celle retrouvée en surface des feuilards grenailés avec des grenailles en céramiques. De ce fait, la pollution de surface n'est pas détectable par DRX. Sur les diffractogrammes obtenus, on retrouve uniquement la phase  $\alpha$  et une couche d'oxyde TiO (**Figure 144**). Toutefois, on observe un élargissement des pics révélant qu'il y a déformation plastique de la matrice (déformation des grains) lorsqu'on grenaille avec des média en acier inoxydable. De même, on constate que l'intensité de certains pics a varié. Ceci signifie que la texture cristallographique est modifiée après grenailage.

Partie IV. Etude du comportement en hydratation des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

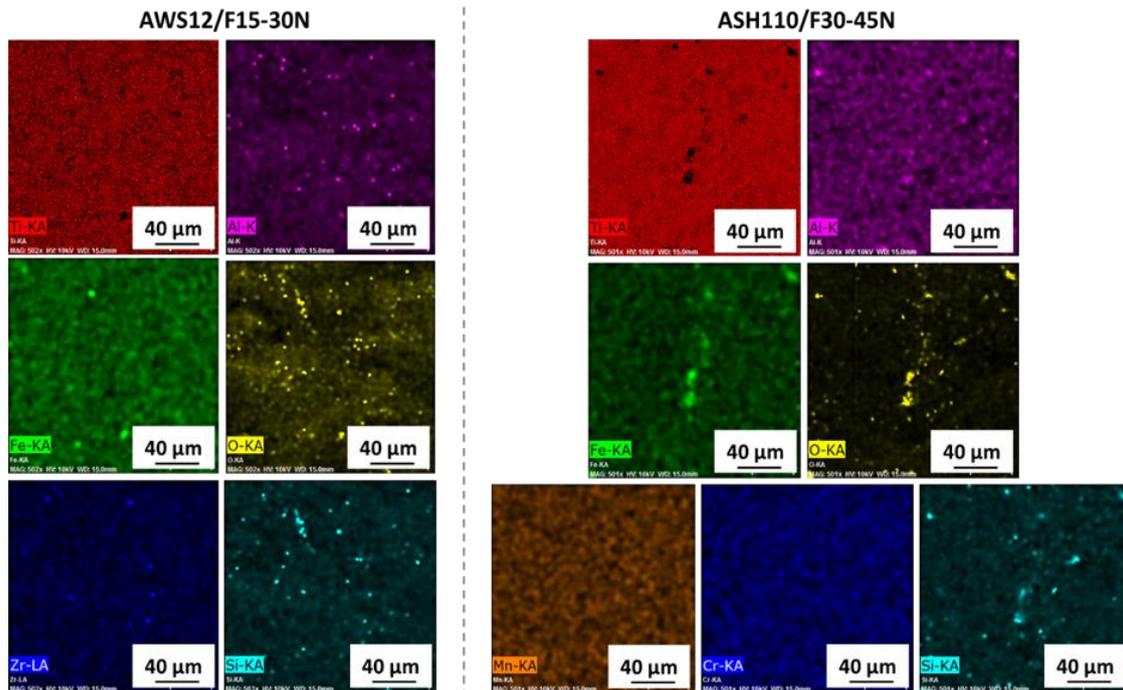


Figure 143: Cartographies EDX réalisées sur une des faces du feuilard AWS12/F15-30N et ASH110/F30-45N.

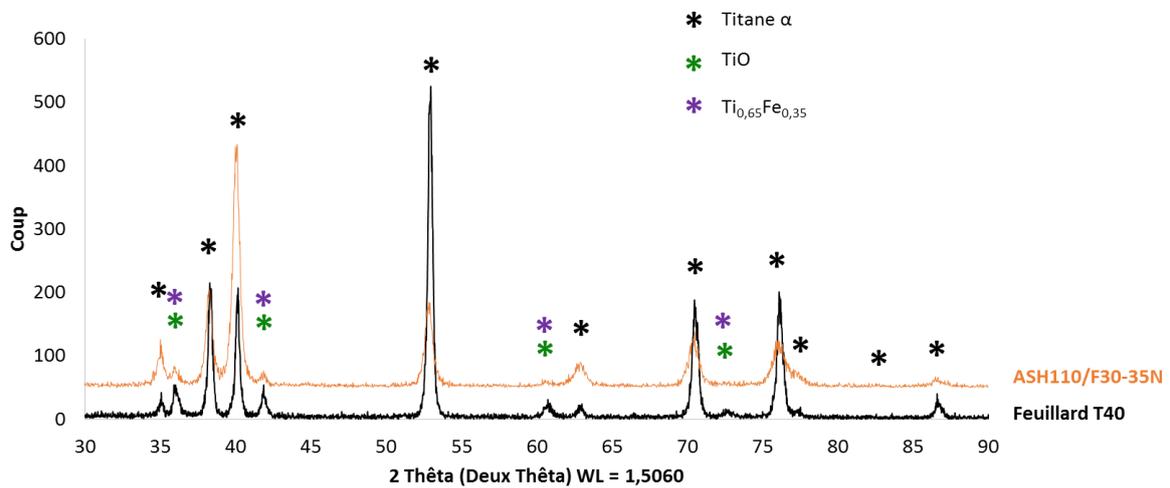


Figure 144: Diffractogrammes DRX en configuration incidence rasante réalisés sur les feuillets ASH110/F30-45N et T40 brut.

#### IV.1.1.3 Évolution des contraintes résiduelles

Le grenailage de précontrainte déforme superficiellement le matériau en introduisant des macles et des dislocations au sein de la matrice. La densité de GNDs est comparable d'une condition à une autre mais la quantité de macles diffère. Les contraintes générées par la déformation au sein de la matière varient.

Des profils de contraintes en profondeur sont mesurés par DRX sur les différents feuillards et uniquement dans la direction de laminage (DL). Notons que les mesures ont toutes été réalisées, dans les mêmes conditions, à l'institut UTINAM (voir chapitre **II.3.5.1**) et que l'on détermine uniquement la contrainte principale  $\sigma_{11}$ .

#### **Grenailage avec un média en céramique AZB150**

La **Figure 145** montre les profils de contraintes résiduelles obtenus en profondeur sur le feuillard T40 et les feuillards grenailés avec un média en céramique ainsi que leur profil de microdureté respectif. On constate que l'épaisseur soumise à un état de contraintes en compression au sein des feuillards AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N mesure environ 100  $\mu\text{m}$ . Par ailleurs, les amplitudes des contraintes résiduelles des deux feuillards sont quasi identiques en surface, soit environ -400 MPa. C'est en accord avec le fait qu'ils ont la même dureté en surface. L'amplitude maximale de la contrainte principale du feuillard AZB150/F10-15N est située à environ 15  $\mu\text{m}$  sous la surface et vaut environ -450 MPa. Celle du feuillard AZB150/F15-30N semble confondue avec l'amplitude de la contrainte résiduelle en surface. Toutefois, l'enlèvement de matière est très important sur le feuillard AZB150/F10-15 (environ 30  $\mu\text{m}$  entre chaque mesure) comparé à celui du feuillard AZB150/F10-15N (environ 20  $\mu\text{m}$  entre chaque mesure). Cela est favorisé par l'état de la microstructure dans cette zone. De ce fait, l'amplitude maximale de la contrainte et l'endroit où elle est située peuvent tout à fait être proches de ceux du feuillard AZB150/F15-30N d'autant plus que les profils de dureté des deux feuillards se superposent.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

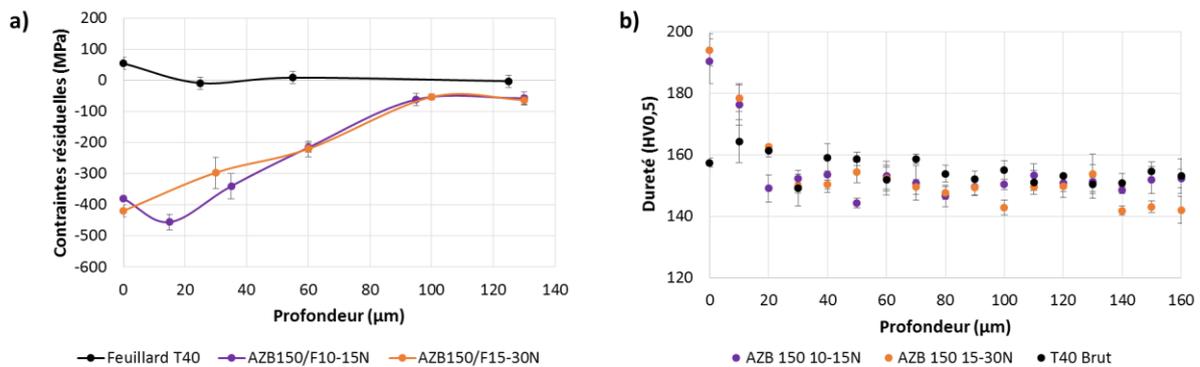


Figure 145: Profils de contraintes résiduelles des feuillards grenaillés AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N (a) accompagnés de leur profils de dureté respectifs (b).

### Grenaillage avec un média en céramique AZB425

La **Figure 146** présente les profils de contraintes résiduelles principales des tôles T40 grenailées avec une grenaille en céramique AZB425. On remarque que les contraintes introduites au sein du feuillard AZB425/F10-15N sont moins importantes que celles des autres tôles grenailées avec le média AZB425 mais également celles grenailées avec le média AZB150. L'amplitude maximale de la contrainte vaut environ -200 MPa. L'épaisseur soumise en compression est de 100 μm. Cela peut s'expliquer par le fait que sa dureté est la moins élevée de tous les feuillards grenailés avec le média AZB425. C'est également celui qui présente le moins de macles dans la matrice.

Lorsqu'on applique une IA F15-30N, on introduit, en surface, une amplitude de contrainte proche de celle du feuillard AZB425/F10-15N (-200 MPa). La dureté superficielle des deux matériaux est très proche si on considère l'incertitude de mesure. Par contre, l'amplitude maximale de la contrainte résiduelle est située à 40 μm de la surface et vaut environ -450 MPa. Les deux valeurs sont proches de celle relevée pour les feuillards grenailés avec le media AZB150 (l'amplitude maximale est située à 20 μm de la surface et vaut environ -450 MPa). Par contre, l'épaisseur soumise à compression est supérieure à 140 μm.

Les profils de contraintes résiduelles acquis au sein des feuillards AZB425/F30-45N et AZB425/F15-20A se superposent. En surface, l'amplitude de la contrainte vaut environ -350 MPa. L'amplitude maximale, pour les deux feuillards, semble être située à une profondeur de 30 μm et vaut environ -350 MPa. L'épaisseur soumise à un état de contraintes de compression est de plus de 140 μm.

Il semble donc que l'augmentation du diamètre des billes, pour un même média en céramique, déplace l'amplitude maximale des contraintes plus en profondeur. La masse du média est ici en cause. De plus,

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte

l'augmentation de l'IA, pour un média identique, augmente l'épaisseur de la zone en état de contraintes de compression sous la surface [111].

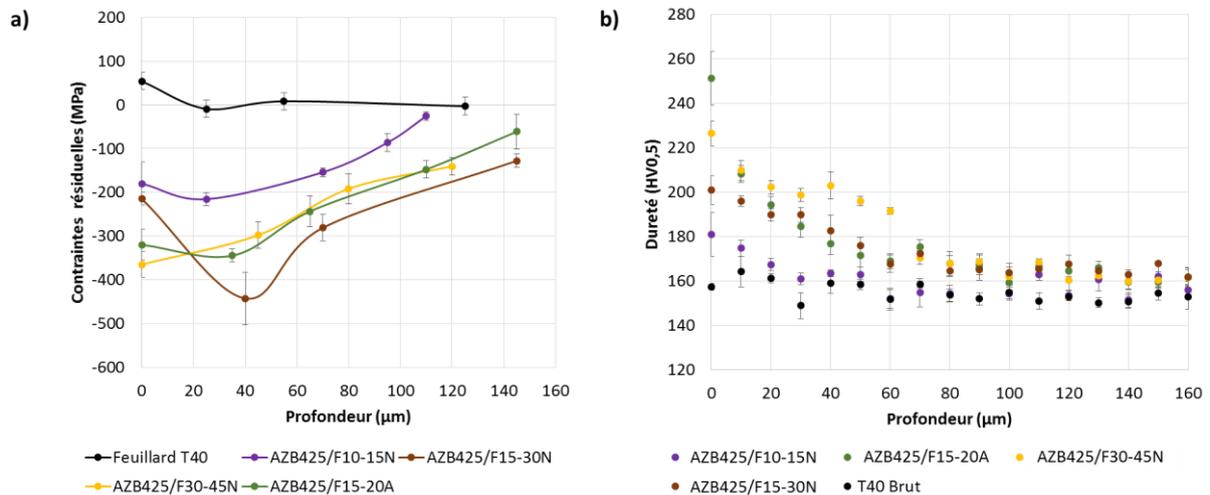


Figure 146: Profils de contraintes résiduelles principales des feuillards grenillés AZB425/F10-15N, AZB425/F15-30N, AZB425/F30-45N et AZB425/F15-20A (a) accompagnés de leurs profils de dureté respectifs (b).

### Grenailage avec un média en acier inoxydable AWS12 et ASH110

La **Figure 147** présente les profils de contraintes résiduelles et les profils de microdureté effectués au sein des feuillards grenillés avec des grenailles en acier inoxydable AWS12 et ASH110. On constate que les contraintes résiduelles de compression générées augmentent lorsque l'IA diminue. L'amplitude de la contrainte en surface et l'épaisseur soumise à un état de contraintes de compression augmentent lorsque l'IA augmente. L'amplitude maximale de contrainte est déplacée vers l'intérieur lorsque l'IA diminue. L'amplitude des contraintes en surface des feuillards AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N vaut environ -250 MPa. L'amplitude maximale de la contrainte résiduelle vaut -300 MPa pour le feuillard AWS12/F15-30N et environ -350 MPa pour le feuillard AWS12/F10-15N. Elles semblent respectivement situées à 20 et 35 μm de profondeur. L'épaisseur de matière soumise à un état de contraintes de compression est de 100 μm pour le feuillard AWS12/F15-30N et supérieure à 140 μm pour le feuillard AWS12/F10-15N.

Le profil de la contrainte résiduelle principale du feuillard ASH110/F30-45N semble se superposer avec celui du feuillard AWS12/F10-15N sur les 60 premiers microns. Leurs profils de microdureté se superposent presque en tous points. Par contre, l'épaisseur soumise à un état de contraintes de compression mesure environ 100 μm pour le feuillard ASH110/F30-45N. Toutefois, l'amplitude maximale n'a peut-être pas été atteinte en raison de l'enlèvement de matière trop important sur les soixante premiers microns.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

Pour un même média AWS12, l'amplitude maximale de la contrainte de compression diminue et se déplace vers la profondeur lorsque l'IA augmente. Par contre, l'épaisseur de matière soumise à un état de contraintes de compression augmente.

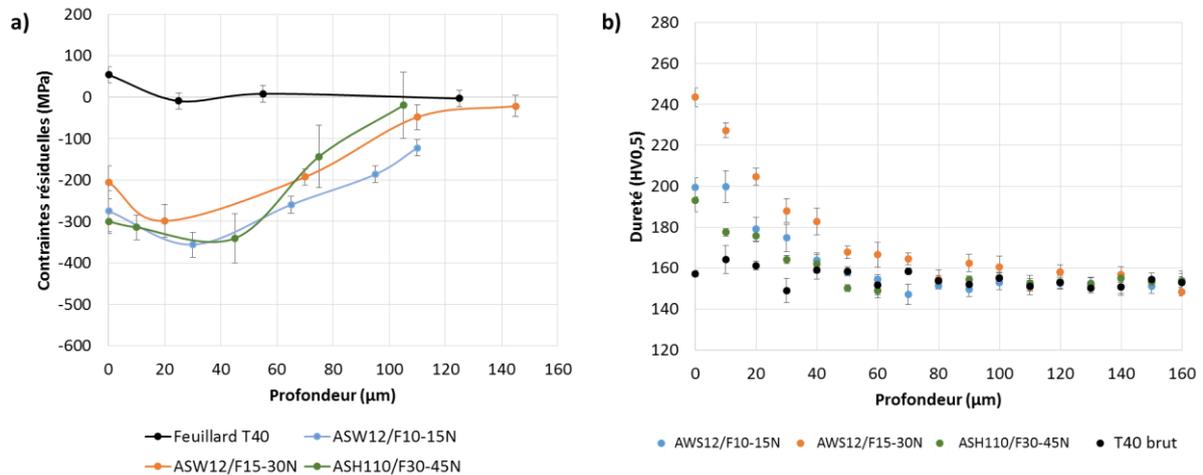


Figure 147: Profils de contraintes résiduelles des feuilards grenailés AWS12/F10-15N, AWS12/F15-30N et ASH110/F30-45N (a) accompagnés de leur profils de dureté respectifs (b).

### Grenaillage avec un média AWS14

Lorsqu'on utilise le média AWS14 (**Figure 148**) et qu'on applique l'IA F10-15N et F15-30N, on introduit des profils de contraintes comparables. On retrouve cette proximité dans les profils de microdureté également comparable. En surface, l'amplitude de la contrainte vaut environ -350 MPa. L'amplitude maximale de contraintes résiduelles des deux feuilards semble être proche de l'amplitude en surface. Toutefois, il faut noter que l'enlèvement de matière est très important sur les soixante premiers micromètres. De ce fait, il se peut que l'amplitude maximale soit située dans cette zone. La couche superficielle soumise à un état de contraintes de compression est supérieure à 100 μm au sein des feuilards AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

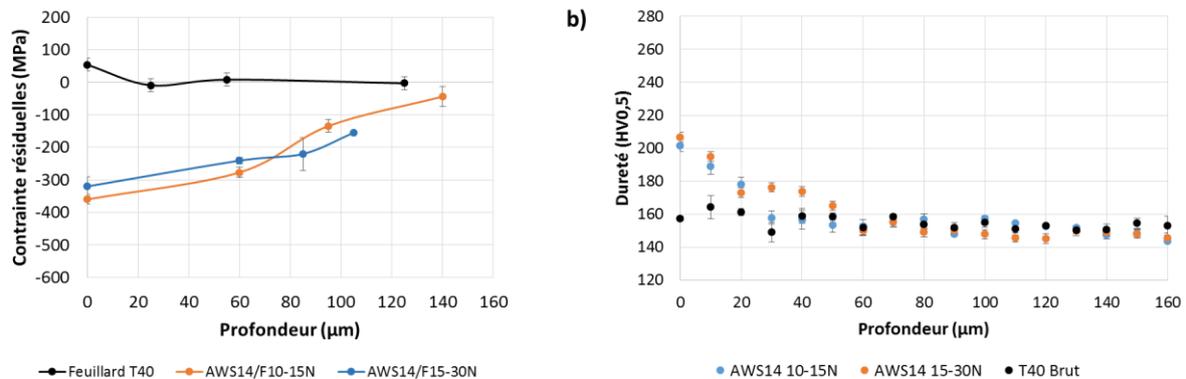


Figure 148: Profils de contraintes résiduelles des feuillets grenailés AWS14/F10-15N et AWS14/F15-30N (a) accompagnés de leur profils de dureté respectifs (b).

### IV.1.1.4 Synthèse

Le grenailage de précontrainte déforme plastiquement la surface du matériau et introduit dans celui-ci des contraintes résiduelles de compression. Le maclage est le principal mécanisme de déformation activé mais des glissements de dislocations ont tout de même lieu. Les macles de compression **MC1** et de tension **MT1** sont celles qui sont majoritairement présentes au sein des différents feuillets grenailés. D'autres macles de compression (**MC2** et **MC3**) et de tension **MT2** y sont également générées sauf quand la tôle T40 est grenailée avec le média AZB150. De plus, la densité de GNDs est identique au sein de tous les feuillets grenailés ( $b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$ ).

Par ailleurs, les grains  $\alpha$  conservent leur texture basale inclinée de  $\pm 30^\circ$  autour de DN, le long de DL. On enregistre également une perte modérée de la composante  $\langle 0002 \rangle$  de la texture lorsqu'on grenaille le T40 avec un média en céramique et très importante lorsqu'on grenaille avec un média en acier inoxydable. Pour un même média, la rugosité, la dureté en surface et l'épaisseur de matière déformée croissent avec l'IA.

Grenailer la tôle avec une IA F10-15N ou F15-30N en utilisant un média AZB150 produit quasiment des profils de microdureté et des profils de contraintes identiques. Cela est également le cas, lorsqu'on grenaille la tôle T40 avec le média AWS14 et une IA F10-15N ou F15-30N ou encore lorsqu'on traite la tôle T40 avec le média AZB425 et un IA de F30-45N ou F15-20A. Par contre, pour le média AWS14, l'amplitude de contraintes en surface et l'amplitude maximale de contraintes diminuent lorsque l'IA augmente ; la couche superficielle soumise à un état de compression augmente.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

Les feuillets AZB150/F10-15N, AZB150/F15-30N, AZB425/F15-30N et ASH110/F30-45N ont une amplitude maximale de contraintes proche de -400 MPa, située entre environ 15 et 40  $\mu\text{m}$  en-dessous de la surface.

Parmi les résultats récapitulés ci-après (**Tableau 32** et **Tableau 33**), on peut également noter les points suivants, susceptibles de nous aider dans l'analyse de l'hydruration du matériau après grenailage :

- on favorise les macles **MT1** en grenillant avec de faibles IA (F10-15N et F15-30N) et avec un média en céramique de petite taille. On favorise les macles **MC1** lorsqu'on utilise des médias en céramique et ce, à partir d'un IA F15-30N.
- on augmente l'épaisseur de matière déformée lorsque l'IA augmente pour une taille et /ou une nature de média identiques.
- on augmente la rugosité (Ra) lorsque l'IA augmente et ce, pour un média identique.

Tableau 32: Récapitulatif des résultats du grenailage de la tôle avec des média en céramique

Types de média	AZB150	AZB150	AZB425	AZB425	AZB425	AZB425
IA	F10-15N	F15-30N	F10-15N	F15-30N	F30-45N	F15-20A
Mécanisme de déformation	Principalement du maclage mais des glissements de dislocations sont également observées					
Macles majoritaires	<b>MT1</b>			<b>MC1</b>		
Macles secondaires	<b>MC1</b>			<b>MT1</b>		
Autres macles	-	<b>MC2, MC3 et MT2</b>				
Dislocations	$b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$					
Epaisseur de matière déformée	20 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$	100 $\mu\text{m}$
Texture	Basale inclinée de $\pm 30^\circ$ de DN, le long de DT					
Perte de la composante <0002>	Modérée					
Dureté en surface	190 HV0,5		180 HV0,5	200 HV0,5	225 HV0,5	250 HV0,5
Amplitude de contrainte en surface	-400 MPa		-200 MPa	-200 MPa	-350 MPa	-350 MPa
Amplitude maximales de contrainte	-450 MPa	-400 MPa	-200 MPa	-450 MPa	-350 MPa	-350 MPa

**Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte**

Position de l'amplitude maximale de contrainte	0 µm ?	15 µm	25 µm	40 µm	0 µm ?	40 µm
Epaisseur soumise en compression	100 µm		110 µm	supérieure à 100 µm		
Rugosité	0,58 µm	0,86 µm	1,26 µm	1,81 µm	1,86 µm	3,01 µm

Tableau 33: Récapitulatif des résultats du grenailage de la tôle avec des média en acier inoxydable

Types de média	AWS12	AWS12	ASH110	AWS14	AWS14
IA	F10-15N	F15-30N	F30-45N	F10-15N	F15-30N
Mécanisme de déformation	Principalement du maclage mais des glissements de dislocations sont également observées				
Macles majoritaires	MT1 et MC2	MT1	MT1 et MC1	MT1	
Macles secondaires	MC2, MC3 et MT2	MC1	MC2, MC3 et MT2	MC1	
Autres macles	-	MC2, MC3 et MT2	-	MC2, MC3 et MT2	
Dislocations	$b^{-1} \times 0,175 \mu\text{m}^{-2}$				
Essais de matière déformée	40 µm	70 µm	30 µm	30 µm	60 µm
Texture	Basale inclinée de $\pm 30^\circ$ de DN, le long de DT				
Perte de la composante <0002>	Importante				
Dureté en surface	200 HV0,5	240 HV0,5	180 HV0,5	200 HV0,5	225 HV0,5
Amplitudes de contrainte en surface	-300 MPa	-200 MPa	-300 MPa	-350 MPa	
Amplitudes maximale de contrainte	-350 MPa	-300 MPa	-350 MPa	-350 MPa	
Position de l'amplitude maximale de contrainte	30 µm	20 µm	45 µm	0 µm ?	
Epaisseur soumise à un état de contrainte de compression	supérieure à 100µm		100 µm	supérieure à 100µm	

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

Rugosité	1,76 $\mu\text{m}$	2,09 $\mu\text{m}$	1,42 $\mu\text{m}$	1,88 $\mu\text{m}$	2,11 $\mu\text{m}$
----------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------	--------------------

### IV.1.2 Résultats d'hydruration par voie gazeuse

Après avoir été grenailés, les feuilards sont hydrurés par voie gazeuse pendant 500h, à 250°C dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée, sous 1,5 bar de pression de dihydrogène. Les résultats d'hydruration sont présentés et discutés dans ce chapitre.

