

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par Université de Toulouse III – Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Eric VERMESSE

Le 4 février 2014

Étude de l'influence du décapage et d'anodisations compacte et poreuse sur l'intégrité de surface et la résistance en fatigue de l'alliage de titane TA6V

École doctorale et discipline ou spécialité

ED AA 467 : Aéronautique Astronautique

Unité de recherche

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)
et Institut Clément Ader (ICA)

Directrice(s) ou Directeur(s) de Thèse

Laurent ARURAUULT et Catherine MABRU

Jury

Evelyne DARQUE-CERETTI Professeur – CEMEF, *Sophia Antipolis*

Rapporteur

Delphine RETRAINT Professeur – ICD, *Troyes*

Rapporteur

Thierry PALIN-LUC Professeur – I2M, *Bordeaux*

Examineur

Pierre CHAMELOT Professeur – LGC, *Toulouse*

Examineur

Laurent ARURAUULT Professeur – CIRIMAT, *Toulouse*

Directeur de thèse

Catherine MABRU Professeur – ICA, *Toulouse*

Co-Directeur de thèse

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par Université de Toulouse III – Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Eric VERMESSE

Le 4 février 2014

Étude de l'influence du décapage et d'anodisations compacte et poreuse sur l'intégrité de surface et la résistance en fatigue de l'alliage de titane TA6V

École doctorale et discipline ou spécialité

ED AA 467 : Aéronautique Astronautique

Unité de recherche

Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)
et Institut Clément Ader (ICA)

Directrice(s) ou Directeur(s) de Thèse

Laurent ARURAUULT et Catherine MABRU

Jury

Evelyne DARQUE-CERETTI	Professeur – CEMEF, <i>Sophia Antipolis</i>	<i>Rapporteur</i>
Delphine RETRAINT	Professeur – ICD, <i>Troyes</i>	<i>Rapporteur</i>
Thierry PALIN-LUC	Professeur – I2M, <i>Bordeaux</i>	<i>Examineur</i>
Pierre CHAMELOT	Professeur – LGC, <i>Toulouse</i>	<i>Examineur</i>
Laurent ARURAUULT	Professeur – CIRIMAT, <i>Toulouse</i>	<i>Directeur de thèse</i>
Catherine MABRU	Professeur – ICA, <i>Toulouse</i>	<i>Co-Directeur de thèse</i>

Remerciements

La thèse est une épreuve difficile, pleine de difficultés durant lesquelles des personnes m'ont aidé, soutenu et conseillé. Ces remerciements me permettent de leur exprimer ma gratitude.

Pour commencer, je tiens à remercier très chaleureusement mes encadrants Laurent Arurault et Catherine Mabru qui m'ont supporté dans les coups durs, mais aussi avec qui j'ai passé de très beaux moments. Grâce à eux, j'ai beaucoup appris scientifiquement mais aussi personnellement. Cette petite équipe a su trouvé son efficacité dans un véritable travail commun.

Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance aux membres du jury, Evelyne Darque-Ceretti, Delphine Retraint, Thierry Palin-Luc et Pierre Chamelot pour leur investissement important dans l'analyse, la critique honnête et constructive du travail effectué et pour leurs traits d'humour appréciés.

J'adresse également mes remerciements à Rémi Chieragatti et Michel Chaussumier de l'ICA qui ont été des acteurs importants de ces travaux par le biais de leurs conseils sur la fatigue, un domaine avec lequel, je dois l'avouer, je n'étais pas à l'aise à mes débuts.

Mon travail de thèse a nécessité l'utilisation de nombreux moyens d'essais du CIRIMAT, de l'ICA et d'ailleurs. J'ai donc beaucoup de personnes à remercier pour leur aide et leur enseignement, comme Thierry Martin, Daniel Boitel mais aussi Serge Tovar, Pascal Lenormand et Barbara Daffos pour les belles images MEB-FEG ainsi que Pascal Lamesle pour son expertise et les mesures de contraintes résiduelles qui étaient un vrai défi et enfin Claude Armand pour ces analyses SIMS d'une qualité exceptionnelle. Je tiens aussi à saluer le personnel de l'atelier de l'ENSICA ainsi que tout le personnel technique du CIRIMAT.

Merci aussi à Jacques Huet et Yves Gourinat de l'ICA, ainsi que Philippe Tailhades du CIRIMAT pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire respectif.

Je voudrais aussi saluer toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes bureaux (il y en a eu pas mal) Sophie Gomez, Marc Chartrou, Kamel Moussaoui, Pascal Lenormand, Pierre- Louis Taberna, Pauline Savignac, Kevin Giffard, mon petit Mous et bien sur le seigneur de l'anode (il se reconnaîtra).

Maintenant, je voudrais remercier tous les thésards que j'ai côtoyés et avec qui j'ai partagé plein de bons moments, de parties de quinch (parfois fortement offensive), de soirées, de picnics mais aussi de sessions-ski inoubliables. L'ambiance dans les deux laboratoires était super

grâce à eux. J'ai ici une pensée particulière pour Frédéric Oftinger qui m'a aiguillé vers le métier que je fais aujourd'hui. Et merci à la Communauté de l'Anode, en espérant que cet esprit de camaraderie perdure le plus possible.

Je remercie aussi tout particulièrement ma famille, merci mounette, merci les petits, merci Boule, merci Mémé, merci Suz et merci à ma femme qui est un autre cadeau que cette thèse m'a apporté. Lorie, heureusement que tu étais là.

Enfin, merci à tous mes amis qui sont pour moi comme une deuxième famille, j'ai nommé : Kéké, Mouls, Simon, Mérou, Fabre et Kéké bis (vous choisirez qui est qui).

Trois idéaux ont éclairé ma route et m'ont souvent redonné le courage d'affronter la vie avec optimisme : la bonté, la beauté et la vérité
Albert Einstein

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I MATERIAUX ETUDIES	12
I.1 Généralités sur les alliages de titane	14
I.1.1 Domaines d'application	14
I.1.2 Formes allotropiques et éléments d'alliage	16
I.1.3 Classification des alliages de titane	17
I.1.4 Microstructures des alliages de titane $\alpha+\beta$	19
I.2 Propriétés mécaniques en traction simple	20
I.3 Méthodes de caractérisation	22
I.4 Substrats étudiés	23
I.4.1 TA6V Laminé	23
I.4.2 TA6V Usiné	24
I.5 Conclusion	26
I.6 Références	26
CHAPITRE II DECAPAGE ET ANODISATIONS	28
II.1 Décapage des alliages de titane	30
II.1.1 Bibliographie	30
II.1.2 Mode opératoire et méthodes de caractérisation	34
II.1.3 Optimisation du décapage fluo-nitrique	35
II.1.4 Conclusion	41
II.2 Anodisation compacte	43
II.2.1 Bibliographie	43
II.2.2 Mode opératoire et méthodes de caractérisation	46
II.2.3 Elaboration de films anodiques compacts	48
II.2.4 Conclusion	55
II.3 Anodisation poreuse	56
II.3.1 Bibliographie	56
II.3.2 Modes opératoires et méthodes de caractérisation	60
II.3.3 Elaboration de films anodiques poreux	60
II.3.4 Conclusion	68
II.4 Conclusion générale	69
II.5 Références	70
CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION	78
III.1 Bibliographie	80

III.1.1 L'endommagement en fatigue	80
III.1.2 Quantification de l'endommagement en fatigue	83
III.1.3 Les paramètres d'essais et leurs effets	87
III.1.4 L'influence de la microstructure du TA6V sur sa tenue en fatigue	90
III.2 Méthodes expérimentales	92
III.3 Courbes de Wöhler expérimentales	93
III.3.1 Le traitement des éprouvettes	93
III.3.2 Courbes de Wöhler	94
III.4 Analyse des mécanismes de rupture en fatigue	95
III.5 Conclusions	101
III.6 Références	101
CHAPITRE IV MODIFICATIONS DE SURFACE INFLUENCANT LA RESISTANCE EN FATIGUE	106
IV.1 Microstructure de surface	108
IV.1.1 Bibliographie	108
IV.1.2 Méthodes expérimentales	110
IV.1.3 Analyse des variations de la microstructure de surface	110
IV.2 Absorption d'espèces chimiques fragilisantes	111
IV.2.1 Bibliographie	111
IV.2.2 Méthodes expérimentales	115
IV.2.3 Mesure de l'absorption d'espèces chimiques fragilisantes	116
IV.3 Topographie de surface	121
IV.3.1 Bibliographie	121
IV.3.2 Méthodes expérimentales	124
IV.3.3 Analyse de la topographie de surface	126
IV.4 Contraintes résiduelles	133
IV.4.1 Bibliographie	133
IV.4.2 Méthodes expérimentales	138
IV.4.3 Mesures des contraintes résiduelles	139
IV.5 Synthèse et discussion	143
IV.6 Conclusion et perspectives	147
IV.7 Références	147
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	154
ANNEXE	158

Introduction générale

Les alliages de titane sont de plus en plus utilisés dans de nombreux domaines industriels. Dans le domaine aéronautique, ils sont principalement employés pour des pièces structurales ou pour des pièces travaillant à haute température (aubes de turbine, mat moteur, ...), ces pièces subissant en service de fortes contraintes en fatigue. Parmi les alliages de titane, le TA6V représente environ 50% de la consommation en titane métallique dans le monde, puisqu'il présente un très bon compromis entre diverses propriétés. Malgré tout, pour certaines applications il serait intéressant d'augmenter encore ses propriétés de surface, à l'exemple de la résistance à la corrosion en milieu fluoré, ou bien de ses propriétés tribologiques ou mécaniques.

Parmi les traitements de surface mis en œuvre ou envisageables pour les alliages de titane, l'anodisation est un traitement à la fois connu et prometteur, économique et efficace. L'anodisation compacte est d'ailleurs déjà utilisée industriellement pour colorer les surfaces et améliorer l'accroche peinture. Par contre, une perspective industrielle innovante résiderait en l'anodisation poreuse des alliages de titane. Ce second procédé est pour l'instant largement utilisé pour les alliages d'aluminium mais demeure encore peu utilisé dans les domaines industriels sur les alliages de titane. Ce traitement pourrait pourtant ouvrir des perspectives prometteuses notamment pour l'amélioration des propriétés esthétiques, tribologiques, chimiques et de résistance à la corrosion par le biais de diverses fonctionnalisations.

Toutefois, la résistance en fatigue des pièces métalliques est généralement très liée à leur intégrité de surface [Limido, Jawahir], potentiellement modifiée par les traitements précédemment évoqués (Figure 1). D'ailleurs, des études précédentes [Shahzad, Lonyuk] ont clairement démontré l'influence néfaste d'un décapage ou d'une anodisation sur la résistance en fatigue d'alliages d'aluminium. Les principales causes alors mises en avant sont des modifications de l'intégrité de surface, notamment de la rugosité ou des contraintes résiduelles. Il est apparu également qu'un film anodique peut modifier le comportement en fatigue de la pièce d'aluminium en raison de défauts comme le faïencage et l'écaillage du dit-film. Concernant les alliages de titane, seulement quelques études [Costa, Apachitei] ont reporté une influence de traitements de surface sans toutefois expliquer clairement quels paramètres de surface sont affectés et quels mécanismes entrent en jeu.

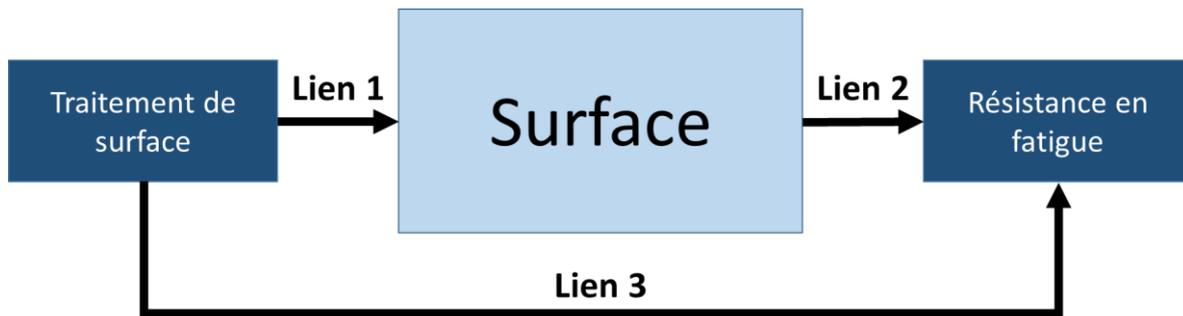


Figure 1 : Synopsis des liens entre traitement de surface et résistance en fatigue

Ainsi apparaît un antagonisme potentiel entre traitements de surface (notamment l'anodisation) et résistance en fatigue d'une pièce de titane ; cet antagonisme est d'autant plus critique que les pièces mécaniques sont dimensionnées en tenant compte de leur résistance en fatigue. Il devient donc impératif d'analyser en particulier l'influence de l'anodisation (compacte ou poreuse) sur la résistance en fatigue et d'établir de façon plus générale les interactions entre procédé/surface/propriétés dans le cas de l'alliage de titane TA6V.

En particulier, les caractéristiques de surface tels que la microstructure, le pourcentage d'hydrogène et d'oxygène, la rugosité ou les contraintes résiduelles jouant un rôle central, cette analyse doit se porter d'une part sur le lien « surface/résistance en fatigue » et d'autre part sur le lien « traitement de surface/surface » (Figure 1). L'identification des caractéristiques de surface et des mécanismes conduisant à la modification de la résistance en fatigue (Lien 2) permettrait à terme d'améliorer le dimensionnement en fatigue des pièces anodisées, en sachant quelle(s) caractéristique(s) de surface est à mesurer à l'issue du procédé d'anodisation et quelle impact aurait leur(s) modification(s) sur la tenue en fatigue. La maîtrise du procédé de traitements de surface amène, quant à elle, à contrôler le(s) caractéristique(s) de surface identifiée(s) précédemment (Lien 1) et éventuellement à les modifier de façon pertinente. La connaissance approfondie de chacun de ces liens est donc nécessaire, voire primordiale, pour être capable d'optimiser le procédé de traitements de surface en tenant compte de la future tenue en fatigue de la pièce (Lien 3).

Afin de répondre à cette problématique scientifique, ce manuscrit se décompose en quatre chapitres :

Le **premier chapitre** débutera par une présentation générale des alliages de titane, suivie d'une présentation plus détaillée des deux substrats (plaques et éprouvettes) utilisés dans cette étude, constitués tous deux d'alliage TA6V. Notamment, les propriétés mécaniques statiques du matériau ayant servi à la réalisation des éprouvettes de fatigue seront présentées.

Introduction générale

Le **deuxième chapitre** concernera l'étude des traitements de surface sur les deux substrats précédemment présentés. Chaque partie de ce chapitre débutera par une bibliographie présentant le traitement, puis se poursuivra avec les modes opératoires et techniques de caractérisation et s'achèvera par les résultats expérimentaux et la discussion associée. Ainsi, une étude du décapage sera tout d'abord proposée afin d'obtenir un contrôle précis de l'enlèvement de matière. Ensuite, l'anodisation compacte et finalement l'anodisation poreuse seront présentées. L'objectif principal sera ici d'obtenir des traitements de surface connus et répétables (**Objectif 1**) aussi bien sur plaques que sur éprouvettes de fatigue, ayant une forme plus complexe.

Dans le **troisième chapitre**, une étude bibliographique sur les essais de fatigue et les propriétés du titane en fatigue sera d'abord présentée. Les variations des propriétés de fatigue mécanique seront ensuite déterminées après les différents traitements de surface (**Objectif 2**). De plus une étude fractographique viendra compléter les courbes de Wöhler obtenues.

Enfin, le **quatrième et dernier chapitre** proposera des explications permettant d'établir le lien (Lien 3) entre les traitements de surface et les modifications de la résistance en fatigue. Pour ce faire, les caractéristiques de surface suivantes seront étudiées après chaque traitement (Lien 1) : la microstructure, la composition de surface, la topographie et les contraintes résiduelles. Chaque analyse d'une caractéristique commencera par une étude bibliographique montrant l'influence de ce paramètre de surface sur la résistance en fatigue des alliages de titane (Lien 2). Leurs caractérisations expérimentales à chaque étape seront ensuite présentées vis-à-vis des modifications de résistance en fatigue engendrées par les traitements de surface. Enfin un paragraphe de synthèse permettra de relier ces évolutions aux modifications de résistances en fatigue (**Objectif 3**).

Finalement une **conclusion générale et les perspectives** des travaux seront présentées afin de donner une vue d'ensemble des avancées effectuées et des études restantes à entreprendre.

Références :

- [Apachitei] I. Apachitei, A. Leoni, A.C. Riemslog, L.E. Fratila-Apachitei, J. Duszczuk, Enhanced fatigue performance of porous coated Ti6Al4V biomedical alloy, Applied Surface Science, 257 (2011) 6941-6944
- [Costa] M.Y.P. Costa, H.J.C. Voorwald, W.L. Pigatin, V.A. Guimaraes, M.O.H. Cioffi, Evaluation of shot peening on the fatigue strength of anodized Ti-6Al-4V alloy, Materials Research, 9 (2006) 107-109

Introduction générale

- [Jawahir] I.S. Jawahir, E. Brinksmeier, R. M'Saoubi, D.K. Aspinwall, J.C. Outeiro, D. Meyer, D. Umbrello, A.D. Jayal, Surface integrity in material removal processes: Recent advances, CIRP Annals - Manufacturing Technology 60 (2011) 603–626
- [Limido] J. Limido, Etude de l'effet de l'usinage grande vitesse sur la tenue en fatigue de pièces aéronautiques, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Toulouse, 2008
- [Lonyuk] B. Lonyuk, I. Apachitei, J. Duszczyk, The effect of oxide coatings on fatigue properties of 7475-T6 aluminum alloy, Surface and Coating Technology, 201 (2007) 8688-8694
- [Shahzad] M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, F. Rezai-Aria, Influence of anodizing process on fatigue life of machined aluminium alloy, Procedia Engineering, 2 (2010) 1015-1024

CHAPITRE I MATERIAUX ETUDIES

Dans ce chapitre, des informations générales essentielles à la compréhension du sujet sur les alliages de titane sont réunies. Une rapide revue des applications de ces alliages sera d'abord proposée. Ensuite, les formes allotropiques du titane, la classification des alliages, leurs propriétés microstructurales et leurs propriétés mécaniques de base seront abordées. Finalement, les substrats étudiés seront détaillés en termes de composition, microstructure et propriétés mécaniques statiques.

I.1 Généralités sur les alliages de titane

I.1.1 Domaines d'application

Ce premier paragraphe consiste en une rapide revue de l'utilisation des alliages de titane en lien avec leurs propriétés. Il est important de préciser que le titane est le plus souvent utilisé allié en plus ou moins grande quantité. Le titane (commerciallement) pur n'est principalement employé que pour sa résistance à la corrosion élevée [Lutjering2].

