



Mai 2020

LES ALLIAGES DE TITANE ET LES HAUTES TEMPERATURES

2^{ème} partie : Alpha case, des remèdes envisageables... [1]

Avec cette 44^{ème} newsletter, nous restons dans le domaine des alliages de titane en poursuivant notre introduction sur le sujet de l'Alpha Case en abordant une solution qui mérite d'être partagée vu les évolutions industriels qu'elle laisse entrevoir... Cette réflexion s'appuie sur des essais laboratoires, repose sur l'utilisation de silicium dans la composition de l'alliage et en réalisant un revêtement à base d'aluminium. Ce sujet s'inscrit dans un programme de recherche que nous avons débuté en 2018.

1) Le silicium est-il bénéfique... retour scientifique.

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, ainsi que leur usure et la résistance au fluage. De plus, de nouvelles méthodes de modification de surface avec Si, comme la siliciuration sous lit de poudre, alliage de surface par passe laser, dépôt de silicium en phase vapeur ou par implantation ionique de silicium ont fait l'objet de nombreux développements.

Il est généralement admis que le silicium joue plusieurs rôles :

- il diminue la profondeur de pénétration de l'oxygène dans l'alliage compte tenu du fait que le silicium stabilise la phase beta 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.).
- il modifie les processus de relaxation des contraintes dans la couche d'oxyde. On suppose que de fines particules de SiO₂ dispersées dans la couche de TiO₂ 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.

Les ions Si⁴⁺ ont un faible rayon ionique (0.41 angström). Ceci leur permet de se placer en position interstitielle dans le réseau du rutile TiO₂. Dans ce cas, le dopage réduit le nombre de lacunes d'oxygène et la diffusion anionique. Ceci explique la faible porosité dans la couche d'oxyde.

Il ne faut également pas oublier que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans la silice est considérablement plus faible que celui observé dans le rutile, bien entendu si présence de silice il y a, au niveau des couches de protection.



Mai 2020

2) L'aluminium une solution déjà éprouvée pour d'autres alliages...retour scientifique.

Parmi les éléments d'alliages permettant de protéger les matériaux métalliques face à des environnements extrêmes, on peut également citer l'aluminium, que l'on retrouve comme revêtement sur des superalliages base nickel pour des environnements thermique et chimique sévères comme les incinérateurs. Il est donc intéressant d'analyser la littérature concernant l'oxydation des dépôts de Al-Si sur les alliages TA6V et Ti-50.

Des revêtements de Al-Si ont été réalisés 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 partir d'un lit de poudre d'aluminium contenant 33,3% en masse de Si. Le revêtement avait une structure composite et son épaisseur était de quelques centaines de microns. Les essais à température en présence d'oxygène ont montrés des gains de masse et des vitesses d'oxydation du substrat réduite à 850°C.

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. Cette voie nous a semblée prometteuse nous avons lancé des essais dans ce sens.

3) Une solution prometteuse...

Deux alliages à base de titane ($Ti-x\%Si$ et $TA6V-x\%Si$) ont été élaborés de façon à contenir une certaine quantité de silicium avec l'aide de la société TIMET. Ensuite nous avons réalisé un revêtement d'aluminium (technique non décrite pour des raisons de confidentialité) pour ensuite faire interagir le revêtement avec certains éléments de la composition des alliages étudiés, par le biais d'un traitement thermique de préoxydation sélective.

Après traitement thermique, la très fine couche d'oxyde (Cf. figure 1) présente à l'interface externe est constituée de Al_2O_3 et TiO_2 . La couche métallique issue du dépôt d'aluminium résulte de la diffusion croisée du titane et de l'aluminium pour donner les phases Al_3Ti ; Al_2Ti ; $AlTi$ et $AlTi_3$. L'alumine, Al_2O_3 , est aussi présente à l'intérieur de la couche de Al_3Ti 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_5Si_3 . 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.