#### IV.1.2.1 Résultats d'hydruration par voie gazeuse

##### IV.1.2.1.a Phases formées au cours de l'hydruration en autoclave

Les phases formées au cours de l'hydruration sont déterminées par DRX en configuration « incidence rasante ».

La **Figure 149** présente les diffractogrammes acquis sur l'une des faces des feuilards grenailés avec des médias en céramique (AZB150 ou AZB425). On constate que les feuilards grenailés avec des médias en céramique ainsi que le feuillard T40 s'oxydent et s'hydrurent au cours de l'essai. On détecte des pics correspondant à l'hydrure  $\gamma$ -TiH (les caractéristiques de l'hydrure sont présentées au chapitre **I.2.2.3**).

Comme pour le feuillard T40 brut, l'oxyde qui se forme principalement à la surface des feuilards grenailés avec des médias en céramique est l'anatase. Toutefois, certains pics de l'anatase n'apparaissent pas sur les diffractogrammes AZB150/F10-15N, AZB150/F15-30N et AZB425/F30-45N notamment les pics (0004), (11 $\bar{2}$ 6) et (20 $\bar{2}$ 5) correspondant respectivement à un angle  $2\theta$  de 37°, 68,87° et 75,12°. Cela indique qu'il y a une extinction des plans (000 $\bar{4}$ ) et que l'anatase croît suivant une direction préférentielle à la surface de ces 3 feuilards. Cette texturation particulière de la couche d'oxyde (différente de celle du feuillard T40) pourrait peut-être freiner la pénétration de l'hydrogène au sein du titane  $\alpha$ .

Par ailleurs, du rutile croît uniquement en surface du feuillard AZB425/F15-20A. Le fait qu'il soit uniquement présent sur ce feuillard suppose que les modifications apportées par le grenailage modifient le comportement en oxydation de ce dernier. L'origine pourrait peut-être provenir d'une combinaison de plusieurs paramètres comme l'état de surface ( $R_a = 3,01 \mu\text{m}$ ), la composition chimique en surface, la texture cristallographique, de proportion et le type de macles en surface ou encore l'état de contraintes résiduelles de compression générées en surface (amplitude de contrainte en surface et amplitude

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

---

maximale de contrainte sont égales à -350 MPa). Cela pourrait également être dû à un effet potentiel de l'hydrogène à certains endroits de la surface. Pour le confirmer, il sera nécessaire de réaliser des analyses supplémentaires.

On retrouve également d'autres phases sur les diffractogrammes :

- des précipités de  $Ti_{0,65}Fe_{0,35}$  qui sont déjà présents dans le T40 avant hydruration ;
- des cristallites d'ilménite  $TiFeO_3$  à la surface du feillard AZB425/F15-20A dont la structure cristallographique est rhomboédrique ( $a = 5,088 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,95 \text{ \AA}$  et  $c = 14,09 \text{ \AA}$ ) et de groupe d'espace R-3.
- du  $H_2TiFe$  dont la structure cristallographique est monoclinique ( $a = 4,6699 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,694 \text{ \AA}$  et  $c = 2,828 \text{ \AA}$ ) et de groupe d'espace P2/m.

Des cristallites  $TiFeO_3$  ont été observés en surface du T40 lors de l'exposition de ce dernier dans un milieu primaire, à des températures supérieures à  $250^\circ\text{C}$  et des temps compris entre 24 et 11065 heures. Ils semblent provenir de la dissolution de la couche d'oxyde libérant des ions de titane et de fer disponibles pour former de l'ilménite [92]. Selva et al ont montré qu'ils n'influencent pas la prise en hydrogène. Toutefois, un phénomène de corrosion localisée se produit aux pieds de ces cristallites [91]. Des pics correspondant au  $H_2TiFe$  semblent également observables au sein du T40.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

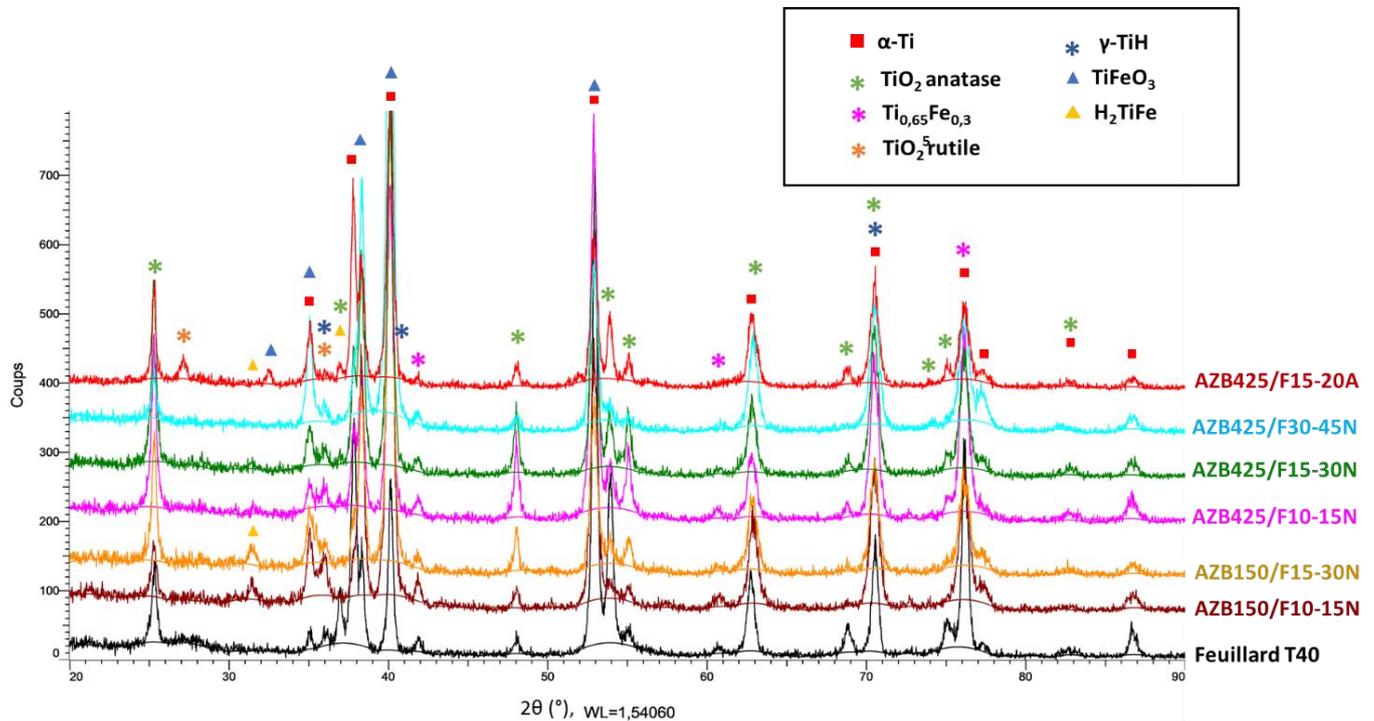


Figure 149: Diffractogrammes RX acquis sur l'une des faces des feuillets grenailés avec des médias en céramique (AZB150 et AZB425) et hydrurés pendant 500 heures en autoclave à 250°C.

La **Figure 150** met en évidence les diffractogrammes acquis sur l'une des faces des feuillets grenailés avec des médias en acier inoxydable (AWS12, AWS14 et ASH110). Les phases énoncées précédemment, à l'exception des précipités  $H_2TiFe$  et de l'ilménite  $FeTiO_3$ , sont détectées sur les diffractogrammes. Ces observations indiquent que la présence de la phase  $H_2TiFe$  et de l'ilménite  $FeTiO_3$  semblent être une conséquence du grenailage et plus précisément de la nature du média. Les médias en céramique, en raison de leur dureté plus élevée, semblent fragmenter la surface plus fortement, ce qui permet au fer d'être présent dans la couche d'oxyde et/ou en surface (**Figure 140**). Par le fait des phénomènes de dissolution/précipitation successifs, l'hydrogène dissous et l'hydroxyde  $OH^-$  présents dans le milieu peuvent avoir pour conséquence la précipitation de la phase  $H_2TiFe$  et de l'ilménite  $FeTiO_3$ .

Par ailleurs, sur le feuillet ASH110/F30-45N, on détecte également du rutile mais aussi une extinction de certains pics de l'anatase : les pics  $(0004)$ ,  $(11\bar{2}6)$  et  $(20\bar{2}5)$  correspondant respectivement à un angle  $2\theta$  de  $37^\circ$ ,  $68,87^\circ$  et  $75,12^\circ$ . Comme pour le feuillet AZB425/F15-20A, les modifications engendrées par le grenailage au sein de la matrice induisent une croissance de l'anatase dans une direction préférentielle. Du rutile est uniquement présent en surface. Comme pour le feuillet AZB425/F15-20A, l'origine pourrait provenir d'une combinaison de plusieurs paramètres comme l'état de surface ( $Ra =$

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte

2,11  $\mu\text{m}$ ), la composition chimique en surface, la texture cristallographique, la proportion et le type de macles ainsi que les contraintes résiduelles de compression générées en surface (l'amplitude de contrainte en surface et l'amplitude maximale de contrainte sont respectivement égales à -300 MPa et -350 MPa).

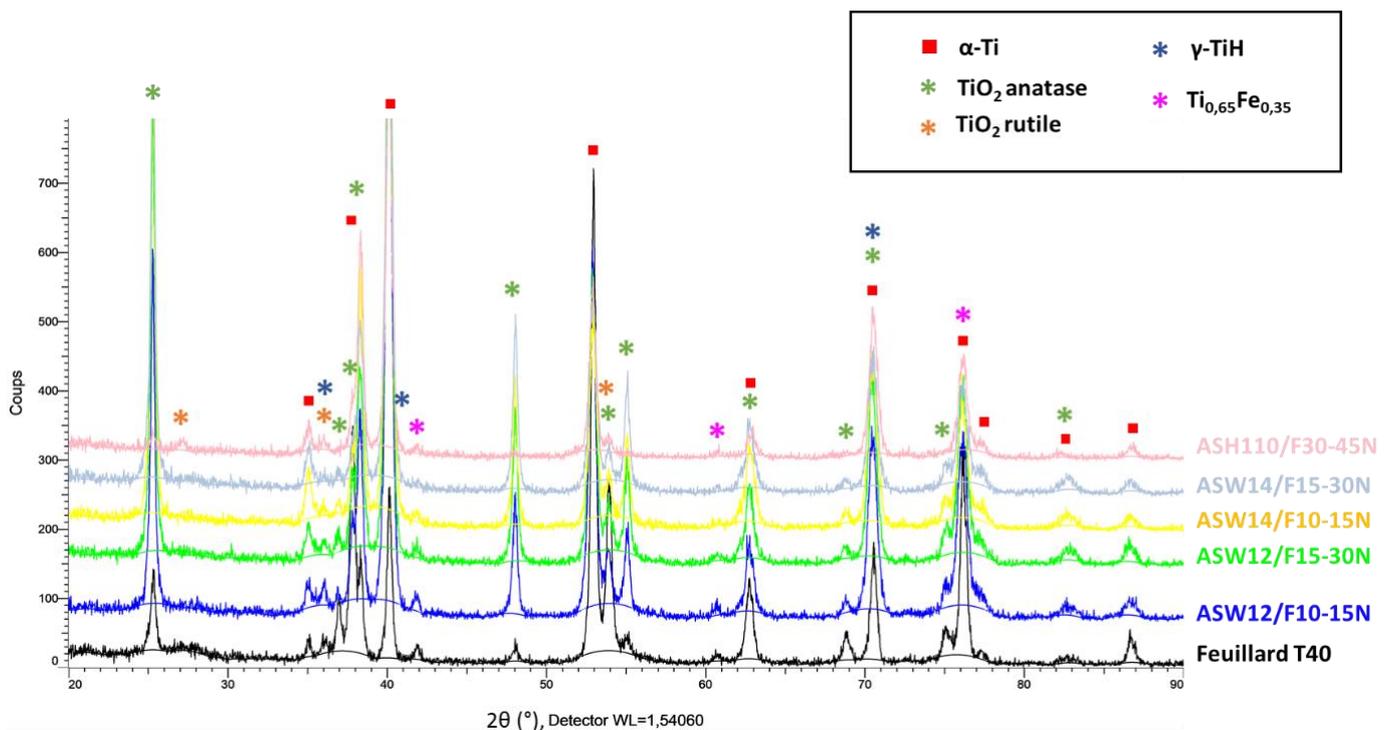


Figure 150: Diffractogrammes RX acquis sur l'une des faces des feuillards grenailés avec des média en acier inoxydable (AWS12, AWS14 et ASH110) et hydrurés pendant 500 heures en autoclave à 250°C

### IV.1.2.1.b Évolution du taux d'hydrogène

#### Résultats de mesure du taux d'hydrogène

La **Figure 151** met en évidence l'indice d'hydruration des feuillards grenailés et du feuillard T40 n'ayant subi aucun traitement. Rappelons que l'indice d'hydruration représente le pourcentage normalisé du taux d'hydrogène absorbé par les différents échantillons, la référence étant le T40 brut.

On constate que certaines conditions de grenailage permettent de réduire la capacité d'absorption de l'hydrogène par le matériau d'au moins 50%. En effet, grenailier le feuillard T40 avec le média ASH110 et une IA F30-45N nous a permis de réduire au maximum la capacité d'hydruration du feuillard T40. Grenailier le feuillard T40 avec la grenaille AZB150 et une IA F10-15N ou F15-30N réduit la capacité d'absorption de la tôle T40 de 50%. Le même constat est observé lorsqu'on grenaille la tôle T40 avec

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

le média AZB425 et une IA F15-30N. Les autres conditions de grenaillage réduisent légèrement la capacité d'absorption d'hydrogène du feuilard T40 ou accélèrent la pénétration de l'hydrogène ou n'ont aucun effet significatif.

Au regard de ces résultats, on peut d'ores et déjà éliminer une potentielle implication de la texture des grains  $\alpha$  et de la densité de dislocations des GNDs sur les résultats obtenus en hydruration. En effet, les grains  $\alpha$  ont conservé leur texture basale inclinée de départ après grenaillage de précontrainte. De plus, tous les feuilards ont une densité de GNDs identiques. Enfin, l'anatase étant l'oxyde majoritairement formé en surface des différents feuilards, il ne semble pas être responsable de la prise ou non de l'hydrogène au sein du matériau. Par ailleurs, les résultats d'hydruration ne semblent également pas liés au choix de l'IA appliquée lors du grenaillage ou au choix du média mais plutôt à la réponse mécanique du matériau.

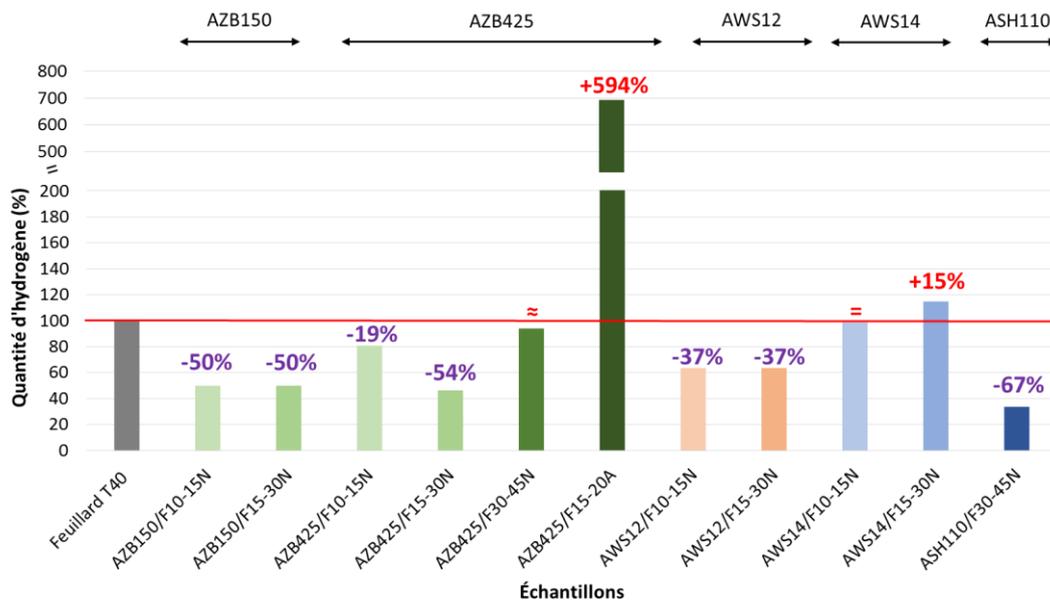


Figure 151: Indices d'hydruration des différents feuilards grenaillés après d'hydruration par voie gazeuse pendant 500 heures, à 250°, en autoclave contenant de l'eau déminéralisée et sous 1,5 bar de pression de dihydrogène.

En ce qui concerne l'hydruration du feuilard AZB425/F15-20A, seul cet échantillon est pourvu de cristallites  $\text{TiFeO}_3$  à sa surface. Par conséquent, il n'est pas impossible que l'indice d'hydruration particulièrement élevée constaté dans cet échantillon provienne de la présence de ces derniers, en particulier de la corrosion localisée qui se produit à leur pied comme l'a montré l'étude menée par Selva [91].

## Partie IV. Etude du comportement en hydratation des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte

Par contre, les cristallites  $H_2TiFe$  observés en surface des échantillons AZB150/F10-15N, AZB150/F15-30N, AZB425/F10-15N et AZB425/F15-30N ne semblent pas avoir de liens avec l'indice d'hydratation puisque leur prise d'hydrogène est différente.

La rugosité, la fraction de longueur de joints des différentes macles et leur proportion ainsi que les contraintes résiduelles varient d'une condition à une autre. Par conséquent, ils peuvent être à l'origine des résultats d'hydratation observés.

### Identification des paramètres responsables de la réduction de la capacité d'hydratation du T40

Le graphe de la **Figure 152a** présente l'indice d'hydratation en fonction de la rugosité pour différents échantillons grenailés. Sont entourés et regroupés par région (région 1, région 2 et région 3) les échantillons ayant un Ra comparable, mais des indices d'hydratation différents. Ainsi, on peut affirmer que la rugosité n'est pas le paramètre à maîtriser pour réduire la prise en hydrogène du T40. Duquesnes a également fait ce constat au cours de ses travaux de thèse [6]. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les médias ont des géométries similaires (sphérique, sphéroïdale ou ellipsoïdale).

Dans le même esprit, la **Figure 152b** met en évidence un graphique représentant l'amplitude de contrainte en surface en fonction de l'indice d'hydratation pour différents échantillons grenailés. Les échantillons dont l'indice d'hydratation est inférieur ou égale à 55% ne sont pas regroupés autour d'un point. Par conséquent, on peut dire que l'amplitude de contrainte superficielle n'est pas le paramètre lié à la réduction de la prise d'hydrogène des échantillons AZB150/F10-15N, AZB150/F15-30N, AZB425/F10-15N et ASH110/F30-45N.

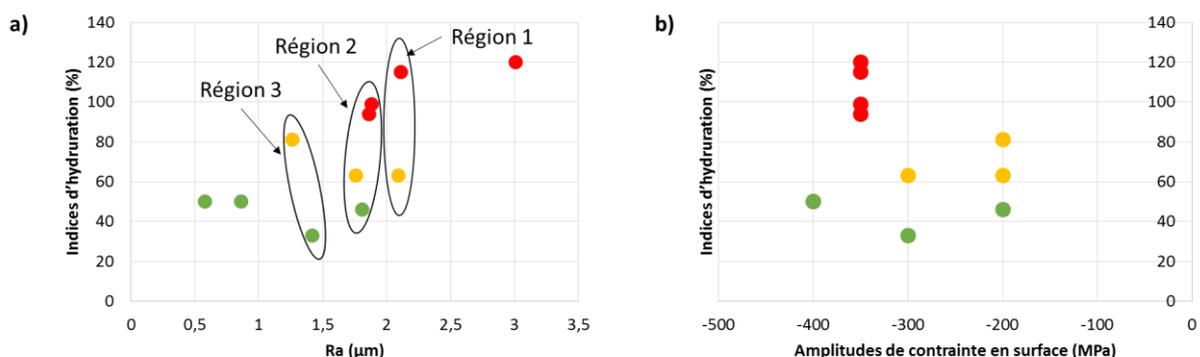


Figure 152: Graphiques présentant respectivement le Ra (a) et l'amplitude de contrainte de surface (b) en fonction de l'indice d'hydratation. Le code couleur représente les échantillons dont l'indice d'hydratation est inférieur ou égale à 55% (en vert), est compris entre 55 et 81% (en orange) et est supérieur ou égale à 81% (en rouge).

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

Les échantillons dont l'indice d'hydruration est inférieur ou égal à 55% semblent respecter un ensemble de conditions. La **Figure 153** met en évidence l'influence de la zone déformée, de l'amplitude maximale de contrainte et de l'épaisseur soumise à un état de contraintes de compression. On remarque que la plupart des échantillons dont la prise d'hydrogène n'excède pas 55% répondent à 3 conditions :

- l'épaisseur déformée est comprise entre 20 et 40  $\mu\text{m}$  (**Figure 153a**);
- la contrainte maximale de compression est comprise entre -450 et -400 MPa (**Figure 153b**);
- l'épaisseur soumise à un état de contraintes de compression mesure environ 100  $\mu\text{m}$  (**Figure 153c**).