Ses bonnes propriétés de résistance à la corrosion ont permis l'utilisation du titane dans les domaines de l'industrie chimique, encore dans le secteur de l'énergie (industrie pétrolière ou nucléaire) ou des applications maritimes (coque de sous-marin notamment). Les alliages de titane sont plus résistants que les aciers inoxydables dans l'eau de mer, par exemple. Grâce à la très bonne biocompatibilité des alliages de titane, ils sont aussi fréquemment utilisés pour des applications biomédicales. Les prothèses en alliage de titane (prothèse totale de hanche (PTH), par exemple) bénéficient aussi de propriétés mécaniques proches de celles des os ainsi que d'une densité faible par rapport à l'acier (4,5 et 7,9 pour le titane et l'acier et 1,8 pour l'os). Les alliages de titane une fois anodisés ont par ailleurs de très bonnes qualités esthétiques dues aux colorations brillantes avec de légers effets d'iridescence [Weatherall]. Cette propriété permet l'utilisation dans la bijouterie mais aussi pour la mise en valeur des façades de bâtiment (Figure 0.1).



Figure 0.1 : Musée Guggenheim de Bilbao entièrement recouvert de titane anodisé (couleur légèrement dorée).

Néanmoins, le domaine d'application historique des alliages de titane est l'aéronautique (Figure 0.2). Ce domaine requiert encore à ce jour 50% des alliages de titane produits. Dans ce cas, leurs propriétés de résistance spécifique ($188\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ pour le TA6V contre $116\text{MPa}\cdot\text{cm}^3/\text{g}$ pour l'alliage d'aluminium 2024), leur résistance en température (jusqu'à 600°C pour le TA6V) et leur bonne compatibilité avec les composites sont très appréciées. De plus, certains alliages de titane spécialement développés pour les parties chaudes (alliages quasi- β métastables) présentent de bonnes résistances mécaniques en température. Ainsi parmi les pièces fréquemment réalisées en alliage de titane, nous pouvons citer les mats moteurs (de 100 à 450°C) ou les aubes de turbine des étages de compression (jusqu'à 600°C).



Figure 0.2 : Mat moteur en alliage de titane.

I.1.2 Formes allotropiques et éléments d'alliage

Le titane commercialement pur (T40 par exemple) présente une transformation allotropique à 910°C. En dessous de cette température, une structure hexagonale pseudo-compacte (maille α) est observée (Figure 0.3). Au-dessus de cette température la structure est cubique centrée (maille β). La température de transition α/β est appelée transus β . Elle est largement influencée par les éléments d'alliages, des éléments plus stables dans l'une des phases ayant tendance à la favoriser. Par exemple, l'aluminium est un élément alphasène augmentant la température du transus alors que le vanadium, élément bêtagène, diminue la température du transus. Ainsi le transus β de l'alliage TA6V (Ti-6%Al-4%V) contenant de l'aluminium (environ 6% en masse) et du vanadium (environ 4% en masse) est de 995°C.

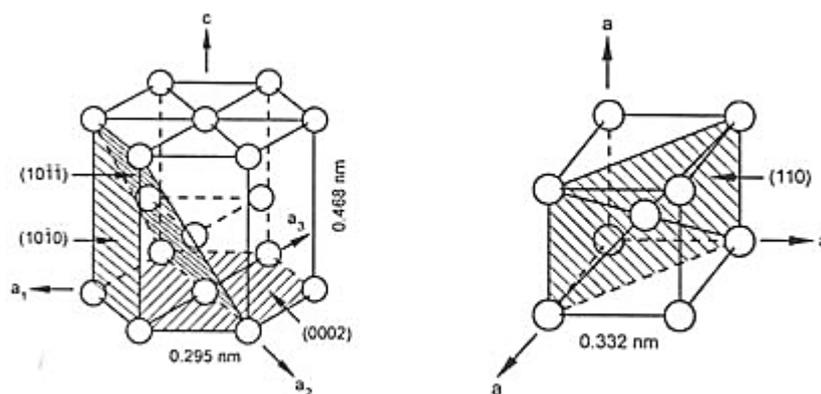


Figure 0.3 : Forme allotropique du titane : maille α à gauche et maille β à droite [Johnsen].

I.1.3 Classification des alliages de titane

Contrairement aux alliages d'aluminium, il n'existe pas pour les alliages de titane une nomenclature rigoureuse permettant de les classer. Les alliages de titane commerciaux sont classés en fonction de leur position sur le diagramme de phase β (Figure 0.4). Ainsi, trois types d'alliage sont distingués : les alliages α , les alliages $\alpha+\beta$ et les alliages β (Tableau 0.1).

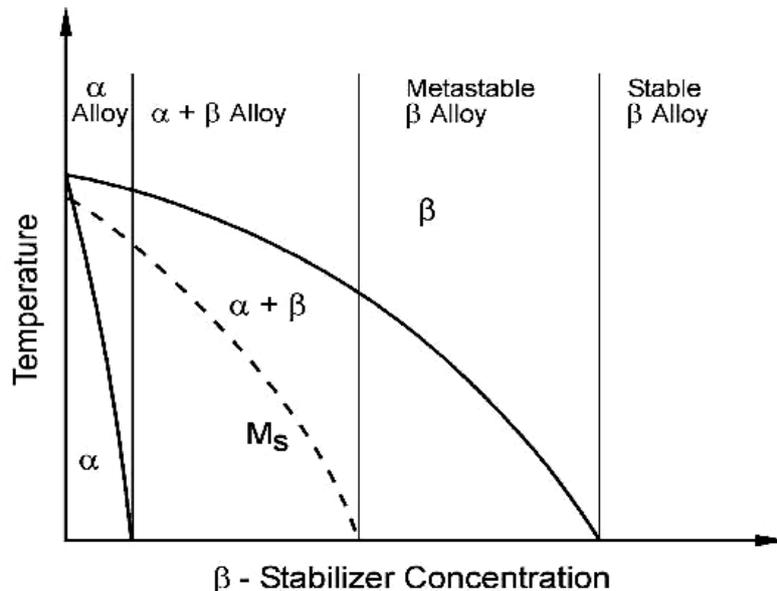


Figure 0.4 : Schéma représentant la partie pseudo-binaire du diagramme de phase β [Lutjering2].

Les alliages α comportent entre 2 et 5% de phase β , en général stabilisée par des traces de fer. Il s'agit des alliages de titane commercialement purs comme le T40 ou des alliages ne comprenant que des éléments alphagènes comme l'aluminium.

Les alliages $\alpha+\beta$ sont des alliages biphasés. Ils se situent entre l'interface $\alpha/\alpha+\beta$ du diagramme binaire et la limite de transformation martensitique (M_s) à température ambiante. Ainsi, ces alliages présentent une transformation martensitique s'ils sont trempés. Un des avantages est le renforcement du matériau par la phase β . Il est possible d'obtenir des alliages de titane biphasés $\alpha+\beta$ à température ambiante par addition d'éléments d'alliage bétagènes qui stabilisent la phase β à température ambiante. Dans le TA6V, c'est le vanadium qui joue ce rôle ainsi que certaines impuretés comme le fer et le silicium. L'aluminium et les espèces chimiques interstitielles (oxygène, azote et carbone) sont quant à eux alphagènes et stabilisent la phase α . A température ambiante, l'alliage TA6V est globalement biphasés $\alpha+\beta$, la phase α étant majoritaire (85 à 90%) et la phase β minoritaire, représentant entre 10 et 15% du volume total [Attalah, Elmer].

Les alliages comprenant de fortes concentrations en éléments bétagènes sont appelés « alliages β métastables ». Il n'existe pas dans le commerce d'alliages de titane β stables. Ces

alliages sont, en général, utilisés pour leurs résistances mécaniques supérieures aux autres types d'alliages [Lutjering2]. En effet la phase β est plus dure que la phase α d'où son intérêt pour le renforcement des alliages. Elle possède une limite d'élasticité plus importante, qui par exemple pour les alliages Ti-Mn passe de 350MPa s'il est monophasé α , à 1000MPa s'il est monophasé β [Ankem]. Contrairement aux alliages $\alpha+\beta$, les alliages β sont encore peu répandus.

Common Name	Alloy Composition (wt%)	T_{β} (°C)
α Alloys and CP Titanium		
Grade 1	CP-Ti (0.2Fe, 0.18O)	890
Grade 2 (T40)	CP-Ti (0.3Fe, 0.25O)	915
Grade 3	CP-Ti (0.3Fe, 0.35O)	920
Grade 4	CP-Ti (0.5Fe, 0.40O)	950
Grade 7	Ti-0.2Pd	915
Grade 12	Ti-0.3Mo-0.8Ni	880
Ti-5-2.5	Ti-5Al-2.5Sn	1040
Ti-3-2.5	Ti-3Al-2.5V	935
$\alpha+\beta$ Alloys		
Ti-811	Ti-8Al-1V-1Mo	1040
IMI 685	Ti-6Al-5Zr-0.5Mo-0.25Si	1020
IMI 834	Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.5Mo-0.7Nb-0.35Si-0.06C	1045
Ti-6242	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si	995
Ti-6-4 (TA6V)	Ti-6Al-4V (0.20O)	995
Ti-6-4 ELI	Ti-6Al-4V (0.13O)	975
Ti-662	Ti-6Al-6V-2Sn	945
IMI 550	Ti-4Al-2Sn-4Mo-0.5Si	975
β Alloys		
Ti-6246	Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	940
Ti-17	Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr	890
SP-700	Ti-4.5Al-3V-2Mo-2Fe	900
Beta-CEZ	Ti-5Al-2Sn-2Cr-4Mo-4Zr-1Fe	890
Ti-10-2-3	Ti-10V-2Fe-3Al	800
Beta 21S	Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si	810
Ti-LCB	Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al	810
Ti-15-3	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	760
Beta C	Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	730
B120VCA	Ti-13V-11Cr-3Al	700

Tableau 0.1 : Alliages de titane avec leur composition massique [Lutjering2].

I.1.4 Microstructures des alliages de titane $\alpha+\beta$

Les principaux paramètres permettant de différencier les microstructures des alliages de titane $\alpha+\beta$ conventionnels est la répartition des phases α et β dans les grains. Ainsi il est possible d'obtenir plusieurs familles de microstructures en fonction de l'arrangement des deux phases, induit par les traitements thermiques et/ou thermomécaniques appliqués à l'alliage. Trois familles de microstructure principales sont rencontrées dans l'alliage de titane TA6V : La microstructure peut être soit lamellaire soit equiaxe soit bimodale (Figure 0.5).

La microstructure lamellaire présente un enchevêtrement de lamelles de phase β et de phase α . Les grains font typiquement $600\mu\text{m}$ dans cette microstructure [Lutjering2]. Dans la microstructure equiaxe, les grains α et les grains β sont distinctement séparés. Les grains β sont de 5 à 10 fois plus petits et se situent aux joints de grain de la phase α . La microstructure bimodale est composée d'un mélange de grains de type lamellaire et de grains α purs.

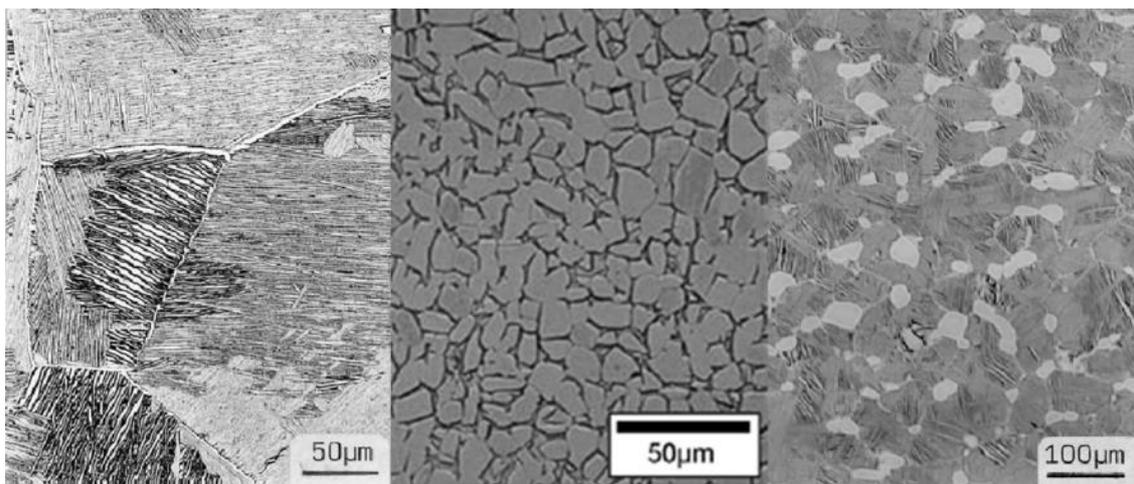


Figure 0.5 : Les microstructures du titane, de gauche à droite ; lamellaire, equiaxe et bimodale [Lutjering1].

Microstructure lamellaire

Les microstructures lamellaires (ou de Widmanstätten) sont obtenues par refroidissement entre 1 et $8000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (souvent $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$) [Lutjering2] depuis des températures supérieures au transus β jusqu'à la région biphasée ($\alpha+\beta$). Le ralentissement du processus de refroidissement permet une diffusion contrôlée entre les phases α et β . Quand la température diminue au-dessous du transus β , la phase α commence à nucléer en fonction de l'orientation cristallographique des grains β . Ce mécanisme induit une croissance de la phase α en forme de lamelles. Finalement, la structure résultante est un arrangement de lamelles de phase α et β .

Microstructure equiaxe

Les microstructures equiaxes sont obtenues après avoir travaillé mécaniquement le matériau dans le domaine de températures ($\alpha+\beta$). Il existe deux méthodes permettant de les obtenir. Dans le premier cas, le procédé d'élaboration comprend une étape de recristallisation au-dessous, mais proche du transus β avec une vitesse de refroidissement suffisamment basse (inférieure à 30°C/min). Ainsi, seuls les grains α se développent pendant le procédé de refroidissement et aucune lamelle ne se forme à l'intérieur des grains β , donnant une structure entièrement equiaxe (taille des grains α environ 20 μm). La seconde méthode consiste à recristalliser à une température suffisamment faible (800-850°C pour le TA6V). Cette recristallisation permet d'obtenir une fraction volumique de phase α suffisamment haute à l'équilibre pour que la microstructure equiaxe soit formée à partir d'une structure lamellaire déformée (par le traitement de déformation dans le domaine $\alpha+\beta$). Le mécanisme qui transforme la structure lamellaire déformée en grains equiaxe est un mécanisme de croissance de la phase α dans les grains lamellaires $\alpha+\beta$. Ainsi, au fur et à mesure de la croissance de la phase α , les lamelles β se séparent pour se retrouver finalement entre les grains α . Avec cette méthode dite de « recristallisation », des tailles de grains α nettement inférieures à celles obtenues avec la première méthode peuvent être atteintes (minimum 2 μm) [Lutjering2].

Microstructure bimodale

La microstructure bimodale est obtenue grâce à un traitement thermique à partir d'une microstructure lamellaire. La première étape est une homogénéisation de la microstructure, dans le domaine de température de la phase β . La microstructure lamellaire est ensuite laminée et recristallisée dans le domaine de température de la phase $\alpha+\beta$ avec une vitesse de refroidissement inférieure à 600°C/min, avant d'être recuite à faible température (environ 500°C). La recristallisation au-dessous du transus β permet la croissance de grains α equiaxes. La taille des grains α equiaxes dépendra de la vitesse de refroidissement. Dans les gammes de refroidissement commerciales classiques (30-600°C/min), la taille des grains de phase α va de 20 à 50 μm .

1.2 Propriétés mécaniques en traction simple

Les alliages de titane sont très souvent utilisés pour leurs bonnes propriétés mécaniques par rapport à leurs faibles densités (résistance spécifique $Re_{0,2}/\rho$). Le Tableau 0.2 compare les propriétés des alliages de titane avec celles d'autres métaux fréquemment utilisés en aéronautique.

Métaux	$Re_{0,2}$ (MPa)	Densité	$Re_{0,2}/\rho$
T40	275	4,51	61
TA6V	830	4,42	188
Aluminium 2024	320	2,77	116
Aluminium 7075	495	2,80	177
Inox 2205 duplex	300	7,80	58
Monel 400	175	8,83	20
Inconel 625	415	8,44	49

Tableau 0.2 : Limite d'élasticité et densité de différents matériaux aéronautiques [Combres].

La morphologie et la taille des grains des microstructures influencent fortement les propriétés mécaniques. Dans une microstructure equiaxe, la taille des grains α est un des facteurs les plus influents [Lutjering2]. En effet, une augmentation de la taille des grains α a de nombreuses conséquences induisant une diminution de la résistance mécanique, de la ductilité et de la ténacité (propagation de la fissure facilitée). Dans une microstructure lamellaire, lorsque la taille des grains α augmente, les mêmes tendances seront constatées. Par contre, l'augmentation de la tortuosité du chemin de propagation des fissures (dans les lamelles α), liée à la morphologie lamellaire, augmente la ténacité et diminue la vitesse de propagation des fissures par comparaison avec les microstructures equiaxes.

Pour ce qui est des mécanismes de déformation de la phase β dans les alliages $\alpha+\beta$, certains auteurs [Ambard, Savage] l'ont observé tandis que d'autres non [Mahajan1, Mahajan2, Feugas]. Quoi qu'il en soit, la déformation globale des alliages $\alpha+\beta$ peut être majoritairement attribuée à la déformation de la phase α car elle représente la majeure partie du volume (10% en volume de phase β) et qu'elle est plus ductile.

Les éléments d'additions ont une influence non négligeable sur les propriétés mécaniques des alliages de titane. Dans le cas du TA6V, le vanadium stabilise la phase β plus dure ce qui augmente beaucoup les propriétés mécaniques (sauf la ductilité). De plus, les éléments d'alliage modifient les propriétés des phases constitutives du matériau. Par exemple, l'aluminium permet de durcir la phase α alors que le vanadium permet d'augmenter sa ductilité [Lutjering2]. Les éléments d'insertion (oxygène, carbone et azote), quant à eux, agissent comme durcisseurs de la phase α mais en diminuent la ductilité. L'hydrogène contrairement aux autres éléments d'insertion ne modifie pas les propriétés mécaniques mais à partir d'une certaine concentration (40ppm pour le T40, par exemple) provoque une fragilisation par l'hydrogène. La précipitation d'hydrure induit, en effet, une forte baisse de la ductilité et peut devenir un lieu de nucléation de fissure préférentiel.

I.3 Méthodes de caractérisation

Concernant les observations métallographiques, les échantillons ont d'abord été polis avec les papiers abrasifs SiC 800, 1200 2400, 4000 puis avec des feutres imbibés de pâtes diamantées de 3 puis $1\mu\text{m}$. Ensuite, ils ont été immergés dans un bain composé de 4% HF et 3% HNO_3 pendant 15s à température ambiante sous agitation faible. Cette manipulation a été répétée dans les directions principales de l'échantillon. Les images ont été réalisées avec le MEB XL30 ESEM avec une tension de 20kV en mode de détection des électrons secondaires.

