



**HAL**  
open science

## Résistance à la formation de l'alpha-case pour des alliages de titane utilisés à hautes températures

Henri Buscail, Alexandre Fleurentin

► **To cite this version:**

Henri Buscail, Alexandre Fleurentin. Résistance à la formation de l'alpha-case pour des alliages de titane utilisés à hautes températures. *Traitements et Matériaux*, 2020, 462, pp.26-34. hal-02955374

**HAL Id: hal-02955374**

**<https://uca.hal.science/hal-02955374>**

Submitted on 1 Oct 2020

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

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

# Résistance à la formation de l'alpha-case pour des alliages de titane utilisés à hautes températures.

Henri Buscaïl<sup>1</sup>, Alexandre Fleurentin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Université de Clermont Auvergne, LVEEM, Laboratoire Vellave sur l'Elaboration et l'Etude des Matériaux, 3 rue Lashermes, CS 10219, 43009 Le Puy-en-Velay, France.

[henri.buscaïl@uca.fr](mailto:henri.buscaïl@uca.fr)

<sup>2</sup>Metallo Corner, 148 rue de Charonne, 75011 Paris, France.

[alexandre.fleurentin@metallocorner.fr](mailto:alexandre.fleurentin@metallocorner.fr)

## Résumé

Deux alliages à base de titane ont été élaborés de façon à contenir environ 1% en masse de silicium. Afin de déterminer la manière dont les alliages se comportent à haute température, les alliages Ti-1%Si et TA6V-1%Si ont été recouverts d'aluminium et oxydés sous air à 850°C. Dans tous les cas, après traitement thermique, la très fine couche d'oxyde présente à l'interface externe est constituée de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>. La couche métallique issue du dépôt d'aluminium résulte de la diffusion croisée du titane et de l'aluminium pour donner les phases Al<sub>3</sub>Ti ; Al<sub>2</sub>Ti ; AlTi et AlTi<sub>3</sub>. L'alumine, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, est aussi présente à l'intérieur de la couche de Al<sub>3</sub>Ti qui ne présente pas de porosité. Sous les couches métalliques le titane n'est pas oxydé et l'oxygène ne s'est pas dissout dans le titane. Le silicium des alliages semble piégé dans le métal sous la forme de nodules de Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. Dans les conditions de l'étude, le silicium ne conduit pas à la formation d'une couche à l'interface interne. Par contre, l'ensemble de la couche semble avoir un bon caractère protecteur en empêchant l'oxydation interne du titane.

**Mots-clés :** Titane, Ti-1%Si, TA6V-1%Si, silicium, aluminium, oxydation, Al<sub>3</sub>Ti ; Al<sub>2</sub>Ti ; AlTi et AlTi<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et TiO<sub>2</sub>.

## 1<sup>ERE</sup> PARTIE

### 1. L'ALPHA-CASE UNE LIMITE POUR L'UTILISATION A HAUTES TEMPERATURE DES ALLIAGES DE TITANE.

Le titane et ses alliages sont des matériaux intéressants en raison de leur rapport résistance / poids et de leur bonne tenue à la corrosion. L'application des alliages à base de titane se concentre principalement dans les industries aérospatiales, militaires et chimiques [1,2]. Toute extension significative de l'usage des alliages de Ti, par exemple dans l'automobile l'industrie, est limitée par un coût élevé. De plus, la résistance à l'oxydation à haute température de l'alliage TiAl6V4, l'alliage à base de Ti le plus largement utilisé dans le commerce, est plutôt faible. Ceci limite la température de fonctionnement la plus élevée pour les composants structuraux de moteurs à réaction en alliages de titane (par exemple, aubes de compresseur) à environ 550°C [1,2]. Il est évident qu'une augmentation de cette limite supérieure pourrait entraîner une baisse significative de la consommation en carburant par la réduction de la masse embarquée. L'utilisation d'alliages

base titane à des températures supérieures à 600°C est donc un axe stratégique primordial pour l'aéronautique. Face à ce sujet, il est important de prendre en compte :

- la limitation de la chute des caractéristiques mécaniques,
- l'abaissement de la tenue au fluage et en fatigue,
- et la résistance à l'oxydation à chaud.

Les deux premiers points sont beaucoup étudiés dans le secteur de l'aéronautique en travaillant sur la composition chimique et les traitements thermiques / thermomécaniques. Nous avons décidé de travailler sur le dernier sujet : la tenue des alliages de titane face à la transformation à chaud de la surface (oxydation, carburation, nitruration) et principalement les astuces métallurgiques pour éviter la formation d'alpha case préjudiciable à la bonne tenue mécanique des pièces élaborées en alliage de titane.

Le titane possède une grande affinité chimique pour les éléments interstitiels (O, H, C, N) à des températures élevées ( $T^{\circ}\text{C} > 550^{\circ}\text{C}$ ). En effet, ces éléments réactifs avec le titane et ses alliages auront un effet plus ou moins nocif sur les propriétés mécaniques du produit (Cf. figure 1).

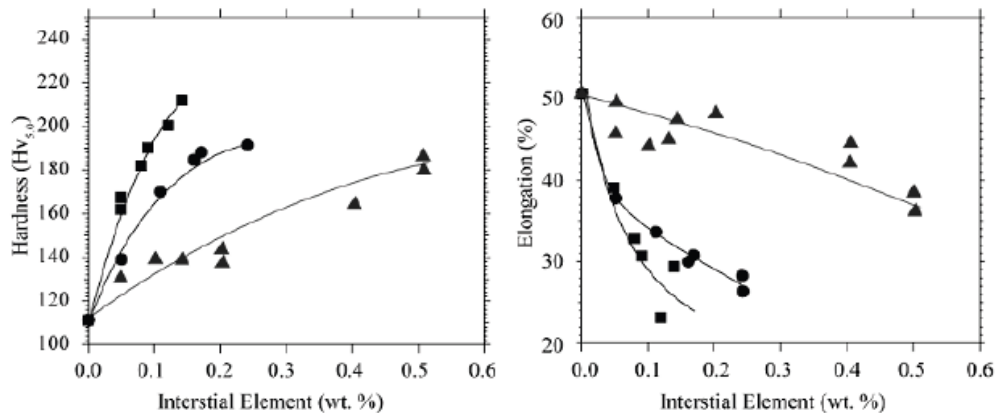


Figure 1 : Effet des éléments interstitiels sur la dureté et l'allongement d'un alliage de titane (CP-titanium). (**Carré** : « N » – **Rond** : « O » – **Triangle** : « C ») [3]

L'oxygène est identifié comme l'un des éléments le plus problématique : un chauffage sous air du titane et de ses alliages fait apparaître une couche de calamine plus ou moins adhérente à partir de 600/650°C. La formation de cette couche est accompagnée d'une mise en solution solide sous-jacente de l'oxygène avec la formation de la phase  $\alpha$  dure et fragile (alpha-case) dont l'impact mécanique est illustré par des attaques sélectives et des filiations de micro dureté (Cf. figure 2).

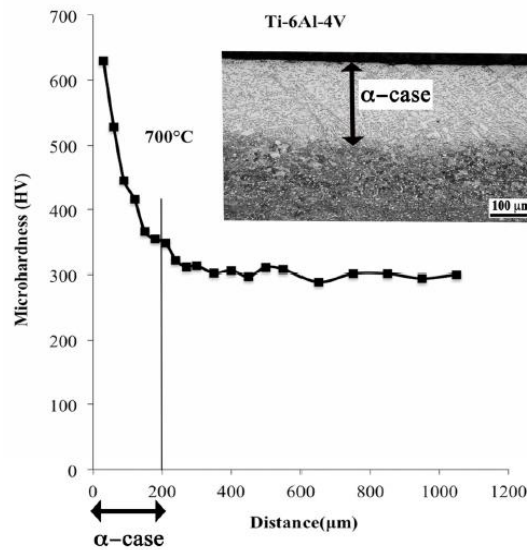


Figure 2 : Variation de la dureté de surface d'un TA6V exposé à 700°C pendant 500h. [4]

La phase « alpha case », comme nous pouvons le constater est très fragile et ne peut être utilisée dans la plupart des fonctions industrielles dès que le produit est sollicité mécaniquement. L'absence d'alpha case sur une pièce "de vol" est impérative : la formation d'une couche d'oxyde même faible (10μm) impacte directement la tenue en fatigue.

Les épaisseurs de couches de « calamine » et des zones contaminées sous-jacentes sont d'autant plus épaisses que la température est plus élevée et le maintien prolongé. Cependant les cinétiques de croissance de ces couches sont également grandement fonction de la composition chimique de l'alliage (Cf. Figures 3-4).