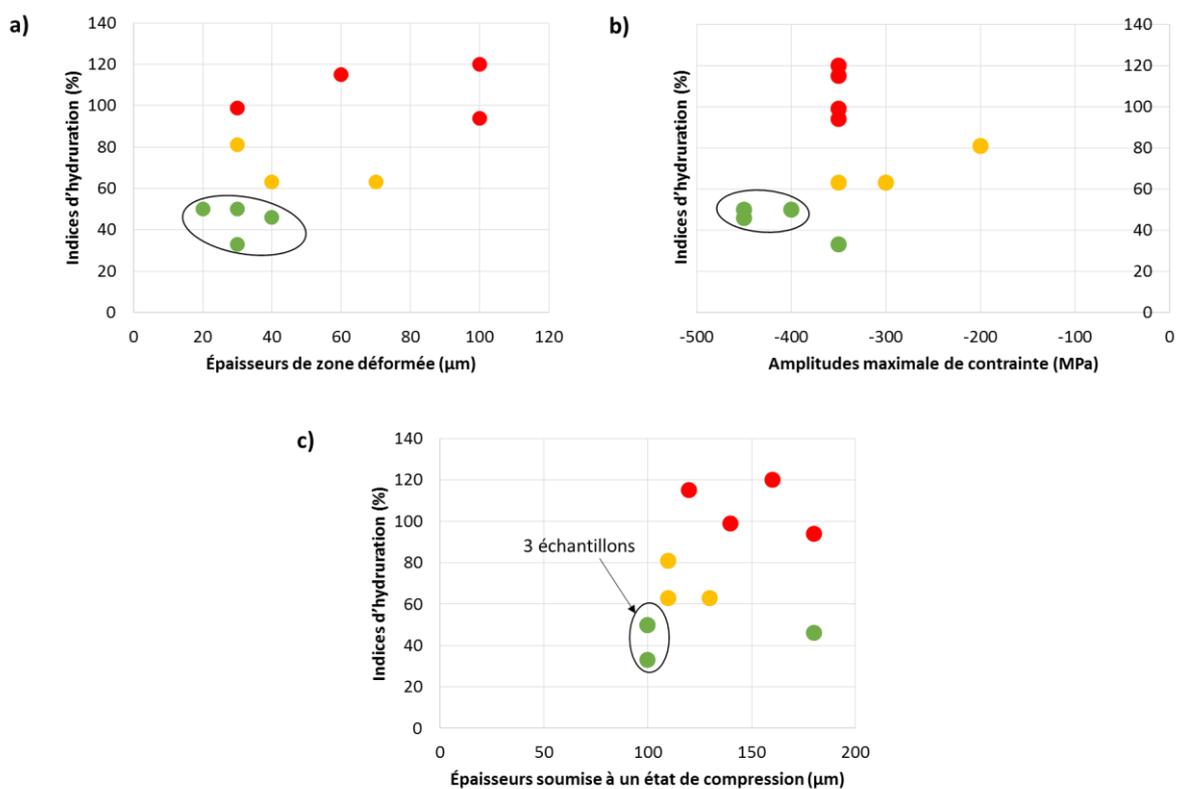


Figure 153: Graphiques présentant l'influence de l'épaisseur déformée (a), de l'amplitude maximale de contrainte (b) et l'épaisseur de soumise à état de compression (c) sur la prise d'hydrogène par le T40. Le code couleur représente les échantillons dont l'indice d'hydruration est inférieur ou égale à 55% (en vert), est compris entre 55 et 81% (en orange) et est supérieur ou égale à 81% (en rouge).

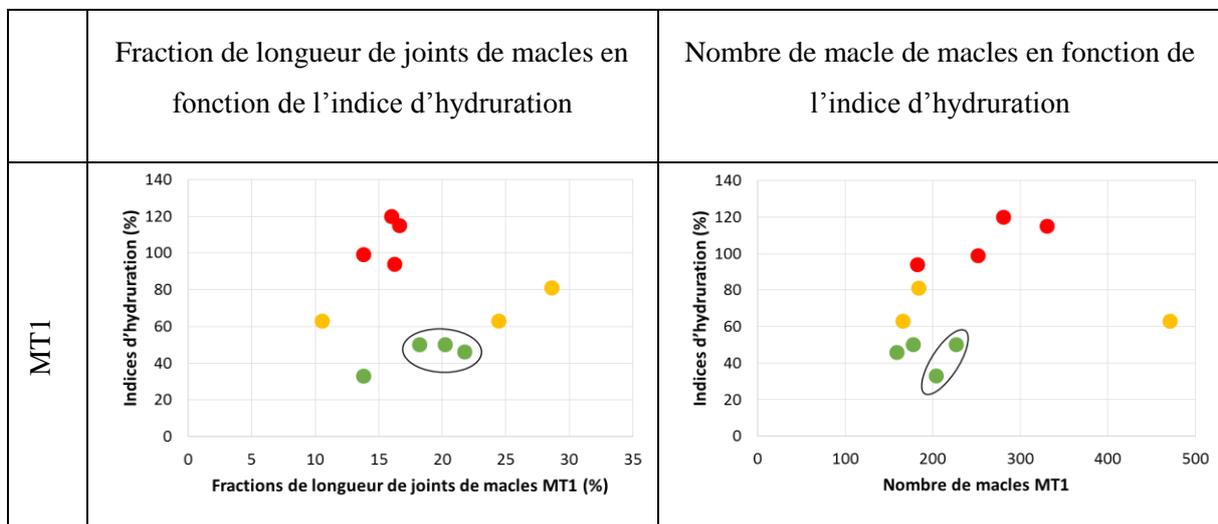
Sachant que les contraintes résiduelles sont générées par la déformation, nous avons tenté de déterminer la proportion de macles ainsi que la fraction de longueur de joints de macles suffisantes pour réduire la prise d'hydrogène du T40. La **Figure 154** met en évidence des graphes faisant varier la fraction de la longueur des joints de chaque macle ainsi que leur proportion en fonction de l'indice d'hydruration pour

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

les différents échantillons grenailés. L'influence des macles **MC2**, **MC3** et **MT2** sur la prise en hydrogène est difficile à mettre en évidence. En effet, seuls 2 feuilards (AZB425/F15-30N et ASH110/F30-45N), au lieu de 4 (AZB425/F15-30N, ASH110/F30-45N, AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N), ont vu leur taux d'hydrogène réduire d'au moins 55%. Les macles **MC2**, **MC3** et **MT2** sont absentes au sein des feuilards AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N, après grenailage. Isoler un intervalle de fraction de longueur de joints de macles ainsi qu'un intervalle de nombre de macles est impossible : plusieurs échantillons peuvent avoir le même nombre de macles et/ou la même fraction de joints de macles et posséder des indices d'hydruration différents.

Par contre, l'influence des macles **MT1** et **MC1** est perceptible (voir les points entourés d'un cercle sur les graphes de la **Figure 154**). D'après ces graphes, pour réduire la prise en hydrogène du T40, il semble nécessaire qu'à la suite du grenailage de précontrainte, on retrouve sur une cartographie EBSD de 150 x 127  $\mu\text{m}^2$  (réalisée avec un pas de 0,3 x 0,3  $\mu\text{m}^2$ ) :

- une proportion de macle **MC1** comprise entre 147 et 187 et dont la fraction de longueur de joints de macles **MC1** est comprise entre 7,68 et 11,14% ;
- une proportion de macles **MT1** comprise entre 204 et 227 et dont la fraction de longueur de joints de macles **MT1** est comprise entre 18,21 et 21,77%.



## Partie IV. Etude du comportement en hydratation des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

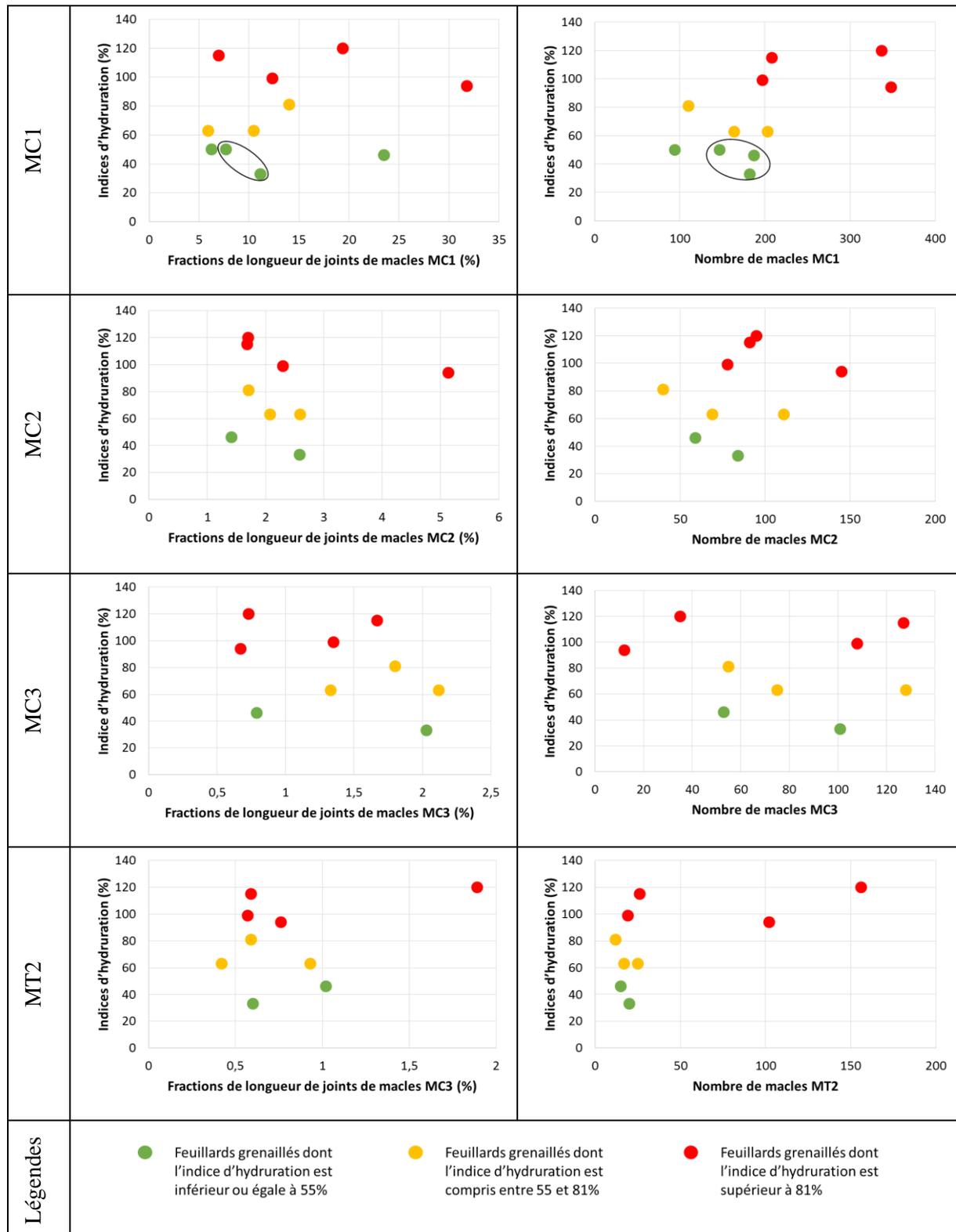


Figure 154: Influence de la fraction de longueur de joints de chaque macle ainsi que leur proportion sur la prise en hydrogène par le T40.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

En traçant un graphe de la fraction de longueur de joints de macles MC1 en fonction de celle des macles MT1 (**Figure 155a**) ainsi que le nombre de macles MC1 en fonction du nombre de macle MT1 (**Figure 155b**), on se rend compte que c'est plutôt le nombre de macles qu'il est nécessaire de maîtriser. On constate un regroupement singulier des points relatifs aux feuillets dont l'indice d'hydruration est compris entre 33% et 63%. Pour réduire la prise d'hydrogène, il semble donc nécessaire de retrouver, sur une cartographie de  $150 \times 127 \mu\text{m}^2$  (avec un pas de  $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ ), une proportion de macles **MC1** comprise entre 147 et 187 et une proportion de macles **MT1** comprise entre 159-227.

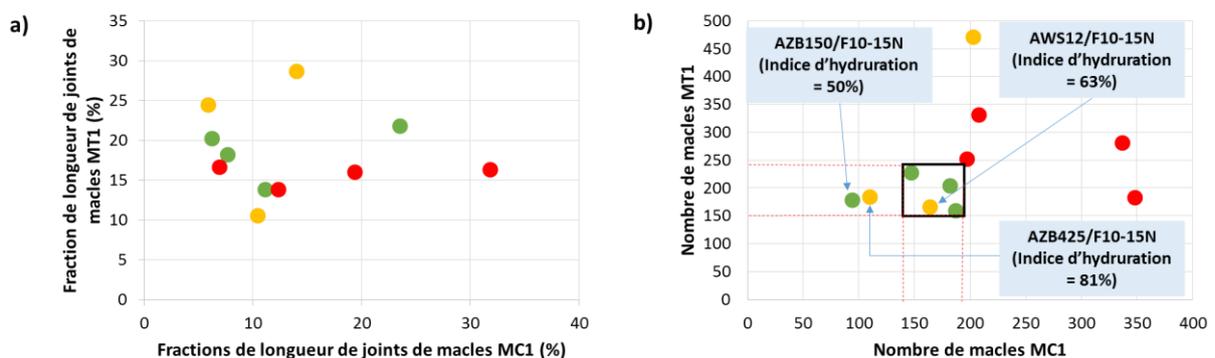


Figure 155: Graphiques représentant la fraction de longueur de joints de macles MT1 en fonction de la longueur de joints de macles MC1 (a) et le nombre de macles MT1 en fonction du nombre de macles MC1 (b).

En somme, pour réduire l'indice d'hydruration du T40, une combinaison de plusieurs paramètres est nécessaire, à savoir :

- une proportion de macle **MC1** et **MT1** particulière ;
- une déformation de la surface du matériau sur une profondeur n'excédant pas  $40 \mu\text{m}$  ;
- une amplitude maximale de contrainte d'environ  $-450 \text{ MPa}$  ;
- une épaisseur de matière soumise à un état de contraintes de compression d'environ  $100 \mu\text{m}$ .

L'influence de la position de l'amplitude maximale de contraintes n'a pu être évaluée précisément en raison de l'absence de certaines données relatives à un enlèvement de matière trop important. Toutefois, les amplitudes maximales de contrainte comprises entre  $-450 \text{ MPa}$  et  $-400 \text{ MPa}$  sont situées entre  $15$  et  $40 \mu\text{m}$  en-dessous de la surface (**Tableau 32**).

### IV.1.2.1.c Évolution de la couche d'oxyde

La **Figure 156** illustre les profils SIMS d'éléments chimiques comme l'hydrogène et l'oxygène présents au sein des feuillets T40, AZB150/F10-15N et AZB425/F15-20A hydrurés. On remarque d'ores et déjà

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

que la couche d'oxyde à la surface des deux échantillons est moins importante comparée à celle du T40 brut. Le temps d'érosion de la couche d'oxyde présente en surface des feuilards AZB150/F10-15N et AZB425/F15-20A est inférieur à celui du T40 qui vaut 440 secondes. Composé du rutile et de l'anatase, le temps d'érosion du feuillard AZB425/F15-20A n'est pas influencé par la nature de l'oxyde car les deux oxydes ont la même dureté [137]. Par conséquent, on peut affirmer que le grenailage de précontrainte appliqué freine l'oxydation du T40.

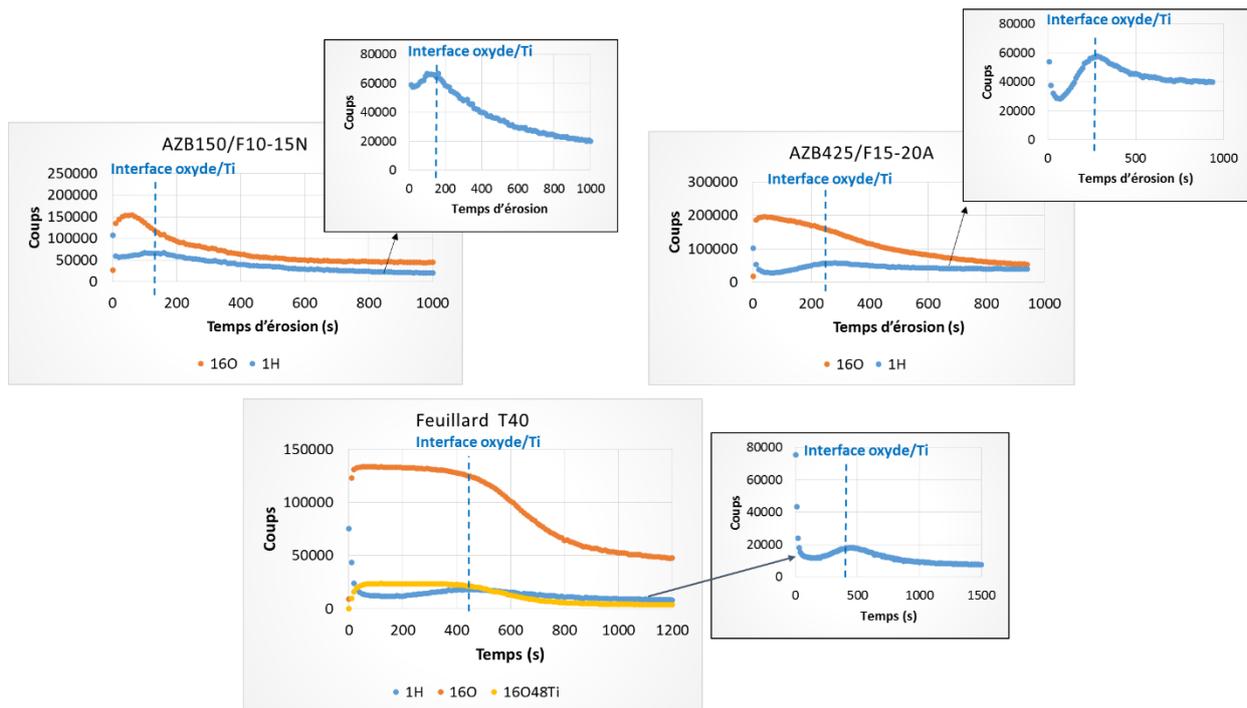


Figure 156: Profils SIMS de l'hydrogène et de l'oxygène contenus dans les feuilards T40, AZB150/F10-15N et AZB425/F15-20A hydrurés. Celui de l'oxyde est exceptionnellement mis sur le graphe du Feuillard T40 pour mieux identifier l'interface oxyde/métal

De plus, les allures des différents profils SIMS de l'hydrogène dans l'oxyde de titane sont comparables quelle que soit la nature de l'oxyde, son épaisseur et le taux d'hydrogène absorbé par les différents feuilards. Par contre, un pic apparaît à l'interface métal/oxyde traduisant ainsi une accumulation de l'hydrogène à cet endroit. L'écart entre les maxima des courbes issues des tôles grenillées par rapport à ceux relatifs au T40 non traité confirme que le grenailage de précontrainte affecte le comportement de l'alliage vis-à-vis de l'hydruration à l'interface interne métal/oxyde.

De même, l'écart entre le nombre de coups relevé à l'interface et celui identifié dans le volume de l'alliage est plus important dans AZB150/F10-15N que dans les deux autres échantillons. Cela suppose qu'il y a plus d'hydrogène à l'interface oxyde/métal dans ce feuillard et que l'hydrogène est

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

difficilement absorbé par le matériau lorsqu'on y introduit un certain nombre de macles, de contraintes résiduelles mais également une certaine épaisseur de matière déformée et soumise à un état de contraintes de compression.

La **Figure 157** met en évidence les profils SDL quantitatifs (% massique en fonction de la profondeur) réalisés sur les feuilards T40, AWS14/F15-30N et AZB150-F15-30 dont l'indice d'hydruration est respectivement 100%, 115% et 50%. Elle nous permet de comparer l'évolution du domaine où l'oxygène est présent (oxyde et métal enrichi en oxygène), avant et après hydruration. Bien que la quantification ne soit pas optimisée pour les couches minces d'oxyde de titane et qu'on ne tienne pas compte de l'hydrogène en raison de difficultés de calibration, une comparaison est possible. Comme pour les échantillons laminés, on constate que le domaine où l'oxygène est présent évolue très peu (feuilleard T40 et AWS14/F15-30N) voire quasiment pas (AZB150/F15-30N) après hydruration. Ce domaine demeure fin (de l'ordre de quelques nanomètres) avant et après hydruration et peut difficilement faire obstacle à l'hydrogène au point de modifier de façon aussi significative l'indice d'hydruration du T40 après grenailage. Par conséquent, dans nos conditions d'essai, la couche d'oxyde ne semble pas être un paramètre de premier ordre responsable des indices d'hydruration obtenus.

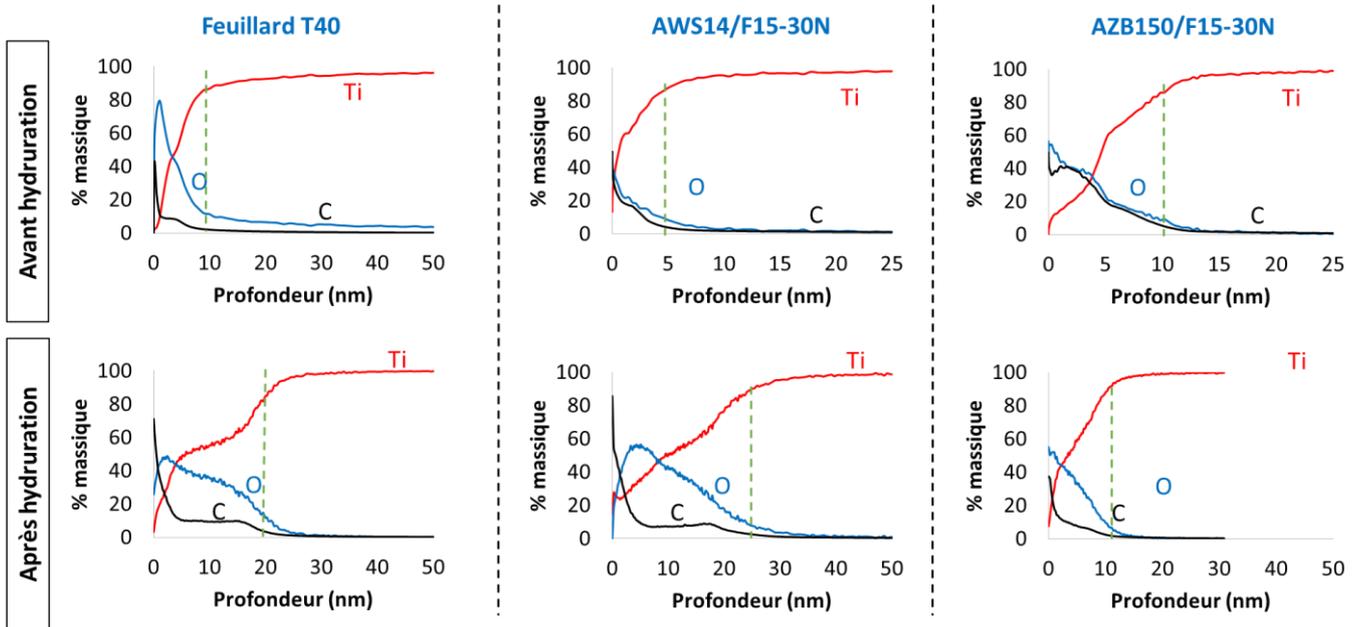


Figure 157: Profils SDL quantitatifs réalisés sur les feuilards T40, AWS14/15-30N et AZB150/F15-30N, dont les indices d'hydruration sont respectivement égaux à 100, 115 et 50%, avant et après les essais d'hydruration effectués à 250°C, pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bars de dihydrogène.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte

---

### *IV.1.2.1.d Organisation des hydrures au sein de la microstructure*

Une observation de la tranche des différents feuillards est réalisée par microscope électronique à balayage (MEB).