L'**analyse d'image** est une méthode couramment employée afin d'obtenir les pourcentages surfaciques de phase et d'estimer la taille des grains. Les images MEB ont été analysées grâce au logiciel imageJ [Attallah, Schneider]. La procédure est la suivante (Figure 0.6): augmentation des contrastes de l'image MEB initiale (a), binarisation de l'image (b) suivie par une sélection automatique des zones noires (c) (phase β) afin de déterminer leurs tailles et pourcentage surfacique occupé sur l'image.

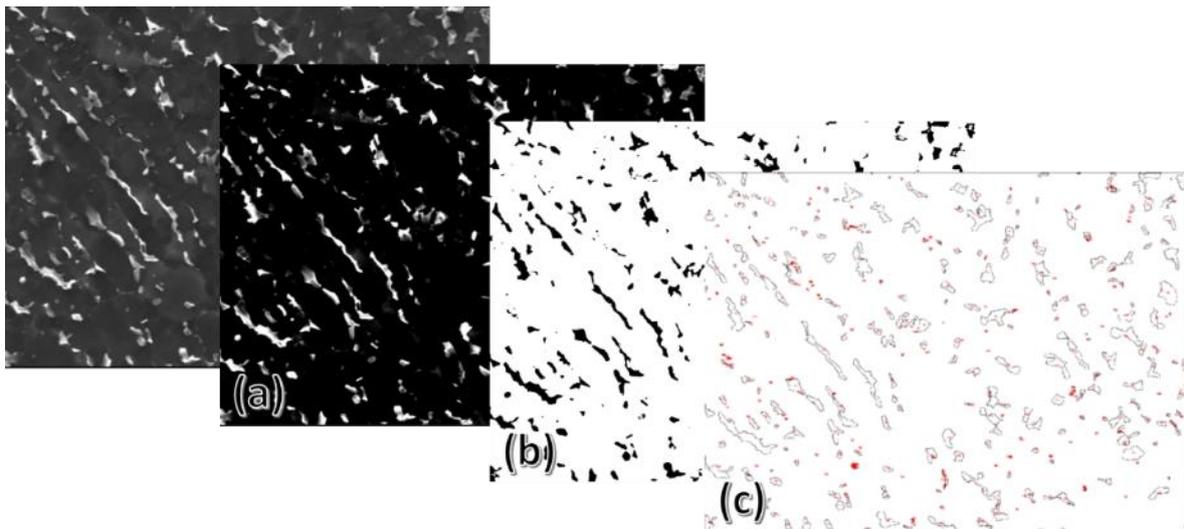


Figure 0.6 : Traitements des images MEB de la microstructure via imageJ.

Les **essais de traction** ont été réalisés grâce à la machine de traction MTS 810. L'éprouvette a été fixée avec des mors hydrauliques adaptés, avec une pression de 35MPa assurant l'absence de glissement. Les valeurs de force sont fournies par des capteurs internes à la machine et celles de déformation par un extensomètre à couteau MTS fixé sur la zone de travail. La vitesse de déformation est de 0,1mm/min pour ces essais. Les contraintes ont été calculées grâce à la surface initialement sollicitée (environ 50mm^2).

I.4 Substrats étudiés

I.4.1 TA6V Laminé

Les traitements de surface ont été réalisés dans un premier temps sur des plaques de TA6V laminées brutes. Ces échantillons ont été découpés aux dimensions précisées sur la Figure 0.7 grâce à une presse hydraulique dans une tôle laminée de dimensions initiales 914x2438x1mm. Pour les traitements de surface seule une partie de l'échantillon a été utilisée, le reste étant recouvert d'un masque industriel de protection Socomask PRT 2130. La composition de ces plaques issue de la fiche matière et présentée dans le Tableau 0.3.

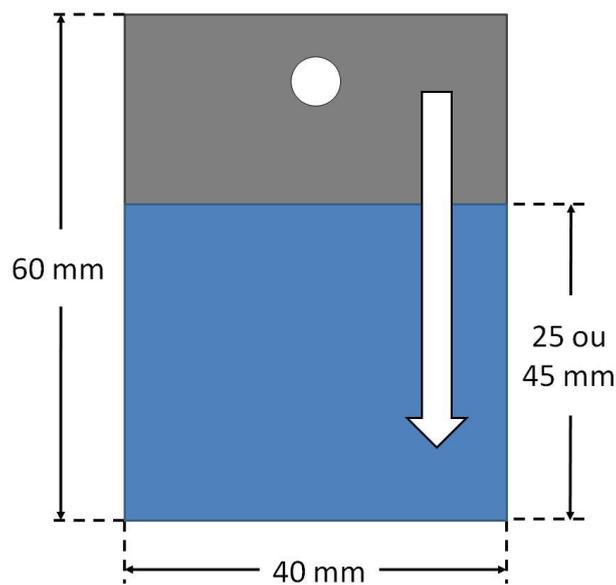


Figure 0.7 : Schéma des échantillons découpés dans la plaque d'alliage de titane TA6V. La zone bleue correspondant à la zone traitée et la flèche indiquant le sens de laminage.

	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>Fe</i>
<i>Pourcentage en masse</i>	base	6,31- 6,34	4,03- 4,08	0,01	0,12- 0,14	0,01- 0,02	0,05

Tableau 0.3 : Composition fournie par la fiche matière de l'alliage de titane TA6V des plaques.

Sa microstructure est de type equiaxe fine faiblement orientée (Figure 0.8). La taille des grains α a été estimée à environ $5\pm 2\mu\text{m}$ et celle des grains β à $1,0\pm 0,5\mu\text{m}$. Le pourcentage de grain β est d'environ $10\pm 2\%$, le reste étant constitué de phase α (soit $90\pm 2\%$). Par rapport à la littérature, la finesse de la microstructure equiaxe correspond à des traitements thermiques et thermomécaniques précis. Ainsi, le substrat a certainement subi un laminage à chaud (en dessous du transus β) suivi par une recristallisation autour de 800°C . Ces plaques

serviront à étudier au préalable les traitements de surface présentés au chapitre II car elles sont peu onéreuses et plus faciles d'emploi.

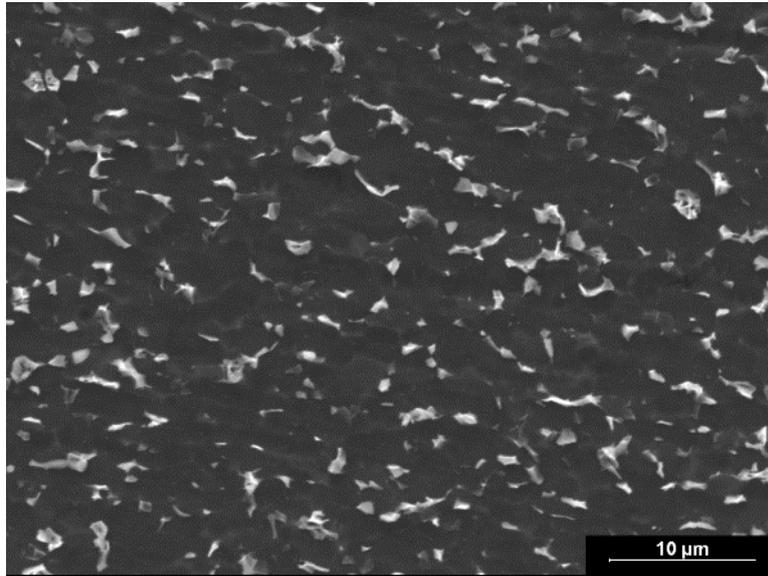


Figure 0.8 : Microstructure de la plaque TA6V dans le sens long.

I.4.2 TA6V Usiné

Les éprouvettes de fatigue ont été usinées (Figure 0.9) à partir de barres forgées (d'après la norme AMS 4928R) ayant la composition précisée dans le Tableau 0.4 (fiche matière). De nombreuses études [Moussaoui, Braham Bouchnak] ont montré l'influence des paramètres d'usinage sur la tenue en fatigue des alliages de titane. C'est pourquoi, ceux-ci ont été fixés et maintenus identiques pour toutes les éprouvettes afin d'obtenir un état de référence en fatigue. L'usinage de ces éprouvettes a été réalisé dans les conditions suivantes : vitesse de coupe de 40m/min, avance de 0,1mm/tr, profondeur de la passe de finition de 500μm et avec lubrification. La passe de finition a été obtenue grâce à une plaquette d'usinage commerciale neuve VCGT 130304 KX2 de la marque Safety pour chaque éprouvette. Après usinage elles subiront les traitements de surface développés préalablement sur les plaques laminées (cf. Chapitre II).

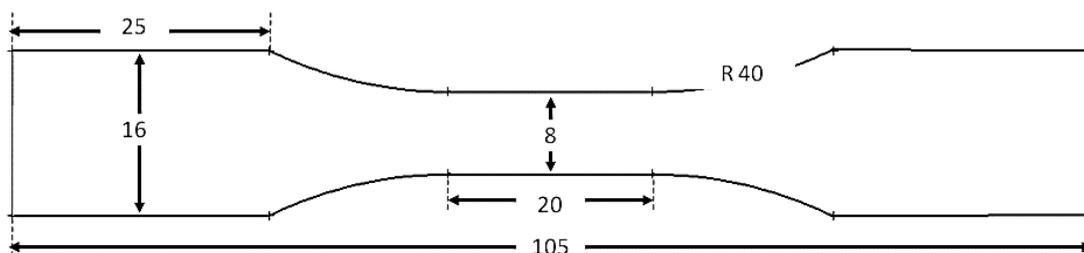


Figure 0.9 : Côtes des éprouvettes usinées destinées aux essais mécaniques (traction simple et fatigue).

	<i>Ti</i>	<i>Al</i>	<i>V</i>	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>Fe</i>
Pourcentage en masse	89,3	6,19	4,12	0,01	0,17	0,01	0,14

Tableau 0.4 : Composition des barres d'alliage de titane TA6V forgées (fiche matière).

La microstructure des éprouvettes de fatigue est aussi equiaxe mais fortement orientée dans le sens long (Figure 0.10). Dans le sens radial la taille des grains α a été estimée à $5\pm 2\mu\text{m}$ environ et celle des grains β à moins de $1,0\pm 0,5\mu\text{m}$. Le pourcentage de phase β est de $10\pm 2\%$, le reste étant constitué de phase α comme pour les plaques laminées. Dans le sens longitudinal la phase β est fortement anisotrope avec des grains étirés dans le sens long pouvant atteindre $7\mu\text{m}$ de longueur. Ainsi, la microstructure de surface sera légèrement différente entre les plaques et les barres. Malgré tout, la microstructure equiaxe fine implique des traitements thermiques et/ou thermomécaniques similaires à ceux des plaques de TA6V laminées précédentes. Ainsi, la déformation a dû être réalisée en dessous du transus β (vers 900°C) puis suivi par une recristallisation aux alentours de 800°C . Les principales variations pourraient provenir des méthodes de mise en forme (laminage contre forgeage).

Pendant la campagne d'analyse métallographique, aucun défaut de forge n'a été détecté. Par la suite, ce substrat sera donc considéré comme ne comportant pas de porosité.

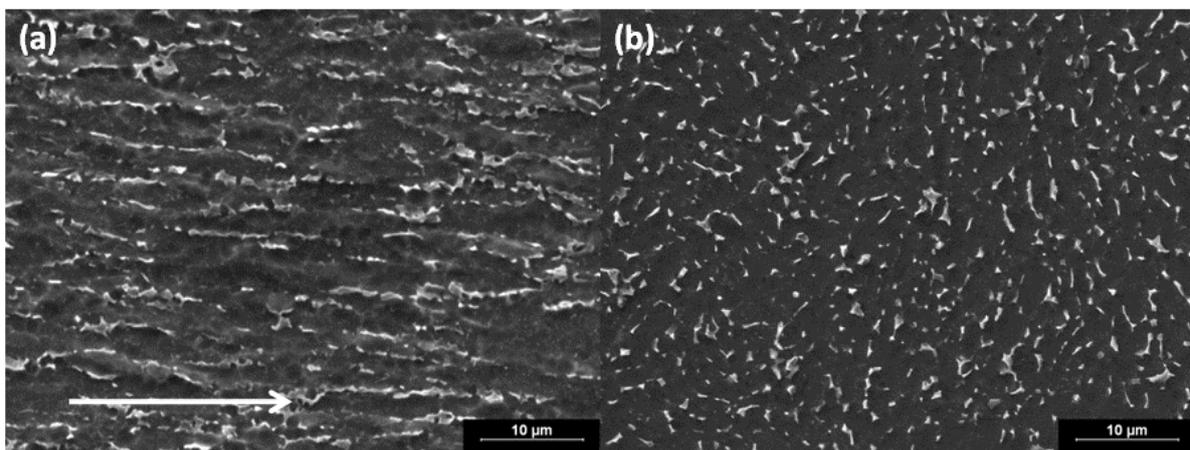


Figure 0.10 : Microstructure des barres forgées, (a) dans le sens longitudinal et (b) dans le sens radial.

Les propriétés mécaniques en traction simple de l'alliage forgé ont été évaluées sur des éprouvettes issues de chacune des barres (de 1 à 5) du lot matière disponible. Les courbes de traction étant toutes similaires seule celle provenant d'une éprouvette de la barre 5 est présentée (Figure 0.11). Les propriétés mécaniques résumées dans le Tableau 0.5 sont la moyenne des essais sur toutes les barres. Les écart-types faibles montrent bien la faible dispersion entre les essais provenant de différentes barres. Ces valeurs correspondent aux

propriétés attendues pour un alliage de titane TA6V avec une microstructure equiaxe fine d'après la norme (AMS 4928R) et la littérature [Lutjering2].

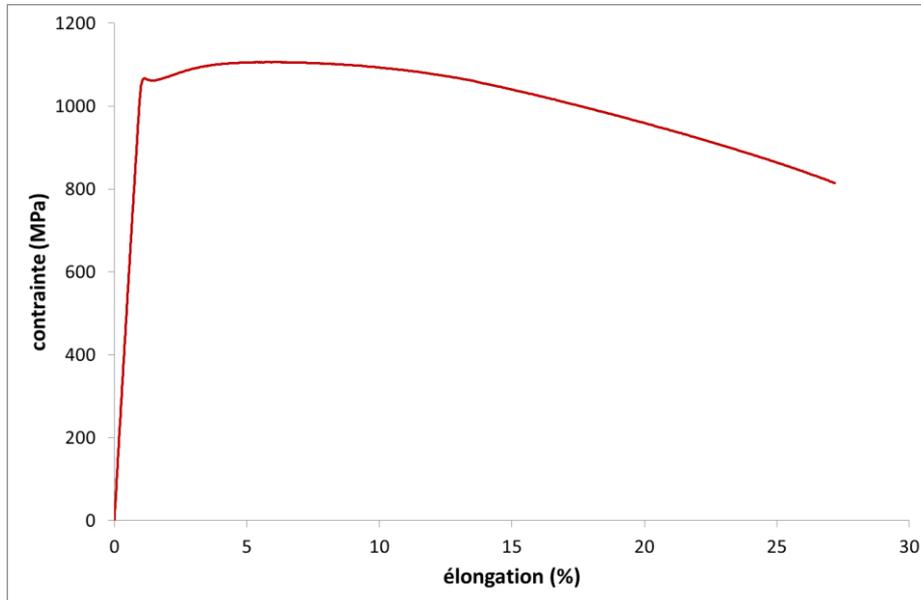


Figure 0.11 : Courbe de traction simple d'une éprouvette usinée à partir d'une barre forgée (n°5) de TA6V.

<i>Module d'Young E (GPa)</i>	<i>Limite d'élasticité $Re_{0,2}$ (MPa)</i>	<i>Résistance mécanique R_m (MPa)</i>
108 ± 3	1038 ± 8	1107 ± 34

Tableau 0.5 : Propriétés mécaniques moyennes en traction de l'alliage TA6V des barres forgées.

I.5 Conclusion

Dans le cadre de cette thèse plusieurs matériaux sont utilisés. Les deux substrats composés d'alliage de titane TA6V sont des matériaux sans défauts microstructuraux avec des microstructures equiaxes fines. Ainsi, ces deux substrats sont comparables et leurs aptitudes face aux traitements de surface sont considérées comme similaires sauf si d'autres propriétés de surface (contraintes résiduelles, rugosité, etc...) influencent ces mêmes traitements. Il faut malgré tout noter l'orientation microstructurale sur les barres forgées.

I.6 Références

- [Ambard] A. Ambard, L. Guetaz, F. Louchet, D. Guichard, Role of interphases in the deformation mechanisms of an alpha/beta titanium alloy at 20 K, Materials Science and Engineering A, Structural Materials Properties Microstructure and Processing, 319 (2001) 404-408

- [Ankem] S. Ankem, H. Margolin, Modeling deformation in 2-phase alloys, *Journal of Metals*, 38 (1986) 25-29
- [Attalah] M.M. Attallah, S. Zabeen, R.J. Cernik, M. Preuss, Comparative determination of the α/β phase fraction in $\alpha+\beta$ -titanium alloys using X-ray diffraction and electron microscopy, *Materials Characterization*, 60 (2009) 1248-1256
- [Braham Bouchnak] T. Braham Bouchnak, Etude du comportement en sollicitation extrêmes et de l'usinabilité d'un nouvel alliage de titane aéronautique : Le Ti 555-3, Thèse de doctorat soutenue au Arts et Métiers ParisTech, 2010
- [Combres] Y. Combres, Propriétés du titane et de ses alliages, [www.technique de l'ingénieur.fr](http://www.technique.de.l'ingenieur.fr), M4780, 2010
- [Elmer] J.W. Elmer, T.A. Palmer, S.S. Babu, E.D. Specht, In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in TA6V, *Materials Science and Engineering A*, 391 (2005) 104-113
- [Feaugas] X. Feaugas, M. Clavel, Cyclic deformation behaviour of an alpha/beta titanium alloy, *Micromechanisms of plasticity under various loading paths*, *Acta Materialia*, 45 (1997) 2685-2701
- [Johnsen] O. Johnsen, *Minerals of the World*, Princeton University Press, Princeton, USA, 2002
- [Mahajan1] Y. Mahajan, H. Margolin, Low cycle failure behavior of Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, The role of microstructure in low cycle crack nucleation and early crack growth, *Metallurgical Transactions A, Physical Metallurgy and Materials Science*, 13 (1982) 257-268
- [Mahajan2] Y. Mahajan, H. Margolin, Low cycle failure behavior of Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo, Cyclic deformation behavior and low cycle fatigue, *Metallurgical Transactions A-Physical Metallurgy and Materials Science*, 13 (1982) 269-274
- [Moussaoui] K. Moussaoui, Influence de l'usinage sur la durée de vie en fatigue de pièces aéronautiques en alliage de titane, Thèse de doctorat soutenue à l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 2013
- [Lutjering1] G. Lutjering, Influence of processing on microstructure and mechanical properties of (alpha+beta) titanium alloys, *Materials Science and Engineering A, Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 243 (1998) 32-45
- [Lutjering2] G. Lutjering, J. C. Williams, *Titanium*, Springer, Berlin, Germany, 2003
- [Savage] M.F. Savage, J. Tatalovich, M.J. Mills, Role of the alpha/beta interface in the plastic anisotropy of single colony crystals in titanium alloys, *Interfacial Engineering for Optimized Properties*, 819 (2004) 37-49
- [Schneider] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nature Methods* 9 (2012) 671-675
- [Weatherall] I.L. Weatherall, Interference colors of oxidized titanium metal surface, *Color research and application*, 17 (1992) 352-355

CHAPITRE II DECAPAGE ET ANODISATIONS

Dans le cadre de ce travail de recherche, l'objectif est de maîtriser les traitements de surface afin de pouvoir traiter des éprouvettes de fatigue de façons répétable et connue. Ainsi, la répétabilité des procédés et le contrôle des caractéristiques finales de l'interface seront les deux points cruciaux.