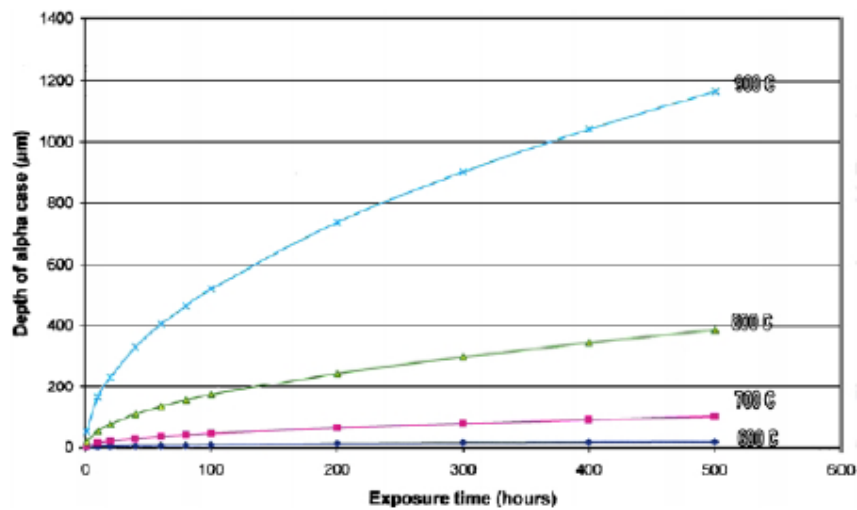


Figure 3 : Epaisseur d'α-case pour un alliage IMI 834 exposé à différentes températures sous air.

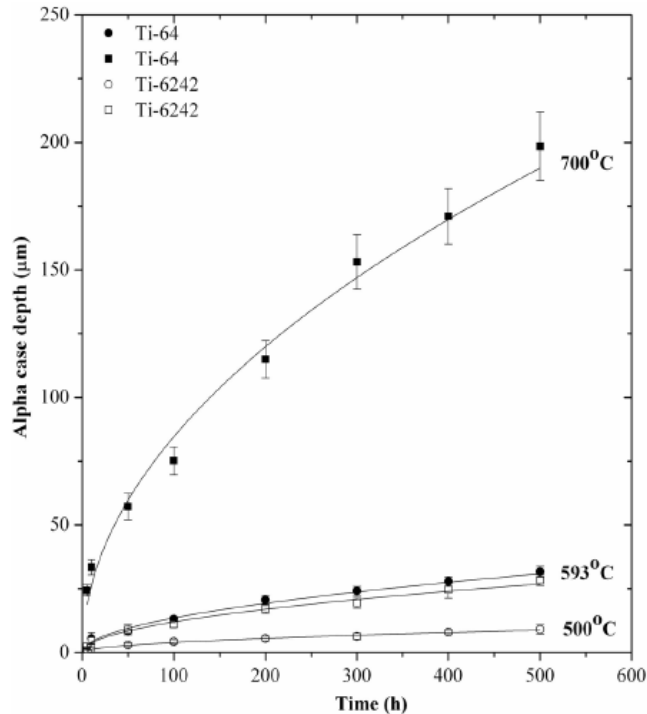


Figure 4 : Epaisseur d' $\alpha$ -case pour Ti6242 et TA6V exposés à différentes températures sous air. [4]

Lorsque cette phase nocive apparaît au moment des étapes de fabrication du produit, il est nécessaire de l'éliminer par écaillage, meulage, décapage ( $\text{HNO}_3/\text{HF}$ ).

En revanche, sa formation en fonctionnement reste un obstacle à l'utilisation de pièces mécaniques base titane travaillant à des températures supérieures à 550°C dans un milieu oxydant voir carburant, hydrogéné ou nitrurant.

## **2. AXES DE TRAVAIL POUR LUTTER CONTRE L'ALPHA-CASE.**

Parmi les nombreuses méthodes utilisées pour améliorer la résistance à l'oxydation des alliages à base de Ti, l'addition de silicium a été largement étudiée. De nombreux articles ont montré que l'ajout de Si augmente la résistance à l'oxydation de ces alliages à haute température [6-9], ainsi que leur usure [10,12] et la résistance au fluage [11]. Il a également été signalé que les propriétés mécaniques des alliages Ti-Si sont plutôt prometteuses [13-17]. De plus, de nouvelles méthodes de modification de surface avec Si, comme la siliciuration sous lit de poudre [9], alliage de surface par passe laser [8,10], dépôt de silicium en phase vapeur [18] ou par implantation ionique de silicium [19-21] ont fait l'objet de nombreuses études.

Bien que le mécanisme exact de l'oxydation des alliages Ti-Si ne semblent pas être complètement connu, il est généralement admis que le silicium, qui est présent à la fois en solution solide dans le réseau du rutile et dans les petites particules de silice, joue plusieurs rôles [6,7] :

1. Le silicium diminue la profondeur de pénétration de l'oxygène dans l'alliage. Ceci est en accord avec le caractère beta-formeur de Si et parce que la solubilité de l'oxygène dans le titane alpha (34% at.) est beaucoup plus élevée que celle dans le titane beta (4% at.).

2. Le silicium dissout dans la couche de surface de  $\text{TiO}_2$  réduit la diffusion de l'oxygène à travers cette couche en raison de la réduction de la concentration de lacunes d'oxygène. Les petits ions  $\text{Si}^{4+}$  sont incorporés de préférence dans les sites interstitiels dans le réseau du rutile, ce qui réduit la concentration en lacunes d'oxygène qui sont responsables de la diffusion de l'oxygène. De plus, le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la silice est considérablement plus faible que celui observé dans le rutile.

3. Le silicium modifie les processus de relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde. On suppose que de fines particules de  $\text{SiO}_2$  dispersées dans la couche de  $\text{TiO}_2$  suppriment la recristallisation et la stratification du rutile, et contribuent ainsi à la formation d'un système de couche plus compacte et de moindre porosité [22].

Rosa [23] a présenté la cinétique d'oxydation des alliages Ti-1%Si et Ti-5%Si soit sous oxygène pur soit sous air à une pression de 0,93 bar et dans la plage de température de 1171-1473K. Pour la période d'exposition étudiée (jusqu'à 12 h) les deux alliages se sont oxydés plus lentement que le titane pur. L'analyse par diffraction des rayons X indique que la couche d'oxyde est principalement constituée de  $\text{TiO}_2$ , à l'exception de l'alliage Ti-5%Si oxydé à 1473 K où des traces de  $\text{SiO}_2$  ont été observées. Les profils de dureté ont été enregistrés à travers la matrice du Ti-1%Si. Le silicium stabilise la phase beta.

Chaze [7] a étudié le comportement en oxydation des alliages Ti-Si (0,25, 0,5 et 1% en masse de Si) entre 550 et 700°C ; dans l'oxygène pour une durée maximale d'environ 500 heures dans l'air, en pesant quotidiennement pendant des durées de quelques centaines d'heures. Les résultats cinétiques ont révélé que la présence de silicium entraîne une diminution de la vitesse d'oxydation. Ceci est d'autant plus vrai, lorsque la température est élevée et la teneur plus forte en silicium. Les examens morphologiques et structuraux ont révélé que le silicium modifie la structure interne des couches d'oxyde par rapport au titane non allié. En particulier, on observe une porosité réduite dans les couches. L'analyse a montré que le silicium est uniformément réparti dans la couche d'oxyde. Cependant, une partie du silicium est en solution solide dans le rutile. Une autre partie du silicium a également précipité sous forme de petits cristaux de  $\text{SiO}_2$  d'un diamètre inférieur à 1 micron à 850°C, et de structure cristobalite. L'adhérence des couches d'oxyde sur le substrat métallique a été mesurée après refroidissement des échantillons. On a constaté que le silicium modifiait, de manière dépendante de son contenu, l'adhérence des couches d'oxyde.

Les ions  $\text{Si}^{4+}$  ont un faible rayon ionique (0.41 angström). Ceci leur permet de se placer en position interstitielle dans le réseau du rutile  $\text{TiO}_2$ . Dans ce cas, le dopage réduit le nombre de

lacunes d'oxygène et la diffusion anionique [24]. Ceci explique la faible porosité dans la couche d'oxyde. Ainsi, la diffusion de  $O_2$  dans les pores et les micro-canaux est également réduite. La fine dispersion de  $SiO_2$  amorphe dans le  $TiO_2$  empêche le phénomène de recristallisation et la stratification de la couche de rutile. Ceci contribue à la formation d'une couche plus compacte et moins poreuse. Sur le Ti-1Si à  $850^\circ C$  et après 300 h on trouve des petites particules de  $SiO_2$ . La phase  $Ti_5Si_3$  est détectée. Il faut aussi noter que sous air on peut former TiN qui a un effet protecteur. La présence de silicium dans l'alliage et de  $N_2$  dans l'air empêche la diffusion de  $O_2$  dans l'alliage Ti-1Si. Le silicium réduit la vitesse d'oxydation et améliore l'adhérence de la couche d'oxyde. La formation de  $SiO_2$  sur Ti-1Si demande une température de  $850^\circ C$  et une durée de 300 h sous air.