#### **Feuillards dont la capacité d'hydruration a été réduite d'au moins 50%**

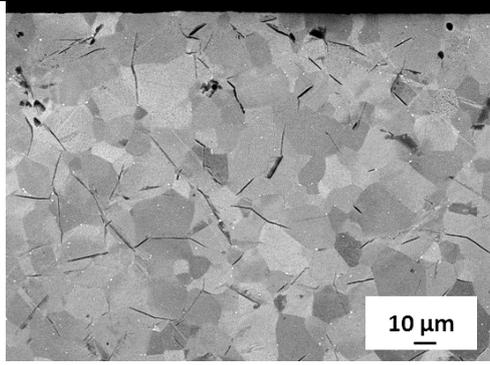
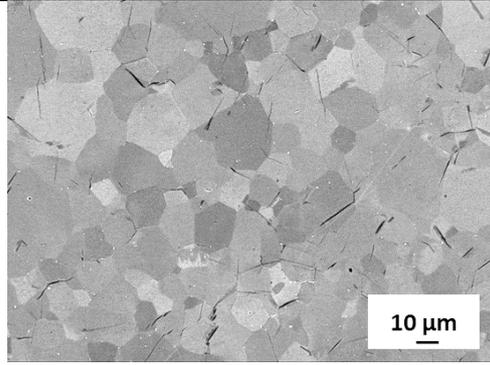
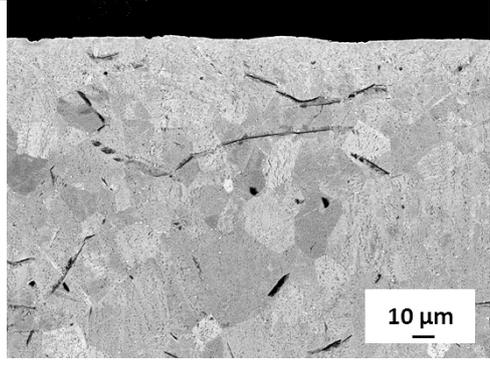
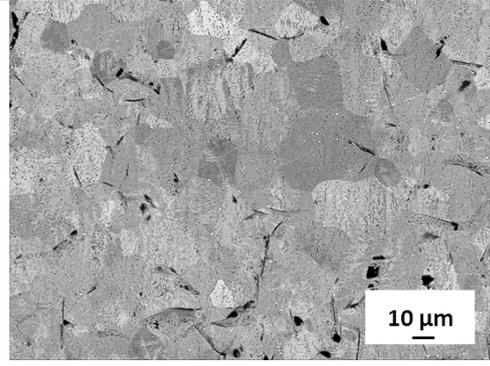
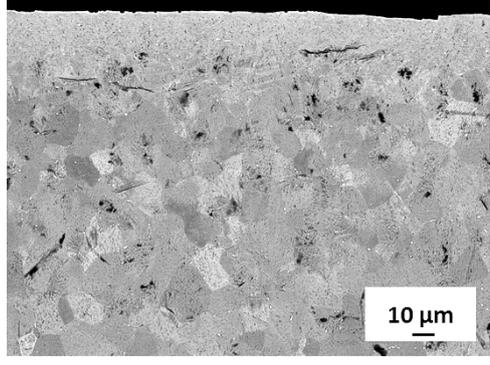
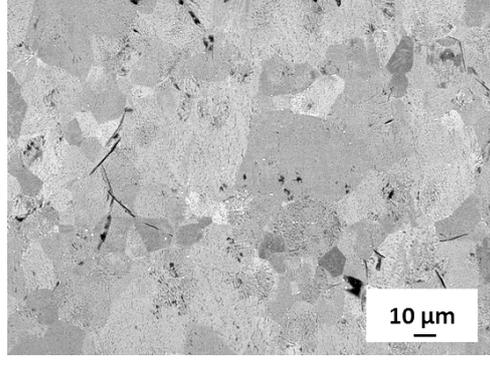
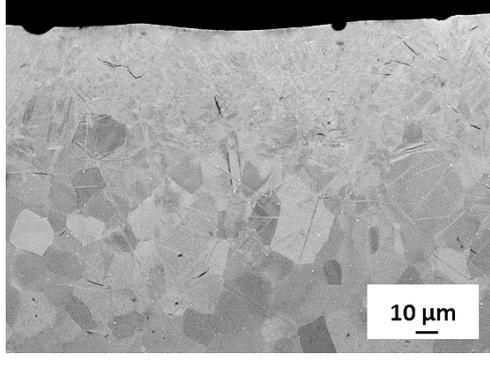
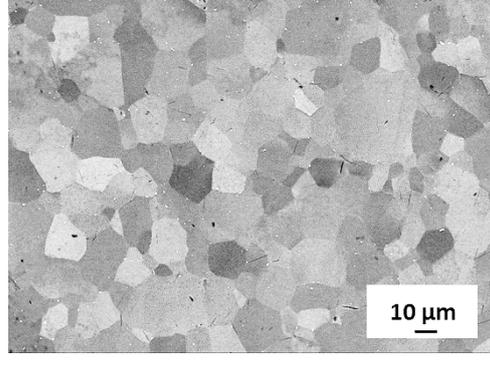
La **Figure 158** présente les micrographies MEB prises au bord (à proximité de la surface grenailée) et au centre des feuillards dont les conditions de grenailage de précontrainte ont permis de réduire la capacité d'absorption de l'hydrogène d'au moins 50%.

Au sein du feuillard T40 non traité puis hydruré, les hydrures sont fins (épaisseur inférieure à 1  $\mu\text{m}$ ) et de longueur variable. Lorsqu'ils rencontrent les joints de grains, ces derniers voient leur trajectoire déviée. Cela est dû au fait que les grains voisins sont orientés différemment. Aussi, la répartition des hydrures est homogène dans l'ensemble du feuillard et ils ne semblent pas avoir une orientation préférentielle.

Sur les autres micrographies, on constate qu'il y a réduction de la quantité d'hydrure au sein de la matrice après avoir grenailé puis hydruré la tôle T40. Sur les micrographies du feuillard AZB150/F10-15N et AZB150/F15-30N, les hydrures sont plus épais que ceux observés au sein des feuillards AZB425/F15-30N et ASH110/F30-45N car ces derniers ont réagi avec l'hydrogène contenu dans la solution utilisée lors du polissage. Il semble que la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  rajoutée à la silice colloïdale était suffisamment importante pour faire réagir les hydrures.

De manière générale, les hydrures sont plus petits et plus fins que ceux apparus au sein du feuillard T40. A la surface du feuillard ASH110/F30-45N, des hydrures sont regroupés, parallèles entre eux et orientés dans le sens de laminage. Ils sont localisés dans l'épaisseur de matière déformée qui est soumise à un état de contraintes de compression.

Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

	Bord du feuillard	Centre du feuillard
Feuillard T40		
AZB150/F10-15N		
AZB150/F15-30N		
AZB425/F15-30N		

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

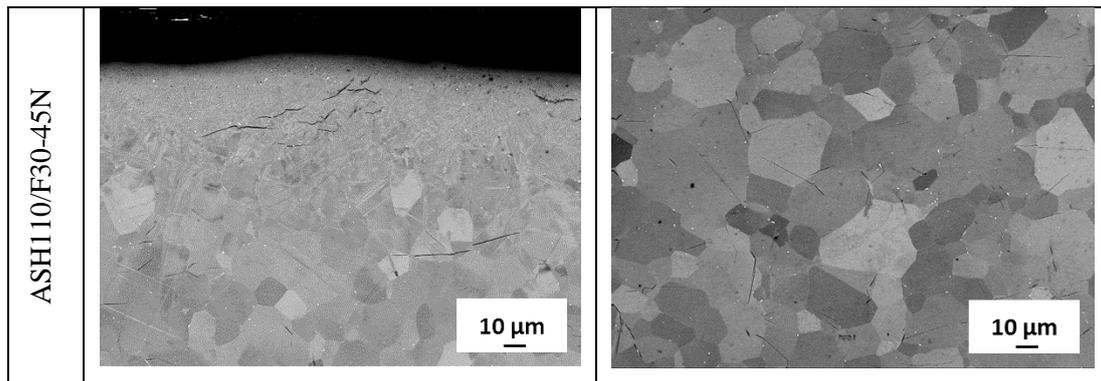
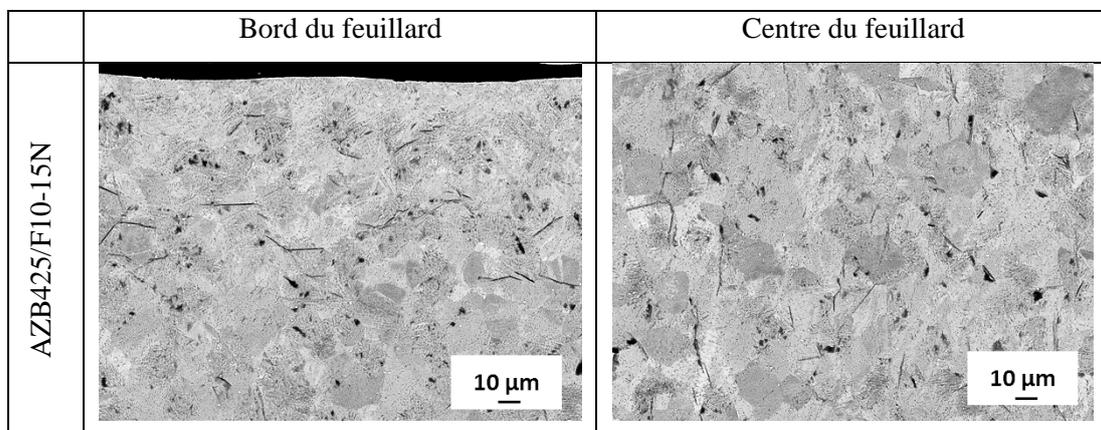


Figure 158: Micrographies MEB (contraste BSE) prises au bord et au centre du feuillet T40 et des feuillets grenailés dont la capacité d'hydruration a été réduite d'au moins 50% (AZB150/F10-15N, AZB150/F15-30N, AZB425/F15-30N et ASH110/F30-45N).

### Feuillets dont la capacité d'hydruration a été réduite de 19% ou 37%

La **Figure 159** met en évidence les micrographies MEB des feuillets dont la capacité de chargement en hydrogène a diminué soit de 19% (feuillet AZB425/F10-15N), soit de 37% (feuillets AWS12/F10-15N et AWS12/F10-15N). On remarque que la proportion d'hydrures au sein du feuillet AZB425/F10-15N semble comparable à celle du feuillet T40. La proportion d'hydrures formés au sein des feuillets AWS12/F15-30N semble similaire à celle générée au sein du feuillet AWS12/F10-15N. On constate également que la répartition des hydrures est hétérogène dans l'ensemble de la matrice. Lorsqu'ils sont en quantité suffisante, ils sont orientés parallèlement à la surface du feuillet dans la zone déformée, tandis qu'ils sont orientés perpendiculairement à la surface, au centre du feuillet. Leur orientation particulière à la surface pourrait être due aux contraintes de compression superficielles générées par le grenailage, alors qu'au centre leur orientation pourrait être associée aux contraintes de tension relatives à l'équilibre statique du matériau.



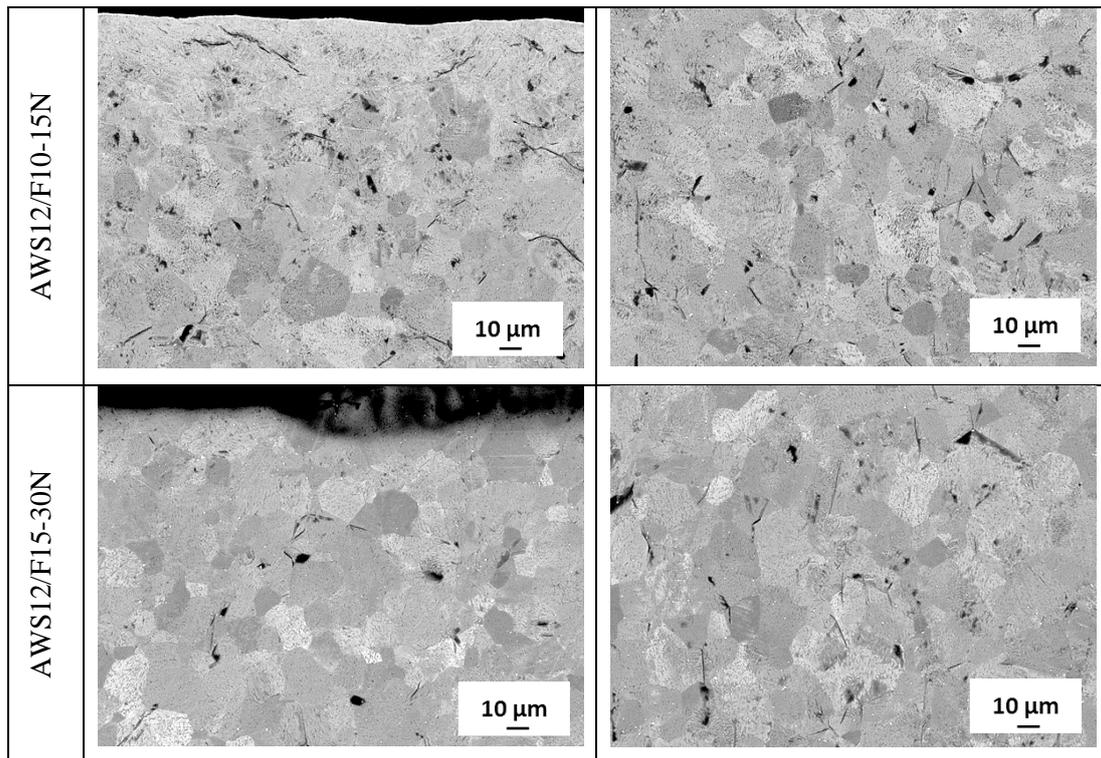


Figure 159: Micrographies MEB (contraste BSE) prises au bord et au centre des feuillets grenailés dont la capacité d'hydruration a été réduite de 19% (AZB425/F10-15N) et de 37% (AWS12/F10-15N et AWS12/F15-30N).

### Feuillets dont la capacité d'hydruration n'a pas été modifiée ou a été amplifiée

La **Figure 160** met en exergue les micrographies MEB acquises au bord et au centre des feuillets grenailés dont la capacité d'hydruration n'a pas été modifiée de manière significative (AZB425/F30-45N et AWS14/F10-15N) ou dont la capacité de chargement a augmenté soit de 15% (AWS14/F15-30N), soit de 594% (AZB425/F15-20A). On retrouve l'orientation préférentielle observée à la **Figure 159**. Les hydrures sont majoritairement orientés perpendiculairement à la surface au centre des feuillets et parallèlement dans la zone déformée en raison des contraintes introduites. La taille et l'épaisseur des hydrures sont proches de celles du feuillet T40. Toutefois, on remarque qu'au sein du feuillet AZB425/F15-20A, on retrouve des hydrures plus épais (épaisseur de 3 µm environ) et d'autres hydrures fins (inférieure à 1 µm).

Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillards Ti-CP après grenailage de précontrainte

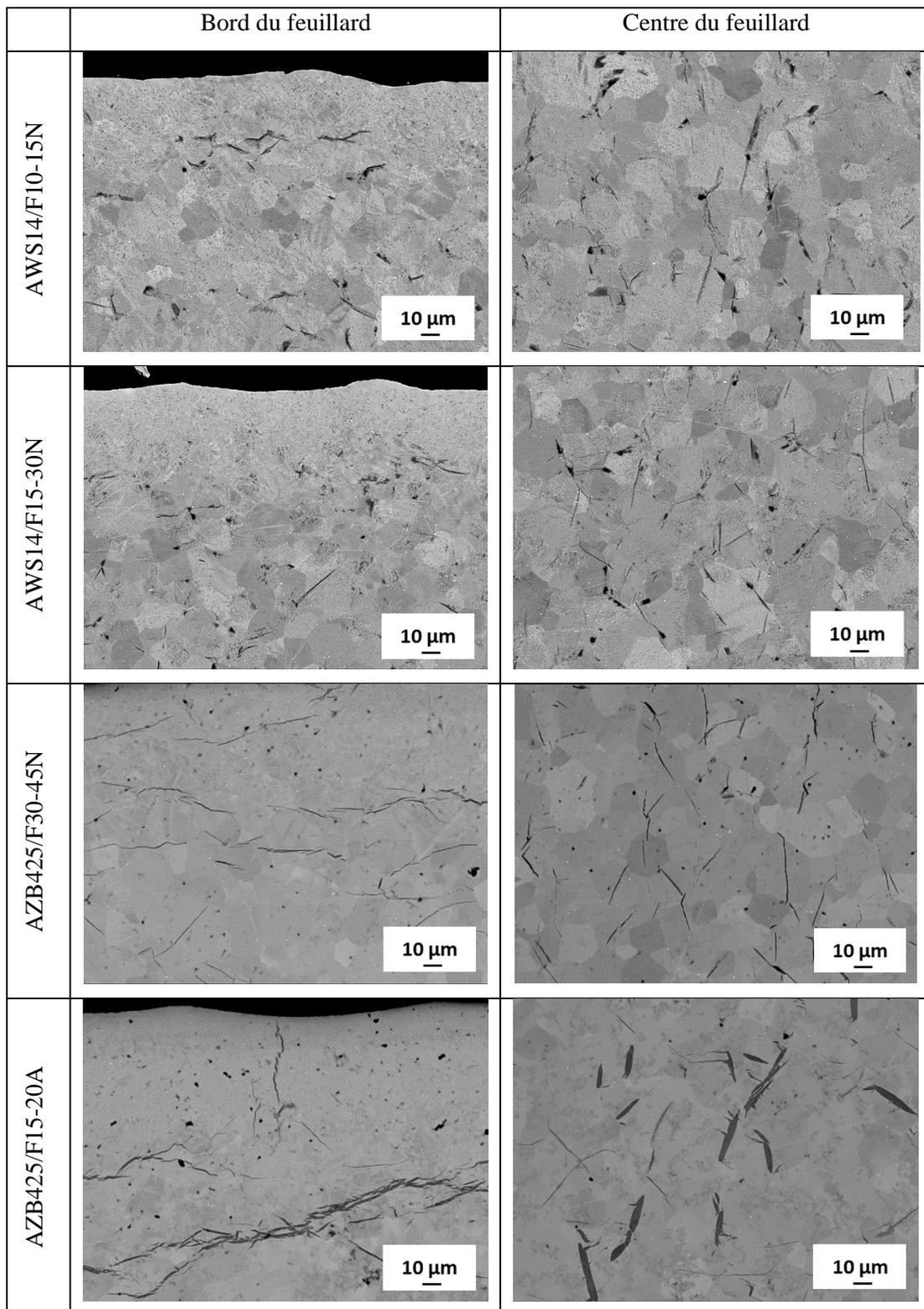


Figure 160: Micrographies MEB (contraste BSE) prises au bord et au centre des feuillards grenailés dont la capacité d'hydruration a été maintenue comme telle (AZB425/F30-45N et AWS14/F10-15N) et ceux dont la capacité de chargement a augmentée soit de 15% (AWS14/F15-30N) ou soit de 594% (AZB425/F15-20A).

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

---

### IV.1.2.1 Synthèse

L'étude menée ci-avant nous a permis de mettre en évidence la capacité que possède le procédé de grenailage de précontrainte à freiner l'absorption de l'hydrogène par le T40 et ce, en jouant sur un ensemble de paramètres. En effet, pour réduire le taux d'hydrogène d'au moins 55%, il est nécessaire de respecter un certain nombre de conditions :

- déformer la sous-surface sur une profondeur maximale de 40  $\mu\text{m}$  ;
- générer une couche soumise à un état de contraintes de compression de 100  $\mu\text{m}$  ;
- introduire dans le matériau une amplitude maximale de contrainte de compression proche de -450 MPa, de sorte qu'elle se situe approximativement à une profondeur de 40  $\mu\text{m}$  sous la surface;

Par ailleurs, il faut également retrouver, sur une cartographie EBSD de 150 x 127  $\mu\text{m}^2$  (réalisée avec un pas de 0,3 x 0,3  $\mu\text{m}^2$ ) :

- une proportion de macle **MC1** comprise entre 147 et 187 ;
- une proportion de macles **MT1** comprise entre 159 - 227.

Pour remplir ces conditions, il est judicieux de grenailer le T40 de façon modérée avec un média de faible taille (AZB150 ou ASH110) et/ou une IA faible (F10-15N).

Les essais de grenailage nous ont aussi permis de confirmer que la texture cristallographique, la rugosité, l'oxyde de titane (rutile et anatase) ne sont pas des paramètres de premier ordre dans la réduction de la capacité de chargement en hydrogène par le T40.

De plus, les contraintes résiduelles de compression et de traction induisent une orientation particulière des hydrures au sein de la matière lorsque ces derniers sont suffisamment présents dans la matrice. Dans la zone soumise à un état de contraintes de compression, les hydrures sont orientés parallèlement à la surface tandis qu'ils sont orientés perpendiculairement à la surface dans la zone soumise à un état de contraintes de tension.

## IV.2 Etude du comportement en hydruration des tubes en titane grade 2 (T40) roulés, soudés, puis grenailés

Pour le grenailage du tube T40, nous avons demandé à l'entreprise SFGP de reproduire les conditions de grenailage qui nous ont permis d'obtenir les meilleurs indices d'hydruration (environ 50% et 33%).

L'indice d'hydruration d'environ 50% est obtenu en grenillant le feuillard T40 avec le média AZB150 et une IA F10-15N ou F15-30N, ou avec un média AZB425 et une IA F15-30N. Pour reproduire le même indice d'hydruration, nous avons choisi de greniller le feuillards T40 avec le plus petit média en céramique (AZB150) et la plus faible IA (F10-15N). Pour reproduire un indice d'hydruration d'environ 33%, le tube T40 a été grenillé avec le média ASH110 et une IA F30-45N.

### IV.2.1 Effet de la géométrie sur l'hydruration

Le tube T40 est mis en œuvre à partir du feuillard T40. Le mode d'élaboration du tube est précisé dans le chapitre **II.1.2.1**. Les contraintes résiduelles induites par la mise en forme du tube sont relaxées grâce à un traitement de recuit. De ce fait, nous allons uniquement nous intéresser à la déformation induite dans le tube dans son état de livraison aux clients de NEOTISS (toutes les opérations de mise en forme ont été réalisées), puis après grenailage.

#### IV.2.1.1 Microstructure des tubes T40

Dans le chapitre **II.1.2.1**, les micrographies MEB de la zone fondue (nommée ZF), de la zone affectée thermiquement (nommée ZAT) et de la zone non fondue (non affectée par le soudage nommée ZNF) sont mises en évidence. Elles ont révélé la présence de quelques hydrures, quasi imperceptibles. Dans la ZNF, les grains sont équiaxes et maclés. On y retrouve également des précipités de  $Ti_{0,65}Fe_{0,35}$ . Par contre, dans la ZF, les grains ne sont pas définis en raison d'un refroidissement rapide à la suite du traitement thermique mis en œuvre par NEOTISS et on y retrouve une microstructure en lattes (voir **Figure 52** au chapitre **II.1.2.2**). De plus, la zone ZF est plus dure (voir **Figure 53** au chapitre **II.1.2.2**) que la zone ZNF, certainement en raison d'une composition en fer ou en oxygène différente.