Dans ce chapitre, une première partie (II.1) concernera le décapage des alliages de titane, la principale caractéristique observée étant la perte d'épaisseur alors induite à la surface du substrat de titane. La deuxième partie (II.2) sera focalisée sur le traitement d'anodisation compacte. Les caractéristiques importantes seront alors l'épaisseur du film et l'homogénéité de celui-ci. La troisième partie (II.3) du chapitre présentera les résultats obtenus à l'issue d'anodisations poreuses. Dans cette dernière partie, les caractéristiques importantes seront l'épaisseur, la taille des pores, les homogénéités macroscopiques et microscopiques des échantillons, notamment des éprouvettes de fatigue. Chacune de ces trois parties comportera trois sous-parties : une bibliographie, les modes opératoires et moyens de caractérisation et enfin les résultats expérimentaux et la discussion associée.

II.1 Décapage des alliages de titane

II.1.1 Bibliographie

Le décapage est un prétraitement essentiel à l'obtention d'une interface propre en vue d'un traitement de surface ultérieur, à l'exemple de l'élaboration par anodisation d'un film homogène, poreux ou non. Le décapage consiste à dissoudre (mécaniquement ou (électro)chimiquement) le film d'oxyde - soit naturel (film de passivation) soit résultant du « passé » de la pièce - présent à la surface de certains métaux (aluminium, acier inoxydable, titane...). La morphologie et l'épaisseur de ce film dépendent en effet fortement de l'historique thermique et/ou thermomécanique (laminage, trempe, recuit...) du substrat.

Sur certains matériaux comme le titane, la croissance du film de passivation naturelle ou d'oxydation est pratiquement instantanée à l'air libre ou au contact d'une solution aqueuse. Dans ce cas le film est compact et très fin (quelques dizaines de nanomètres) [Mc Cafferty2]. Ceci s'explique par une stabilité chimique importante ($\Delta rG^0 = -959,7 \text{ kJ/mol}$) (Figure II.1) couplée à de très bonnes propriétés barrières. Il est généralement admis que le film oxydé sur substrats de titane est composé de dioxyde de titane TiO_2 amorphe, bien que Ti_2O_3 ait été aussi parfois évoqué [Biljmer].

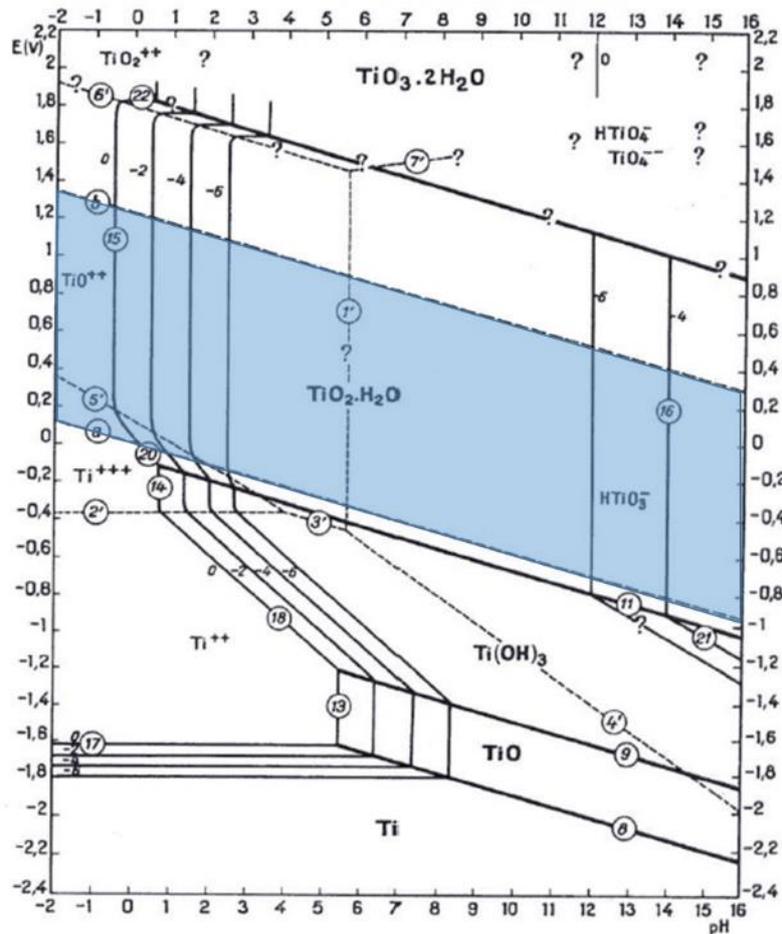


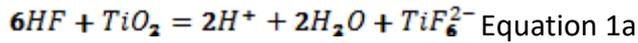
Figure II.1 : Diagramme de Pourbaix du titane, le diagramme de l'eau étant superposé en bleu [Pourbaix].

D'un point de vue technique, le décapage chimique des substrats de titane est généralement réalisé par immersion dans un mélange fluo-nitrique, c'est-à-dire une solution mixte d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique bien que d'autres bains de décapage existent. En effet, considérant le diagramme de Pourbaix, des décapages à chaud à pH extrême peuvent être mis en œuvre, à l'instar de solutions d'acide sulfurique (48% H₂SO₄ à 90°C) [Ban] ou de soude (100% NaOH à 427°C) [Groshart, Lévêque]. Toutefois, ces décapages en conditions extrêmes sont confidentiels en comparaison du décapage fluo-nitrique.

Pour ce dernier, le dioxyde de titane étant très stable en milieu aqueux et ce dans une très large gamme de pH (Figure II.1), l'acide fluorhydrique permet la dissolution du dioxyde de titane par formation d'un complexe de fluorure de titane soluble en solution [Caglioti, Ciavatta]. Plusieurs complexes TiF₆²⁻, TiF₄, TiF₃ ont été proposés en fonction des conditions expérimentales, notamment en fonction de la teneur en acide fluorhydrique [Say].

Le rôle de l'acide nitrique est, quant à lui, d'assurer une acidité suffisante (pH proche de 0) de la solution mais surtout de limiter la réaction de dissolution par une réaction chimique concurrente d'oxydation (due aux ions nitrates). Les équations chimiques du décapage en milieu fluo-nitrique ont été proposées par Sutter et al. [Sutter1]. La réaction principale est, bien entendu, la réaction de dissolution de l'oxyde (Equation 1a), rôle premier du décapage.

CHAPITRE II DECAPAGE ET ANODISATIONS



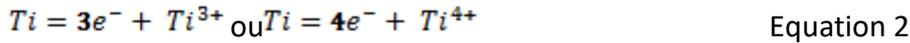
Du point de vue cinétique, la vitesse de cette réaction est alors :

$$v_1 = k_1 \theta_0 [HF]^6 \text{ Equation 1b}$$

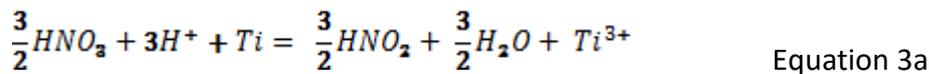
Avec θ_0 taux de recouvrement de la surface par du dioxyde de titane

k_1 constante de vitesse de la réaction 1

Mais des réactions de sur-décapage (Equations 2 et 3a) impliquant une dissolution directe du titane métal par l'acide fluorhydrique sont aussi présentes.



Soit, par exemple, en milieu contenant de l'acide nitrique :



$$D'où v_3 = k_3 \theta_M [HNO_3]^{\frac{3}{2}} [H^+]^3 \text{ Equation 3b}$$

Avec θ_M taux de recouvrement de la surface par du titane métallique

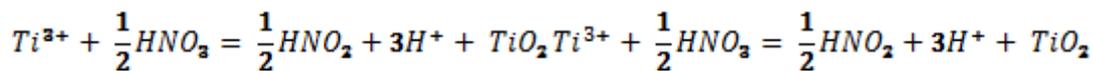
k_3 constante de vitesse de la réaction 3

Soit, en tenant maintenant compte du couple H^+/H_2 [Say], menant au dégagement de H_2 :



Le dégagement de dihydrogène est à éviter pour deux raisons : la possible formation d'hydrure TiH_2 [Ban] menant à une fragilisation potentielle par l'hydrogène et une dissolution excessive du métal.

L'acide nitrique (espèce oxydante) induit, quant à lui, une réaction de repassivation (Equation 5a) permettant de limiter les pertes de masse et ainsi le sur-décapage.



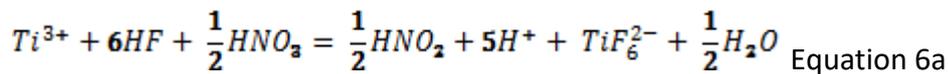
Equation 5a

$$v_5 = k_5 \theta_I [HNO_3]^{\frac{1}{2}} \text{ Equation 5b}$$

Avec θ_I taux de recouvrement de la surface par des ions titane adsorbés

k_5 constante de vitesse de la réaction 5

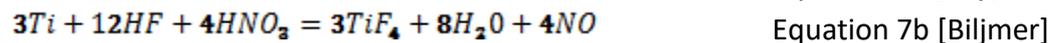
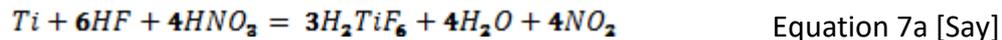
Finalement, une réaction de complexation des ions titane (Equation 6a) est proposée par Sutter et al. [Sutter1].



$$v_6 = k_6 \theta_l [HNO_3]^{\frac{1}{2}} [HF]^6 \quad \text{Equation 6b}$$

k_6 constante de vitesse de la réaction 6

Soit de façon globale :



A l'issue de cette revue des réactions possibles, il apparaît que les réactions potentielles de (sur)décapage sont très diverses, quant aux composés intermédiaires, aux complexes de titane, ou bien aux produits azotés formés. Le décapage implique pour l'essentiel des phénomènes hétérogènes (réactions 1 à 5), c.à.d. se déroulant à l'interface de phases (liquide/solide). En conséquence, le décapage dépend de plusieurs facteurs expérimentaux concernant soit la solution (apport de matière en réactifs, c.à.d. les acides fluorhydrique et nitrique) soit la surface du substrat métallique (état de surface, en particulier le pourcentage de la surface présentant un film de passivation).

Concernant la solution de décapage, les apports de matière en réactifs peuvent être assurés par convection et/ou par diffusion, le phénomène de migration n'étant pas présent dans ce cas puisque aucun champ électrique n'est appliqué.

La consommation des réactifs pendant les réactions interfaciales donnent lieu à une diminution de la concentration locale, appelée couche de diffusion (Figure II.2), dont l'épaisseur est faible, de l'ordre de quelques micromètres [Lefrou]. Au-delà, la convection prédomine lorsque la solution est agitée ; une augmentation de la convection a pour effet de diminuer l'épaisseur de la double-couche.

Le profil de concentration dans la couche de diffusion n'est pas stable dès le début. Ce régime transitoire correspond à l'établissement initial des réactions et des flux correspondants. Le régime de diffusion devient ensuite stationnaire lorsque les réactions demeurent inchangées et les profils interfaciaux de concentration stables.

En pratique, le temps de décapage est généralement compris entre de 5 à 20 minutes, afin de bénéficier d'un régime stationnaire et de limiter les variations de perte de masse potentiellement induites par les temps d'immersion et de retrait. Par ailleurs, la température de la solution de décapage est habituellement laissée à l'ambiante, mais peut être ajustée entre 20 et 50°C afin de varier les cinétiques de dissolution [Lévêque].

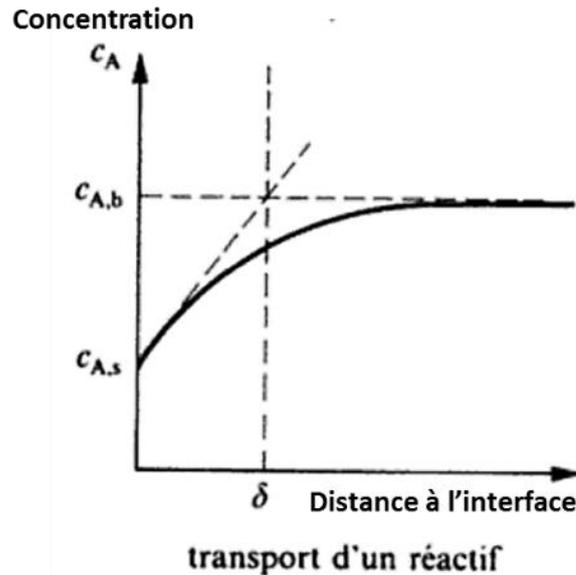


Figure II.2 : Couche de diffusion à l'interface entre un solide et une solution.

Concernant le substrat métallique, l'état de la surface aura une grande influence sur les cinétiques réactionnelles. Ainsi, le ratio surface passivée (TiO_2) sur surface à nue (Ti métal) modifiera les cinétiques de dissolution et de repassivation. Il existe peu d'articles académiques concernant cet aspect du décapage fluo-nitrique du titane. Bijlmer [Bijlmer] (sur T40) et Say et Tsai [Say] (sur TA6V) l'ont abordé indirectement en étudiant l'influence de différents rapports entre la concentration en acide nitrique et la concentration en acide fluorhydrique sur les pertes d'épaisseur. Bijlmer a précisé en particulier que ce rapport doit être supérieur à 10 afin de limiter au maximum l'absorption d'hydrogène.

II.1.2 Mode opératoire et méthodes de caractérisation

Toute l'étude concernant le décapage a été réalisée sur des plaques de titane (60x40x1mm) car elles sont plus faciles d'emploi et moins onéreuses que les éprouvettes de fatigue. Afin de délimiter la surface à traiter, l'échantillon a été préalablement recouvert d'un masque Socomask PRT 2130, réduisant la surface traitée à la dimension de (45/25)x40mm (cf. Figure I.8). Ce masque sera conservé pour les éventuelles anodisations suivantes.

Le décapage fluo-nitrique a été choisi dans le cadre de ce travail car il est le plus connu et le plus fréquemment utilisé. Les décapages ont été réalisés dans des bains contenant tous initialement 20% massique d'acide nitrique et 2% en massique d'acide fluorhydrique, concentrations choisies sur la base des travaux précédents [Lévêque]. Les bains ont été thermostatés à 20°C grâce à une cuve à double-paroi en polypropylène. Les échantillons ont été maintenus verticalement grâce à un montage en polypropylène. Dans les expériences nécessitant une agitation, elle a été obtenue à l'aide d'un barreau aimanté en prenant garde à ne pas créer de vortex. Après le décapage, les échantillons sont rincés dans un bain mort d'eau distillée puis à l'aide d'un jet d'eau distillée.

Afin de **limiter le sur-décapage**, la première variable testée fut le temps de décapage avec des variations allant de 10 à 1200 secondes. Lors de cette même expérience des essais avec et sans agitation ont été réalisés. Dans les deux cas, la même solution a été utilisée pour tous les décapages successifs. Afin de limiter le vieillissement de la solution, les décapages courts ont été réalisés les premiers.

L'ensemencement des bains a été réalisé grâce à deux sels de titane : le dioxyde de titane (TiO_2) et l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4$. Ils ont été choisis car ils sont usuels et peu onéreux et n'apportent respectivement pas ou peu d'espèces exogènes, hormis le groupement isopropoxyde dans le second cas. Le dioxyde de titane étant très stable, il est nécessaire de le dissoudre dans l'acide fluorhydrique pur. L'isopropoxyde de titane a pour avantage de se dissoudre plus facilement mais des ions isopropoxyde sont exogènes vis-à-vis du bain de décapage. Dans les deux cas, des concentrations initiales de 0,04mol/L en élément titane ont été obtenues dans les bains.

L'étude de la stabilité et du **vieillissement des bains** a été effectuée avec une solution ensemencée avec du dioxyde de titane. Des décapages de 200s à 20°C et sans agitation ont été réalisés successivement sur de nombreux échantillons (jusqu'à 57) constitués de plaques de titane TA6V.

Dans toutes ces expériences, la variable caractéristique a été la perte d'épaisseur à la surface du substrat de titane, dont les différentes valeurs ont été calculées à partir des **mesures de pertes de masse** obtenues grâce à une balance Sartorius CPA3245 ayant une précision de 0,1mg. Trois pesées avant et après le décapage ont été réalisées. La valeur de pertes de masse annoncée correspond à la moyenne de ces trois mesures. La masse volumique choisie pour ce calcul est celle du TA6V fournie sur la fiche matière soit 4,42g/L. Par ailleurs, nous admettons les hypothèses suivantes : le décapage est uniforme à la surface du matériau et dissout principalement du titane métal, l'épaisseur du film de passivation sur titane étant négligeable par rapport aux pertes d'épaisseur totales.

II.1.3 Optimisation du décapage fluo-nitrique

Cette première partie expérimentale concerne l'étude du décapage en ayant pour objectifs d'éliminer le film de passivation, de limiter le sur-décapage et d'obtenir des décapages homogènes et répétables en termes d'enlèvement de matière. En pratique, le décapage sera considéré comme satisfaisant si les pertes d'épaisseur sont identiques ($\pm 1\mu\text{m}$) dans de mêmes conditions opératoires, et globalement inférieures à $5\mu\text{m}$.