Vojtech [22] a décrit le comportement de deux alliages Ti-Si, de composition (2 % et 8% en masse),  $TiSi_2$  et  $TiSi_8$ , oxydés à haute température dans l'air. Les alliages ont été exposés à des températures comprises entre 650 et  $850^\circ C$ , pendant 320 h. La cinétique d'oxydation ainsi que la composition et la morphologie des couches ont été étudiées et comparées à celles du titane pur. Le silicium a un effet positif sur la résistance à l'oxydation. L'allure parabolique des courbes cinétiques montre que, contrairement au Ti pur, le processus qui régit l'oxydation des alliages Ti-Si ne change pas jusqu'à  $850^\circ C$ . De plus, la distribution de Si dans les couches n'est pas uniforme, probablement en raison de la diffusion de Ti vers la surface pendant l'oxydation. La couche d'oxyde est plus riche en silicium proche de l'interface oxyde/métal. Le silicium est alors présent dans la couche d'oxyde en solution solide dans le rutile et sous forme de particules de silice amorphe. De grosses particules eutectiques  $Ti_5Si_3$  observées dans l'alliage  $TiSi_8$  jouent un rôle important dans le processus d'oxydation. Ces particules libèrent progressivement du silicium dans les couches, ce qui peut entraîner une augmentation de la résistance à l'oxydation avec le temps. Toutefois, ces particules peuvent contribuer à la formation de fissures dans les couches. Ces fissures sont dues à la réaction des grosses particules de siliciures de titane avec l'oxygène de l'air. La silice amorphe ainsi formée possède un volume molaire important et un très faible coefficient d'expansion thermique ( $0.2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) comparé à  $TiO_2$  rutile et à  $Ti_5Si_3$ . ( $8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ) Ces deux paramètres conjugués conduisent alors à de fortes contraintes dans la couche et à sa fissuration.

L'objectif de cette étude étant d'examiner le rôle d'un dépôt d'aluminium sur les alliages Ti-1%Si et TA6V-1%Si nous avons examiné la littérature concernant l'oxydation des dépôts de Al-Si sur les alliages TA6V et TiAl.

Chen [25] a réalisé un revêtement de Al-Si avec succès sur un substrat en alliage Ti-6Al-4V au moyen d'une méthode consistant à former un alliage de surface. Le revêtement a été préparé avec un mélange de poudre de Al et 33,3% en masse de Si. Le revêtement avait une structure composite et son épaisseur était d'environ 350 microns. Le gain de masse et la vitesse d'oxydation du substrat à  $850^\circ C$  ont été largement réduits en raison du revêtement synthétisé. Le revêtement oxydé avait une structure multicouche qui comprenait une couche de diffusion d'Al, une couche intermédiaire de  $Ti_5Si_4$ , une couche interne de  $TiAl_3$ , une couche externe d'alliage Ti-Al-Si et une couche d'oxyde à la surface externe du revêtement. Au cours de l'oxydation, la couche de

revêtement a fondu et a progressivement formé l'alliage ternaire Ti-Al-Si avec diffusion de Ti du substrat vers le revêtement et la couche de diffusion d'Al formée avec l'inter-diffusion adéquate du revêtement et du substrat. La couche intermédiaire  $Ti_5Si_4$  et la couche interne de  $TiAl_3$  se sont formées en raison de leur faible énergie de formation à température élevée. La couche externe en alliage Ti-Al-Si comprend principalement la phase  $Ti(Al_xSi_{1-x})_2$ , qui se forme en raison de la diminution de la teneur en Al après la formation de la couche de  $TiAl_3$  et de la couche d'oxyde. L'oxydation directe de la couche externe a favorisé la formation d'une couche d'oxyde continue sur la surface du revêtement. Ces couches pourraient retarder et empêcher la diffusion d'oxygène vers l'intérieur à haute température. Le revêtement Al-Si synthétisé pourrait améliorer efficacement la résistance à l'oxydation du substrat de Ti-6Al-4V.

Selon Xiong [26], une méthode simple et peu coûteuse pour modifier la surface d'un alliage à base de TiAl par siliciuration en phase liquide par des alliages Al-Si (fondus) a été proposé. L'alliage Al - 12,87% en masse de Si et l'alliage Al - 10% en masse de Si ont donné les principaux produits de siliciuration respectivement :  $Ti_7Al_5Si_{12}$  (JCPDS 18-0071) et  $Al_{12}Si_3Ti_5$ . L'augmentation de l'épaisseur des revêtements de siliciure obtenus avec l'alliage Al - 10% en masse de Si obéit à la loi parabolique et la constante de vitesse parabolique (k) peut être décrite comme  $k = 5.266 \cdot 10^{-7} \exp(-115379/RT) \text{ m}^2/\text{s}$ . Une couche protectrice à base de  $SiO_2$  (amorphe) et une couche à base d'alumine se sont formées à la surface la plus externe lors de l'oxydation isotherme à 1273 K respectivement à partir de  $Ti_7Al_5Si_{12}$  et  $Al_{12}Si_3Ti_5$ . En particulier, un effet remarquable sur l'amélioration de la résistance à l'oxydation à 1273 K a été obtenu par la siliciuration à 1053 K / 20 min + 953 K / 20 min avec un alliage Al -10% en masse de Si, avec une valeur de  $k_p$  faible 0,7216  $\text{g}^2/\text{m}^4 \text{ h}$ , seulement environ 1/1050 de celle de l'alliage nu. Les résultats du test d'oxydation cyclique de 1173 K / 100 h suivi de 1273 K / 100 h ont montré que la couche à base d'alumine avait une bonne adhérence sur le revêtement interne de siliciure partiellement oxydé. Les processus de diffusion entre le revêtement de siliciure et le substrat de TiAl ont également été mises en évidence.

Sur les alliages gamma-TiAl [27], l'effet du silicium semble être particulièrement efficace aux températures les plus élevées, bien qu'il ne soit pas nécessairement lié à la formation d'une couche de silice continue. Cet élément favorise la formation de siliciures de titane ( $Ti_5Si_3$ ), qui contribuent à la protection du matériau contre l'oxydation jusqu'à 950°C [28].

Ramos a présenté un diagramme de phase Ti-Si sur lequel apparaissent en particulier les phases  $Ti_3Si$  et  $Ti_5Si_3$  (Cf. Figure 5) [29].



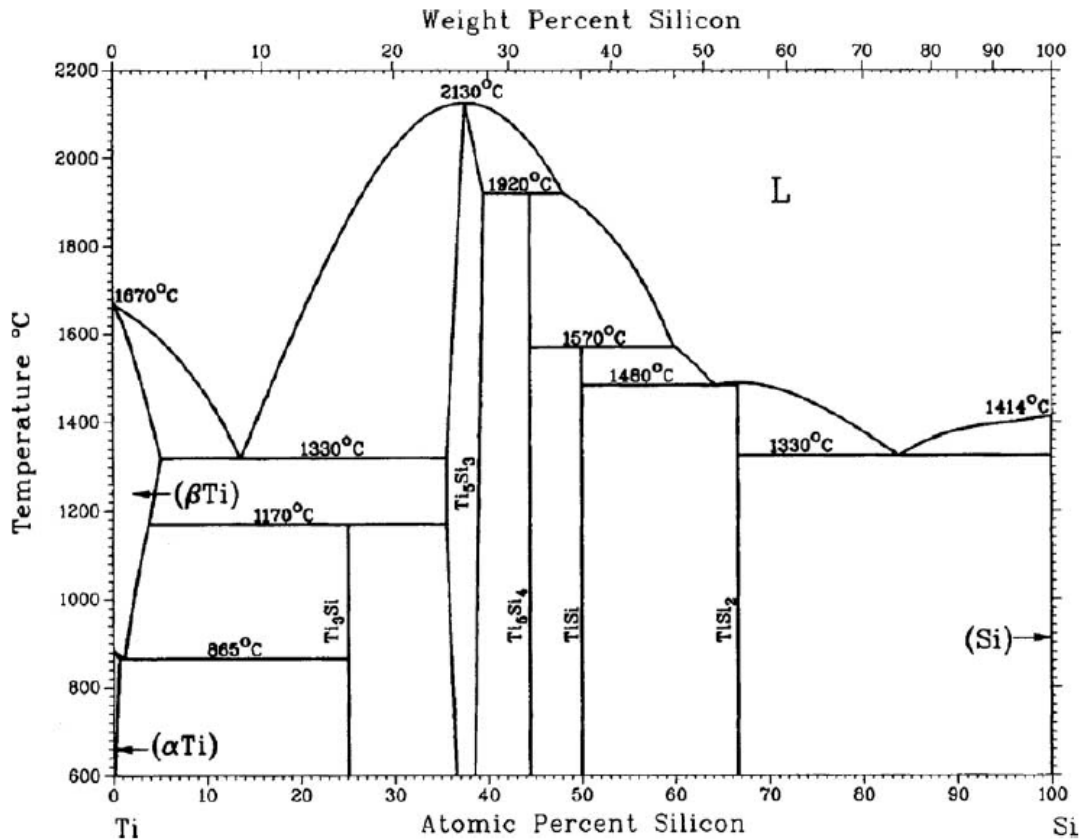


Figure 5 : Diagramme de phase Ti-Si.