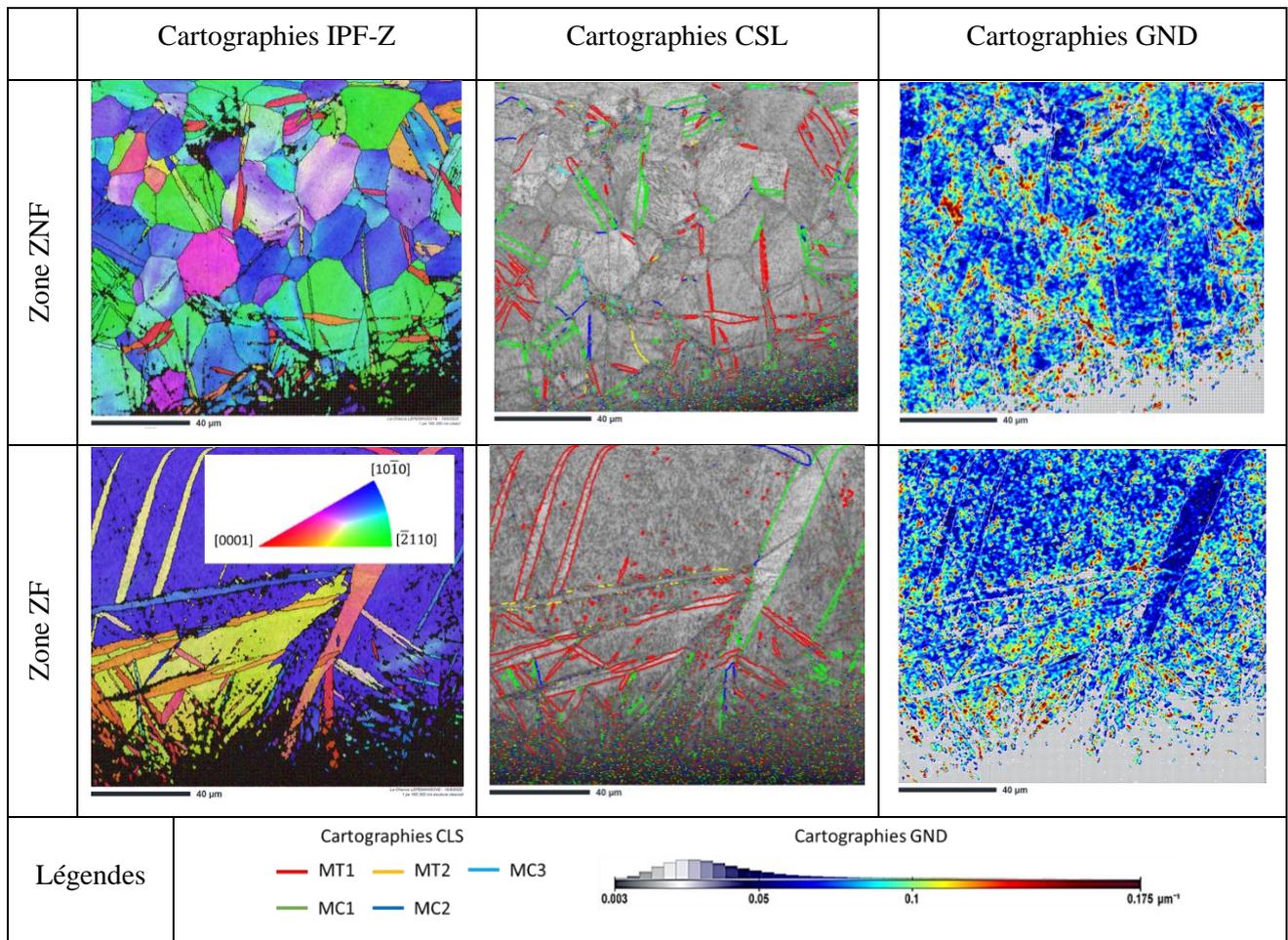
La **Figure 161** présente les cartographies EBSD, cartographies CSL et cartographies GND de la ZNF et de la ZF du tube T40. On remarque, sur ces cartographies, que le bord du tube T40 n'est pas indexé. Cela est dû au fait que la résine utilisée n'est pas parfaitement conductrice. Les cartographies restent toutefois exploitables.

Sur les cartographies EBSD, on retrouve des macles dans les deux zones. En effet, pour obtenir le tube T40 à partir du feuillard, le mécanisme de déformation activé est principalement le maclage (**Figure 162**). Les macles **MC1** et **MT1** apparaissent majoritairement dans la matrice. On détecte également la présence de macles **MT2** sur les profils de désorientation des grains présents dans les deux zones. Toutefois, des glissements de dislocations ont lieu. Il faut noter que les macles présentes dans la zone

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

fondu apparaissent après le soudage, certainement lors du calibrage et/ou de dressage (voir Figure 51 au chapitre II.1.2.1).

Les cartographies CSL montrent qu'hormis les macles identifiées à la **Figure 162**, des macles **MC2** sont présentes dans la région ZNF et ZF. Par contre, les macles **MC3** sont uniquement présentes au sein de la région ZNF du tube. Les fractions de longueur de joints de grains des macles ainsi que leur proportion sont déterminées et mises en évidence à la **Figure 163**.



*Figure 161: Cartographies EBSD, CSL et GND de la zone ZNF et ZF du tube T40.*

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

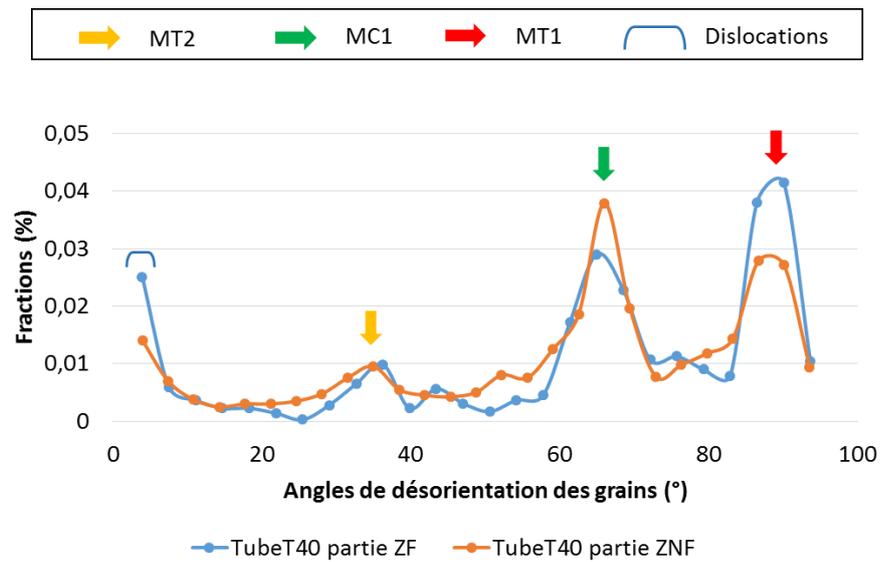


Figure 162: Profils de désorientation des grains présents au sein de la zone ZNF (orange) et ZF (bleu) du tube T40.

On constate que :

- La fraction de longueur de joints de macles **MC1** est plus importante dans la zone ZNF alors que la proportion de macles **MC1** des deux zones est comparable. Cela signifie que les macles **MC1** sont plus longues dans la zone non fondue (ZNF).
- La fraction de longueur de joints de macles **MT1** est identique dans les deux zones tandis que leur proportion est moins importante dans la zone non fondue (ZNF). Cela suppose également que les macles **MT1** sont plus longues dans la zone non fondue (ZNF).
- Les fractions de longueur de joints de macles **MT2** et **MC3** au sein des régions sont les mêmes ; de même pour leur proportion.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

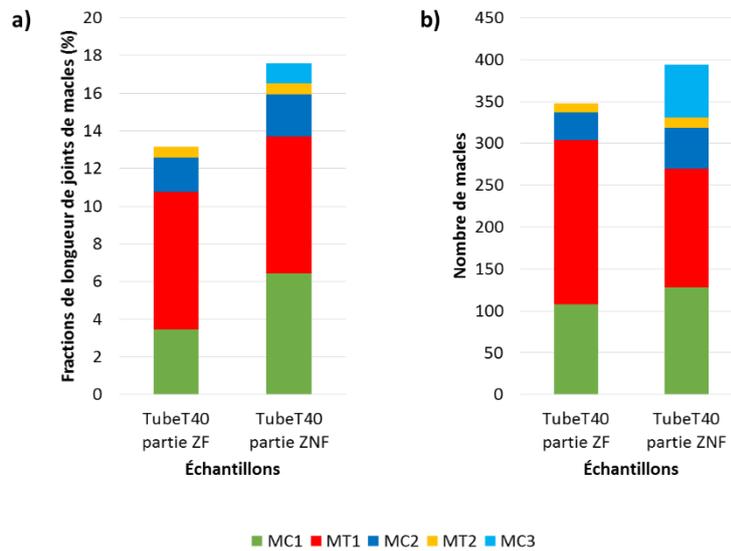


Figure 163: Fraction de longueur de joints de chaque macle et leur proportion au sein de la zone ZNF et ZF du tube T40.

### IV.2.1.2 Hydruration du tube T40 non grenailé

Le tube T40 est hydruré dans les mêmes conditions que celles du feillard T40, c'est-à-dire à 250°C pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et sous 1,5 bar de pression de dihydrogène.

La **Figure 164** met en évidence l'indice d'hydruration du feillard T40 et celui des zones ZNF et ZF du tube. L'indice d'hydruration du feillard est normalisé à 100%.

On remarque que la zone soudée du tube absorbe moins d'hydrogène contrairement à la zone non fondue. Cela pourrait être dû à la microstructure, au traitement thermique de recuit subi après le soudage, ou encore à la composition chimique. Dans le chapitre **II.1.2.2**, les mesures de dureté ont révélé que la zone fondue est plus dure que la zone non fondue sans doute à cause d'une différence au niveau de la quantité de fer et/ou d'oxygène :

- Duquesnes a montré que les différents éléments chimiques constitutifs du T40 n'ont pas d'influence sur la prise ou non de l'hydrogène par le T40. On peut par conséquent éliminer l'hypothèse d'un potentiel effet des éléments chimiques sur l'indice d'hydrogène constaté dans la ZF.
- Un potentiel effet du traitement thermique supposerait que les effets constatés sur la zone ZF se répercutent sur la zone ZNF, ce qui n'est pas le cas. On peut par conséquent éliminer l'hypothèse d'un potentiel effet du traitement thermique sur l'indice d'hydrogène constaté dans la ZF.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuillets Ti-CP après grenailage de précontrainte

- Par effet de la microstructure, on sous-entend l'effet de l'absence de grains bien définis dans la ZF, laissant supposer qu'il y ait moins de dislocations disponibles ou qu'elles sont moins mobiles ou que des macles soient déjà initialement présentes dans le matériau. Auquel cas, la proportion importante de macles MT1 et/ou l'absence de joints de grains (moins de dislocations mobiles) pourraient expliquer les indices d'hydruration obtenus.

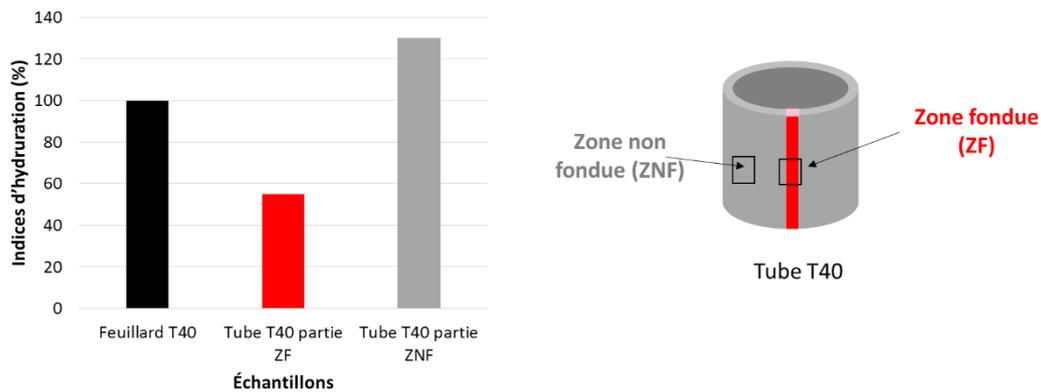


Figure 164: Comparaison des indices d'hydruration de feuillard T40 et des deux zones du tube T40 brut (ZNF et ZF) accompagné d'un schéma les différentes zones où ont été prélevés les échantillons

Toutefois, on remarque à la **Figure 165** que les profils du tenseur des deux zones ont une densité de dislocations identique.

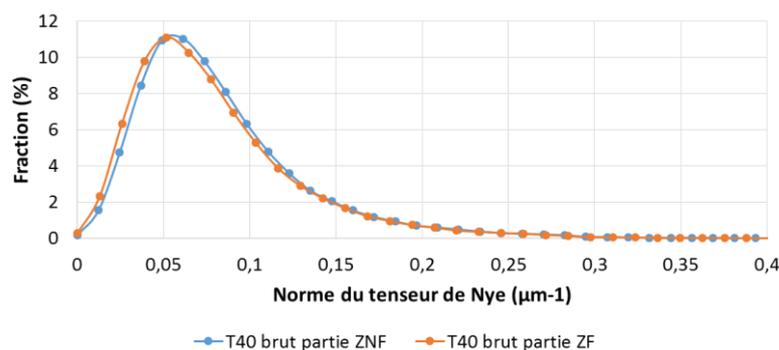


Figure 165: Profils du tenseur de Nye de la zone fondue (ZN) et de la zone non fondue (ZNF).

Des dislocations moins mobiles par la forte présence de macles MT1 et/ou l'absence de joints de grains semblent donc les hypothèses les plus plausibles pour expliquer les indices d'hydruration constatés. En

effet, ils constituent les deux principaux éléments qui diffèrent entre la zone ZNF et la zone ZF du tube T40.

## IV.2.2 Grenailage de précontrainte des tubes T40

### IV.2.2.1 Grenailage avec un média en céramique

La **Figure 166** illustre la microstructure du bord interne et du bord externe du tube AZB150/F10-15N et ce, au niveau des zones ZNF et ZF. On remarque qu'à la surface externe du tube, la zone déformée est plus importante que celle du côté de la surface interne. Toutefois, l'épaisseur de couche déformée est légèrement plus importante dans la zone non fondue. Au niveau du bord interne, la surface est à peine déformée. La vitesse d'impact semble avoir été moins importante compte-tenu du faible diamètre des tubes.

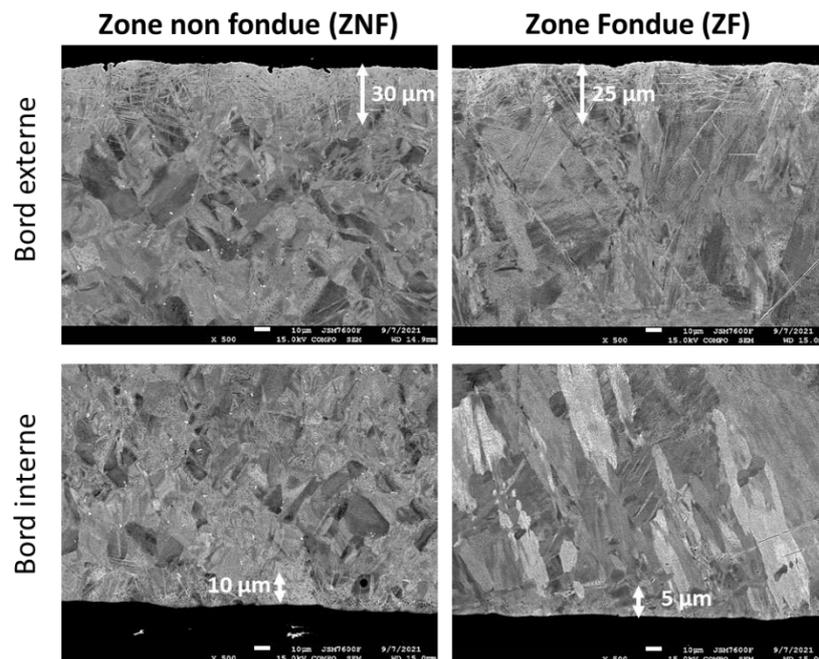


Figure 166: Micrographies MEB (contraste BSE) du bord interne et du bord externe du tube T40 grenailé avec un média AZB150 et une IA F10-15N.

### IV.2.2.2 Grenailage avec un média en acier inoxydable

La **Figure 167** présente les micrographies MEB du bord interne et du bord externe du tube ASH110/F30-45N et ce, au niveau des zones ZNF et ZF. On constate que la réponse du matériau est différente dans

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

les deux zones. Au niveau de ZF, les surfaces interne et externe du tube ne semblent pas se déformer de la même manière. L'épaisseur de matière déformée est d'environ 60  $\mu\text{m}$  du côté du bord extérieur. Elle est de 30  $\mu\text{m}$  côté du bord intérieur. Par contre, au niveau de ZNF, on remarque que l'épaisseur de matière déformée est identique. Ces résultats semblent indiquer que la dureté au niveau de la zone fondue n'est pas répartie de façon homogène sur toute l'épaisseur du tube, ce qui n'est pas le cas de la zone non fondue.

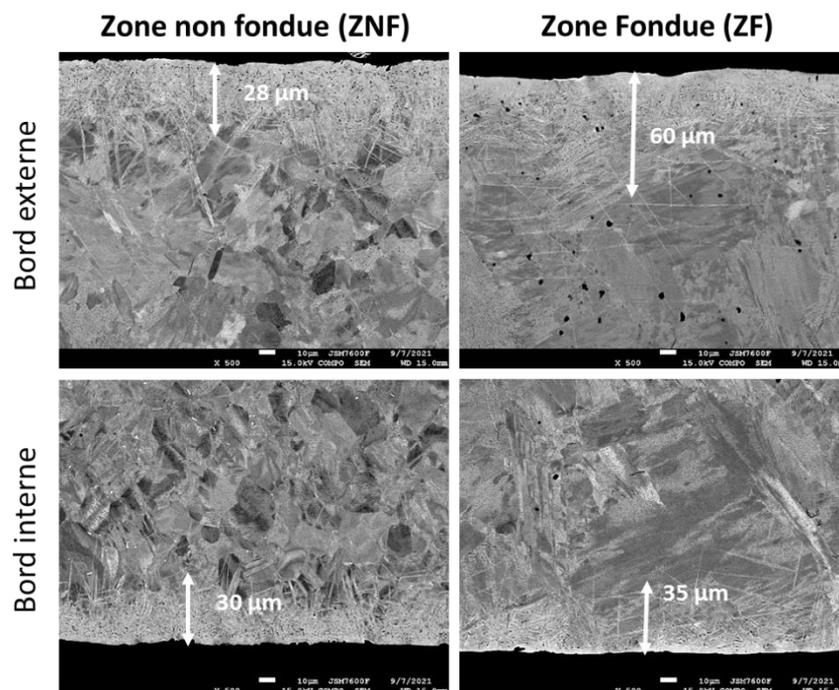


Figure 167: Micrographies MEB (contraste BSE) du bord interne et du bord externe du tube T40 grenailé avec un média ASH110 et une IA F30-45N.

### IV.2.3 Hydruration des tubes T40 grenailés

Compte-tenu de la réponse mécanique qui diffère d'une région à une autre du tube, nous allons déterminer l'impact du grenailage sur la capacité d'absorption de l'hydrogène par la zone non fondue et par la zone soudée. Pour ce faire, les indices d'hydruration des zones non fondues issues du tube T40 ou des tubes grenailés sont comparés, de même pour la région soudée des différents tubes. Les indices d'hydruration de ZNF et ZF du tube T40 non traité sont normalisés à 100% et ceux des différents tubes grenailés sont déterminés par proportionnalité.

La **Figure 169** met en évidence les indices d'hydruration obtenus après hydruration des tubes T40, ASH110/F30-45N et AZB425/F10-15N. On constate que grenailage la zone fondue du tube augmente sa

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

capacité d'absorption de l'hydrogène Par contre, grenailer la zone non fondue entraine une diminution de la capacité de chargement en hydrogène. Les deux sections semblent avoir un comportement antagoniste face à l'hydruration et ce, qu'elles soient grenillées (**Figure 169**) ou pas (**Figure 164**). Cela semble provenir de la microstructure qui est différente au sein du tube.

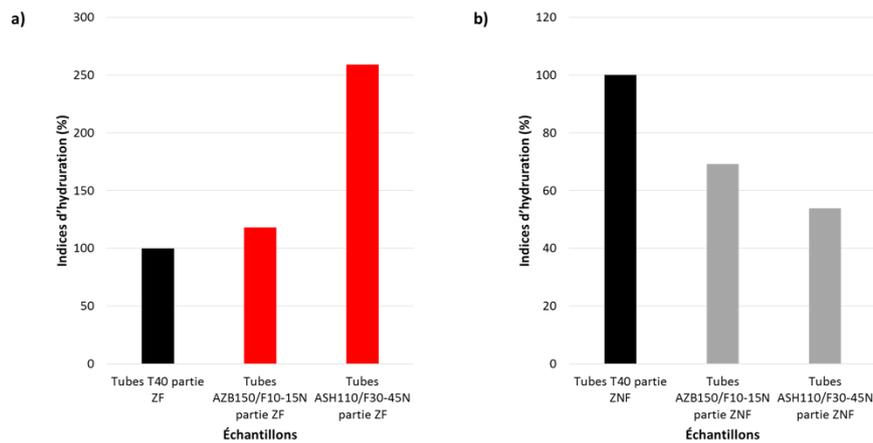


Figure 169: Indices d'hydruration de la zone fondue ZF (a) et de la zone non fondue ZNF (b) des tubes T40, AZB150/10-15N et ASH110/F30-45N hydrurés à 250°C, pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bars de pression partielle de dihydrogène.

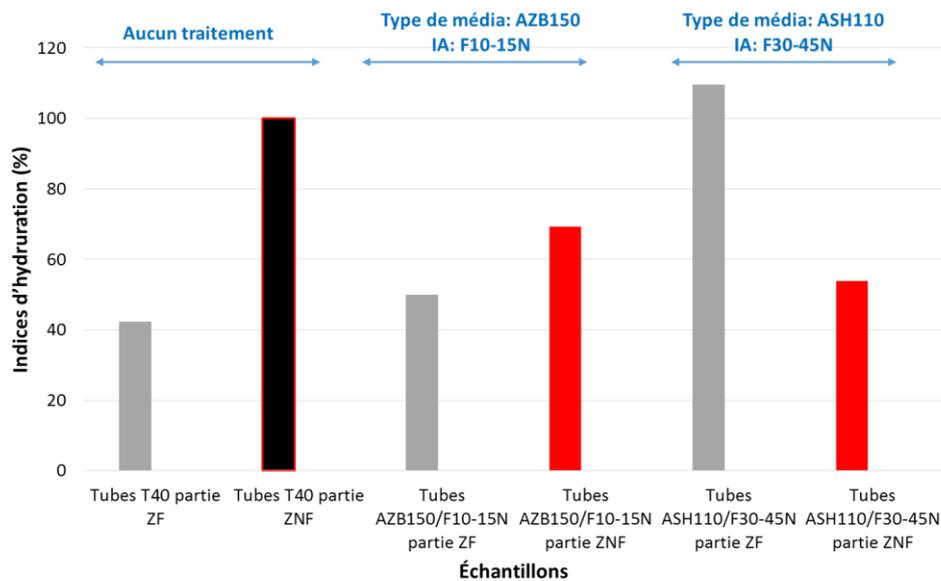


Figure 168: Indices d'hydruration obtenus au sein de la zone fondue (ZF) et de la zone non fondue (ZNF) des tubes T40, AZB150/10-15N et ASH110/F30-45N hydrurés à 250°C, pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et 1,5 bars de pression partielle de dihydrogène.

Par ailleurs, si l'on normalise l'indice d'hydruration de la zone non fondue du T40 à 100% et qu'à partir de cette valeur, on détermine l'indice d'hydruration des autres parties de feuillard, de nouvelles observations sont accessibles (**Figure 168**). On fait le choix de normaliser l'indice d'hydruration de ZNF à 100% parce qu'au sein du tube T40 brut, c'est la zone qui absorbe le plus d'hydrogène comparé à la zone fondue (**Figure 164**). De ce fait, on remarque que grenailier le tube AZB150/F10-15N représente le meilleur compromis. La quantité d'hydrogène augmente peu dans la soudure et diminue fortement dans la zone non fondue.

#### IV.2.4 Synthèse

L'étude du comportement à l'hydruration des tubes T40 a révélé que la zone soudée (ZF) et la zone non soudée (ZNF) réagissent différemment à l'hydruration, soit du fait de leurs microstructures différentes, soit en raison du trajet thermique subi (soudage et/ou recuit) et/ou soit du fait de la déformation induite par la mise en forme. La zone fondue absorbe moins d'hydrogène que la zone non fondue.

Grenailier le tube semble être complexe, notamment l'intérieur surtout si le diamètre est réduit. Aussi, l'hétérogénéité de la dureté au sein du tube induit des effets de grenailage inhomogènes susceptibles d'affecter localement la prise d'hydrogène.