II.1.3.1 Maitrise du sur-décapage

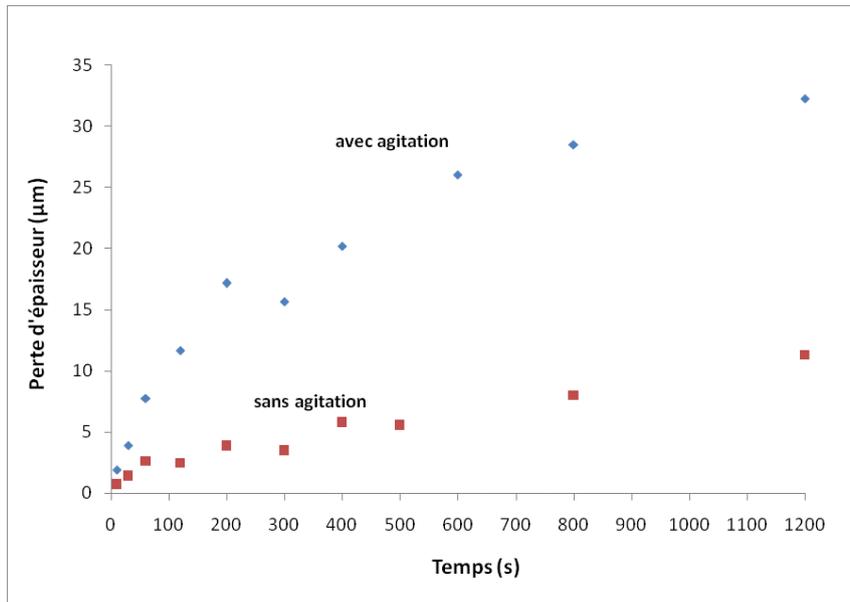


Figure II.3 : Effet de l'agitation et du temps de décapage sur les pertes d'épaisseur.

La Figure II.3 présente les courbes de perte d'épaisseur en fonction du temps de décapage et de l'agitation. Avec agitation, deux parties peuvent être distinguées avec un changement de pente autour de 200s. La première partie correspond à une vitesse de décapage d'environ $0,08 \mu\text{m/s}$ et la seconde à $0,01 \mu\text{m/s}$. Expérimentalement, cette transition correspond à l'arrêt du dégagement gazeux à la surface de l'échantillon.

Sans agitation, la courbe de décapage comporte elle aussi deux parties linéaires avec pour chacune une vitesse de décapage différente : la première partie jusqu'à 60s avec une vitesse de décapage de $0,04 \mu\text{m/s}$ et la seconde partie après 60s avec un décapage moins rapide ($0,007 \mu\text{m/s}$). Dans ce cas, la rupture de pente correspond également à l'arrêt du dégagement gazeux, le temps correspondant (60s) étant néanmoins inférieur à celui (200s) obtenu avec agitation.

Avec ou sans agitation, les courbes ont donc une allure similaire. La couche de passivation, de faible épaisseur (5 à 15nm), est éliminée (réaction 1) dans les premiers instants de décapage, puis vient un enlèvement de matière important ($0,08$ et $0,04 \mu\text{m/s}$ respectivement) accompagné d'un dégagement gazeux, probablement H_2 , voire NO et/ou NO_2 (réactions 4, 7a et 7b). Les concentrations dans la double-couche, notamment celle en acide fluorhydrique, diminuent, voire s'annulent à l'interface, induisant finalement l'arrêt du dégagement gazeux. Un nouvel équilibre s'établit alors entre dissolution et repassivation (réactions 3 et 5), les vitesses d'enlèvement de matière étant alors limitées ($0,001$ et $0,007 \mu\text{m/s}$ respectivement).

La différence majeure entre décapages avec ou sans agitation tient essentiellement en l'augmentation (de 60 à 200s) du temps de dégagement gazeux avec la convection. L'agitation induit en effet une diminution de l'épaisseur de la double-couche et donc facilite l'apport de réactifs, d'acide fluorhydrique en particulier, ce qui prolonge au final la production d'hydrogène. Il est à noter qu'en l'absence d'agitation, le dégagement gazeux initial provoque une convection aléatoire et non-contrôlée, constituant une phase transitoire.

Du point de vue cinétique, la vitesse de dissolution dépend de la concentration en acide fluorhydrique à la puissance 6 alors que la repassivation nécessite en comparaison moins d'acide nitrique (cf. Equations 1 et 5). Outre l'existence d'un gradient de concentrations des espèces dans la double-couche, il existe également une augmentation du rapport $[HNO_3]/[HF]$ en fonction du temps de décapage, qui mène à terme à une limitation du sur-décapage et à un régime permanent d'enlèvement de matière, caractérisé par une vitesse limitée.

D'un point de vue pratique, Say et Tsai [Say] ont obtenu une vitesse de décapage de l'ordre de $0,04\mu\text{m/s}$ pour des concentrations en acides identiques. Bijlmer [Bijlmer] a indiqué, quant à lui, une perte d'épaisseur d'environ $40\mu\text{m}$ pour une durée de 600s et pour des teneurs similaires en acides, alors que les épaisseurs décapées dans notre étude sont de 7 et $26\mu\text{m}$ pour les solutions sans et avec agitation respectivement (Figure II.3). Ces variations peuvent probablement s'expliquer par des différences de conditions opératoires, de substrat (T40 [Bijlmer] contre TA6V pour notre étude), de température, de l'éventuelle agitation ou du renouvellement du bain qui ne sont pas indiqués dans les travaux précédents.

Considérant à présent notre objectif quant à la limitation de l'enlèvement de matière ($< 5\mu\text{m}$), les pertes d'épaisseur en solution agitée sont trop importantes, et ce même à des temps faibles, car les valeurs vont de 3 à $30\mu\text{m}$ pour une durée de traitement de 50 et 1200s respectivement. En conséquence, nous avons choisi de mener les décapages en solution non-agitée dans la suite de l'étude. Quant à la durée de décapage, elle a été fixée à 200s afin d'une part de se conformer à l'objectif concernant l'épaisseur maximale décapée et d'autre part de mettre en œuvre un traitement correspondant à un régime permanent exempt de dégagement gazeux.

II.1.3.2 Stabilisation du bain de décapage

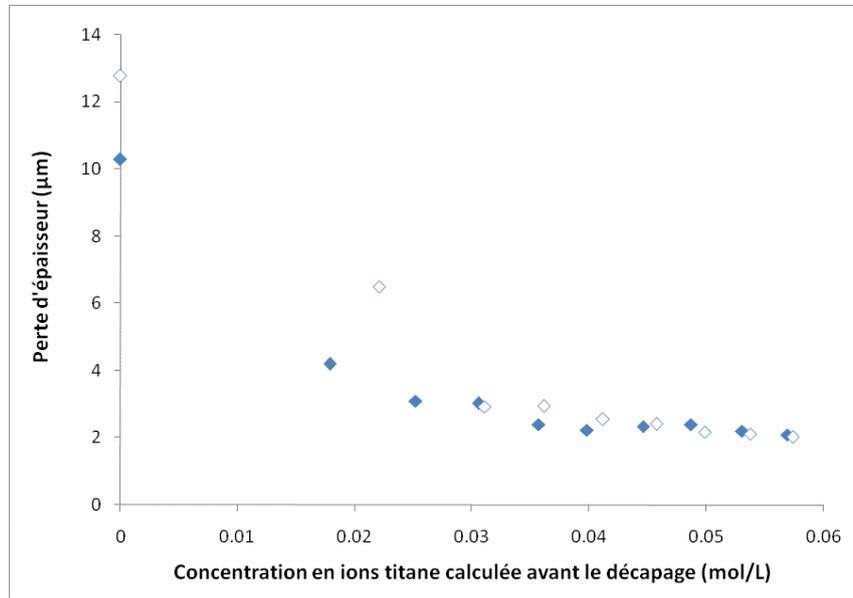


Figure II.4 : Comparatif du vieillissement de deux bains de décapage identiques composé de 2% de HF et de 20% de HNO₃.

Une étude de la répétabilité du décapage a ensuite été réalisée, notamment en fonction du nombre d'échantillons traités dans une même solution. Le but de cette étude est de bien comprendre et maîtriser l'éventuelle évolution de la solution afin de contrôler finement les pertes d'épaisseur et d'obtenir un décapage répétable, induisant une modification de l'état de surface idéalement constante.

La Figure II.4 présente deux expériences identiques. Pour chacune, dix décapages successifs de 200s ont été menés dans une même solution sans agitation. L'abscisse ne représente pas comme variable le nombre d'échantillons, mais la concentration d'élément titane calculée à partir de la masse décapée et du volume de solution (250mL).

Les courbes relatives aux deux expériences présentent des allures comparables. Toutefois, les pertes d'épaisseur sont importantes lors des trois premiers décapages, les deux courbes présentant des écarts initiaux allant jusqu'à 30% en pertes d'épaisseur. Après trois traitements, l'enlèvement de matière décroît rapidement jusqu'à l'obtention d'une valeur constante d'environ 2µm. Ce plateau est atteint après trois décapages de 200s soit une concentration en ion titane dans la solution d'environ 0,03 mol/L.

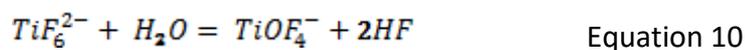
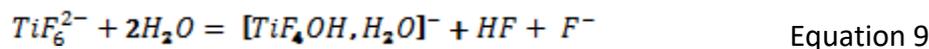
Ainsi, les décapages ne sont pas répétables quand les solutions sont « neuves » mais évoluent en fait de moins en moins jusqu'à parvenir à une relative stabilité. L'évolution de l'enlèvement de matière est due au « vieillissement » de la solution, impliquant deux

phénomènes possibles. Le premier consiste en la diminution de la concentration en acide fluorhydrique dans le bain [Sutter2] tandis que le second est lié à la présence croissante d'un complexe fluoré de titane en solution. Plusieurs complexes TiF_6^{2-} , TiF_4 , TiF_3 ont déjà été proposés en fonction de la teneur en acide fluorhydrique [Say].

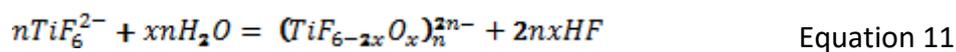


Mais d'autres complexes oxy-fluorés ont été avancés par Caglioti et al. [Caglioti] et Ciavatta et al. [Ciavatta], à l'exemple de $TiOF^+$, $TiOF_2$, $TiOF_3^-$, $TiOF_4^{2-}$, ou encore des hydroxy-fluorures (ex : $Ti(OH)_2F^+$,) de titane à des pH plus élevés.

Dans les conditions de décapage fluo-nitrique, Sutter et al. [Sutter1] ont proposé, pour leur part, les phénomènes d'hydrolyse suivants :



Voire, lorsque que le rapport F/Ti est faible (égal à 2), la formation de liaisons Ti-O-Ti, selon :



avec $1 < x < 2$ et $n > 2$

L'hydrolyse pourrait donc à terme faire évoluer le bain, sinon régénérer en partie la teneur en acide fluorhydrique. Cependant une réaugmentation de la vitesse de décapage n'a pas été observée dans notre étude, et ce même pour des durées de plusieurs mois. Il conviendrait pour identifier les complexes effectivement présents en solution, de compléter notre étude par des calculs théoriques (modélisations) et par des analyses complémentaires en solution (ICP, Raman,...).

Au final, les solutions vieilles (c.-à-d. après au moins trois décapages de 200s) sont plus répétables et induisent des pertes d'épaisseur suffisantes pour dissoudre le film de passivation, tout en limitant le sur-décapage. Elles sont donc très intéressantes pour obtenir des modifications de surface répétables et connues.

Partant de ce constat, l'idée a consisté ensuite à vieillir artificiellement la solution de décapage - par introduction préalable et contrôlée de titane (par « ensemencement ») - afin de parvenir dès le début à des valeurs répétables d'enlèvement de matière.

La Figure II.4 met en évidence que la stabilisation s'opère pour une concentration en ions titane de 0,03 mol/L. Au lieu de vieillir les bains à l'aide de titane métal (ce qui serait onéreux et peu pratique), des ensemencements avec deux sels de titane ont été testés, l'un étant du dioxyde de titane l'autre de l'isopropoxyde de titane. La Figure II.5 présente les courbes correspondant aux deux solutions ensemencées ainsi que pour comparaison les courbes des

bains non-ensemencés (issues de la Figure II.4). Pour chacun des cas, les expériences ont été dupliquées. Deux comportements différents sont constatés. L'ensemencement à l'isopropoxyde induit des pertes d'épaisseur légèrement plus faibles (dès le premier décapage) par rapport aux bains vieillis mais stables. Par contre, dans le cas du dioxyde de titane, le changement de pente est différé (à 0,05mol/L ou lieu de 0,03 mol/L). Dans ce second cas, le tout premier décapage est relativement instable avec 20% d'écart entre les deux expériences identiques.

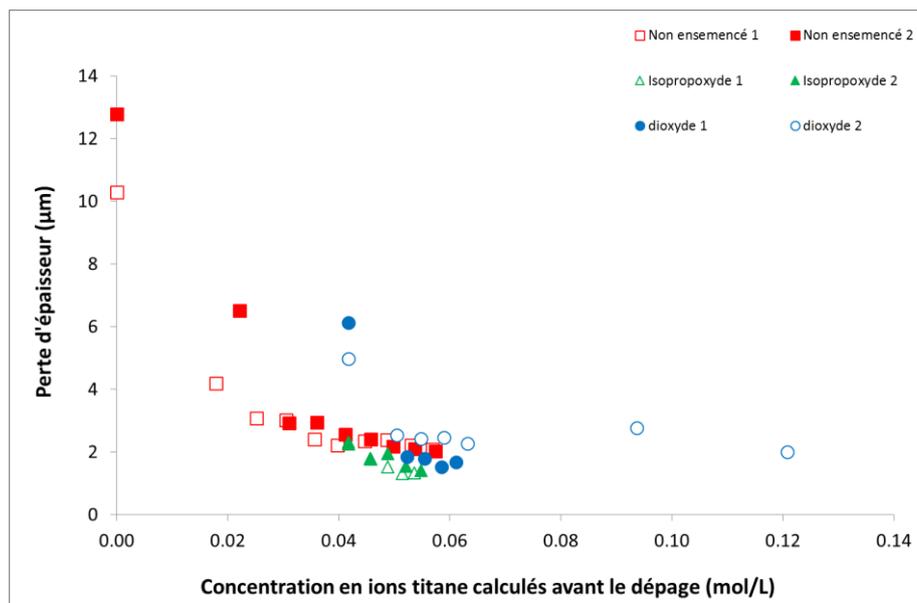


Figure II.5 : Comparatif des vieillissements de plusieurs types de bain : en bleu les bains non ensemencés, en rouge les bain ensemencés au dioxyde de titane et en vert les bains ensemencés à l'isopropoxyde de titane.

En d'autres termes, une stabilisation immédiate est observée avec l'isopropoxyde alors qu'un vieillissement limité au premier décapage est constaté pour l'ensemencement avec le dioxyde de titane. D'après Bijlmer [Bijlmer] plus le rapport (concentration d'acide nitrique sur concentration d'acide fluorhydrique) augmente plus le décapage est stable. Comme le vieillissement, la stabilisation par ensemencement permettrait ainsi de diminuer la concentration en fluorures disponibles dans le bain. Par ailleurs, la différence au premier décapage entre oxyde et isopropoxyde de titane pourrait provenir soit d'une dissolution incomplète de l'oxyde soit d'une différence dans la nature du complexe formé.

Afin de limiter l'apport d'éléments exogènes (isopropoxyde), l'ensemencement au dioxyde de titane sera utilisé par la suite et le traitement correspondant sera dénommé « décapage stabilisé ».

II.1.3.3 Vieillessement du bain

Une étude du vieillissement à long terme a été réalisée en suivant la perte d'épaisseur après 57 décapages successifs. En accord avec les conclusions précédentes, chaque traitement a été effectué durant 200s, dans une solution sans agitation etensemencée à l'origine avec du dioxyde de titane.

La Figure II.6montre que les pertes d'épaisseur varient faiblement ($2\mu\text{m}$) diminuant de $4\mu\text{m}$ initialement à $2\mu\text{m}$ pour un bain très vieilli (57 échantillons décapés) contenant une concentration de titane évaluée à $0,14\text{mol/L}$.

La faible et progressive diminution de l'enlèvement matière provient probablement des diminutions des concentrations des acides nitrique et fluorhydrique, de l'augmentation du rapport $[\text{HNO}_3]/[\text{HF}]$, de l'augmentation de la teneur en complexe de titane en solution voire de son évolution chimique.

Du point de vue de notre objectif initial, les pertes d'épaisseur restent suffisantes pour dissoudre le film de passivation initial et demeurent inférieures à $5\mu\text{m}$.

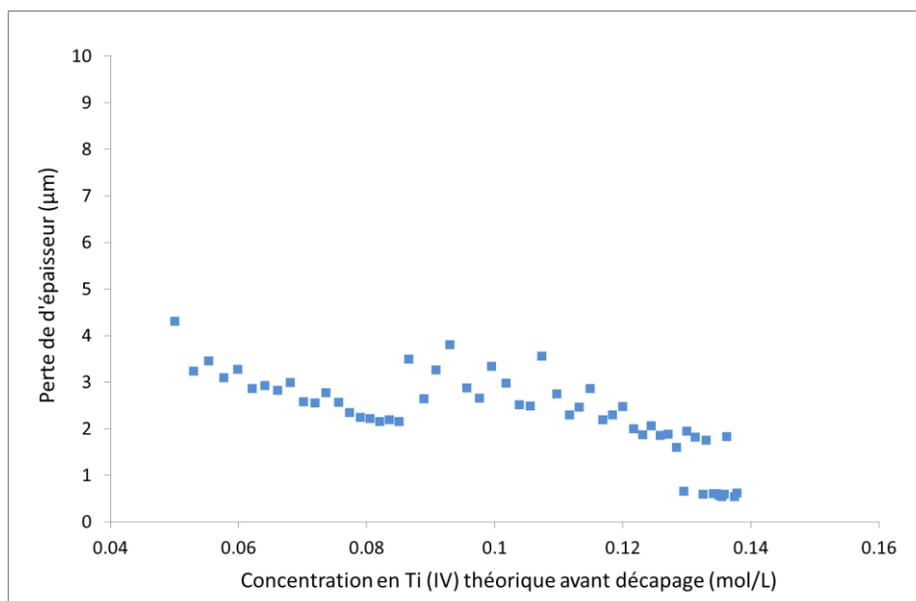


Figure II.6 : Vieillessement sur une large gamme de concentration d'un bain de décapage stabilisé au dioxyde de titane.

II.1.4 Conclusion

Sur la base de l'étude bibliographique, nous avons tout d'abord choisi comme bain de décapage une solution fluo-nitrique ($2\%\text{HF}-20\%\text{HNO}_3$) thermostatée à 20°C . L'apport expérimental a ensuite consisté à mettre en évidence la variabilité de l'enlèvement de matière sur une solution neuve, d'où la nécessité d'ensemencer initialement le bain de décapage avec des ions titane. Une attention particulière a par ailleurs été portée à la

maîtrise du sur-décapage et à la répétabilité du traitement, afin d'obtenir au final une surface contrôlée et connue, et ce sur les deux substrats (plaques et éprouvettes). Dans cette optique, une durée de 200s a permis de dépasser la phase transitoire du décapage (dû au dégagement gazeux) tandis que l'absence d'agitation (et donc de convection forcée) a limité la cinétique de dissolution chimique. Au final, conformément aux objectifs définis initialement, la valeur moyenne de perte de matière a été de $3\pm 1\mu\text{m}$ au cours de 57 décapages successifs, permettant d'obtenir à chaque fois une surface propre, répétable et homogène (Figure II.7).