Il semble donc que le silicium soit à même de réduire la vitesse d'oxydation et d'améliorer l'adhérence de la couche d'oxyde. La formation de SiO<sub>2</sub> sur Ti-1Si demande une température de 850°C et une durée de 300 h, sous air. Les dépôts de type Al-Si ont une action plus complexe en fonction de la teneur en Si et en fonction de l'alliage revêtu. Toutefois l'effet protecteur est généralement observé. La littérature propose que la présence Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> peut suffire à limiter la diffusion interne de l'oxygène. Il n'est donc pas forcément nécessaire de former SiO<sub>2</sub> qui d'ailleurs peut provoquer des décollements à cause de son trop faible coefficient de dilatation.

Le but de ce travail est d'étudier l'effet d'un dépôt d'aluminium sur les alliages contenant du silicium. Ce dépôt a pour mission de réagir avec le titane des alliages et d'examiner la manière dont le silicium des alliages se comporte au cours du processus d'oxydation. On cherchera à déterminer quelles phases sont issues de l'association du titane et de l'aluminium à haute température et de déterminer le caractère protecteur du dépôt.

## 2EME PARTIE

### 3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### 3.1 Matériaux

Les matériaux utilisés dans le présent travail sont des alliages Ti-1%Si et TA6-1%Si, alliages fournis par la société TIMET. La composition des alliages est donnée dans le tableau 1. Les échantillons, ont été coupés à partir de barreaux de section carrée de 15 mm de côté afin d'obtenir des plaquettes d'une épaisseur de 1 mm. Ils ont été polis au papier SiC jusqu'au grade 600 puis lavés à l'éthanol et séchés.

Tableau 1: Composition des alliages.

Alliages	Composition (masse %)					
	Ti	Si	O	Fe	Al	V
Ti-1%Si	Balance	0.93	0.16	0.005	< 50 ppm	< 30 ppm
TA6V-1%Si	Balance	0.97	0.18	0.16	6.48 %	4.24 %

#### 3.2 Traitement thermique

Les traitements thermiques ont été effectués selon le processus suivant : l'échantillon recouvert d'aluminium sur toutes ses faces est placé dans une nacelle d'alumine. Il est ensuite introduit dans un four tubulaire sous air à la température de traitement (850°C). Ce traitement thermique se déroule sur une durée de 24 à 144 heures, suivi d'une sortie de four rapide.

#### 3.3 Diffraction des rayons X.

Les échantillons plans, d'une épaisseur de 1 mm, ont une surface totale d'environ 5 cm<sup>2</sup>. La caractérisation des phases cristallines a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) générés par une anticathode de cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ ) sur un appareil X'Pert PANalytical en configuration  $\Theta-2\Theta$ . Les diffractogrammes sont enregistrés sur une durée totale 5 heures. Par comparaison avec la base de données des fichiers J.C.P.D.S., les structures analysées peuvent ainsi être identifiées. L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide du logiciel Philips X'Pert.

#### 3.4 Microscopie électronique à balayage couplée à une sonde X.

La caractérisation morphologique et chimique des couches formées après oxydation a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une microsonde X (EDS) équipée d'un analyseur à dispersion d'énergie permettant l'analyse chimique d'un volume de solide de l'ordre

de  $1\mu\text{m}^3$ . Les analyses ont été réalisées sur un appareil de type JEOL JSM-7600 à émission de champ (résolution 1,5 nm) couplé à une sonde Link.

#### 4. RESULTATS

##### 4.1 Oxydation de l'alliage Ti-1%Si + Al à 850°C, pendant 24h, sous air

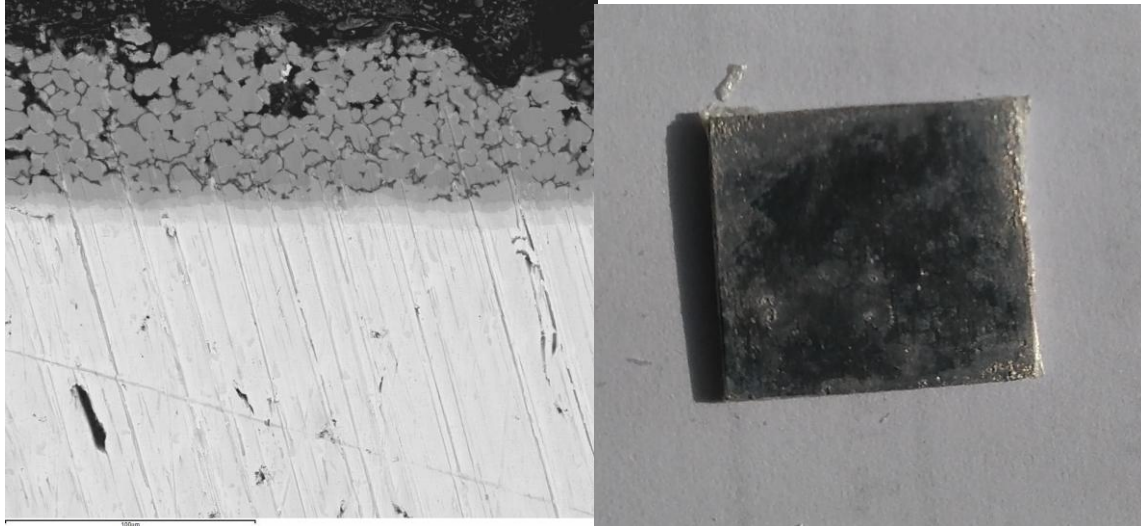


Figure 1 : Micrographie du Ti-1%Si + Al chauffé à 850°C 24h dans l'air. Coupe (x500). Vue de la surface à droite.