Dès que l'on grenaille le tube, le comportement en hydruration change dans les différentes zones. La zone fondue absorbe plus d'hydrogène alors que la zone non fondue voit sa capacité à résister à l'hydruration augmenter.

Toutefois, certaines conditions de grenailage permettent de trouver un bon équilibre dans la répartition de l'hydrogène au sein des différentes zones du tube, quant à leur capacité à limiter la prise d'hydrogène.

### IV.3 Conclusions partielles : vers un grenailage permettant de freiner l'hydruration du T40 ?

Le grenailage de précontrainte est un traitement mécanique de surface déformant superficiellement le matériau en y introduisant des contraintes résiduelles de compression. La déformation se fait principalement par maclage. Toutefois, des glissements de dislocations ont lieu.

L'étude menée a mis en évidence plusieurs conditions permettant de réduire la capacité de chargement en hydrogène du T40.

## Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenailage de précontrainte

---

Selon le choix des paramètres opératoires, tels que la nature et la taille de la grenaille mais également l'intensité d'Almen, on constate que l'épaisseur de matière déformée, l'épaisseur de matière soumise à un état de contraintes de compression, l'amplitude maximale de contraintes résiduelles de compression et l'amplitude de la contrainte résiduelle principale en surface diffèrent d'un traitement à l'autre. De même, la proportion et la fraction de longueur de joints de macles varient également. Toutefois, pour certaines conditions de grenailage, lorsque les IA sont proches comme par exemple F10-15N et F15-30N, les profils de contraintes résiduelles et les profils de microdureté obtenus dans chaque feuillard ont une allure comparable. Les essais d'hydruration effectués semblent indiquer que la déformation ainsi que les contraintes résiduelles sont les paramètres à maîtriser pour réduire l'indice d'hydruration du T40 d'au moins 55%. Ainsi, il semble nécessaire de générer au sein du feuillard :

- une épaisseur de matière déformée maximale de 40  $\mu\text{m}$  sous la surface;
- une épaisseur de matière soumise à un état de contraintes de compression d'environ 100  $\mu\text{m}$  ;
- une amplitude maximale de contraintes de compression comprise entre -400 et -450 MPa ;
- une proportion de macles **MC1** comprise entre 147 et 187 et une proportion de macles **MT1** comprise entre 204 et 227 sur une cartographie de 150 x 127  $\mu\text{m}^2$  (avec un pas de 0,3 x 0,3  $\mu\text{m}^2$ ) ;

Notons toutefois que ces résultats sont à confirmer en raison du faible échantillonnage retenus pour les obtenir.

Après grenailage des tôles T40, la surface devient rugueuse et polluée. La rugosité augmente avec l'IA appliquée pour un même type de média. La pollution de surface reste faible car la quantité déposée est en dessous de la limite de détection de la DRX. Toutefois, en fonction de la nature du média et des résidus déposés en surface, des cristallites tels que  $\text{FeTiO}_3$  et  $\text{H}_2\text{TiFe}$  apparaissent lors des essais d'hydruration. La présence de cristallites  $\text{H}_2\text{TiFe}$  ne semble pas avoir d'effet particulier sur l'hydruration. Par contre, la présence de cristallites  $\text{FeTiO}_3$  semble accélérer la prise d'hydrogène. Ce phénomène peut être associé à la corrosion localisée susceptible de se produire au pied de ces cristallites.

Par ailleurs, la texture cristallographique des grains  $\alpha$  est modifiée après les différents essais de grenailage. Une perte de la composante  $\langle 0002 \rangle$  de la texture est enregistrée à l'issue des essais de grenailage. Par contre, l'orientation des grains demeure comparable à celle du matériau de départ. Les axes  $\vec{c}$  des grains  $\alpha$  sont inclinés de  $\pm 30^\circ$  par rapport à DN, le long de DT. Ces changements ne semblent pas influencer la capacité de chargement en hydrogène du T40, de même que la rugosité, la dureté superficielle et l'amplitude de la contrainte principale dans la direction DL en surface. De plus, l'oxyde présent en surface ne semble pas freiner l'absorption de l'hydrogène par le T40.

L'introduction de contraintes de compression en surface semble orienter les hydrures parallèlement à la surface lorsque leur quantité est suffisamment importante dans la matrice. Au centre du feuillard, ils

#### Partie IV. Etude du comportement en hydruration des feuilards Ti-CP après grenaillage de précontrainte

---

sont orientés perpendiculairement à la surface en raison des contraintes résiduelles de tension qui s'y produisent. De plus, les propriétés mécaniques ne sont pas significativement modifiées après grenaillage ou après grenaillage et hydruration. Le T40 demeure ductile.

Les premières investigations réalisées sur les tubes T40 montrent que les zones ZNF et ZF du tube ont un comportement en hydruration différent avant et après grenaillage en raison de leurs microstructure différente. La zone ZF est la zone du tube qui absorbe moins d'hydrogène. Après grenaillage, son indice d'hydruration augmente. La proportion élevée de macles MT1 et/ou l'absence de joints de grains gêne la mobilité de l'hydrogène. Pour ce qui est de la zone ZNF, à l'inverse, la capacité de chargement en hydrogène de cette partie du tube est plus importante avant grenaillage, puis baisse lorsqu'on introduit des contraintes et des défauts au sein de la matière. Il est ainsi nécessaire de bien choisir les paramètres opératoires pour obtenir le meilleur compromis. Nos premières investigations montrent que grenailler le tube avec le média AZB150 et une IA F10-15N, permet de réduire l'indice d'hydruration de la zone ZNF et de conserver un indice d'hydruration de la zone ZF comparable à celui du tube T40. Toutefois, des études plus approfondies doivent être envisagées pour préciser cette conclusion.

# Conclusions générales et perspectives



### 1. Conclusions générales

Le titane commercialement pur de type grade 2 (T40) possède de bonnes propriétés mécaniques, physiques (faible densité, bon conducteur thermique) et une excellente résistance à la corrosion pour des températures inférieures à 500°C. Grâce à ses propriétés, c'est un matériau attrayant et prisé par de nombreux marchés industriels. Toutefois, dans un environnement riche en hydrogène, on peut assister à une détérioration de ses propriétés mécaniques conduisant à des phénomènes de fragilisation provenant de la précipitation d'hydrures au sein de la matrice et/ou des interactions hydrogène/plasticité. La durée de vie du matériau peut ainsi en être réduite.

Pour améliorer la tenue à l'hydrogène des tubes et feuillards T40 dans un environnement contenant de l'hydrogène, des modifications microstructurales lui sont apportées à l'aide de procédés mécaniques comme le laminage à froid et le grenailage de précontrainte.

Deux types de procédés sont utilisés :

- Les feuillard T40 sont laminés soit symétriquement (le rapport de vitesses des rouleaux du laminoir  $RV = 1$ ) soit asymétriquement (le rapport de vitesses des rouleaux du laminoir  $RV < 1$ ). Pour chaque type de laminage, 3 taux de réduction (10% ou 20% ou 50%) sont appliqués.
- Pour le grenailage de précontraintes, le taux de recouvrement est fixé à 125% mais des grenailles de tailles et de nature différentes sont appliquées ainsi que des IA de faible (F10-15N) à forte (F15-20A) intensités.

Faire varier les conditions de mise en œuvre de ces deux procédés permet d'obtenir des réponses mécaniques différentes du matériau afin d'identifier les paramètres clés à contrôler pour réduire d'au moins 55% l'indice d'hydruration du T40. Après laminage ou grenailage, les tôles de titane T40 sont hydrurées à 250°C, pendant 500 heures dans un autoclave contenant de l'eau déminéralisée et sous 1,5 bars de pression de dihydrogène.

Les résultats d'essai d'hydruration ont révélé que, sous certaines conditions, les deux procédés mécaniques peuvent réduire la capacité de chargement en hydrogène du T40. Les paramètres à contrôler peuvent être différents d'un procédé à l'autre.

Dans le cas du laminage symétrique, nous avons obtenu une réduction de l'indice d'hydruration d'environ 70% pour la combinaison des conditions déformation et de contrainte suivantes au sein du matériau:

- 241 macles de compression **MC1** dont la fraction de longueur de joints de macles est d'environ 29% sur une cartographie de  $150 \times 127 \mu\text{m}^2$  (avec un pas de  $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ ) ;
- 79 macles de tension **MT1** dont la fraction de longueur de joints de macles est d'environ 5% sur une cartographie de  $150 \times 127 \mu\text{m}^2$  (avec un pas de  $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ ) ;
- une amplitude des contraintes résiduelles principales en surface n'excédant pas 100 MPa suivant DL et DT ;
- une épaisseur de 20  $\mu\text{m}$  soumise à un état de contraintes de tension sous la surface.

Au-delà de ces limites, l'indice d'hydruration augmente.

Pour atteindre ces conditions, il est conseillé de laminier la tôle T40 symétriquement avec un taux de réduction de 10% en plusieurs passes.

En ce qui concerne le laminage asymétrique, les résultats d'hydruration nous indiquent que la déformation est le seul paramètre à maîtriser pour réduire l'indice d'hydruration d'au moins 55%. La combinaison de condition qui conduit à ce résultat est :

- une déformation superficielle du matériau sur une profondeur de 15 à 40  $\mu\text{m}$
- sur une cartographie de  $150 \times 127 \mu\text{m}^2$  (avec un pas de  $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ ), un nombre de macles **MT1**, **MC1**, **MC2** et **MC3** respectivement compris entre 316 à 372, 198 à 361, 224 à 241 et 159 à 161 avec des fraction de longueurs de joints de macles comprises, respectivement entre « 8,16 et 9,53 », « 11,98 et 18,91 », « 1,17 et 1,9 » et « 1,22 et 1,49 ».

Pour y parvenir, il est préférable de laminier asymétriquement, en plusieurs passes, le feuillard T40 avec un rapport de vitesse  $RV = 0,77$ , et ce avec un taux de réduction de 10% ou de 20%.

Quant au grenailage de précontrainte, pour réduire l'indice d'hydruration de 55%, nous avons constaté qu'il faut maîtriser la proportion de macles, l'épaisseur de matière déformée, celle soumise à un état de contraintes de compression et l'amplitude maximale de contraintes de compression. Ainsi, il semble nécessaire de générer au sein du feuillard :

- une épaisseur de matière déformée maximale de 40  $\mu\text{m}$  sous la surface ;
- une épaisseur de matière soumise à un état de contraintes de compression d'environ 100  $\mu\text{m}$  ;
- une amplitude maximale de la contrainte principale de compression comprise entre -400 et -450 MPa dans la direction DL;
- une proportion de macles **MC1** comprise entre 147 et 187 et une proportion de macles **MT1** comprise entre 159 et 227 sur une cartographie de  $150 \times 127 \mu\text{m}^2$  (avec un pas de  $0,3 \times 0,3 \mu\text{m}^2$ ).

Pour respecter ces conditions, il semble judicieux de grenailler de façon modérée le matériau, soit par exemple avec un média AZB150 et une intensité d'Almen F15-30N ou encore un média ASH110 et une intensité d'Almen F30-45N.

Grenailler le feuillard avec un média en céramique puis l'hydrurer conduit à la précipitation de cristallites telles que l'ilménite  $\text{FeTiO}_3$  et  $\text{H}_2\text{TiFe}$  en surface. La présence de cristallites  $\text{H}_2\text{TiFe}$  ne semble pas avoir d'effet particulier sur l'hydruration. Par contre, la présence de cristallites  $\text{FeTiO}_3$  semble accélérer la prise d'hydrogène. Ce phénomène peut être associé à un processus de corrosion localisée ayant lieu au pied des cristallites.

Les essais d'hydruration ont également montré qu'il est préférable de favoriser le maclage en tant que mécanisme de déformation. Les dislocations favorisent la pénétration et la diffusion de l'hydrogène au sein de la matrice. Dans nos conditions d'hydruration, la nature de l'oxyde et son épaisseur, la texture cristallographique, l'orientation des grains  $\alpha$ , la rugosité et la tailles des grains  $\alpha$  n'apparaissent pas comme des paramètres de premier ordre influençant la prise d'hydrogène du T40.

Les contraintes résiduelles introduites dans le matériau orientent de façon particulière les hydrures au sein de la matrice lorsque de ces derniers sont en quantité suffisante. Ils semblent s'orienter parallèlement à la surface en relation avec l'état de contraintes de compression induit par le procédé. Ils sont orientés quasi perpendiculairement à la surface au cœur du feuillard, là où la matière est soumise à un état de contrainte de traction. De plus, après hydruration, les feuillards semblent conserver leur ductilité.

Les premières investigations réalisées sur les tubes T40 non traités montrent que les zones ZNF (zone non fondue) et ZF (zone fondue du fait de la soudure) ont un comportement en hydruration différent avant et après grenailage en raison d'une différence de microstructure. La zone ZF, qui absorbe moins d'hydrogène en l'absence de traitement de surface, voit son indice d'hydruration augmenter après grenailage. La proportion de macles **MT1** et/ou l'absence de joints de grains gêne la mobilité de l'hydrogène. Par contre, la capacité de chargement en hydrogène de la zone ZNF du tube T40 avant traitement est plus importante, puis baisse après grenailage. Il est ainsi nécessaire de bien choisir les paramètres opératoires pour obtenir le meilleur compromis. Nos premiers essais ont montré que grenailier le tube T40 avec le média AZB150 et une IA F10-15N, permet de réduire l'indice d'hydruration de la zone ZNF tout en conservant un indice d'hydruration de la zone ZF comparable à celui du tube T40 hydruré mais non traité préalablement.

### 2. Perspectives

Cette étude ouvre plusieurs perspectives :

- Le nombre d'essais étant statistiquement peu important et une seule cartographies EBSD par échantillons ayant été réalisées dans certains cas, des essais de grenailage ou de laminage supplémentaires doivent être effectués afin d'affiner ou confirmer la proportion de macles nécessaires pour freiner l'hydrogène mais également pour pouvoir établir un modèle permettant de prédire la proportion de macles lors du grenailage ou du laminage.
- Le marquage isotopique au deutérium, suivi d'une analyse en microsonde nucléaire ou des tests in-situ par MET, peut être mis en place pour suivre le chemin de diffusion de l'hydrogène au sein d'un feuillard de T40 maclé. Les informations récoltées permettront de répondre à ces différentes questions : quelles sont les chemins de diffusion de l'hydrogène lorsque le T40 contient un type particulier de macles et/ou lorsqu'il est soumis à un état de contraintes particulier (compression ou tension) sous la surface ? Ces informations peuvent également nous permettre de comprendre comment la présence de certaines macles peut freiner la capacité d'absorption de l'hydrogène au sein du T40.
- Il serait utile de différencier les effets respectifs de la présence de macles **MT1** et **MC1** sur l'hydruration du T40. Une approche possible serait de disposer, par laminage symétrique ou asymétrique, d'échantillons possédant différentes proportions de macles **MT1** et **MC1**. Le laminage pourrait être suivi, selon le procédé choisi et si nécessaire, d'un traitement thermique de relaxation.
- En ce qui concerne le grenailage, les paramètres sensibles, relatifs à la prise d'hydrogène au sein du matériau, se déploient à l'échelle de la microstructure alors que les moyens de contrôle du procédé (flèche d'Almen et taux de recouvrement) sont macroscopiques. Il serait utile, pour une mise en œuvre industrielle, de disposer d'un moyen simple et rapide pour s'assurer que les conditions nécessaires à la réduction de l'indice d'hydruration du T40 d'au moins 55% sont bien respectées. Par ailleurs, une application industrielle de ce procédé nécessitera une étude d'ingénierie pour maîtriser le grenailage interne et/ou externe dans le cas des tubes produits par NEOTISS.
- Une première investigation menée au laboratoire ICB a montré que le traitement thermique peut réduire la capacité d'absorption en hydrogène du T40. Des traitements menés à des températures

comprises entre 550°C et 800°C selon différents temps de maintien ont été entrepris sur des échantillons T40 bruts ainsi que sur des échantillons laminés symétriquement avec un taux de réduction de 50%. Après hydruration, et pour certaines conditions de durée et de température, il a été observé que des échantillons ont absorbé peu d'hydrogène. Une étude approfondie des conséquences d'un traitement thermique sur l'hydruration du T40 serait donc pertinente.

- L'interaction entre oxygène et hydrogène pourrait également faire l'objet d'une étude. En effet, bien que la présence d'une couche d'oxyde ne semble pas, dans notre cas, influencer la prise d'hydrogène par le T40, l'oxygène dissous au sein de la matrice métallique peut jouer un rôle sur la diffusion de l'hydrogène. Une telle approche nécessiterait de disposer d'échantillons représentatifs possédant des taux d'hydrogène et d'oxygène différents et parfaitement contrôlés.



# Références bibliographiques



- [1] C. Leyens et M. Peters, Éd., *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, 1<sup>re</sup> éd. Wiley, 2003. doi: 10.1002/3527602119.
- [2] G. Lütjering et J. C. Williams, *Titanium*. Springer, 2007.
- [3] C. Blanc et I. Aubert, *Couplage << mécanique - microstructure - corrosion >> concepts, essais, modelisatoin et cas concrets*. 2018.
- [4] C. L. Briant, Z. F. Wang, et N. Chollocko, « Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium », *Corros. Sci.*, vol. 44, n° 8, p. 1875-1888, août 2002, doi: 10.1016/S0010-938X(01)00159-7.
- [5] D. S. Sheit, « Hydrogen embrittlement of a titanium: in situ tem studies », *Acta Met.*, vol. 36, n° 1, p. 111-124, 1988.
- [6] V. Duquesnes, « De l'hydruration du titane et ses alliages: impact des paramètres de mise en forme du matériau et conséquences sur sa durabilité en milieu corrosif », Mémoire de thèse, Université de Bourgogne, 2016.
- [7] A. Kanjer, « De l'efficacité des procédés SMAT et de choc laser dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation haute température d'alliages de titane », Mémoire de thèse, Université de Bourgogne, 2017.
- [8] RMI Titanium compagny, « Titanium alloys guide », <https://www.spacematdb.com/spacemat/manudatasheets/TITANIUM%20ALLOY%20GUIDE.pdf>, 2000.
- [9] G. Lütjering et J. C. Williams, *Titanium*. in *Engineering Materials and Processes*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003. doi: 10.1007/978-3-540-71398-2.
- [10] B. Champin et B. D. Gélas, « Traitements thermiques des alliages de titane », *Tech. Ing.*, p. 25, 1983.
- [11] W. G. Burgers, « On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium », *Physica*, vol. 1, n° 7-12, p. 561-586, mai 1934, doi: 10.1016/S0031-8914(34)80244-3.
- [12] A. Settefrati, « Étude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de  $\alpha$  dans les alliages de titane  $\beta$ -métastable », Mémoire de thèse, Université de lorraine, 2012.
- [13] J. L. Muray, « Phase diagramme of Binary Titanium alloys », *ASM international, Materials Parks, Ohio 44074*, 1987.
- [14] S. Banerjee et P. Mukhopadhyay, *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*. Elsevier, 2010.
- [15] Y. Combres, « Propriétés du titane et de ses alliages », *Tech. Ing.*, p. 20, 2010.
- [16] S. Lampman, « Metals Handbook, properties and sélection: non ferrous alloys and special-purpose materials », vol. 2, p. 592-633, 1990.
- [17] S. Naka, « Study of low temperature plastic deformation mechanisms of alpha-titanium single crystals », Mémoire de thèse, Université Paris-Sud et Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, Paris, 1983.
- [18] R. I. Jaffee, *Titanium Science and Technology*, Jaffe R.I. & Burte H.M. New York, 1973.
- [19] J. Kratochvil et H. Conrad, « Strengthening of alpha titanium by interstitial solutes », *Scr. Metall.*, vol. 4, p. 815-824, 1970.
- [20] G. Baur et P. Lehr, « Study of the plastic deformation dynamics of high purity titanium and dilute titanium oxygen solid solution », *Titan. Sci. Technol.*, vol. 2, n° Kimura H. & Izumi O., p. 787, 1980.
- [21] A. I. Kahveci et G. Welch, « Effect of the oxygen on the hardness and alpha/beta phase ratio of Ti-6Al-4V alloy », *Scr. Metall.*, vol. 20, p. 1287-1290, 1986.
- [22] S. Yamaguchi, « Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. I: Ordered Arrangement of Oxygen », *J. Phys. Soc. Jpn.*, vol. 27, p. 155-163, 1969.
- [23] R. Venugopalan, J. J. Weimer, M. A. George, et L. C. Lucas, « The effect of nitrogen diffusion hardening on the surface chemistry and scratch resistance of Ti-6Al-4V alloy », *Biomaterials*, vol. 21, n° 16, p. 1669-1677., août 2000.
- [24] Z. Liu et G. Welsch, « Effects of oxygen and heat treatment on the mechanical properties of alpha and beta titanium alloys », *Met. Trans A*, vol. 19, mars 1988.

- [25] G. Welsch et W. Bunk, « Deformation modes of the  $\alpha$ -phase of Ti-6Al-4V as a function of oxygen concentration and aging temperature », *Met. Trans A*, vol. 13, n° 5, p. 889-899, mai 1982.
- [26] G. Gregoire et B. Grosgeat, « Alliages dentaires », p. 29.
- [27] I. WEISS et S. L. Semiatin, « Thermomechanical processing of alpha titanium alloys: an overview », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 263, p. 243-256, 1999.
- [28] T. B. MASSALSKI, H. OKAMOTO, P. R. SUBRAMANIAN, et L. KACPRZAK, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second edition., vol. 3. Ohio 44074: ASM International, Materials Park, 1990.
- [29] N. E. PATON et J. C. WILLIAMS, « Effect of hydrogen on titanium and its alloys », *JMT Danachie ASM Int. Mater. Parks*, p. 180-202, 1974.
- [30] D. N. WILLIAMS, « Report on Hydrogen in titanium and titanium alloys », Battelle Memorial Institute, Columbus Ohio, 100, 1958.
- [31] B. DE GÉLAS, L. SERAPHIN, et R. TRICOT, « L'hydrogène dans le titane et ses alliages », présenté à Congrès international l'hydrogène dans les métaux, Paris: Procceeding pour le Congrès international l'hydrogène dans les métaux, 1972, p. 433-437.
- [32] C. M. CRAIGHEAD, G. A. LENNING, et R. I. Jaffee, « Nature of the line markings in Titanium alloys », *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, vol. 194, p. 1317-1319, 1952.
- [33] G. A. LENNING, C. M. CRAIGHEAD, et R. I. Jaffee, « Constitution and mechanical properties of Titanium-hydrogen alloys », *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, vol. 200, p. 367-376, 1954.
- [34] J. Huez, X. Feaugas, A. L. Helbert, I. Guillot, et M. Clavel, « Damage Process in Commercially Pure  $\alpha$ -Titanium Alloy without (Ti40) and with (Ti40-H) Hydrides », *Metall. Mater. Trans. A*, p. 14.
- [35] B. D. Gélas, M. Armand, L. Séraphin, et R. Tricot, « Titane et alliages de titane », p. 17, 1976.
- [36] Y. Combres, « Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages », *Tech. Ing.*, p. 20, 1997.
- [37] W. H. Ho, « A comparison of tensile properties and corrosion behavior of cast Ti-7.5Mo with c.p.Ti, Ti-15Mo and Ti-6AlV alloys », *J Alloys Compd*, vol. 464, p. 580-583, 2008.
- [38] Y. B. Chun, S. H. Yu, S. L. Semiatin, et S. K. Hwang, « Effect of deformation twinning on microstructure and texture evolution during cold rolling of CP-titanium », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 398, n° 1-2, p. 209-219, mai 2005, doi: 10.1016/j.msea.2005.03.019.
- [39] B. DUMANOWSKI, « Simulation de traitements thermomécaniques de l'alliage de titane Ti-6% Al-4% V dans le domaine biphasé alpha + bêta », Theses, Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne ; Institut national polytechnique de Grenoble, 1997. Consulté le: 31 août 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01764495>
- [40] A. Marchenko, « Multiscale investigation of room-temperature viscoplasticity and sustained load cracking of Titanium. Influence of hydrogen and oxygen content. », p. 213.
- [41] M. Battaini, « Deformation Behaviour and Twinning Mechanisms of Commercially Pure Titanium Alloys », PhD thesis, Monash University, Monash, 2008.
- [42] M. E. Nixon, O. Cazacu, et R. A. Lebensohn, « Anisotropic response of high-purity  $\alpha$ -titanium: Experimental characterization and constitutive modeling », *Int. J. Plast.*, vol. 26, n° 4, p. 516-532, avr. 2010, doi: 10.1016/j.ijplas.2009.08.007.
- [43] B. de Gélas, L. Séraphin, R. Tricot, et R. Castro, « propriétés mécaniques, résistance à la corrosion et emplois du titane dans l'industrie chimique », *Rev. Métallurgie*, vol. 71, n° 1, p. 75-86, janv. 1974, doi: 10.1051/metal/197471010075.
- [44] C. E. Ekuma et D. Badayoko, « Ab-initio electronic and structural properties of rutile titanium dioxide », *Jpn. J. Appl. Physic*, vol. 50, 2011.
- [45] Y. Millet, « Corrosion du titane et de ses alliages », *Tech. Ing.*, vol. 1, n° cor320, 2012.
- [46] R. Boyer, G. Welsch, et E. W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium alloys*. in ASM International. 1994.
- [47] B. Chartrel, « Analyse et optimisation des procédés de formage de pièces en alliage de Titane », Mémoire de thèse, Université de recherche Paris Sciences et Lettres PSL Research University, Paris, 2016.
- [48] Y. Robert, « Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif: caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associés à ce procédé », Mémoire de thèse, Ecole des mines de Paris, Paris, 2007.