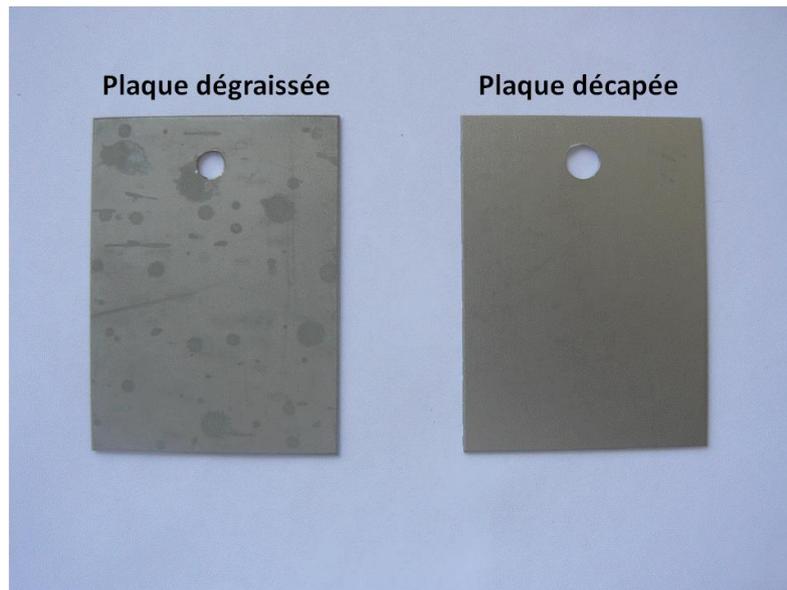


Figure II.7 : Photo d'une plaque dégraissée et d'une plaque dégraissée puis décapée avec un bain ensemencé au dioxyde de titane.

A ce stade de l'étude, il conviendrait de caractériser plus amplement d'une part la surface des échantillons (plaques et éprouvettes) et d'autre part la solution de décapage. Concernant la surface après décapage, ses caractéristiques (microstructure, composition, topographie et contraintes résiduelles) seront largement étudiées au cours du chapitre IV. Quant à l'électrolyte de décapage, il serait intéressant d'en approfondir l'analyse par des dosages réguliers des acides fluorhydrique et nitrique restant en solution, ainsi que la teneur en éléments titane et azote réellement présents en solution. Des dosages volumétriques ou potentiométriques [Caglioti, Ciavatta] et des analyses de spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) seraient alors envisageables. Il conviendrait également d'effectuer une identification précise des complexes de titane en solution et leur éventuelle évolution au cours du temps, à l'aide par exemple d'analyse Raman [Sutter1], afin de compléter notre compréhension et maîtrise du vieillissement de la solution de décapage sur de longues durées.

II.2 Anodisation compacte

Après l'étude du prétraitement de décapage, cette deuxième partie expérimentale concerne le traitement d'anodisation compacte. Le but est, à présent, d'obtenir des films anodiques compacts homogènes, d'épaisseurs contrôlées et de compositions connues à l'aide d'un procédé répétable.

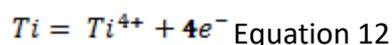
II.2.1 Bibliographie

Les alliages de titane sont généralement recouverts d'un film de passivation naturel, de quelques nanomètres d'épaisseur [Mc Cafferty2], constitué de dioxyde de titane (TiO₂) amorphe [Schutz, Lohrengel]. Ce film leur procure notamment une bonne résistance à la corrosion [Karambakhsh] une bonne biocompatibilité, etc... Afin d'augmenter ces propriétés et de leur en conférer des supplémentaires (couleur, adhésion-peinture [Dalard], anticorrosion [Cigada]), il peut être intéressant d'accroître encore l'épaisseur du film d'oxyde [Cigada, Fadl-allah]. Il existe plusieurs traitements de surface permettant cela : oxydation thermique, oxydation laser, oxydation anodique, etc... Parmi ces méthodes d'oxydation, l'oxydation anodique (nommée également « anodisation ») est un procédé efficace, simple et économique, autant de raisons qui ont guidé notre choix dans le cadre de cette thèse. De plus l'anodisation permet d'obtenir des morphologies de films anodiques très différentes (compacte, nanotubulaire, poreuse). Dans cette partie (II.2), seule la morphologie compacte sera présentée.

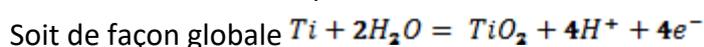
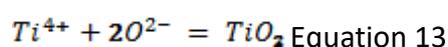
II.2.1.1 Réactions et mécanismes de croissance

L'anodisation compacte consiste à faire croître un film d'oxyde non poreux à la surface du substrat métallique par l'application d'un champ électrique [Critchlow, Mertens].

La réaction électrochimique d'oxydation du titane métal, généralement proposée, est la suivante :



Par la suite, les ions titane et des ions oxygène O²⁻ (provenant de l'eau) donnent lieu à la formation du film anodique proprement dit :



Selon Cabrera et Mott [Cabrera], l'apport de matière est ici régi de façon prédominante par la migration des espèces ioniques (ions O^{2-} et Ti^{n+}) au travers du film compact en croissance, sous l'effet du champ électrique appliqué entre l'interface métal/oxyde et l'interface oxyde/électrolyte [Bénard, Delplancke, Zwilling2]. Les phénomènes de diffusion sont, en général, considérés comme étant négligeables [Delplancke], Sul et al. [Sul] ayant néanmoins pris en compte l'influence de la double-couche à l'interface oxyde/électrolyte.

Vermilyea [Vermilyea] a proposé pour sa part un mécanisme général de croissance des films anodiques en cinq étapes : la nucléation du film, la croissance, la formation d'un film continu, l'épaississement du film et la limitation de la croissance. Cependant ces différentes étapes ne semblent pas toutes adaptées dans le cas du titane. En effet, les alliages de titane sont naturellement recouverts d'un film de passivation même après le décapage. Ainsi les trois premières étapes n'ont pas lieu d'être dans ce cas précis car le film d'oxyde continu est déjà formé. Delplancke et al. [Delplancke] ont de plus proposé une modification des deux dernières étapes comme suit : épaississement du film naturel, dégagement d'oxygène et enfin dissolution par l'acide sulfurique, ce qui paraît thermodynamiquement envisageable mais semble très limité à température ambiante. La limite de la croissance du film compact sur titane serait atteinte essentiellement lorsque le champ électrique n'est plus en mesure de permettre la migration des espèces chimiques à travers le film d'oxyde.

Trois catégories de paramètres expérimentaux influencent le traitement d'anodisation et donc par conséquent les caractéristiques du film anodique compact :

- Les **paramètres électriques** sont l'intensité (en mode galvanostatique), la tension (en mode potentiostatique), l'éventuelle rampe de montée et le temps de traitement. Dans le cas des alliages de titane, les anodisations compactes sont principalement réalisées en mode potentiostatique [Diamanti, Van Gils, Sul].
- Les **paramètres chimiques** sont la composition de l'électrolyte, sa concentration, son agitation et sa température. Les solutions à base d'acide phosphorique ou sulfurique sont les plus employées, à des concentrations variables et une température de l'ordre de 20-25°C, sans qu'elle soit toujours régulée.
- Enfin les **paramètres « matériau »** sont liés au type de substrat à anodiser. La composition du substrat a en effet une très grande importance dans la croissance des films anodiques. Certains auteurs [Politi] ont ainsi révélé des différences de croissance en fonction de l'orientation cristallographique des grains sur un alliage de titane pur monophasé. Dans le cas d'un alliage, les éléments d'addition peuvent modifier les caractéristiques du film anodique élaboré sur le substrat, notamment dans le cas d'un substrat biphasé comme l'alliage de titane TA6V [Ask].

II.2.1.2 Coloration, homogénéité et épaisseur

Après anodisation compacte, la surface des alliages de titane apparaît colorée (Figure II.8), cette propriété étant d'ailleurs utilisée industriellement pour décorer des pièces (musée

Guggenheim de Bilbao, bijouterie). Cette coloration est induite par un phénomène d'interférence entre le rayon réfléchi par le film et celui réfléchi par la partie métallique [Delplancke, Gaul]. Ainsi, la couleur dépend de l'indice de réfraction et de l'épaisseur du film. D'un point de vue pratique, cela permet par simple contrôle visuel de déterminer l'homogénéité du film (en termes de composition et d'épaisseur) sur toute la surface d'une pièce.

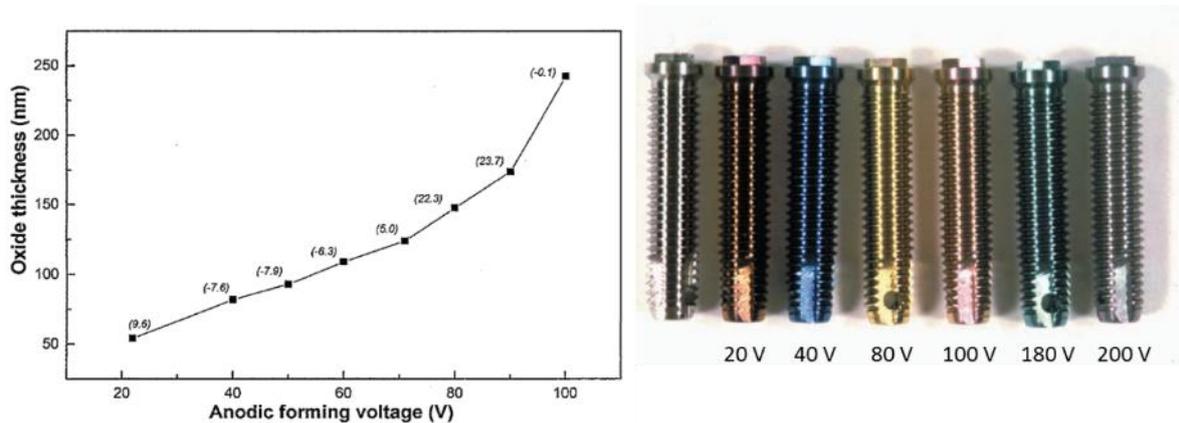


Figure II.8 : Exemples de courbe présentant l'évolution de l'épaisseur en fonction de la tension appliquée et de colorations lors d'une anodisation compacte sur titane pur [Sul].

L'épaisseur du film est proportionnelle [Ferdjani, VanGils, Karambakhsh] à la tension appliquée à ses deux interfaces (Figure II.8). En général, pour des anodisations potentiostatiques dans l'acide sulfurique le facteur de croissance varie de 2,3 à 6,0 nm/V suivant les conditions opératoires [Serruys], mais est le plus généralement de l'ordre de 2,5 nm/V [Marino, Serruys, Arsov]. Ainsi, les films obtenus seront relativement fins avec des épaisseurs maximales de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les techniques usuelles de mesure ne pouvant pas être utilisés, l'épaisseur des films compacts est évaluée dans ce cas à l'aide de la réflectométrie [Arsov, Jouve, Diamanti], l'ellipsométrie [Ohtsuka, Dyer], la coulométrie [Schneider], l'impédancemétrie [Schneider] etc...

II.2.1.3 Composition du film anodique

La composition des films anodiques compacts, quant à elle, fait encore l'objet de débats, d'autant qu'elle dépend beaucoup des conditions d'élaboration. Au fil des études, plusieurs analyses ont été mises en œuvre : l'EDX associée au MEB, la spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) [Lamolle], la spectroscopie de rétrodiffusion de Rutherford [Serruys], l'analyse par réaction nucléaire (NRA) [Ferdjani, Callens], la diffraction des rayons X (DRX) [Narayanan, Callens] etc...

Le film anodique est généralement décrit en première approche comme étant constitué majoritairement de dioxyde de titane TiO_2 [Brunette]. Toutefois, certains auteurs [Bard, Marino, Armstrong, Mc Cafferty1, Mertens] ont rapporté la présence d'oxydes métastables (TiO , Ti_2O_3 , Ti_3O_5) correspondant à des degrés d'oxydation inférieurs à (IV). Habazaki et al. [Habazaki1] ont également indiqué la présence de bulles d'oxygène emprisonnées dans le film anodique. Enfin des gradients de composition dans l'épaisseur des films, notamment des oxyhydroxydes en leur extrême surface, ont aussi été notifiés [Taveira, Ohtsuka].

Mais les films anodiques notamment compacts comportent également des espèces issues de l'électrolyte [Zhu, Ferdjani]. Du point de vue de la composition du film anodique, Ferdjani et al. [Ferdjani] ont ainsi mis en évidence des incorporations de phosphate à partir d'une solution d'acide phosphorique grâce à la méthode d'analyse par réaction nucléaire (NRA). Cette analyse leur a permis d'étudier en particulier l'évolution des teneurs élémentaires en oxygène et en phosphore en fonction des paramètres opératoires d'anodisation.

De plus, les éléments d'alliages ont aussi une influence sur la composition du film. En effet, les éléments d'alliage sont oxydés pendant le traitement d'oxydation électrochimique et peuvent également réagir avec l'électrolyte. Habazaki et al. [Habazaki2] ont ainsi mis en évidence l'incorporation de silicium provenant d'un alliage Ti-Si 12% massique. Dans le cas de l'alliage TA6V, les films compacts sont enrichis en oxyde d'aluminium avec un rapport Ti/Al d'environ 5 [Zwilling1]. Par contre, étant en faible proportion dans l'alliage, le vanadium n'est parfois pas ou difficilement détecté [Zwilling3, Lewandowska].

En résumé, l'anodisation compacte des alliages de titane est un procédé établi. Cependant les résultats antérieurs sont parfois difficiles à comparer en toute rigueur, en raison de la multiplicité des conditions expérimentales (conditions électriques, substrat, électrolyte). En particulier, la composition des films anodiques compacts élaborés sur alliages de titane (à l'exemple du TA6V), est au final complexe, variable et ne se résume pas au seul oxyde de titane TiO_2 , car elle dépend, en fait, de nombreux paramètres expérimentaux. Ceci explique que les caractéristiques (la cristallinité par exemple [Shibata1 et 2, Habazaki1, Narayanan]) et les propriétés (optiques notamment) soient différentes en fonction des études, voire même en fonction du temps.

II.2.2 Mode opératoire et méthodes de caractérisation

L'anodisation compacte des échantillons a été étudiée ici après un décapage stabilisé (2% HF, 20% HNO_3 , 200s, 20°C, sans agitation). A l'issue de l'analyse bibliographique précédente, nous avons choisi de mettre en œuvre une anodisation compacte, à tension constante (mode potentiostatique) dans une solution d'acide sulfurique (500mL à 1M), agitée et thermostatée à une température de 20°C. Les valeurs de tension choisies pour cette étude (5, 20, 35, 50, 65 et 80V) ont été appliquées sans rampe initiale.

Le montage correspondant comprend une cuve thermostatée en polypropylène, un réacteur où étaient fixées les deux électrodes connectées à un redresseur Genesys TDK-Lambda GEN300-5 ayant une puissance de 1500W. Il existe deux configurations, une pour les plaques et une pour les éprouvettes de fatigue.

Dans le montage d'anodisation pour les plaques, la contre-électrode était une plaque de plomb de la même taille que les plaques (cf. Chapitre I). La distance inter-électrodes était de 2,5cm. Les deux électrodes étaient fixées à des amenées de courant en cuivre sur lesquelles était connecté le générateur. Enfin l'agitation était assurée par un barreau aimanté placé au fond de la cuve (vitesse de rotation environ 150rpm).

Le montage a été adapté pour les éprouvettes de fatigue de formes cylindriques (cf. Chapitre I). La contre-électrode était un cylindre de plomb épousant les parois de la cuve thermostatée. L'éprouvette cylindrique était placée au centre de la cuve grâce à une pièce spécifique. La distance inter-électrode était également de 2,5cm, tandis que les connecteurs étaient constitués de pièces en cuivre. L'agitation a été assurée par la rotation de l'éprouvette à 200rpm grâce à un dispositif tournant concentriquement. Cette agitation a permis une bonne homogénéisation du bain et limite les risques d'apparition d'un vortex. Il est à noter que ce second montage présentait deux différences avec le montage précédent destiné aux plaques : tout d'abord le rapport entre surface de cathode et surface d'anode était très différent allant de 2 pour les plaques à 5 pour les éprouvettes ; ensuite le mode d'agitation s'avérait différent impliquant des flux hydrauliques d'électrolyte spécifiques.

Les **observations MEB-FEG** ont été réalisées avec deux microscopes : le FEI-ESEM-FEG-XL30 et le JSM 6700F. Les échantillons en coupe ont été préalablement clivés, c'est-à-dire qu'ils ont été rompus par traction mécanique, une observation transversale du film pouvant ensuite être réalisée à l'extrême surface du faciès de rupture. Cette méthode est simple à mettre en place et ne contamine pas les revêtements comme peuvent le faire les méthodes d'enrobages et/ou de polissages. Avant observations, tous les échantillons ont été métallisés au platine pendant 45s à 80mA.

La **mesure d'épaisseur des films compacts** a été obtenue par trois techniques reposants sur des principes différentes : La première est une méthode directe mais locale par observation MEB-FEG de coupes transversales des films, les deux suivantes sont des méthodes optiques indirectes (réflectométrie et ellipsométrie (cf. annexe)) avec des surfaces d'analyse plus importantes et une plus large gamme d'épaisseurs analysables (de 10 à 300nm). Les méthodes optiques induisent cependant des incertitudes de l'ordre de 10% en raison du manque de données optiques (indice de réfraction et coefficient d'extinction par exemple) pour des films anodiques sur substrat TA6V.

La **composition des films compacts** a été étudiée grâce à un SIMS CAMECA IMS 4F6 utilisant une source cationique au césium. Dans le but d'analyser une quantité représentative de matériau, un cratère d'analyse d'une surface de 150*150µm a été choisi. Les analyses ont

été effectuées avec un courant allant de 10 à 50nA et une énergie de 10KeV. Les signaux correspondant aux trois anions secondaires issus des oxydes, c'est-à-dire, TiO^- (64g/mol), AlO^- (43g/mol) et VO^- (67g/mol) ont été analysés ainsi que les signaux du soufre (32g/mol), de l'oxygène (16g/mol), de l'hydrogène (1g/mol) et du fluor (19g/mol).

Le choix de la technique SIMS a été motivé par deux raisons : la possibilité d'obtenir simultanément (dans des mêmes conditions opératoires) des teneurs qualitatives et comparatives de nombreuses espèces chimiques et des profils de répartition en fonction du temps de pulvérisation. Ce temps peut être converti en une échelle en profondeur dans le film grâce aux mesures d'épaisseur précédentes.

II.2.3 Elaboration de films anodiques compacts

L'objectif de cette deuxième partie expérimentale consiste en l'obtention de films anodiques compacts homogènes, d'épaisseur contrôlée et de composition connue. Sur la base des résultats expérimentaux obtenus, le mécanisme de croissance des films anodiques sera finalement discuté.

