

PhD Thesis 2019-2022

Études des conditions d'un traitement de précontraintes visant à améliorer la résistance à l'oxydation d'alliages de titane à haute température

Encadrement : Luc LAVISSE (Mcf HDR)

Co-encadrement : Virgil OPTASANU (Mcf)

Axe : PMDM **Equipe :** M4OxE

Partenariat :

- ICB : Interfaces (SIOM)
- Paristech ENSAM : PIMM
- Université de Lorraine : LEM3 et IJL
- UTT : LASMIS
- CEA Saclay : NIMBE-LEEL
- IM2P Marseille & DIFFLAB Synchrotron SOLEIL

1) Contexte :

La thèse proposée dans ce programme de recherche s'inscrit dans la thématique développée par T. MONTESIN depuis près de 20 ans au sein du Laboratoire ICB, qui porte sur l'impact d'un gradient de contraintes résiduelles présent dans un solide métallique sur la résistance du matériau métallique à l'oxydation à haute température. Basée au préalable sur la modélisation des processus d'oxydation d'un solide déformable réactif, elle a ensuite porté sur la simulation numérique des couplages mécano-chimiques, pour enfin déboucher, ces 10 dernières années, sur des études plus expérimentales autour de l'amélioration de la durabilité d'alliages métalliques en conditions sévères d'utilisation.

Le sujet proposé fait suite au travail de thèse d'Armand KANJER [1,2], qui a examiné la tenue à l'oxydation de deux alliages de titane (une nuance alpha Ti CP grade 2 et un nuance Béta métastable, Ti β 21S de la société TIMET) et a constaté une réduction de leur prise de masse pouvant atteindre 70%, lorsque l'oxydation est précédée d'un traitement de précontraintes de type choc laser ou grenailage.

Si ce premier travail exploratoire ouvre des perspectives nouvelles dans la conception des avions du futur (allègement des structures, amélioration de la durabilité des composants, réduction de la consommation de carburant), les conditions de mise en œuvre des prétraitements nécessitent un approfondissement avant leur mise en application dans des conditions industrielles. Ainsi, des traitements mécaniques de précontrainte pourraient étendre de quelques 50°C le domaine d'utilisation des alliages à haute température, avec application potentielle dans les étages supérieurs des compresseurs ou sur les exhausts des turboréacteurs.

Dans cet objectif, deux voies d'investigation semblent aujourd'hui se dégager, une voie plus chimique visant à étudier le début de la cinétique d'oxydation après la modification apportée par le traitement de précontrainte et une seconde voie plus mécano-chimique prenant en compte le vieillissement du matériau sous sollicitations mécaniques, plus proche des conditions réelles d'exploitation des alliages de titane dans l'aéronautique.

L'optimisation des paramètres liés à ces prétraitements nécessitant un travail conséquent. Si le choc laser a été encore étudié notamment le microchoc laser utilisant une source d'ablation laser conventionnelle nous continuerons à privilégier ce traitement car il correspond au procédé conduisant aux résultats les plus prometteurs dans l'amélioration de la tenue à l'oxydation du matériau.

Dans un premier temps et afin de faciliter l'interprétation des analyses, les études porteront sur l'alliage alpha, TiCP, moins riche en éléments d'addition. Elles seront ensuite étendues à l'alliage industriel bêta métastable.

2) Démarches et moyens expérimentaux

La première voie est plus orientée autour de la chimie des effets du traitement de précontraintes. Elle porte sur les premiers instants d'oxydation de ces alliages et son objectif est de comprendre comment le choc laser améliore la résistance à l'oxydation à haute température au delà de 500°C dans l'air sec.

L'étude du début de la cinétique d'oxydation nécessite l'utilisation de techniques expérimentales particulières, différentes de celles exploitées par A. KANJER :