- [49] J. A. Helsen et H. Jürgen Breme, *Metals as Biomaterials*. Biomaterials Science and Engineering, Wiley, 1998.
- [50] F. Rosi, C. Dube, et B.H. Alexander, « Mechanism of plastic flow in titanium-Determination of slip and twinning elements (1953), 197-257. », *Trans AIME*, p. 197-257, 1953.
- [51] T.R. Cass, « Slip modes and dislocation substructures in titanium and titanium-aluminium single crystals », *Jaffee R Promisel N Eds Sci. Technol. Appl. Titan.*, p. 459-477, 1968.
- [52] A.T. Churchman, « The slip modes of titanium and the effect of purity on their occurrence during tensile deformation of single crystals », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 226, n° 1165, p. 216-226, nov. 1954, doi: 10.1098/rspa.1954.0250.
- [53] J. C. Williams et M.J. Blackburn, « The identification of a non-basal slip vector in titanium and titanium-aluminium alloys », *Phys Status Solidi B* 25, p. K1-K3, 1968.
- [54] T. Xiaoli, G. Haicheng, Z. Shufen, et C. Laird, « Loading mode dependence of deformation microstructure in a high-purity titanium single crystal oriented for difficult glide », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 189, n° 1-2, p. 77-84, déc. 1994, doi: 10.1016/0921-5093(94)90403-0.
- [55] Y. Balcaen, « Etude des mécanismes de déformation du titane T40 en formage incrémental », mémoire de thèse, Université de toulouse, 2013.
- [56] A. G. Fitzner, « Effects of Alloying elements on twinning in alpha-titanium alloys », Phd manuscript, University of Manchester, Manchester, 2014.
- [57] H. Conrad, « Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 26, n° 2, p. 123-403, janv. 1981, doi: 10.1016/0079-6425(81)90001-3.
- [58] I. Bantounas, T. C. Lindley, D. Rugg, et D. Dye, « Effect of microtexture on fatigue cracking in Ti-6Al-4V », *Acta Mater.*, vol. 55, n° 16, p. 5655-5665, sept. 2007, doi: 10.1016/j.actamat.2007.06.034.
- [59] D. R. Chichili, K. T. Ramesh, et K. J. Hemker, « The high-strain-rate response of alpha-titanium: experiments, deformation mechanisms and modeling », *Acta Mater.*, vol. 46, n° 3, p. 1025-1043, janv. 1998, doi: 10.1016/S1359-6454(97)00287-5.
- [60] A. A. Pochettino, N. Gannio, C. V. Edwards, et R. Penelle, « Texture and pyramidal slip in Ti, Zr and their alloys », *Scr. Metall. Mater.*, vol. 27, n° 12, p. 1859-1863, déc. 1992, doi: 10.1016/0956-716X(92)90033-B.
- [61] D. Shechtman et D. G. Brandon, « Orientation dependent slip in polycrystalline titanium », *J. Mater. Sci.*, vol. 8, n° 9, p. 1233-1237, sept. 1973, doi: 10.1007/BF00549337.
- [62] M. J. Philippe, M. Serghat, P. V. Houtte, et C. Esling, « Modelling of texture evolution for materials of hexagonal symmetry-II. Application to zirconium and titanium a or near a alloys », *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, n° 4, p. 1919-1630, 1995.
- [63] M. H. Yoo et C. T. Wei, « Slip Modes of Hexagonal-Close-Packed Metals », *J. Appl. Phys.*, vol. 38, n° 11, p. 4317-4322, oct. 1967, doi: 10.1063/1.1709121.
- [64] B. Legrand, « Relation between the electronic-structure and ease of gliding in hexagonal close-packed metals », *Philos. Mag. B-Phys. Condens. Matter Stat. Mech. Electron. Opt. Magn. Prop.*, vol. 2, n° 49, p. 171-184, 1984.
- [65] F. Rosi et F. Perkins, « Mechanical properties and strain aging effects in titanium 45:972-992, 1953. », *Trans- Actions Am. Soc. Met.*, vol. 45, p. 972-992, 1953.
- [66] A. Churchman, « The yield phenomena, kink bands and geometric softening in titanium crystals », *Acta Metall.*, vol. 3, p. 22-29, 1955.
- [67] S. Naka, A. Lasalmonie, P. Costa, et L. P. Kubin, « The low-temperature plastic deformation of  $\alpha$ -titanium and the core structure of a-type screw dislocations », *Philos. Mag. A*, vol. 57, n° 5, p. 717-740, mai 1988, doi: 10.1080/01418618808209916.
- [68] J. J. Fundenbergert, M. J. Philippe, F. Wagner, et C. Esling, « Modelling and prediction of mechanical properties for materials with hexagonal symmetry (zinc, titanium an zirconium alloys) », *Acta Mater*, vol. 45, p. 4041-4055, 1997.
- [69] S. Zaefferer, « A study of active deformation systems in titanium alloys: dependence on alloy composition and correlation with deformation texture », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 344, n° 1-2, p. 20-30, mars 2003, doi: 10.1016/S0921-5093(02)00421-5.

- [70] N. E. Paton et W.A. Backofen, « Plastic deformation of titanium at elevated temperatures », *Metall. Trans.*, vol. 1, p. 2839-2847, 1970.
- [71] M. G. Glavicic, A. A. Salem, et S. L. Semiatin, « X-ray line-broadening analysis of deformation mechanisms during rolling of commercial-purity titanium », *Acta Mater.*, vol. 52, n° 3, p. 647-655, févr. 2004, doi: 10.1016/j.actamat.2003.10.025.
- [72] A. Roth, M. A. Lebyodkin, T. A. Lebedkina, J.-S. Lecomte, T. Richeton, et K. E. K. Amouzou, « Mechanisms of anisotropy of mechanical properties of  $\alpha$ -titanium in tension conditions », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 596, p. 236-243, févr. 2014, doi: 10.1016/j.msea.2013.12.061.
- [73] M. H. Yoo, S. R. Agnew, J. R. Morris, et K. M. Ho, « Non-basal slip systems in HCP metals and alloys: source mechanisms », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 319-321, p. 87-92, déc. 2001, doi: 10.1016/S0921-5093(01)01027-9.
- [74] S. Merkel, « Physique de la déformation: les polycristaux », [En ligne]. Disponible sur: <http://merkel.texture.rocks/Cours/Plasticite/polycristaux-5-Mecanismes.pdf>
- [75] G. E. DIETER et D. BACON, *Mechanical metallurgy*. in McGraw-Hill. New York: McGraw-Hill, 1986.
- [76] S. Farenc, « Etude des Mécanismes de Déformation du Titane et de l'Alliage TiAl p. 207. », Mémoire de thèse, Université Paul Sabatier, CEMES/CNRS, Toulouse, 1992.
- [77] X. Tan, H. Guo, H. Gu, C. Laird, et N. D. H. Munroe, « Cyclic deformation behavior of high-purity titanium single crystals: Part II. Microstructure and mechanism », *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 29, n° 2, p. 513-518, févr. 1998, doi: 10.1007/s11661-998-0132-z.
- [78] R. A. Lebensohn et C. N. Tomé, « A study of the stress state associated with twin nucleation and propagation in anisotropic materials », *Philos. Mag. A*, vol. 67, n° 1, p. 187-206, janv. 1993, doi: 10.1080/01418619308207151.
- [79] J. W. Christian et S. Mahajan, « Deformation twinning », *Prog. Mater. Sci.*, vol. 39, n° 1, p. 1-157, janv. 1995, doi: 10.1016/0079-6425(94)00007-7.
- [80] M. H. Yoo, « Slip, twinning, and fracture in hexagonal close-packed metals », *Metall. Trans. A*, vol. 12, n° 3, p. 409-418, mars 1981, doi: 10.1007/BF02648537.
- [81] A. G. Fitzner, « Effects of Alloying elements on twinning in alpha-titanium alloys », Phd manuscript, University of Manchester, Manchester, 2014.
- [82] M. Wroński, K. Wierzbowski, M. Wróbel, S. Wroński, et B. Bacroix, « Effect of rolling asymmetry on selected properties of grade 2 titanium sheet », *Met. Mater. Int.*, vol. 21, n° 5, p. 805-814, sept. 2015, doi: 10.1007/s12540-015-5094-2.
- [83] M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan, et A. J. Griffin, « Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium », *Int. Mater. Rev.*, vol. 41, p. 12, 1996.
- [84] I. I. Kornilov et V. V. Glazova, « Formation of Ti<sub>6</sub>O and Ti<sub>3</sub>O compounds in the titanium-oxygen system », *Dokl Akad Nauk SSSR*, vol. 150, n° 2, 1963.
- [85] B. Holmberg, « Disorder and order in solid solutions of oxygen in alpha-titanium », *Acta Endocrinol*, vol. 40, n° 65, p. 1245, 1962.
- [86] J. L. Murray et H. A. Wriedt, « The O-Ti (Oxygen-Titanium) system », *J. Phase Equilibria*, vol. 8, n° 2, p. 148-165, avr. 1987, doi: 10.1007/BF02873201.
- [87] J. W. Rogers, K. L. Erickson, D. N. Belton, R. W. Springer, T. N. Taylor, et J. G. Beery, « Low temperature diffusion of oxygen in titanium and titanium oxide films », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 35, n° 1, p. 137-152, oct. 1988, doi: 10.1016/0169-4332(88)90043-8.
- [88] F. C. Gennari et D. M. Pasquevich, « Kinetics of anatase-rutile transformation in TiO<sub>2</sub> in the presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> », *J Mater Sci*, vol. 33, n° 6, p. 1571-1578, 1978.
- [89] R. D. Shannon, « Phase Transformation Studies in TiO<sub>2</sub> Supporting Different Defect Mechanisms in Vacuum-Reduced and Hydrogen-Reduced Rutile », *J. Appl. Phys.*, vol. 35, n° 11, p. 3414-3416, nov. 1964, doi: 10.1063/1.1713231.
- [90] G. Wang *et al.*, « Hydrogen-Treated TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting », *Nano Lett*, vol. 11, n° 7.
- [91] S. Selva, « Corrosion du titane et de ses alliages en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée: effet des paramètres environnementaux », p. 275.

- [92] Q. Bignon, « Oxydation et prise d'hydrogène d'alliages de titane en milieu primaire de réacteur à eau pressurisée: mécanismes, cinétiques et effet sur le comportement mécanique », p. 248.
- [93] J. L. Blackburn, P. A. Parilla, T. Gennett, K. E. Hurst, A. C. Dillon, et M. J. Heben, « Measurement of the reversible hydrogen storage capacity of milligram Ti-6Al-4V alloy samples with temperature programmed desorption and volumetric techniques », *J. Alloys Compd.*, vol. 454, n° 1-2, p. 483-490, avr. 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.01.006.
- [94] G. W. Wille et J. W. Davis, « Hydrogen in titanium alloys », *DOE52039-2 6420120*, 1981.
- [95] R. Hempelmann, D. Richter, et A. Heidemann, « Hydrogen mobility in Ti<sub>1.2</sub>Mn<sub>1.8</sub> hydride: A quasi-elastic neutron scattering study », *J. Common Met.*, vol. 88, n° 2, p. 343-351, déc. 1982, doi: 10.1016/0022-5088(82)90242-9.
- [96] X. Feaugas et E. Conforto, « Influence de l'hydrogène sur les mécanismes de déformation et d'endommagement des alliages de titane et de zirconium », in *PlastOx 2007 - Mécanismes et Mécanique des Interactions Plasticité - Environnement*, Argelès-sur-Mer, France: EDP Sciences, 2009, p. 161-178. doi: 10.1051/ptox/2009012.
- [97] M. M. Islam, M. Calatayud, et G. Pacchioni, « Hydrogen Adsorption and Diffusion on the Anatase TiO<sub>2</sub> (101) Surface: A First-Principles Investigation », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 14, p. 6809-6814, avr. 2011, doi: 10.1021/jp200408v.
- [98] S.-C. Li *et al.*, « Intrinsic Diffusion of Hydrogen on Rutile TiO<sub>2</sub> (110) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 28, p. 9080-9088, juill. 2008, doi: 10.1021/ja8012825.
- [99] E. Conforto, I. Guillot, et X. Feaugas, « Solute hydrogen and hydride phase implications on the plasticity of zirconium and titanium alloys: a review and some recent advances », *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 375, n° 2098, p. 20160417, juill. 2017, doi: 10.1098/rsta.2016.0417.
- [100] A. San-Martin et F. D. Manchester, « The H-Ti (Hydrogen-Titanium) system », *Bull. Alloy Phase Diagr.*, vol. 8, n° 1, p. 30-42, févr. 1987, doi: 10.1007/BF02868888.
- [101] A. Poloni, « Étude de la sensibilité à la fragilisation par l'hydrogène de deux alliages de titane, le T40 et le TA6V ELI, sous polarisation cathodique en eau de mer par une approche locale de la rupture », p. 253.
- [102] P. Montmitonnet, « Laminage - Objectifs et enjeux de la modélisation », p. 21, 2016.
- [103] S. Abdelkhalek, « Un exemple de flambage sous contraintes internes: étude des défauts de planéité en laminage à froid des tôles minces (étude numérique et comparaison avec l'expérience) », p. 149.
- [104] S. S. Dhinwal et L. S. Toth, « Unlocking Deformation Path in Asymmetric Rolling by Texture Simulation », *Materials*, vol. 13, n° 1, p. 101, déc. 2019, doi: 10.3390/ma13010101.
- [105] R. Nakhoul, « Multi-scale method for modeling thin sheet buckling under residual stress: In the context of cold strip rolling », p. 214.
- [106] N. Liu *et al.*, « Microstructure and textural evolution during cold rolling and annealing of commercially pure titanium sheet », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 28, n° 6, p. 1123-1131, juin 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64748-X.
- [107] S. V. Zherebtsov, G. S. Dyakonov, A. A. Salem, S. P. Malysheva, G. A. Salishchev, et S. L. Semiatin, « Evolution of grain and subgrain structure during cold rolling of commercial-purity titanium », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 528, n° 9, p. 3474-3479, avr. 2011, doi: 10.1016/j.msea.2011.01.039.
- [108] S. Dhinwal, L. Toth, P. Hodgson, et A. Haldar, « Effects of Processing Conditions on Texture and Microstructure Evolution in Extra-Low Carbon Steel during Multi-Pass Asymmetric Rolling », *Materials*, vol. 11, n° 8, p. 1327, juill. 2018, doi: 10.3390/ma11081327.
- [109] J. Lu, « Traitements de surface mécaniques - Principes », p. 21, 2006.
- [110] J. Badreddine, « Modélisation du grenailage ultrason pour des pièces à géométrie complexe », Mémoire de thèse, Université de technologie de Troyes, 2014.
- [111] V. Boyer, « Modélisation du grenailage d'un alliage de nickel avec prise en compte de l'écrouissage et de la microstructure », Mémoire de thèse, Université de technologie de Troyes, 2017.
- [112] M. Chaib, « Optimisation des propriétés mécaniques des aciers de haute résistance au moyen d'un traitement de granailage de précontrainte: Etude expérimentale et Simulation Numérique par

- la méthode des Eléments Finis », mémoire de thèse, Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbes, 2017.
- [113] M. Novelli, « Étude des microstructures de déformation induites par grenailage ultrasonique en conditions cryogéniques d'aciers inoxydables austénitiques: effet sur les propriétés en fatigue », Mémoire de thèse, Université de Lorraine et l'école de technologie supérieure, 2017barris.
- [114] J. Barralis, L. Castex, et G. Maeder, « Précontraintes et traitements superficiels », *Tech. Ing.*, vol. 2, n° M1180, 1999.
- [115] A. Morançais, « Effet du grenailage sur la durée de vie des aubes monocristallines de turbine », Mémoire de thèse, Université de technologie de Troyes, 2016.
- [116] M. Youssef, « Simulation active du procédé du grenailage de précontrainte contrôlé », présenté à 22ème Congrès Français de Mécanique, CFM 2015 22ème Congrès Français de Mécanique, 2015, p. 9.
- [117] O. Unal, A. Cahit Karaoglanli, R. Varol, et A. Kobayashi, « Microstructure evolution and mechanical behavior of severe shot peened commercially pure titanium », *Vacuum*, vol. 110, p. 202-206, déc. 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.08.004.
- [118] M. Thomas et M. Jackson, « The role of temperature and alloy chemistry on subsurface deformation mechanisms during shot peening of titanium alloys », *Scr. Mater.*, vol. 66, n° 12, p. 1065-1068, juin 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.02.049.
- [119] Z. Huang, Y. Cao, J. Nie, H. Zhou, et Y. Li, « Microstructures and Mechanical Properties of Commercially Pure Ti Processed by Rotationally Accelerated Shot Peening », *Materials*, vol. 11, n° 3, p. 366, mars 2018, doi: 10.3390/ma11030366.
- [120] S. Dai, Y. Zhu, et Z. Huang, « Microstructure and tensile behaviour of pure titanium produced after high-energy shot peening », *Mater. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 13, p. 1323-1329, sept. 2016, doi: 10.1080/02670836.2015.1121598.
- [121] S. Jindal *et al.*, « Enhanced Osteoblast Proliferation and Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium Through Surface Nanostructuring by Ultrasonic Shot Peening and Stress Relieving », *J. Oral Implantol.*, vol. 40, n° S1, p. 347-355, juill. 2014, doi: 10.1563/AAID-JOI-D-12-00006.
- [122] P. Maurel, « Déformation plastique sévère des surfaces d'alliages à faible densité par grenailage ultrasonique: gradients de microstructures, comportements en fatigue et en tribologie », p. 222.
- [123] S. Boulila, « Propriétés d'absorption de l'hydrogène sur un titane commercial pur Ti50A ayant subi du laminage à froid », Mémoire de thèse, Université de Lorraine et université du Québec, 2021.
- [124] P. Montmitonnet, « Papers on "Tribology in metal forming" Tribology of strip cold rolling », *Rev. Métallurgie*, vol. 98, n° 2, p. 125-130, févr. 2001, doi: 10.1051/metal:2001165.
- [125] N. Liu *et al.*, « Microstructure and textural evolution during cold rolling and annealing of commercially pure titanium sheet », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 28, n° 6, p. 1123-1131, juin 2018, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64748-X.
- [126] Institut UTINAM, « Spectroscopie à décharge lumineuse SDL », [En ligne]. Disponible sur: [http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=spectrometrie\\_a\\_decharge\\_luminescente\\_sdl](http://plateforme-chimie.utinam.cnrs.fr/doku.php?id=spectrometrie_a_decharge_luminescente_sdl)
- [127] E. Darque-Ceretti, M. Aucouturier, et P. LEHUÉDÉ, « Spectrométrie de masse d'ions secondaires: SIMS et ToF-SIMS - Principes et appareillages », *Tech. Anal.*, déc. 2014, doi: 10.51257/a-v4-p2618.
- [128] C. Esling et H. J. Bunge (1929-†2004), « Texture et anisotropie des matériaux polycristallins - Définitions et techniques expérimentales », *Étude Propr. Métaux*, juill. 2016, doi: 10.51257/a-v1-m3040.
- [129] T. Baudin, « Analyse EBSD - Principe et cartographies d'orientations », *Tech. Ing.*, p. 24, 2010.
- [130] B. Beausir et J.-J. Fundenberger, « Analysis Tools for Electron and X-ray diffraction, ATEX-software, [www.atex-software.eu](http://www.atex-software.eu) », *Univ. Lorraine - Metz*.
- [131] D. Delbergue, « X-ray Diffraction for residual stress and cold work measurements of shot peened materials », Mémoire de thèse, Université du Québec, Montréal, 2020. [En ligne]. Disponible sur: [http://espace.etsmtl.ca/id/eprint/2599/2/DELBERGUE\\_Dorian.pdf](http://espace.etsmtl.ca/id/eprint/2599/2/DELBERGUE_Dorian.pdf)
- [132] E. Wasniewski, B. Honnart, F. Lefebvre, et E. Usmial, « Material Removal, Correction and Laboratory X-Ray Diffraction », *Adv. Mater. Res.*, vol. 996, p. 181-186, août 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.996.181.

- [133] J. Zhao *et al.*, « Deformation behavior and texture evolution in an extruded Mg Li sheet with non-basal texture during tensile deformation », *Mater. Charact.*, vol. 159, p. 110041, janv. 2020, doi: 10.1016/j.matchar.2019.110041.
- [134] J. Wen, « Effet de l'Hydrogène sur la Microstructure et la Déformation en Laminage à Froid du Titane de Pureté Commerciale et d'un Alliage de Titane  $\beta$  Métastable », Mémoire de thèse, Université de lorraine, 2017.
- [135] M. I. Luppo, A. Politi, et G. Vigna, « Hydrides in  $\alpha$ -Ti: Characterization and effect of applied external stresses », *Acta Mater.*, vol. 53, n° 19, p. 4987-4996, nov. 2005, doi: 10.1016/j.actamat.2005.06.004.
- [136] J. B. Bai, C. Prioul, et D. François, « Effect of microstructure factors and cold work on the hydride precipitation in zircaloy-4 sheet », *J. Adv. Sci.*, vol. 3, n° 14, p. 118-200, 1991.
- [137] G. Elkhansa et K. Afaf, « Dioxyde de titane : synthèse, propriété et application », Mémoire de fin d'étude, Université Mohamed el Bachir Elibrahimi, 2015.
- [138] T. Vincent, « Nanomécanique des champs de défauts cristallins », Mémoire d'habilitation à diriger des recherches, Université de lorraine, 2019.
- [139] C. Deleuze, « Méthodologie d'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X sur des pièces d'alliage de titane de nuance Ti-10V-2Fe-3Al », Mémoire de thèse, l'école national Art et Métier ParisTech, 2010.



# Annexes



## Annexe 1 : Tenseur de Nye et densité de dislocations géométriquement nécessaires (GNDs)

Considérons une surface élémentaire  $S$ , de normale unitaire  $\mathbf{n}$ , délimitée par un circuit de Burgers  $C$  et coupée par un ensemble de lignes de dislocations  $\varepsilon$  (**Figure 170**).