II.2.3.1 Couleur, homogénéité et épaisseur

La Figure II.9 présente les évolutions de la densité de courant en fonction du temps et de la tension appliquée (5-80V). Quelle que soit la tension appliquée, les courbes sont toutes similaires avec une diminution initiale importante de la densité de courant, suivie d'un plateau proche de zéro. Ce plateau correspond à la fin de l'anodisation compacte, la résistance du film ne permettant plus la migration des espèces ioniques. Finalement, il apparaît que la croissance du film est achevée après quelques secondes d'anodisation, et ce, quelle que soit la tension appliquée dans la gamme considérée (5-80V).

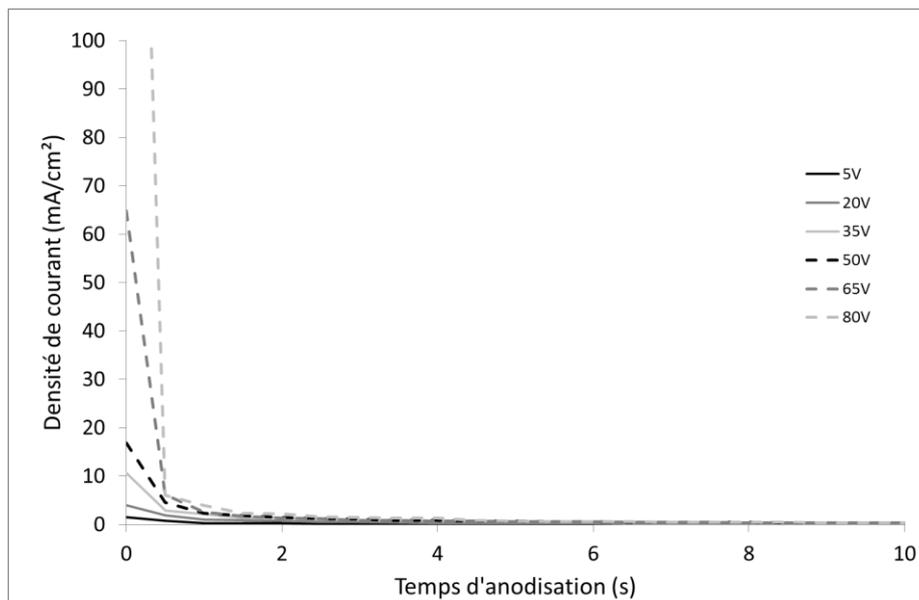


Figure II.9 : Evolution de la densité de courant pour des anodisations compactes à tension constante (5 à 80V).

L'épaisseur des films anodiques a ensuite été évaluée (Figure II.10), en fonction de la tension appliquée, à l'aide des trois méthodes : observation MEB-FEG de coupes transversales, réflectométrie et ellipsométrie. Les résultats obtenus par les trois techniques sont identiques aux incertitudes près, tandis que le taux de croissance est de l'ordre de 2,3 nm/V. Cette valeur est en accord avec celles obtenues antérieurement [Serruys]. Par contre, même si la pente est similaire, l'épaisseur semble varier suivant les études et donc les conditions expérimentales. Ainsi, pour une tension de 80V, notre étude reporte une épaisseur de 195 ± 10 nm, tandis qu'elle est de 147,7 nm pour Sul et al. [Sul] et de 113 ± 2 nm pour Van Gils et al. [VanGils]. Cependant, il faut noter que les conditions expérimentales diffèrent d'une étude à l'autre, les deux travaux cités employant notamment comme substrats du titane commercialement pur.

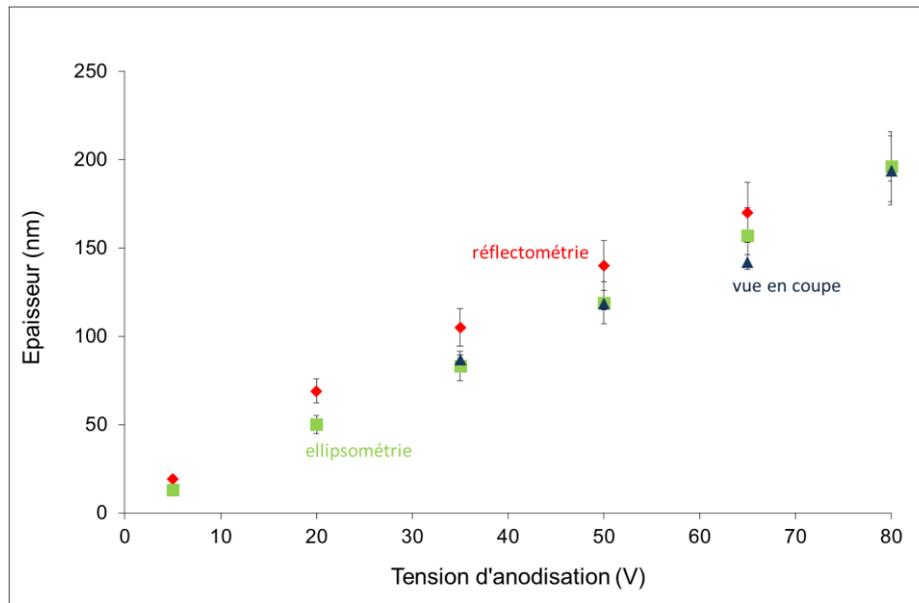


Figure II.10: Evolution de l'épaisseur déterminée grâce à trois techniques d'analyse (vue MEB-FEG transversale, ellipsométrie et réflectométrie) en fonction de la tension d'anodisation.

Après chaque traitement, les plaques apparaissent colorées différemment en fonction de la tension d'anodisation. Cette coloration est l'aspect le plus évident de l'anodisation compacte du titane. L'intérêt de l'observation de la coloration pour notre étude est de vérifier que le film est homogène en épaisseur sur toute la surface. Ainsi, une coloration macroscopiquement uniforme indique une épaisseur constante du film sur toute la surface d'un même échantillon.

Finalement des essais d'anodisation compacte sur des éprouvettes de fatigue ont été réalisés, le montage étant légèrement différent (cf. § II.2.2). Malgré tout, la Figure II.11 démontre la répétabilité du procédé sur une géométrie plus complexe d'échantillon, en aboutissant à une coloration (donc une épaisseur) aussi homogène que celle obtenue sur plaques laminées.

Ayant atteint l'objectif en termes d'homogénéité et de contrôle de l'épaisseur, il convient à présent d'étudier la composition dans ces différentes conditions d'élaboration.

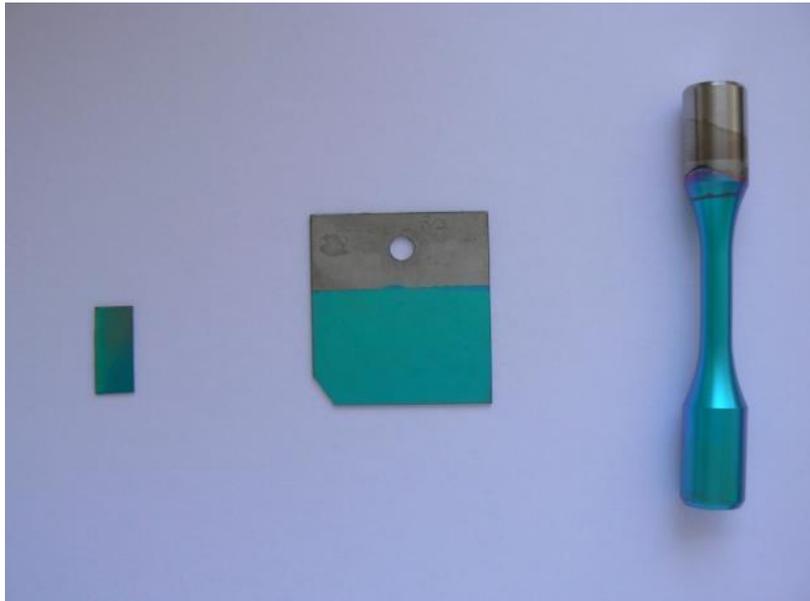


Figure II.11 : Photo de différents types de substrats anodisés (plaque polie, plaque laminée et éprouvette de fatigue) à 80V dans un électrolyte à 1M d'acide sulfurique à 20°C.

II.2.3.2 Composition et mécanisme de croissance des films anodiques compacts

La Figure II.12 présente les profils SIMS correspondants aux oxydes de vanadium, d'aluminium et de titane, pour un film anodique élaboré à 80V, c'est-à-dire d'une épaisseur de 200nm. D'autres analyses SIMS ont été menées sur des plaques anodisées à des tensions inférieures (5-65V), donc ayant des films plus fins. Toutes ont abouti à des profils SIMS similaires.

Dans chacun des cas, une rapide montée d'intensité est observée à l'extrême surface, puis le profil devient relativement plat, ce plateau s'achevant par une chute de l'intensité jusqu'à une valeur proche de zéro.

Cette analyse atteste tout d'abord que l'aluminium et le vanadium, éléments d'alliage, ont été bien intégrés dans le film anodique à partir du substrat. En particulier le vanadium est finalement détecté en dépit de sa faible proportion dans l'alliage (4% massique), ce qui est en accord avec les travaux de Zwillig et al. [Zwillig3], contrairement à ceux de Lewandowska et al. [Lewandowska].

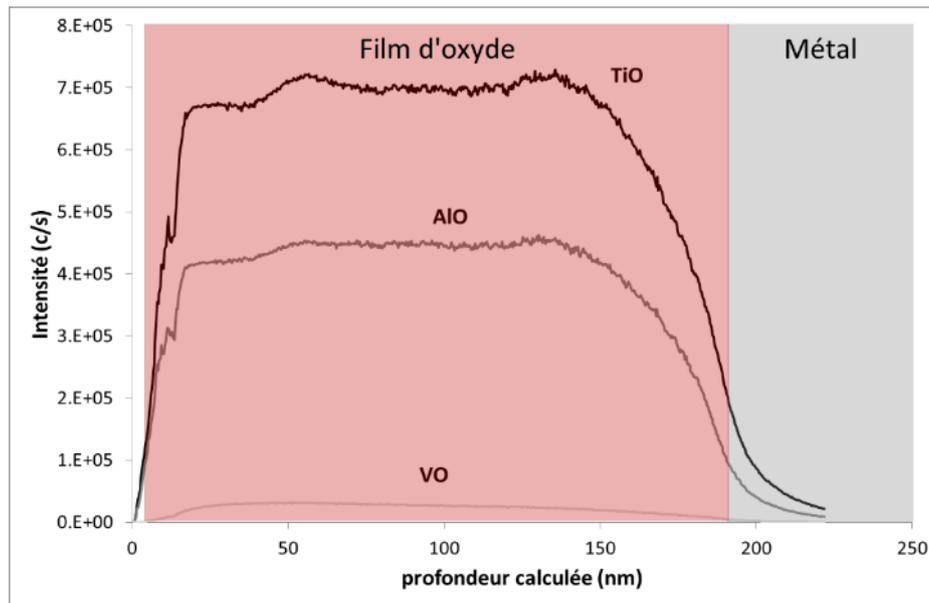


Figure II.12 : Profils SIMS de l'oxyde de titane, d'aluminium et de vanadium obtenus sur un échantillon anodisé à 80V (soit 200nm).

La Figure II.13, présente maintenant les profils SIMS de l'oxygène, de l'hydrogène, du fluor et du soufre dans le même film anodique (80V, 200nm). Le profil de l'oxygène est similaire à ceux obtenus précédemment (TiO, AlO, VO), c'est-à-dire une augmentation en extrême surface du film, puis une relative stabilité dans le film anodique mais avec une diminution commençant à 125 nm et s'achevant vers 200nm, soit à l'interface film/substrat. Par contre, les profils du soufre, du fluor et de l'hydrogène ne présentent pas du tout les mêmes tendances. En effet, le soufre semble uniquement présent dans les 125 nanomètres superficiels du film alors que le fluor et l'hydrogène semblent uniquement localisés en profondeur entre 150 et 200nm. La concentration maximale en fluor est observée juste à l'interface métal/oxyde.

Ces résultats mettent donc en évidence que le film anodique est subdivisé en au moins deux parties distinctes. La première partie, proche de la surface (de 0 à 125 nm environ) est plus riche en oxygène et en soufre, élément qui provient de l'électrolyte d'anodisation (acide sulfurique). A l'encontre, la seconde partie (de 125 à 200 nm environ) semble légèrement appauvrie en oxygène et est plus riche en hydrogène et fluor, élément résultant du décapage fluo-nitrique.

Ces résultats confirment, tout d'abord, l'incorporation des éléments des différents électrolytes mis en œuvre aux étapes successives de traitements de surface, notamment l'anodisation [Zhu, Ferdjani, Ishizawa].

Concernant la structure multicouche, certains auteurs [Habazaki2] en avaient déjà fait mention mais pour des conditions expérimentales très différentes, puisqu'ils procédaient à trois anodisations successives dans des bains différents. Par contre ces mêmes auteurs précisaient que le fluor s'accumulait à l'interface film/métal car la vitesse de migration des

espèces fluor étaient deux fois celle des ions oxygène [Habazaki2]. La localisation spécifique du fluor résulterait donc dans notre étude soit d'une compétition entre ions fluor et oxygène, au détriment de ces derniers soit plus probablement dans notre cas de l'antériorité du décapage vis-à-vis de l'anodisation.

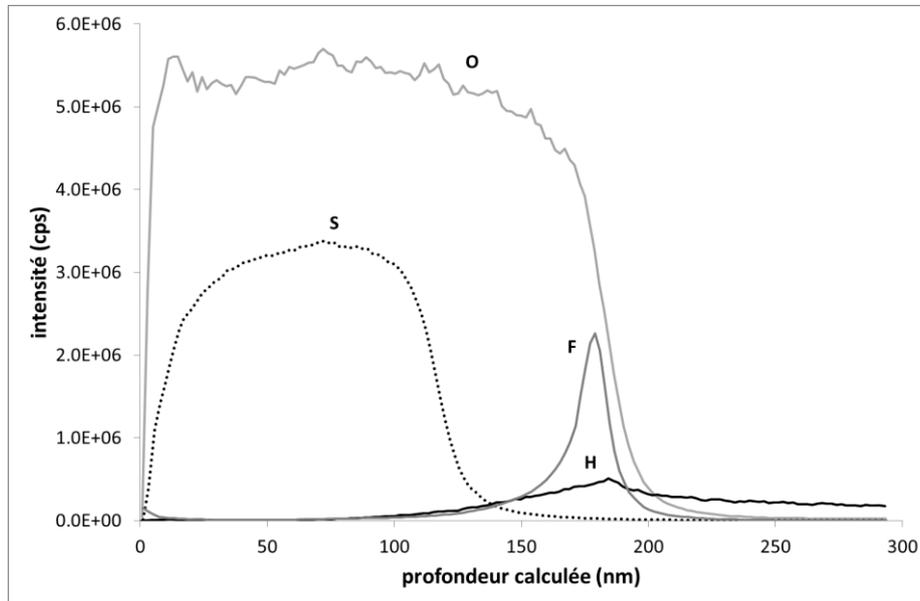


Figure II.13 : Profils SIMS de l'oxygène, du soufre, du fluor et de l'hydrogène obtenus sur un échantillon anodisé à 80V.

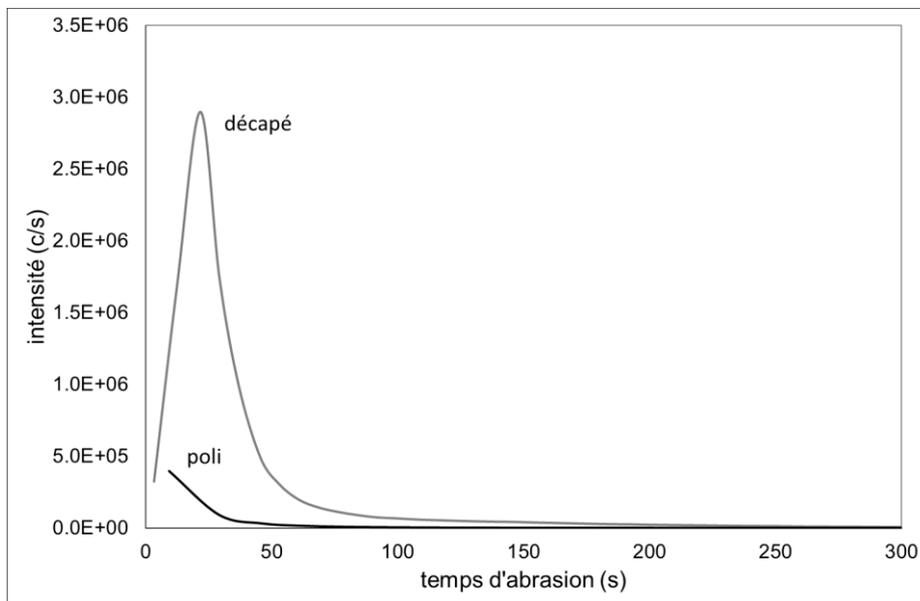


Figure II.14 : Profils SIMS du fluor obtenus sur un échantillon poli sans traitement de surface et sur un échantillon poli puis décapé dans un bain stabilisé.

En effet, la Figure II.14 démontre qu'après polissage et décapage (c'est-à-dire avant même l'anodisation) le film de passivation comporte beaucoup de fluor en extrême surface. Après anodisation, le fluor demeure localisé à l'interface oxyde/métal, et ce quelle que soit la

tension appliquée entre 5 et 80V (Figure II.15). L'intégration de ces courbes met ensuite en évidence que la quantité de fluor demeure inchangée dans chacun des films étudiés, démontrant qu'il n'y a pas de libération de fluor dans l'électrolyte pendant l'anodisation compacte. La seule différence significative semble résider dans un relatif « étalement » du fluor à l'interface avec l'augmentation de l'épaisseur du film anodique.