- Des analyses par Atome Probe Tomography (APT) couplées à des analyses MET avec l'IM2NP de Marseille (D MANGELINK à Marseille) peuvent permettre d'explorer l'interface entre l'oxyde et la couche de diffusion permettront d'identifier et de caractériser plus finement les phases observée par DRX et spectroscopie Raman par A. KANJER. Nous compléterons ces analyses par des simulations thermodynamiques de type THERMOCALC avec IJL Université de Lorraine, afin d'interpréter la formation des couches d'oxynitride de titane observée par APT-MET. Elles semblent en effet avoir un rôle particulier notamment dans l'adhérence de la couche d'oxyde sur la couche métallique de diffusion.
- La technique de marquage isotopique à partir d'azote 15 ou/et d'isotope 18 de l'oxygène pourra être exploitée. En effet, cela devrait permettre de déterminer d'une part l'instant auquel l'azote s'insère sous l'oxyde et d'autre de distinguer les effets de l'oxydation des traitements de ceux ayant pour origine la précontrainte. Au cours de l'exposition à haute température on pourra alterner la présence des isotopes de l'azote et de l'oxygène afin de comprendre le changement de régime cinétique observé au cours de l'oxydation du titane lorsque la température dépasse 500°C et ce jusqu'à 800°C. Les analyses par XPS-AES avec un four couplé pourront éviter les contaminations de mises à l'air entre les étapes d'oxydation à HT et l'analyse élémentaire.
- Pour la caractérisation des éléments, elle nécessitera en outre l'utilisation de Grands Instruments :
 - Le premier est la microsonde nucléaire (PIXE, NRA, RBS, DIGE et PIGE avec différents faisceau d'ions (IBA)) disponible au CEA de Saclay (NIMBE-LEEL). La détermination des profils d'oxygène correspondant à la zone de dissolution d'oxygène observée sous l'oxyde sera effectuée en mode DIGE pour l'oxygène qui a montré de bons résultats dans le cas de l'alliage bétagène.
 - Le second pourrait être la ligne DIFFAB du synchrotron SOLEIL permettant de combiner des études à hautes température in situ de l'oxydation du titane pour suivre la croissance des couches d'oxynitrides de titane avec la durée d'exposition. Elle permet entre autre de suivre localement cette croissance et aussi certaines propriétés mécaniques notamment sous contraintes bi-axiales. Cette dernière partie permet déjà de considérer les couplages mécano-chimiques.

Les travaux seront menés en la collaboration au sein de l'équipe M4OxE avec I. POPA (pour le synchrotron) et S. CHEVALLIER pour le marquage isotopique et aussi l'équipe SIOM (V. POTIN – B. DOMENICHINI et M-C. MARCO DE LUCAS) spécialisée dans les dépôts très fins, car les couches d'oxydes formées aux premiers instants sont minces.

La seconde voie porte sur les aspects mécano-chimiques. L'objectif est d'ajouter une sollicitation mécanique aux conditions d'oxydation à haute température de nos échantillons pour s'approcher des conditions réelles de leur utilisation dans l'aéronautique. Seules les conditions de choc laser ayant conduit aux prises de masse les plus faibles seront considérées.

Pour cela, on utilisera les moyens expérimentaux suivants :

- Un porte échantillon adapté à un four tubulaire du laboratoire permettra de solliciter nos échantillons en flexion 4 points tout en les oxydant. Ce porte échantillon est conçu pour ajuster les sollicitations mécaniques de sorte qu'elles soient toujours inférieures à la limite élastique du matériau testé. On pourra

utiliser un four à vide qui permettra d'utiliser le nouveau porte-échantillon développé par un stage d'élève ingénieur en juin 2018.

- Un champ de contrainte, de compression sur une face et de traction sur l'autre face, maintenu constant tout au long de l'exposition au milieu oxydant à haute température permettra d'analyser les conséquences de déformations mécaniques sur le vieillissement du matériau. Une étude sur de très longues durées (6000h), conduites dans des fours tubulaires, toujours pour des applications aéronautiques, doit être envisagée dès le début de cette thèse car la durée de ces essais est longue. On effectuera des essais de cyclage thermique afin de placer les éprouvettes dans des conditions plus réalistes vis-à-vis de l'utilisation des matériaux.
- Des caractérisations expérimentales seront entreprises pour déterminer le degré d'intégrité du matériau à l'issue de telles sollicitations. Selon la nécessité, les compétences de laboratoires partenaires pourront être exploitées : le LEM3 pour la détermination de la microstructure et de la texture ou/et le LASMIS de l'UTT pour la détermination des contraintes.

Ref.

[1] A. Kanjer, V. Optasanu, L. Lavis, M.C. Marco de Lucas, S. Dejardin, M. François, P. Berger, P. Peyre, C. Gorny, T. Montesin, Influence of Mechanical Surface Treatment on HighTemperature Oxidation of Pure Titanium, *Oxid. Met.* (2017) 88, 383–395

[2] A. Kanjer, L. Lavis, V. Optasanu, P. Berger, C. Gorny, P. Peyre, F. Herbst, O. Heintz, N. Geoffroy, T. Montesin, M.C. Marco de Lucas, Effect of laser shock peening on the high temperature oxidation resistance of titanium, *Surf. Coat. Tech.* (2017), 326, 146-155