Mai 2020

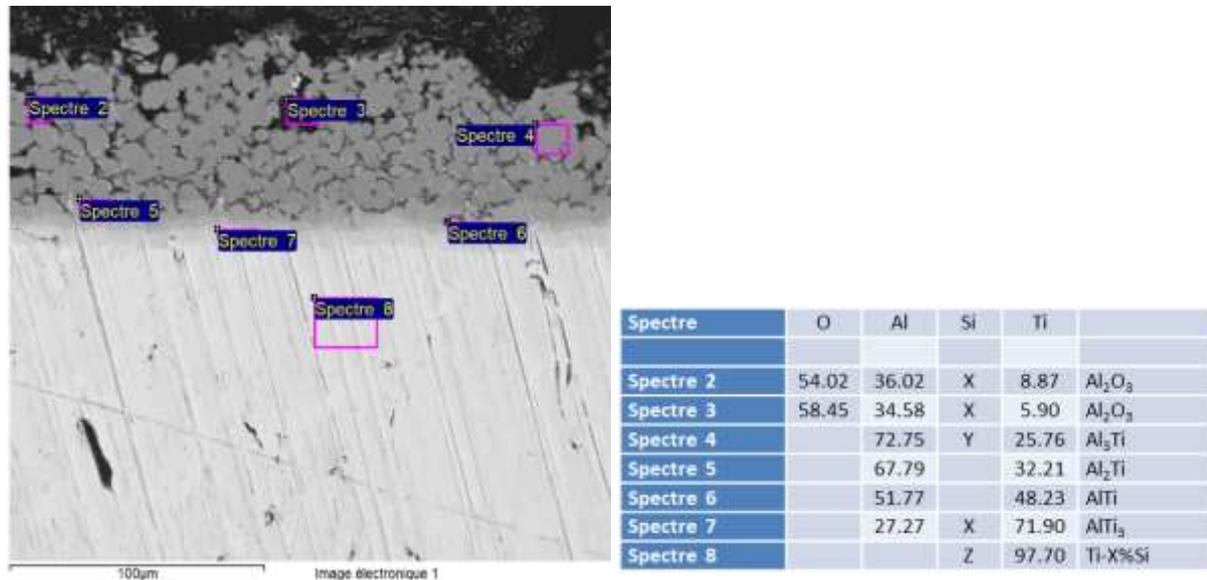


Figure 1 : Présentation de la couche barrière après traitement thermique sur le Ti-x%Si.

Une fois « la protection » mise en place, les échantillons ont été placés dans un four pendant 5 jours à 850°C sous air afin d’observer si la couche barrière formée est bien imperméable à l’oxygène de l’air. Les résultats sont visibles au MEB sur les figures 2 et 3 où l’on n’observe aucune présence d’oxygène dans la matrice titane et par conséquent une absence d’alpha-case.

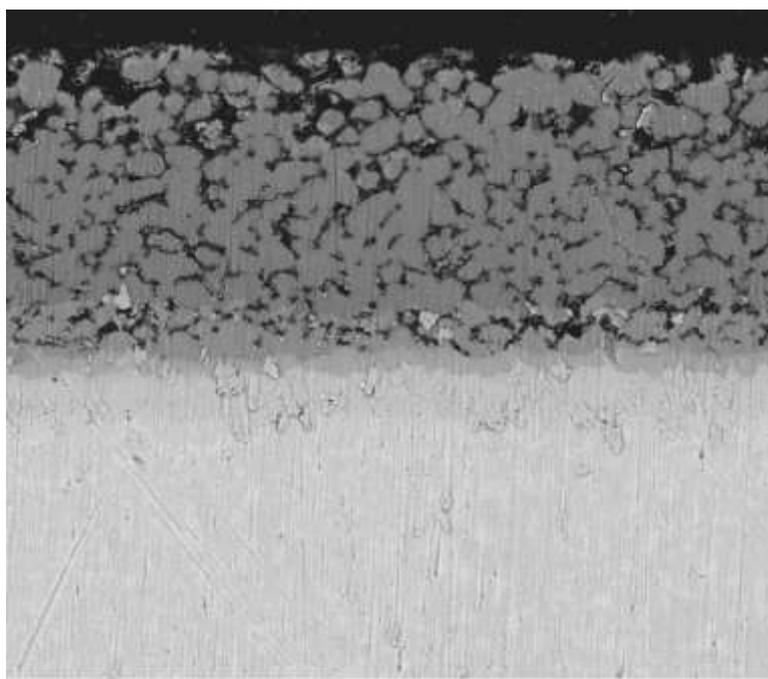


Figure 2 : Micrographie du TA6V-x%Si + Al chauffé 5 jours à 850°C dans l’air.