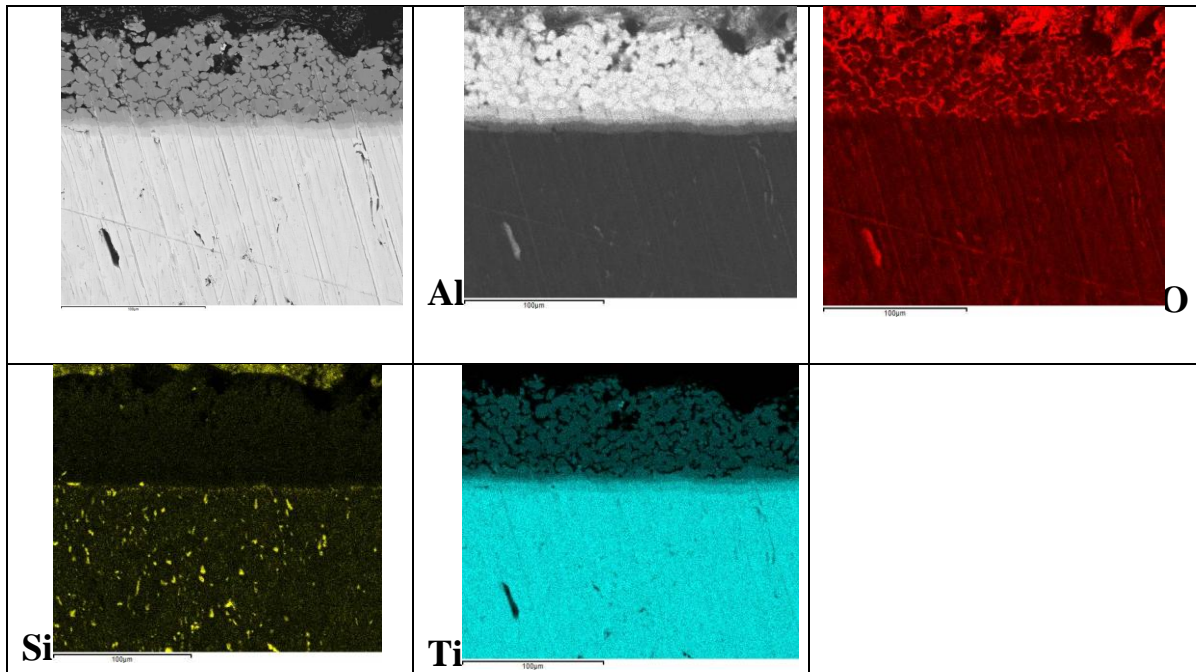
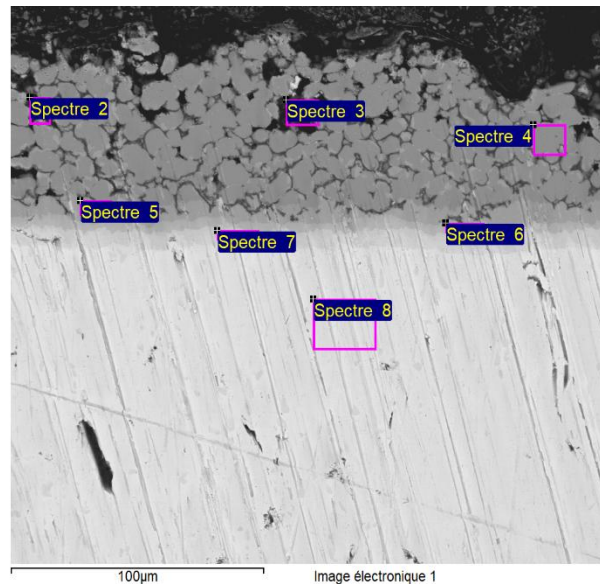


Figure 2: Cartographies X de la coupe du Ti-1%Si + Al chauffé à 850°C 24h dans l'air (x500).

A l'interface externe, la très fine couche d'oxyde est constituée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Ensuite, on observe  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ;  $\text{Al}_2\text{Ti}$  ;  $\text{AlTi}$  et  $\text{AlTi}_3$  en direction de l'interface interne. Les zones sombres correspondent à de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  piégée à l'intérieur la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  qui n'est donc pas poreuse. Toutes ces phases ont également été identifiées par diffraction des rayons X. Le titane n'est pas oxydé sous cette couche et il n'y a pas de dissolution d'oxygène dans le titane. Le silicium est présent à l'interface interne et surtout dans le métal sous la forme d'intermétalliques  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

### Analyse semi quantitative des différentes couches observées sur la coupe transversale.



Spectre	O	Al	Si	Ti	
Spectre 2	54.02	36.02	1.08	8.87	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Spectre 3	58.45	34.58	1.06	5.90	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Spectre 4		72.75	1.49	25.76	$\text{Al}_3\text{Ti}$
Spectre 5		67.79		32.21	$\text{Al}_2\text{Ti}$
Spectre 6		51.77		48.23	$\text{AlTi}$
Spectre 7		27.27	0.84	71.90	$\text{AlTi}_3$
Spectre 8			2.30	97.70	$\text{Ti-1%Si}$

Figure 3 : Micrographie du Ti-1%Si + Al chauffé à 850°C 24h dans l'air. Coupe (x500). Coupe et pointés EDS dans les différentes sous couches (% atomique).

Les analyses semi-quantitatives confirment la présence successive des phases  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ;  $\text{Al}_2\text{Ti}$  ;  $\text{AlTi}$  et  $\text{AlTi}_3$  de l'interface externe vers l'interface interne. Les zones sombres correspondent à de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  située à l'intérieur la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  qui ne présente pas de porosités.

### 3.2 Oxydation de l'alliage TA6V-1%Si + Al pendant 24h, à 850°C, sous air.

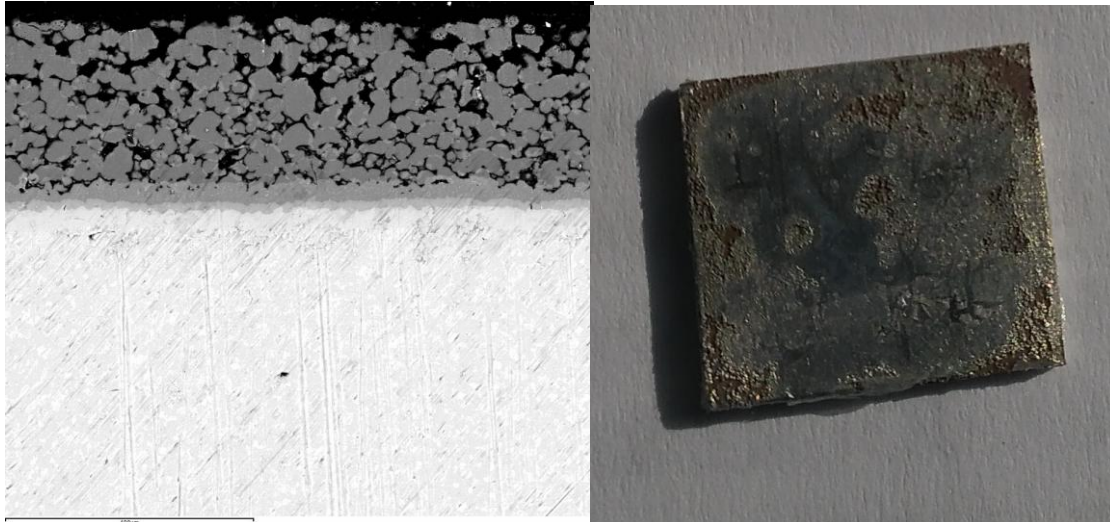


Figure 4 : Micrographie du TA6V-1%Si + Al chauffé 24h à 850°C dans l'air. Coupe (x500). Vue de la surface à droite.

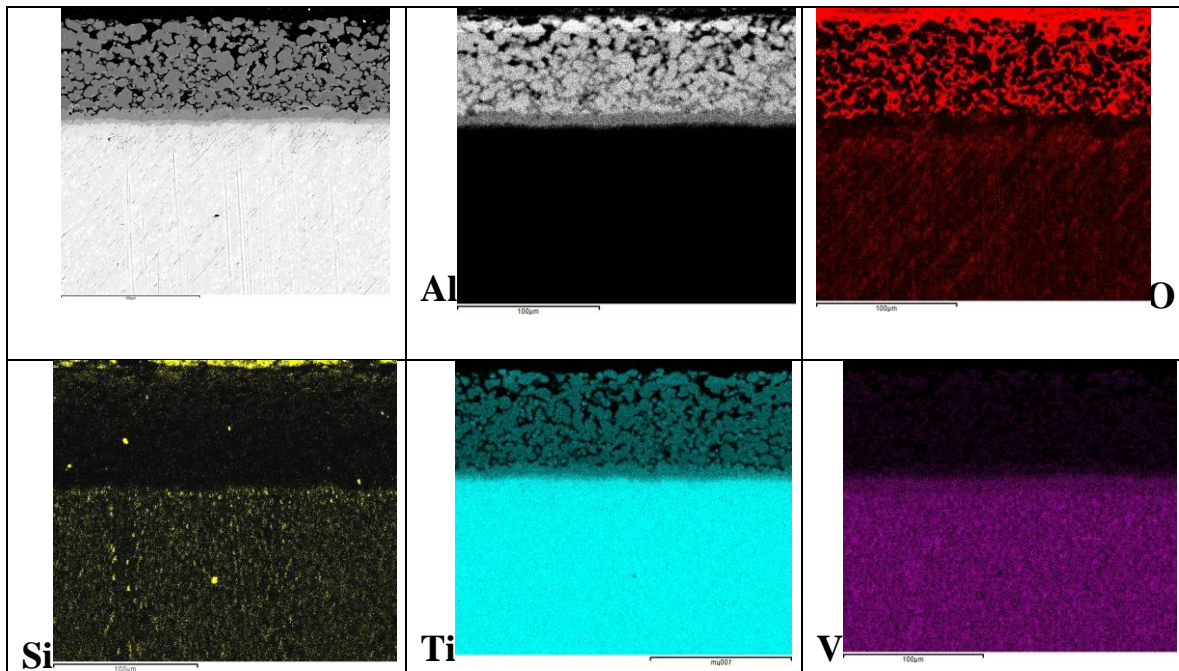
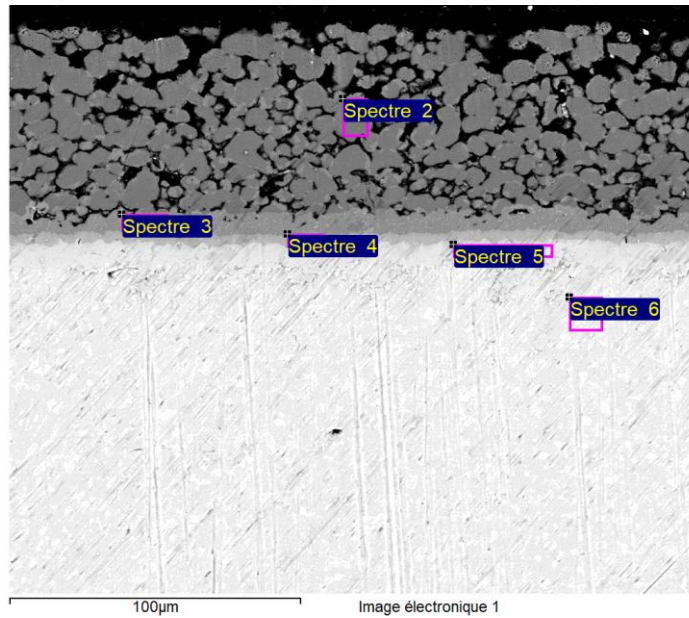