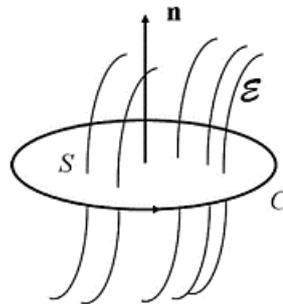


Figure 170: Surface  $S$  de normale  $\mathbf{n}$  délimitée par un circuit de burgers  $C$  et coupée par un ensemble de lignes de dislocations  $\varepsilon$ .

Si le vecteur de Burgers net de la ligne de dislocation, ou de l'ensemble des lignes de dislocations, est non nul, il existe une discontinuité du champ de déplacement élastique (ou plastique, au signe près). Contrairement à la distorsion totale, l'intégration de la distorsion élastique le long du circuit de Burgers donne un saut de déplacement élastique entre le point final et celui de départ, qui correspond au vecteur de Burgers net  $\vec{\mathbf{b}}$  de la ligne ou des lignes de dislocations  $\mathbf{l}$  coupant la surface  $S$ . Nous avons donc, avec  $\mathbf{r}$  dénotant le vecteur position :

$$\mathbf{b} = \int_C U_e \cdot d\mathbf{r} \quad \text{Équation E.14}$$

avec  $U_e$  la distorsion élastique

En appliquant le théorème de Stokes, l'équation **E.14** donne :

$$\mathbf{b} = \int_S \text{rot } U_e \cdot \mathbf{n} dS \quad \text{Équation E.15}$$

De ce fait, le tenseur de Nye, noté  $\alpha$ , est un tenseur de second ordre qui s'écrit :

$$\alpha = b \cdot l \quad \text{Équation E.16}$$

Les termes diagonaux du tenseur  $\alpha$  représentent des dislocations vis pour lesquelles le vecteur  $\vec{b}$  et le vecteur  $\vec{l}$  sont colinéaires alors que les termes non diagonaux définissent les dislocations coins pour lesquelles le vecteur  $\vec{b}$  est orthogonal au vecteur  $\vec{l}$

Dans le repère cartésien  $(e_1, e_2, e_3)$ , les composantes du tenseur de Nye  $\alpha_{ij}$  s'écrivent :

$$\alpha_{ij} = b_i l_j \quad \text{Équation E.17}$$

La quantité  $b_i$  représente la longueur de vecteur de Burgers dans la direction  $e_i$ , par unité de surface  $S$  et  $l_j$  représente la direction de la ligne de dislocation dans la direction  $e_j$ .

Les composantes du tenseur de Nye sont des densités surfaciques qui s'expriment comme des mètres de vecteur de Burgers par unité de surface. L'unité est donc  $m^{-1}$  [138].

Si l'on considère les composantes uniquement accessibles en 2D, le tenseur de Nye peut également s'écrire comme suite :

$$\alpha_{ij} = \epsilon_{mnj} \beta_{im,n}^{élastique}, \text{ où } \beta_{im,n}^{élastique} = \omega^{élastique} \epsilon^{élastique} \quad \text{Équation E.18}$$

$$= \begin{bmatrix} -\epsilon_{12,3} - \omega_{13,2} & -\epsilon_{13,1} - \omega_{13,1} & -\epsilon_{11,2} - \epsilon_{12,1} - \omega_{12,1} \\ -\epsilon_{23,2} - \omega_{23,2} & -\epsilon_{23,1} - \omega_{23,1} & -\epsilon_{21,2} + \omega_{21,2} - \epsilon_{22,1} \\ -\epsilon_{33,2} & -\epsilon_{33,1} & -\epsilon_{31,2} + \omega_{31,2} - \epsilon_{32,1} - \omega_{32,1} \end{bmatrix} \quad \text{Équation E.19}$$

avec  $\omega^{élastique}$  tenseur de rotation élastique et  $\epsilon^{élastique}$  tenseur de déformation élastique.

En négligeant les déformations élastiques, seules les composantes  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$ ,  $\alpha_{33}$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{21}$  et  $\alpha_{11}$ -  $\alpha_{22}$  sont mesurables.

Ainsi, avec le logiciel ATEX, la norme du tenseur de Nye est calculée en utilisant les composantes connues avec précision soit  $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$ ,  $\alpha_{33}$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{21}$ .

À contrario, les densités de dislocations statistiques considérées dans les théories conventionnelles de plasticité cristalline s'expriment en longueur de ligne de dislocations par unité de volume, conduisant

ainsi à une unité en  $m^{-2}$ . En effet, le tenseur de Nye caractérise également ce que l'on appelle les densités de dislocations géométriquement nécessaires, ou encore polarisées ou en excès. A une échelle de résolution mésoscopique, comme celle utilisée sur la **Figure 170**, il représente la polarisation résultante des lignes de dislocations. Dans un cas extrême où l'ensemble des lignes de dislocations coupant la surface S donne lieu à un vecteur de Burgers globalement nul, alors le tenseur de Nye résultant est nul, et la densité de dislocations est purement statistique. Si maintenant l'échelle de résolution spatiale, c'est-à-dire la taille du circuit de Burgers C, est choisie très faible, de l'ordre des distances interatomiques, alors une ligne de dislocation et son cœur seront décrits par une distribution spatiale de densité de dislocations  $\rho$ , chaque valeur locale de la densité portant une partie élémentaire du vecteur de Burgers total de la ligne de dislocation [138]. Les composantes du tenseur de Nye peuvent également s'écrire :

$$\alpha_{ij} = \sum_n \rho^{(n)} \cdot \vec{b}_i^{(n)} \cdot l_j^{(n)} \quad \text{Équation E.20}$$

avec  $\rho^{(n)}$  la densité de dislocation dans un système (n). Dans ce formalisme, on ne considère que les dislocations géométriquement nécessaires. Les dislocations statistiquement distribuées ne sont pas prises en compte car elles ne participent pas à la rotation du cristal.

De l'équation ci-dessus, on peut donc déduire :

$$\rho = \frac{1}{b} \sum_i \sum_j |\alpha_{ij}| \quad \text{Équation E.21}$$

où dans un système à 2 dimensions, la densité de dislocations  $\rho_{(2D)} = \frac{1}{b} \sqrt{\sum_j \alpha_{ij}^2}$  et dans système à 3 dimensions, la densité de dislocations  $\rho_{(3D)} = \frac{3 \cdot \rho_{(2D)}}{\sqrt{5}}$ .

Avec le logiciel ATEX, les dislocations géométriquement nécessaires ne sont déterminées qu'à l'intérieur d'un grain en choisissant des angles de désorientations inférieurs à  $5^\circ$  pour ne pas prendre en compte les joints de grain.



## Annexe 2 : méthode $\sin^2\Psi$ et méthode $\cos \alpha$

La détermination des contraintes dans un matériau polycristallin peut se faire par DRX en utilisant la méthode  $\sin^2\Psi$  ou la méthode  $\cos \alpha$ .

Rappelons que l'analyse des contraintes par diffraction des rayons X se base sur la mesure de la variation de la distance interréticulaire d'une famille de plans cristallins. Cette distance varie de  $\Delta d_{hkl}$  en fonction des contraintes volumiques engendrées par les variations de l'espace occupé par une espèce sous l'action des espèces complémentaires présentes dans le matériau, en conditions isothermes. Cela va conduire à un déplacement  $\Delta\theta_{hkl}$  du pic de diffraction. Par différenciation de la loi de Bragg (équation II.8 au chapitre II.3.4.1), on connaît alors la relation fondamentale permettant de relier le déplacement du pic à la déformation normale aux plans réticulaires de la famille hkl sélectionnée :

$$\epsilon_{hkl} = -\cot\theta_{hkl} \cdot \Delta\theta_{hkl} \quad \text{Équation E.22}$$

### Méthode $\sin^2\Psi$

La méthode  $\sin^2\Psi$  est une méthode aujourd'hui classique. Les appareils de mesures qui y sont dédiés utilisent le plus souvent deux détecteurs linéaires et une source de rayons X. Ces deux détecteurs collectent les données de diffraction, n'utilisant qu'une partie du cône de diffraction (voir **Figure 171**). De ce fait, la tête du faisceau de rayon X doit prendre différentes positions  $\beta$  pour permettre la mesure de la contrainte résiduelle, ce qui en fait une technique multi-exposition.

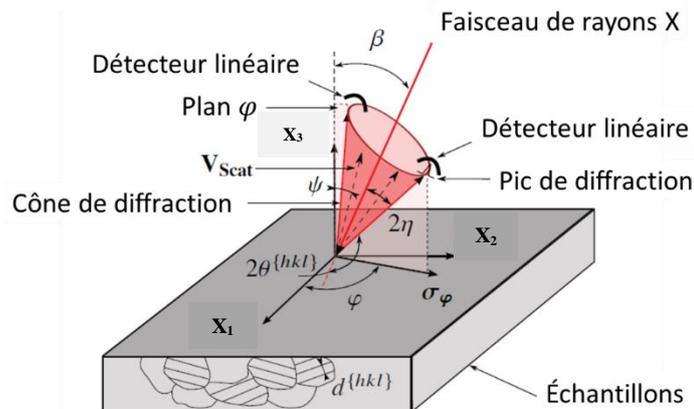


Figure 171: Illustration du cône de diffraction et des deux détecteurs linéaires utilisés dans le cas de la méthode  $\sin^2\Psi$ . La contrainte  $\sigma_\varphi$  est mesurée dans la direction définie par les détecteurs plans (plan  $\varphi$ ) [131].

Dans cette méthode, seuls les rayons X diffusés contenus dans le plan  $\varphi$ , comme illustré sur la **Figure 171**, sont captés par deux détecteurs linéaires (on considère ici deux détecteurs car c'est cette configuration qui équipe le plus d'appareils DRX dédiés à la mesure des contraintes résiduelles). Les détecteurs linéaires sont représentés par des arcs de cercles car ils sont en réalité légèrement courbés. Pour une position de détecteur donnée, la mesure de déformation est effectuée le long du vecteur de diffusion  $V_{Scat}$ , également contenu dans le plan  $\varphi$ . Le vecteur  $V_{Scat}$  peut être exprimé dans le système de coordonnées de l'échantillon ( $X_1, X_2, X_3$ ) défini dans la **Figure 171** et s'écrit :

$$V_{Scat}(\varphi, \Psi) = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sin\Psi \cos\varphi \\ \sin\Psi \sin\varphi \\ \cos\Psi \end{bmatrix} \quad \text{Équation E.23}$$

où  $\varphi$  et  $\psi$  sont respectivement les angles d'azimut et d'inclinaison (les angles sont définis dans la **Figure 171**).  $\psi$  correspond à l'angle entre la surface de l'échantillon et la normale aux plans  $\{hkl\}$ .

De ce fait, la déformation  $\varepsilon_{\varphi\Psi}^{\{hkl\}}$  peut s'écrit comme suite :

$$\varepsilon_{\varphi\Psi}^{\{hkl\}} = \frac{1}{2} S_2^{\{hkl\}} \sigma_{\varphi} \sin^2\Psi + \frac{1}{2} S_2^{\{hkl\}} \tau_{\varphi} \sin 2\Psi + 2 S_1 \sigma_{\varphi} \quad \text{Équation E.24}$$

avec  $S_1^{\{hkl\}} = \frac{-v^{\{hkl\}}}{E^{\{hkl\}}}$ ,  $\frac{1}{2} S_2^{\{hkl\}} = \frac{1+v^{\{hkl\}}}{E^{\{hkl\}}}$ ,  $\tau_{\varphi}$  étant le tenseur des contraintes de cisaillement et  $\sigma_{\varphi}$  étant le tenseur des contraintes principales.

On peut ainsi en déduire la contrainte  $\sigma_{\varphi}$  en respectant la méthode  $\sin^2\Psi$  :

$$\sigma_{\varphi} = \frac{1}{\frac{1}{2} S_2^{\{hkl\}}} \frac{\partial \varepsilon_{\varphi\Psi}^{\{hkl\}}}{\partial \sin^2\Psi} \quad \text{Équation E.25}$$

La collecte des données de déformations  $\varepsilon_{\varphi\Psi}^{\{hkl\}}$  nous permet de tracer la courbe de déformation  $\varepsilon_{\varphi\Psi}^{\{hkl\}}$  en fonction de  $\sin^2\Psi$ . Sur la base des hypothèses listées précédemment, on peut déterminer la contrainte  $\sigma_{\varphi}$ , dans la direction de mesure  $\varphi$ , si une régression linéaire (voir **Figure 172a**) entre  $\varepsilon_{\varphi\Psi}^{\{hkl\}}$

et  $\sin^2\psi$  est trouvée. En effet, la pente de cette courbe correspond à la contrainte  $\sigma_\varphi$ . Par conséquent, plusieurs angles  $\psi$  doivent être utilisés pour obtenir la relation entre  $\varepsilon_{\varphi\psi}^{\{hkl\}}$  et  $\sin^2\psi$  lorsque les rayons X diffractés sont captés avec deux détecteurs linéaires. Pratiquement, les angles  $\psi$  nécessaires, qui correspondent à différents vecteurs  $V_{Scat}$ , sont obtenus en changeant l'angle du faisceau de rayons X incident,  $\beta = \psi \pm \eta$  (avec  $2\eta = \pi - 2\theta$  étant l'angle de demi-sommet du cône illustré à la **Figure 171**) [131].

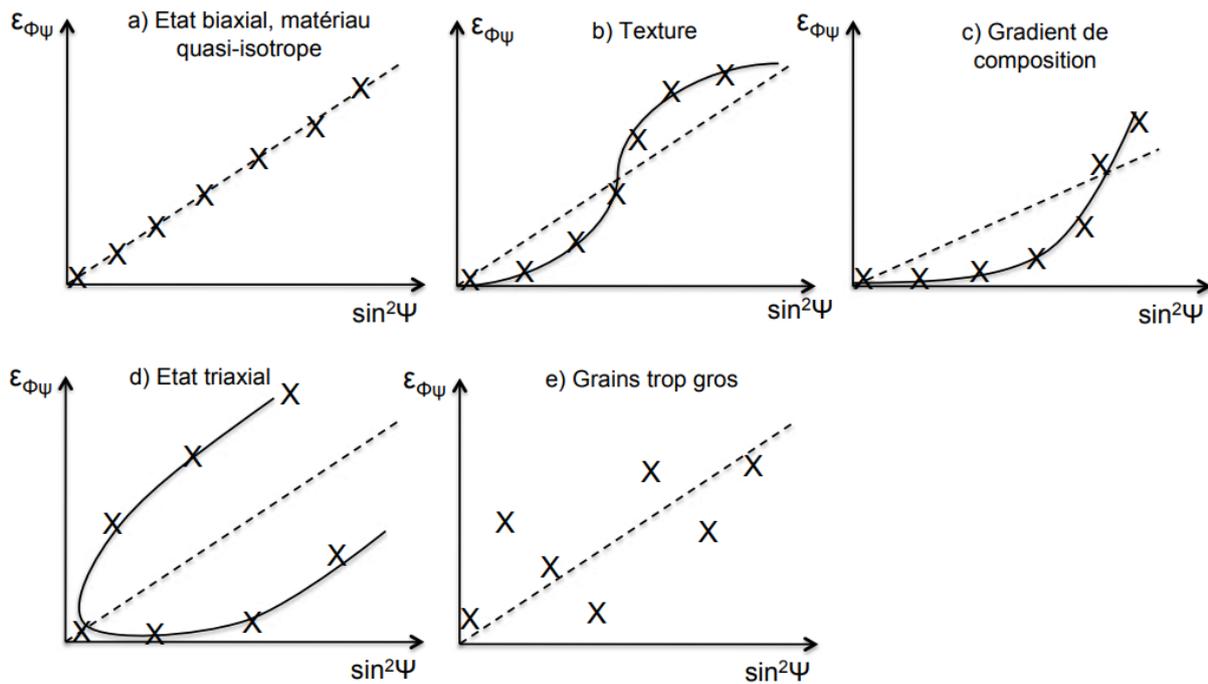


Figure 172: Distribution de  $\varepsilon_{\varphi\psi}$  en fonction de  $\sin^2\psi$  [139].

La **Figure 172** présente les différentes distributions que l'on peut obtenir en dehors d'une régression linéaire. Chaque distribution donne des informations sur le matériau [139].

### Méthode $\cos\alpha$

Pour la méthode  $\cos\alpha$ , le calcul de la contrainte peut être effectué avec une seule exposition aux rayons X lorsqu'une région suffisamment grande de l'anneau de Debye est mesurée par un détecteur 2D. Le détecteur 2D permet d'acquérir des pics de diffraction pour plusieurs angles  $\varphi$  et  $\psi$  en une seule exposition. Un matériau, comme une poudre, présente un anneau de Debye parfaitement circulaire, car les espacements de réseau  $d_0^{\{hkl\}}$  sont identiques dans toutes les directions. Une surface soumise à une

contrainte modifiera le rayon de l'anneau et sa distorsion peut être décrite à l'aide de l'angle  $\alpha$  défini comme l'angle du plan (hkl) sur le plan du détecteur 2D, comme schématisé dans la **Figure 173**.

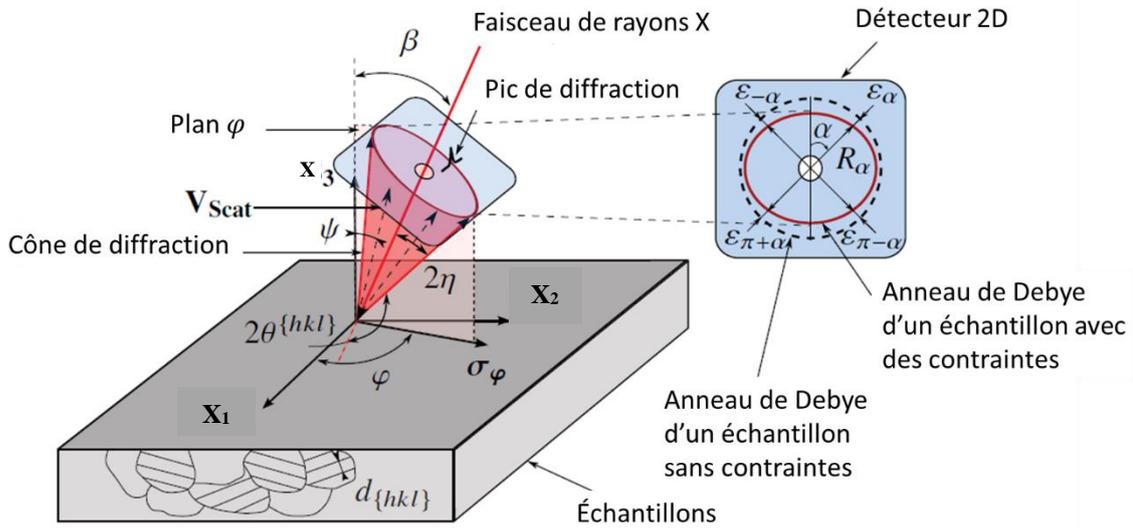


Figure 173: Illustration du cône de diffraction et du détecteur 2D utilisé dans le cas de la méthode  $\cos \alpha$ . La contrainte  $\sigma_\varphi$  est calculée pour une variation de l'angle  $\alpha$  de  $0^\circ$  à  $90^\circ$  et des mesures de déformation correspondantes  $\varepsilon_\alpha^{\{hkl\}}$ ,  $\varepsilon_{\pi+\alpha}^{\{hkl\}}$ ,  $\varepsilon_{-\alpha}^{\{hkl\}}$  et  $\varepsilon_{\pi-\alpha}^{\{hkl\}}$  [131].

La déformation est mesurée le long des vecteurs de diffusion  $V_{Scat}$  pour différents angles  $\alpha$ . Par conséquent, lorsque la mesure est effectuée avec un détecteur planaire, les vecteurs  $V_{Scat}$  doivent être définis dans le système de coordonnées de l'échantillon en utilisant l'angle  $\alpha$  et l'angle de demi-somme du cône de diffraction  $2\eta$ , qui donne :

$$V_{Scat}(\eta, \beta, \varphi, \alpha) = \begin{bmatrix} \cos\eta \sin\beta \cos\varphi - \sin\eta \cos\beta \cos\varphi \cos\alpha - \sin\eta \sin\varphi \sin\alpha \\ \cos\eta \sin\beta \sin\varphi - \sin\eta \cos\beta \sin\varphi \cos\alpha - \sin\eta \cos\varphi \sin\alpha \\ \cos\eta \sin\beta - \sin\eta \sin\beta \cos\alpha \end{bmatrix} \quad \text{Équation E.26}$$

Pour une position angulaire  $\alpha$  donnée sur le détecteur 2D, la déformation  $\varepsilon_\alpha^{\{hkl\}}$  peut être obtenue à partir du rayon de l'anneau  $R_\alpha$  selon la relation :

$$\varepsilon_\alpha^{\{hkl\}} = -\Delta\theta \cot\theta_0 = \frac{1}{2} \left( 2\theta_0 - \pi + \tan^{-1} \frac{R_\alpha}{C_L} \right) \cot\theta_0 \quad \text{Équation E. 27}$$

avec  $C_L$  est la distance échantillon-détecteur.

La méthode  $\cos\alpha$  utilise un paramètre  $\bar{\varepsilon}_\alpha^{\{hkl\}}$  défini comme :

$$\bar{\varepsilon}_\alpha^{\{hkl\}} = \frac{1}{2} \left[ \left( \varepsilon_\alpha^{\{hkl\}} - \varepsilon_{\pi+\alpha}^{\{hkl\}} \right) + \left( \varepsilon_{-\alpha}^{\{hkl\}} - \varepsilon_{\pi-\alpha}^{\{hkl\}} \right) \right] \quad \text{Équation E.28}$$

où  $\varepsilon_\alpha^{\{hkl\}}$ ,  $\varepsilon_{\pi+\alpha}^{\{hkl\}}$ ,  $\varepsilon_{-\alpha}^{\{hkl\}}$  et  $\varepsilon_{\pi-\alpha}^{\{hkl\}}$  sont les déformations déterminées aux 4 points localisés à  $90^\circ$  sur l'anneau de Debye pour un angle  $\alpha$  donné (comme l'indique la **Figure 173**) en utilisant l'équation **E.27**.

Le paramètre  $\bar{\varepsilon}_\alpha^{\{hkl\}}$  peut également être défini comme :

$$\bar{\varepsilon}_\alpha^{\{hkl\}} = - \frac{1+v^{\{hkl\}}}{E^{\{hkl\}}} \sin 2\eta \sin 2\beta \cos \alpha \sigma_\varphi \quad \text{Équation E.29}$$

$$\text{où } \sigma_\varphi = \frac{1}{2} (\sigma_{11}(1 + \cos 2\varphi) + \sigma_{22}(1 - \cos 2\varphi) + 2\sigma_{12} \sin 2\varphi)$$

En dérivant l'équation ci-dessus par rapport à  $\cos \alpha$  et en isolant  $\sigma_\varphi$ , on obtient (en nous épargnant les détails de développement mathématiques) :

$$\sigma_\varphi = - \frac{E^{\{hkl\}}}{1+v^{\{hkl\}}} \frac{1}{\sin 2\eta \sin 2\beta} \frac{\partial \bar{\varepsilon}_\alpha^{\{hkl\}}}{\partial \cos \alpha} \quad \text{Équation E.30}$$

Si le tracé de la courbe  $\bar{\varepsilon}_\alpha^{\{hkl\}}$  en fonction de  $\cos \alpha$  donne une régression linéaire, la contrainte  $\sigma_\varphi$  peut être calculée. La contrainte  $\sigma_\varphi$  est déterminée à partir d'un certain nombre de valeurs  $\bar{\varepsilon}_\alpha^{\{hkl\}}$ . Il convient de noter qu'en raison des propriétés du cosinus, la densité de points augmente à mesure que les valeurs de  $\cos \alpha$  atteignent 1 [131].



Annexe 3 : Dimension des éprouvette de traction