Mai 2020

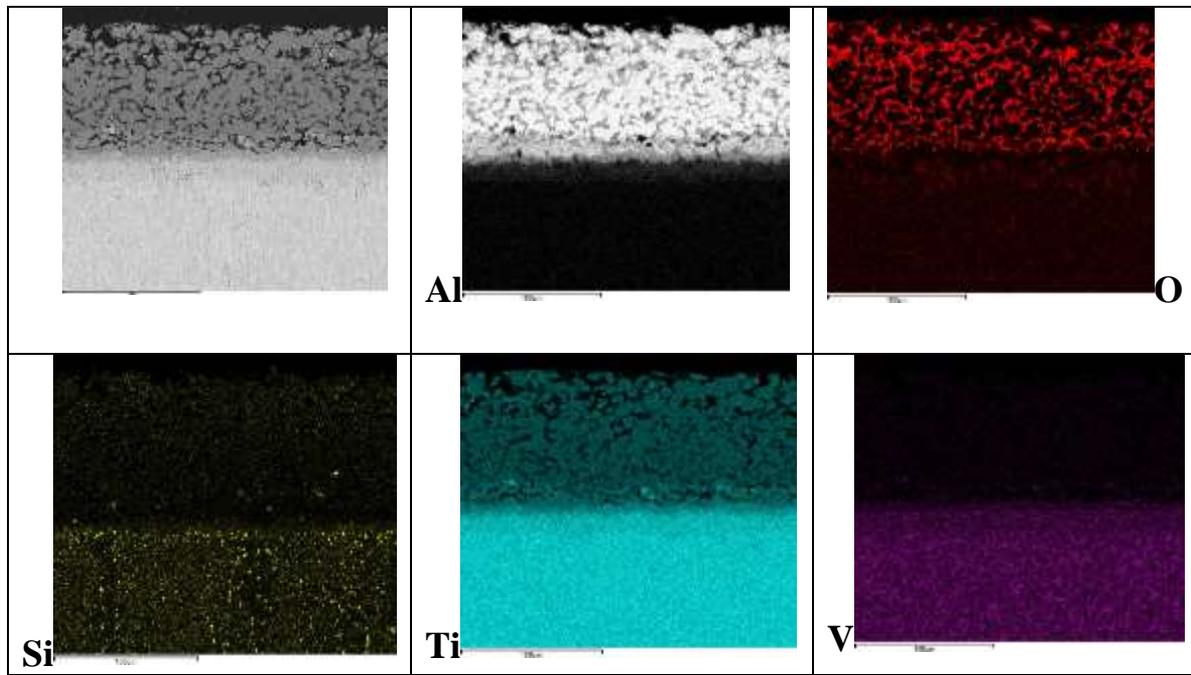
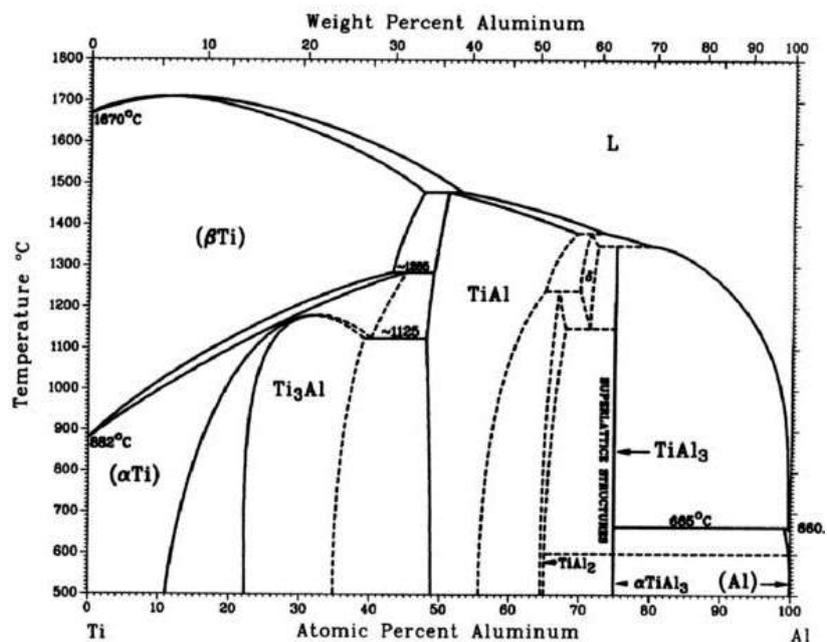


Figure 3 : Cartographie X de la coupe du TA6V-x%Si + Al chauffé 5 jours à 850°C (x500).

A l'interface externe la fine couche d'oxyde est constituée de Al_2O_3 et de TiO_2 . Ensuite, on observe successivement Al_3Ti ; Al_2Ti ; $AlTi$ et $AlTi_3$. La formation de ces composés correspond bien aux prévisions thermodynamiques du diagramme de phase Al-Ti (Cf. figure 4).





Mai 2020

Figure 4 : Diagramme de phase Al-Ti.

On trouve de l'alumine dans la couche de Al_3Ti . 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 de certains travaux de la littérature asiatique. Dans notre cas le silicium présent initialement dans l'alliage de titane est piégé dans le métal sous la forme de Ti_5Si_3 comme proposé par Vojtech. Nous ne constatons pas la formation d'une couche de silicium à l'interface interne. Il faut aussi noter que la teneur en oxygène à l'interface interne est 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 ($0.2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) pour envisager une bonne adhérence avec le substrat métallique.

C'est donc pour ces raisons que la matrice n'est pas oxydée : 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 .

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 du silicium dans la limite de la durée des essais réalisés et de la température choisie. Nous poursuivons tant bien que mal nos investigations cette année malgré les circonstances qui nous touchent tous afin d'étudier l'adhérence de la couche barrière réalisée.

Nous reviendrons vers vous avec ce sujet dès que nous aurons pu avancer sur ce dernier point, en attendant bonne réflexion technico-scientifique.

Nous avons décidé pour les prochaines Newsletters d'aborder un nouveau thème d'actualité : **LA METALLURGIE SANITAIRE** avec le cuivre et ses alliages ...

REFERENCES

- [1] H. Buscail, A. Fleurentin, "Résistance à la formation de l'alpha-case pour des alliages de titane utilisés à hautes températures", *Traitements et Matériaux* N°462, janvier 2020.