Figure 5 : Cartographies X de la coupe du TA6V-1%Si + Al chauffé 24h à 850°C dans l'air (x500).

A l'interface externe on observe une fine couche constituée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Ensuite, on observe  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ;  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ;  $\text{AlTi}$  et  $\text{AlTi}_3$ . On trouve de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Le titane n'est pas oxydé

sous cette couche et il n'y a pas de dissolution d'oxygène dans le titane. Le silicium est présent dans le métal sous la forme de  $Ti_5Si_3$ . Il n'y a pas d'accumulation de silicium à l'interface couche/alliage.

Analyse semi qu



rsale.

Spectre	Al	Si	Ti	V	
Spectre 2	73.30	1.20	24.65	0.85	$Al_3Ti$
Spectre 3	66.49	0.59	31.83	1.09	$Al_2Ti$
Spectre 4	58.39		39.74	1.87	$AlTi$
Spectre 5	26.24	1.22	70.06	2.49	$AlTi_3$
Spectre 6	11.78	2.05	82.95	3.22	TA6V-1Si

Figure 6 : Micrographie du TA6V-1%Si + Al chauffé 24h à 850°C dans l'air. Coupe (x500). Vue de la surface à droite. Coupe et pointées EDS dans les différentes sous couches (% atomique).

Les analyses semi-quantitatives confirment bien la présence successive des phases  $Al_3Ti$  ;  $Al_2Ti$  ;  $AlTi$  et  $AlTi_3$  de l'interface externe vers l'interface interne.

### 3.3 Oxydation de l'alliage Ti-1%Si + Al à 850°C pendant 5 jours sous air

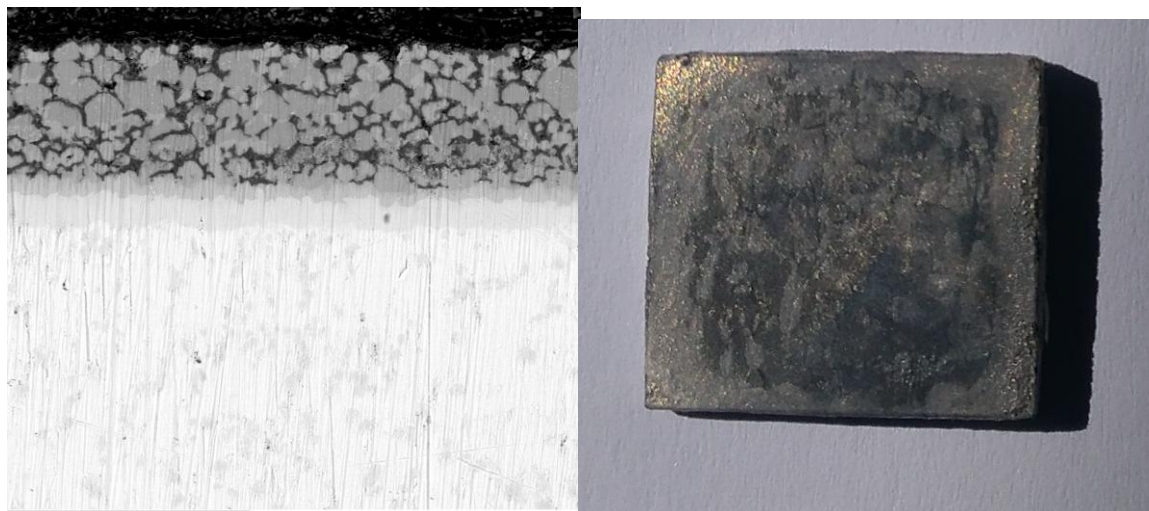


Figure 7 : Micrographie du Ti-1%Si + Al chauffé à 850°C 5 jours dans l'air. Coupe (x500). Vue de la surface droite.

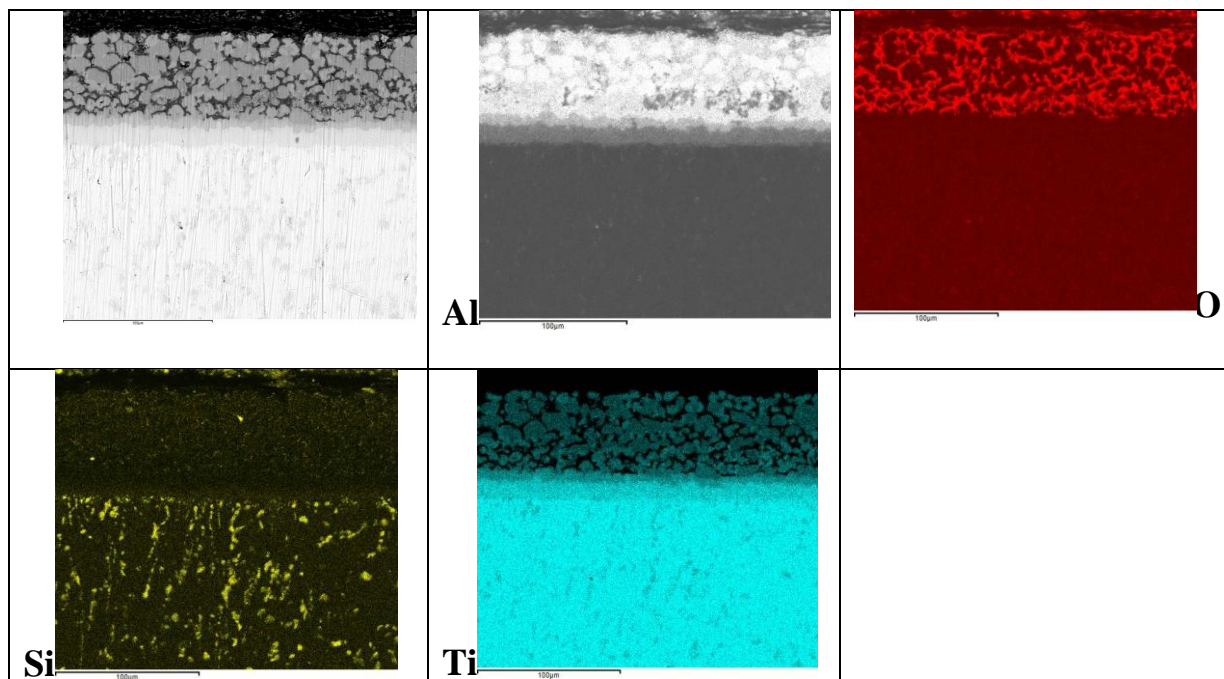


Figure 8 : Cartographie X de la coupe du Ti-1%Si + Al chauffé à 850°C 5 jours dans l'air (x500).

De l'interface externe vers l'interface interne la couche est d'abord constituée d'une fine couche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  au contact de l'air. Ensuite, on observe 4 sous couches de  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ;  $\text{Al}_2\text{Ti}$  ;  $\text{AlTi}$  et  $\text{AlTi}_3$ . L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est présente à l'intérieur de la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Le titane n'est pas oxydé sous cette couche et il n'y a pas de dissolution d'oxygène dans le titane. Le silicium est présent à l'interface interne et surtout dans le métal sous la forme d'intermétalliques  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .

### 3.4) Oxydation de l'alliage TA6V-1%Si + Al oxydé durant 5 jours à 850°C sous air

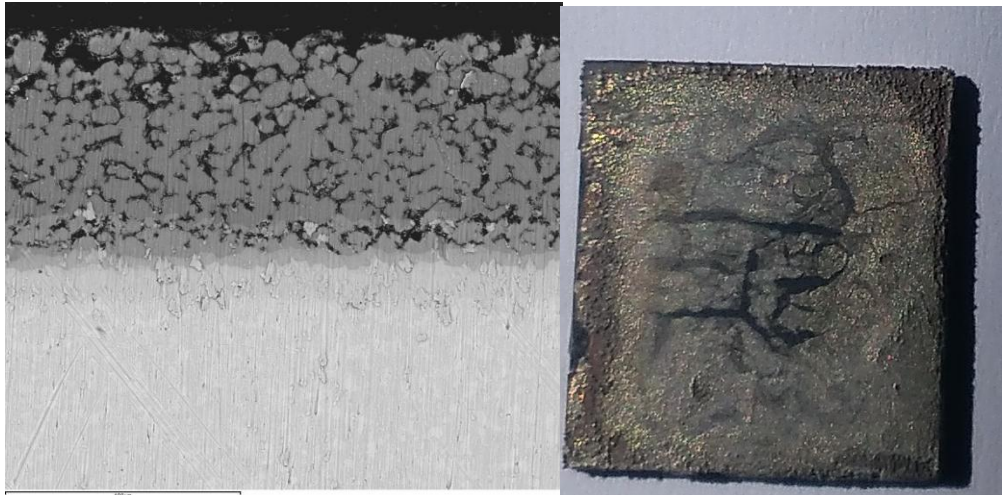


Figure 9 : Micrographie du TA6V-1%Si + Al chauffé 5 jours à 850°C dans l'air. Coupe (x500). Vue de la surface à droite.

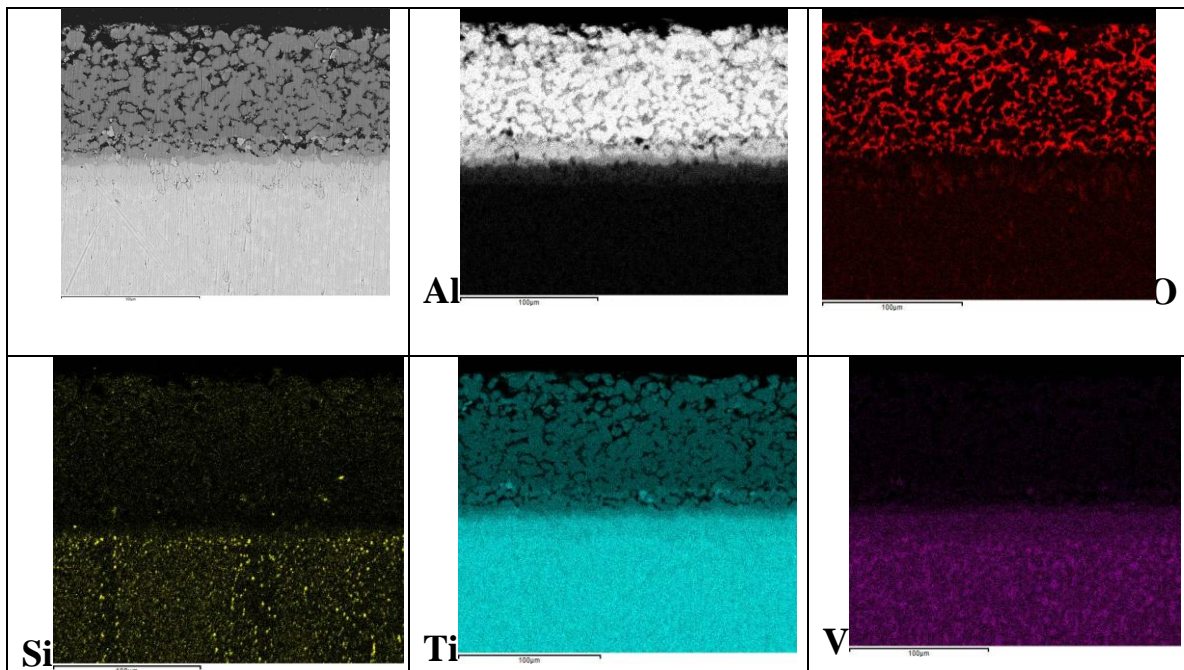


Figure 10 : Cartographie X de la coupe du TA6V-1%Si + Al chauffé 5 jours à 850°C (x500).

A l'interface externe la fine couche d'oxyde est constituée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ . Ensuite, on observe successivement  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ;  $\text{Al}_2\text{Ti}$  ;  $\text{AlTi}$  et  $\text{AlTi}_3$ . On trouve de l'alumine dans la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Le titane n'est pas oxydé sous cette couche et il n'y a pas de dissolution d'oxygène dans le titane. Le silicium est présent dans le métal sous la forme se  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ .



#### **4. DISCUSSION**

Dans tous les cas, la très fine couche d'oxyde présente à l'interface la plus externe est constituée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . Ces oxydes se forment au contact de l'air et de la surface de la couche de située du côté de l'atmosphère oxydante. Cette oxydation reste toutefois très limitée grâce au caractère protecteur de l'alumine.

La couche métallique issue du dépôt d'aluminium initial conduit à 4 sous couches superposées qui se succèdent depuis l'interface externe en direction de l'alliage de titane de départ. On retrouve respectivement :  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ;  $\text{Al}_2\text{Ti}$  ;  $\text{AlTi}$  et  $\text{AlTi}_3$ . La formation de ces phases résulte de la diffusion externe du titane dans l'aluminium fondu comme indiqué par Chen [22] ou Xiong [23]. La formation de ces composés correspond bien aux prévisions thermodynamiques du diagramme de phase Al-Ti [27]. Comme indiqué sur le diagramme, ces phases ont des points de fusion très nettement supérieures à  $850^\circ\text{C}$  ce qui permet d'expliquer leur maintien à la surface de l'alliage alors que l'aluminium fond à  $660^\circ\text{C}$ . On trouve aussi de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incluse dans la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Cet oxyde s'est formé par oxydation de l'aluminium fondu au début du processus et a été incorporé à l'aluminium encore fondu à ce stade. Nos résultats montrent que la structure des couches d'oxyde et des sous couches métalliques est la même après 24h et 5 jours d'oxydation. Cela indique que la structuration de la couche est relativement rapide et que la couche d'oxyde externe reste marginale même après 5 jours.

Dans notre étude le dépôt n'est pas constitué d'aluminium et de silicium, on ne retrouve pas de couche de type (Ti-Al-Si) comme dans le cas des travaux de Chen [22] ou Xiong [23]. Dans notre cas le silicium présent initialement dans l'alliage de titane est piégé dans le métal sous la forme de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  comme proposé par Vojtech [19]. Nous ne constatons pas la formation d'une couche de silicium à l'interface interne. Ceci est peut-être aussi dû au fait que la durée de traitement est trop courte comme proposé par Chaze [4] et Crosbie [21]. Il faut aussi noter que la teneur en oxygène à l'interface interne et manifestement trop faible pour oxyder le silicium et former de la silice. Ceci est d'ailleurs une bonne chose dans la mesure où le coefficient de dilatation de la silice amorphe serait beaucoup trop faible ( $0.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) pour envisager une bonne adhérence avec le substrat métallique [19]. Par contre, nos résultats montrent que l'adhérence entre le dépôt (Al-Ti) et l'alliage est maintenue après retour à température ambiante.

Les 4 couches métalliques (de type Al-Ti) ont donc un effet protecteur concernant l'oxydation les alliages Ti-1%Si et TA6V-1%Si. Le titane n'est pas oxydé sous cette multicouche et on ne constate pas de dissolution d'oxygène dans le titane risquant de conduire à la formation de l'alpha-case considérée comme fragile. Ce processus est également favorisé par la présence du silicium dans les alliages sachant que ce silicium stabilise la phase beta qui dissout moins d'oxygène [20].

Nous pouvons donc conclure que l'ensemble de la couche a un très bon caractère protecteur contre l'oxydation des alliages à base de titane et contenant 1% de silicium dans la limite de la durée des essais réalisés et de la température choisie.

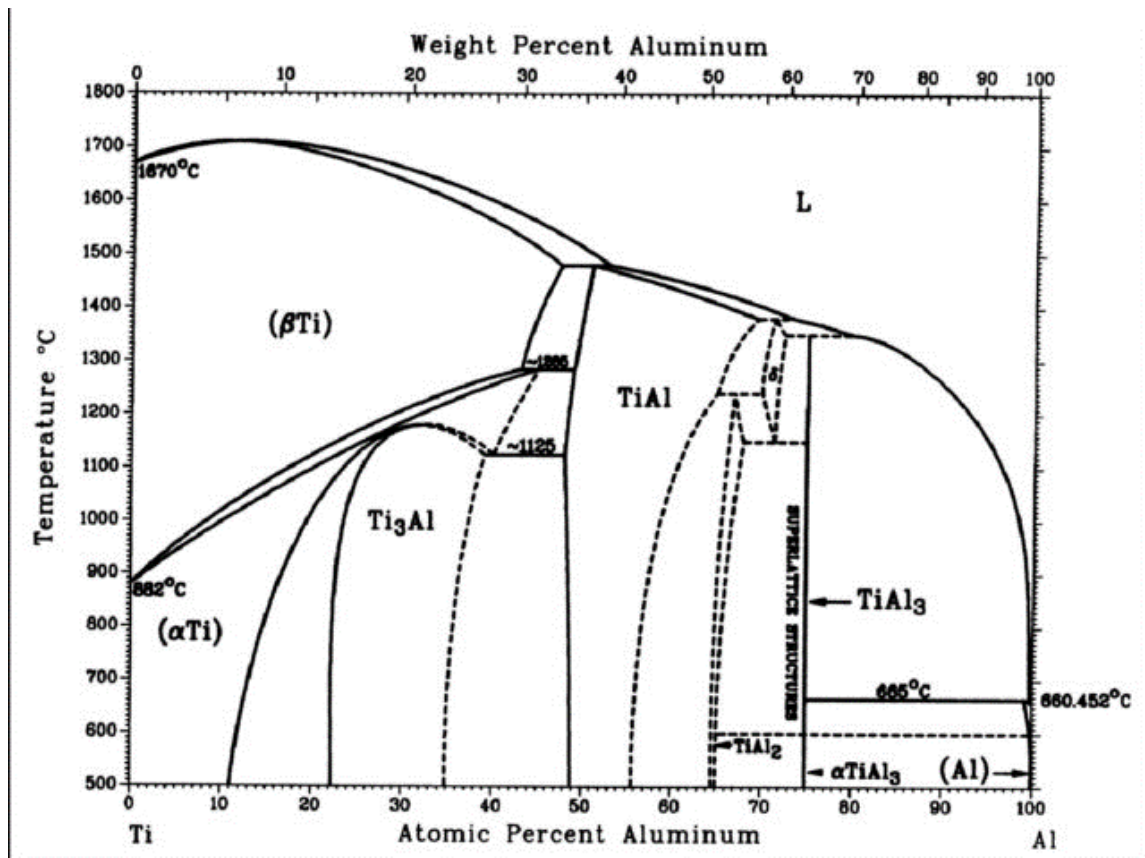


Figure 11 : Diagramme de phase Al-Ti [27].

## **CONCLUSION :**

Sur les deux alliages oxydés, la très fine couche d'oxyde présente à l'interface externe est constituée de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ . La couche métallique issue du dépôt d'aluminium résulte de la diffusion externe du titane dans l'aluminium initial pour donner  $\text{Al}_3\text{Ti}$  ;  $\text{Al}_2\text{Ti}$  ;  $\text{AlTi}$  et  $\text{AlTi}_3$  sous la forme de 4 sous couches superposées et adhérentes. On trouve de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  piégée dans la couche de  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Cet oxyde s'est formé par oxydation de l'aluminium fondu au début du processus et a été incorporé à l'aluminium encore fondu à ce stade. Le titane n'est pas oxydé sous cette couche métallique (Al-Ti) et on n'observe pas la dissolution d'oxygène dans le titane. Le silicium présent dans les alliages initiaux ne forme pas une couche de silicium car il semble piégé dans le métal sous la forme de  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ . L'ensemble de la couche présente un bon caractère protecteur vis-à-vis de l'oxydation à  $850^\circ\text{C}$ , dans l'air.

## **6. REFERENCES**

- [1] Materials Science and Technology, vol. 8, Structure and Properties of Nonferrous Alloys, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996.
- [2] ASM Handbook, vol. 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, ASM International, 1990.
- [3] WL Finlay, JA. Snyder, "Effects of three interstitial solutes (N, O, C) on the mechanical properties of high-purity alpha titanium", Journal of Metals 188, 1950, 227 – 286.
- [4] R. Gaddam, B. Sefer, R. Pederson, M-L Antti, "Study of alpha-case in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo et Ti-6Al-4V.", 7<sup>th</sup> EEIGM International Conference on advanced Materials Research, Materials Science and Engineering 48 (2013).
- [5] I. Gurappa, « Prediction of titanium alloy component life by developing an oxidation model », Journal of Materials Letters (22), 771, 2003.

- [6] A.M. Chaze, C. Coddet, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 1206.
- [7] A.M. Chaze, C. Coddet, *Oxid. Met.* 27 (1987) 1-20.
- [8] J.D. Majumdar, A. Weisheit, B.L. Mordike, I. Manna, *Mater. Sci. Eng. A* 266 (1999) 123.
- [9] W. Liang, X.G. Zhao, *Scripta Mater.* 44 (2001) 1049.
- [10] J.D. Majumdar, B.L. Mordike, I. Manna, *Wear* 242 (2000) 18.
- [11] M.R. Winstone, R.D. Rawlings, D.R.F. West, *J. Less Common Mater.* 39 (1975) 205.
- [12] H. Dong, A. Bloyce, P.H. Morton, T. Bell, in: *Proceedings of the Conference "Titanium '95: Science and Technology"*, IOM, London, 1996, p. 2007.
- [13] J. Zhu, A. Kamiya, T. Yamada, A. Watazu, W. Shi, K. Naganuma, *Mater. Trans.* 42 (2001) 336.
- [14] B. Lavelle, F. Dabosi, in: H. Kimura, O. Izumi (Eds.), *Proceedings of the Conference "Titanium 80"*, The Material Society AIME, Warrendale, 1980, p. 2275.
- [15] R.L. Saha, T.K. Nandy, R.D.K. Misra, *Scripta Metall.* 23 (1989) 81.
- [16] V.I. Mazur, L.L. Sukhikh, S.A. Firstov, L.D. Kulak, in: M.H. Loretto, C.J. Beevers, (Eds.), *Proceedings of the Conference on Processing, Properties and Application of Metallic and Ceramic Materials*, vol. 1, EMAS, West Midlands, UK, 1992, p. 141.
- [17] D.B. Lee, K.B. Park, H.W. Jeong, S.E. Kim, *Mater. Sci. Eng. A* 328 (2002) 161.
- [18] S. Motojima, M. Kohno, T. Hattori, *J. Mater. Sci.* 22 (1987) 770.
- [19] N.D. Tomaschov, O.A. Ziltschova, R.C. Zalavutdynov, A.E. Gorodeckij, M.I. Guseva, B.G. Vladimirov, *Zaschita Metallov* 27 (1991) 1014 (in Russian).
- [20] J. Baszkiewicz, M. Kaminski, J. Kozubovski, D. Krupa, K. Gosiewska, A. Barcz, G. Gavlik, J. Jagielski, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 767.

- [21] S. Taniguchi, T. Kuwayama, Y.C. Zhu, Y. Matsumoto, T. Shibata, *Mater. Sci. Eng. A* 277 (2000) 229.
- [22] D. Vojtech, B. Bartova, T. Kubatik, *Mater. Sci. Eng. A* 361 (2003) 50.
- [23] C.J. Rosa, *Oxid. Met.* 17 (1982) 359.
- [24] G.M. Crosbie *J. of Solid State Chem.* 25 (1978) 367.
- [25] Cheng Chen, Xiaomei Feng, Yifu Shen, *J. of Alloys and Compounds.* 701 (2017) 27.
- [26] Hua-Ping Xiong, Wei Mao, Yong-Hui Xie, Wen-Li Ma, Yun-Feng Chen, Xiao-Hong Li, Jian-Ping Li, Yao-Yong Cheng, *Acta Materialia* 52 (2004) 2605.
- [27] Raluca Pflumm, Simone Friedle, Michael Schütze. *Intermetallics* 56 (2015) 1.
- [28] R. Braun, M. Fröhlich, C. Leyens. *Int. J. Mat. Res.* 101 (2010) 637.
- [29] A. S. Ramos, C. A. Nunes, G. C. Coelho, *Mater. Charac.* 56 (2006) 107.