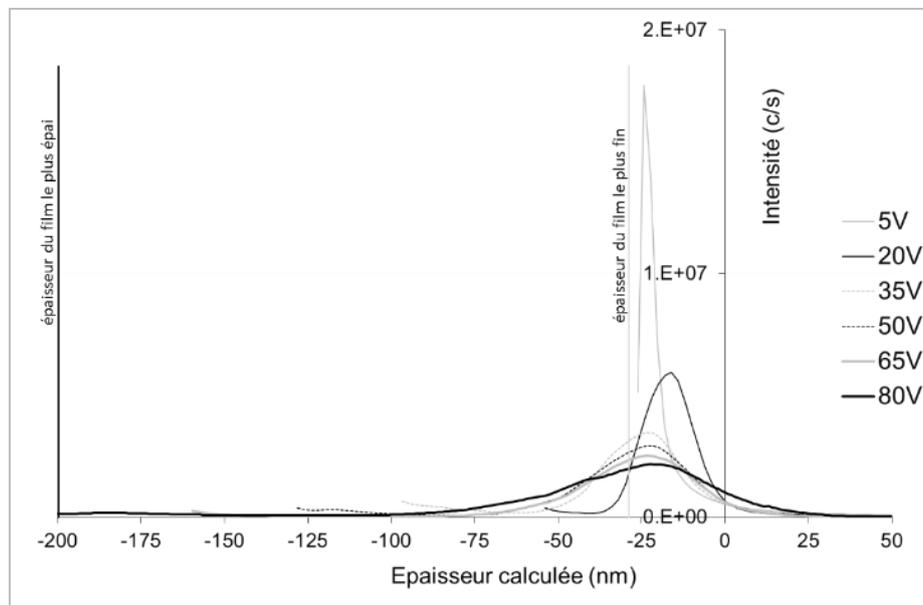


Figure II.15 : Profils SIMS du fluor pour six épaisseurs de film anodique en fonction de l'épaisseur par rapport à l'interface métal/oxyde.

Par ailleurs, les profils SIMS révèlent des pics d'hydrogène localisés à l'extrême surface des films anodiques (Figure II.16). En outre, il apparaît que la teneur en hydrogène ne semble pas être nulle dans le métal et que les profils de l'hydrogène aient des allures comparables à ceux du fluor.

Les pics en extrême surface des films peuvent être expliqués par la formation probable d'oxyhydroxydes de titane superficiels, qui avaient été déjà mentionnés dans le cas de films anodiques [Taveira, Ohtsuka]. Par ailleurs, la teneur non nulle en élément hydrogène dans le métal suggérerait sa possible inclusion, peut-être sous forme d'hydrure TiH_2 [Ban], à l'issue de l'étape de décapage. Cette problématique sera, par la suite, abordée de manière exhaustive dans le chapitre IV. Quant à la forte proportion d'hydrogène à l'interface film/métal (mais cette fois du côté de l'oxyde) elle peut également résulter du décapage et/ou de la repassivation spontanée après cette même étape [Mc Cafferty1].

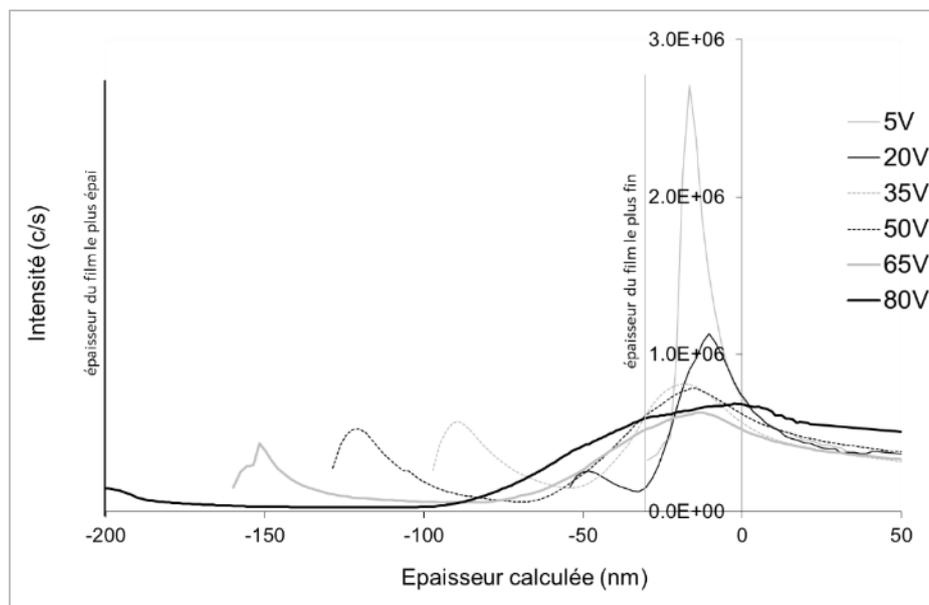


Figure II.16 : Profils SIMS de l'hydrogène pour six épaisseurs de film anodique en fonction de l'épaisseur par rapport à l'interface métal/oxyde.

A l'issue de ces résultats, il semble donc que le film anodique se soit formé et développé par-dessus le film de repassivation post-décapage. Par ailleurs, la migration des ions (titane, aluminium et vanadium) issus de l'alliage métallique semble prépondérante par rapport à la migration (en direction contraire) des ions oxygène, dont le déplacement serait en partie empêché par les ions fluor se trouvant déjà à l'interface film/métal.

II.2.4 Conclusion

Suite à l'étude bibliographique, nous nous sommes orientés vers une anodisation compacte en milieu sulfurique (1M) à température ambiante, procédé couramment utilisé, bien documenté et permettant d'élaborer des films anodiques compacts d'épaisseur contrôlée. D'un point de vue expérimental, l'homogénéité des films élaborés sur les deux types d'échantillons (plaques et éprouvettes) a été confirmée grâce à l'obtention d'une coloration uniforme de la surface, révélatrice d'une épaisseur constante du film. Par la suite, des analyses SIMS ont permis d'étudier l'influence de la tension d'anodisation, et donc de l'épaisseur, sur la composition du film. Notre étude a montré que, quelle que soit la tension, le film compact est composé de deux parties : une proche de la surface (de 0 à 125 nm environ) est plus riche en oxygène et en soufre, élément qui provient de l'électrolyte d'anodisation et une autre (de 125 à 200 nm environ) plus riche en hydrogène et fluor, élément imputable au prétraitement de décapage fluo-nitrique.

Au final, conformément aux objectifs initiaux, des films anodiques compacts homogènes, d'épaisseurs contrôlées et de compositions connues ont été élaborés à l'aide d'un procédé d'élaboration répétable.

Cette étude pourrait être complétée d'une part en caractérisant plus amplement la composition des films compacts et d'autre part en évaluant le rendement anodique.

Du point de vue du film, une campagne d'étalonnage au SIMS permettrait, en effet, d'obtenir des profils de concentration quantitatifs pour chacun des éléments étudiés. Par ailleurs, une analyse de spectrométrie photoélectronique X (XPS) [Mc Cafferty1] pourrait permettre d'accéder à la proportion en espèces hydratées ou hydroxylées, notamment en surface. Enfin, des observations et analyses à l'échelle microscopique (MEB-FEG par exemple) permettrait d'étudier les éventuelles inhomogénéités de surface, à l'instar de celles observées par Ask et al. [Ask] sur les phases α et β du TA6V ou bien la présence de concrétions.

Du point de vue du procédé, il serait également intéressant d'accéder au coefficient de Pilling-Bedworth et d'analyser expérimentalement la teneur en titane de la solution afin de déterminer le rendement anodique et énergétique, et ce en fonction de la durée de l'anodisation compacte.

II.3 Anodisation poreuse

Après avoir étudié l'anodisation compacte, cette troisième partie expérimentale concerne l'élaboration de films anodiques incluant une porosité, et qui soient homogènes, d'épaisseur contrôlée et de composition connue, à l'aide d'un procédé répétable.

II.3.1 Bibliographie

Les films anodiques poreux ont d'abord été élaborés en milieu acide (sulfurique ou chromique) sur des substrats d'aluminium, puis sur de nombreux autres métaux (titane, tantale, zirconium, etc). Dans le cas du titane, les travaux pionniers ont été publiés par Sibert [Sibert] en 1963 et surtout Zwilling et al. [Zwilling1] en 1997 puis 1999.

Comme ceux sur l'aluminium, les films incluant une porosité, formés sur substrat titane, sont constitués de deux parties (Figure II.17) : une couche compacte directement en contact avec le substrat et une couche constituée de nanotubes d'oxyde de titane, qui peuvent être partiellement disjoints (Figure II.18), cette dernière caractéristique étant spécifique au titane. Dès lors, nous distinguerons deux morphologies principales sur substrat titane : les « films poreux » et les « films nanotubulaires ».

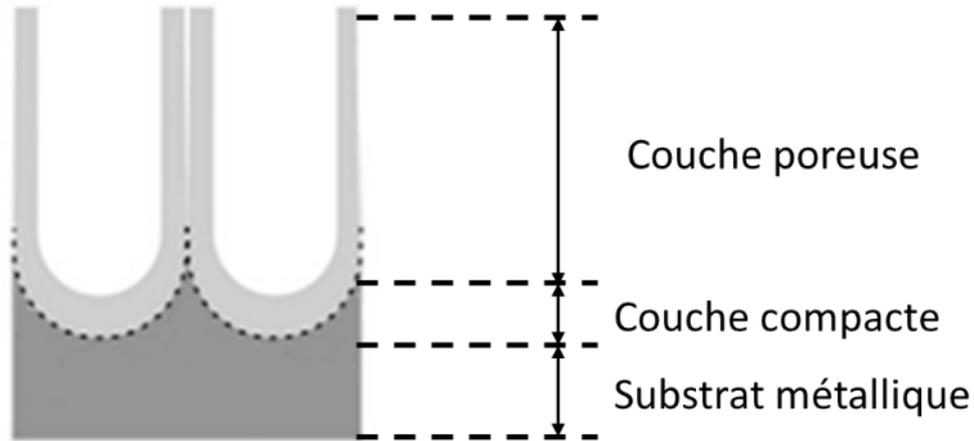


Figure II.17 : Schéma d'une vue en coupe d'un film poreux [Berger1].

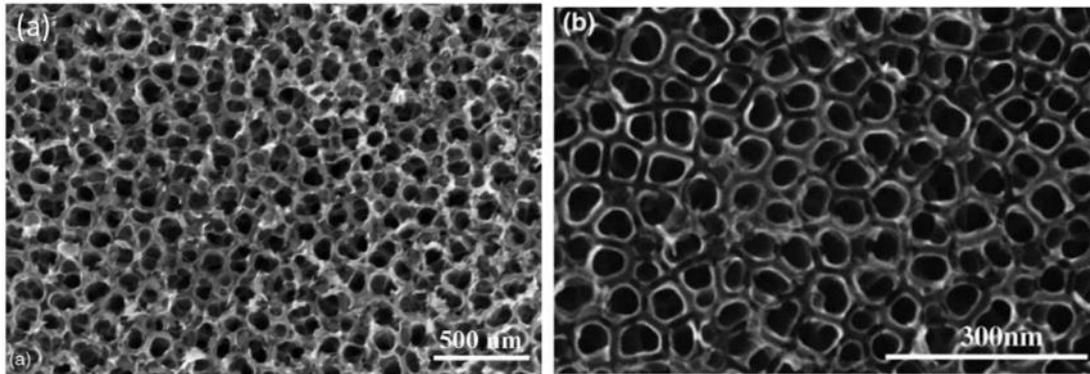


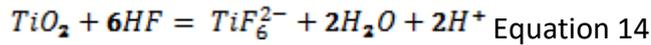
Figure II.18 : Image MEB surfacique (a) d'un film poreux [Macak3] et (b) d'un film nanotubulaire [Ghicov].

Selon certains auteurs [Berger1, Petukhov] l'obtention de cette microstructure spécifique nanotubulaire peut être expliquée par une dissolution préférentielle de la couche riche en fluor présente à l'interface métal/oxyde et entre les nanotubes.

En fait ces deux morphologies (poreuse et tubulaire) ne sont pas les seules, car Roy et al. [Roy] ont recensé plus d'une dizaine de microstructures différentes. Elles résultent de diverses conditions expérimentales en terme de paramétrage électrique (variation de tension, par exemple [Albu]), de nature d'électrolyte [Song, Macak4]) ou d'autres modifications (température, etc...).

II.3.1.1 Réactions et mécanismes de croissance

Les réactions mises en jeu lors de l'anodisation poreuse ou tubulaire sont les mêmes que celles impliquées dans l'anodisation compacte, mais auxquelles s'ajoute une réaction supplémentaire de dissolution chimique de l'oxyde (Equation 14). Comme pour le décapage, cette dissolution de l'oxyde de titane est assurée par les ions fluorures présents en solution (Equation 14) [Macak2] :



La croissance du film poreux sur substrat titane comprendrait alors trois phases (Figure II.19) : la première consistant en l'épaississement du film de passivation (Phase I), la deuxième correspondant à l'initiation de pores (Phase II), la troisième à la croissance des pores perpendiculairement à la surface initiale du substrat (Phase III).

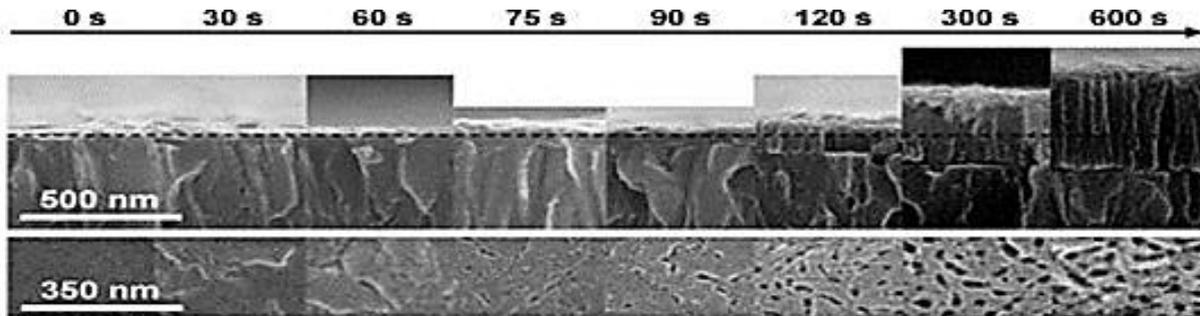


Figure II.19 : Formation et croissance d'un film anodique poreux de TiO_2 sur substrat Ti à 20 V dans un électrolyte de glycérol contenant 0,35M de NH_4F [Berger2].

Ces trois phases apparaissent d'ailleurs au niveau du procédé lui-même, au travers des allures des transitoires électriques (Figure II.20). En effet, en mode potentiostatique ($U = C^{\text{ste}}$), la densité de courant diminue rapidement en raison de l'augmentation de l'épaisseur (et donc de la résistance) du film passif (Phase I) ; puis elle augmente à l'occasion de l'initiation des pores (Phase II) et redécroit en partie pour finalement se stabiliser (Phase III) lorsque débute le régime permanent de croissance des tubes.

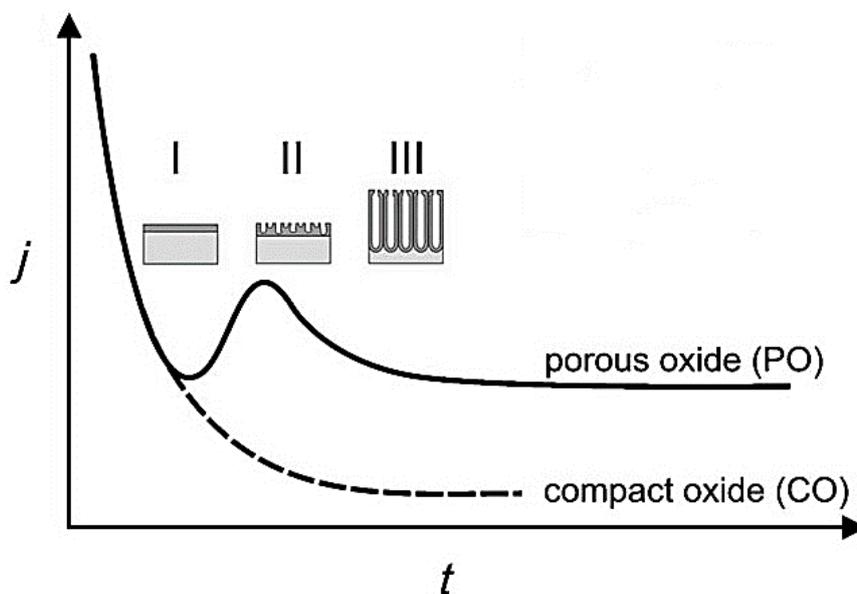


Figure II.20 : Evolution typique de la densité de courant au cours d'une anodisation potentiostatique, (CO) en l'absence de fluorures (anodisation compacte) et (PO) en présence de fluorures (anodisation poreuse ou tubulaire) [Roy].

Comme dans le cas de l'anodisation compacte, les paramètres électriques, les paramètres chimiques (électrolyte) et les paramètres matériaux (substrat) peuvent influencer les caractéristiques du film anodique, en l'occurrence l'homogénéité et l'épaisseur du film, la forme et la taille de ses pores. Cependant parmi tous ces paramètres, la composition de l'électrolyte apparaît le plus déterminant pour l'anodisation poreuse ou tubulaire du titane.

Divers électrolytes ont été testés, les milieux organiques étant les plus fréquemment utilisés : $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NH}_4\text{F}$ [Tsuchiya], NH_4F dans du glycérol [Macak4, Petukhov, Macak5, Leclere, Sun, Berger2, Song] ; du fluorure de tétrabutyle d'ammonium dans le formamide [Pu] ; HF ou NH_4F dans l'éthylène glycol [Berger1, Butail].

Quant aux électrolytes aqueux, peuvent être répertoriés les solutions d'acide fluorhydrique seul [Cong] ou additionné d'acide chromique [Zwilling1-3] ou d'acide sulfurique [Matykina] ; de l'acide phosphorique avec des ions fluorures [Raja] ; NaF dans une solution de sulfate de sodium Na_2SO_4 [Macak3] ; de l'acide méthanesulfonique $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ additionné de fluorure d'ammonium [Low] ; ou encore une solution contenant du sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et du fluorure d'ammonium [Macak1, 2, Yasuda, Feng].

Au-delà du détail de leur composition (notamment le cation initialement lié au fluorure), les milieux aqueux se différencient en fait en deux groupes, suivant qu'ils soient très acides [Mor] ou faiblement acides [Cai]. Le pH intervient alors au niveau de la quantité d'ions H^+ disponibles mais détermine également la spéciation du fluor : considérant le pK_a du couple acido-basique HF/F^- ($\text{pK}_a = 3,2$), il apparaît qu'à faible pH, HF prédomine, tandis qu'à pH supérieur c'est le fluorure libre. La dissolution du film, et donc son épaisseur, s'en trouveront significativement modifiées.

II.3.1.1 Composition du film

L'étude de la composition des films poreux et nanotubulaires est menée avec les mêmes techniques d'analyses et de caractérisations que pour les films compacts (cf. § II.2.3.2) ; il convient toutefois de préciser que la présence d'une porosité importante (de 40 à 70% [Yasuda]) rend parfois les analyses plus délicates à réaliser.

Du point de vue chimique, les espèces susceptibles d'être présentes sont globalement similaires à celles à l'issue d'une anodisation compacte, c'est-à-dire des oxydes de titane, incluant des éléments, soit résultant de l'oxydation des éléments d'alliages, soit provenant de l'électrolyte d'anodisation. La spécificité des films poreux et nanotubulaires tient, en fait, dans l'existence de gradients chimiques, non plus seulement tout au long de l'épaisseur du film, mais également dans les parois d'un même tube, voire dans l'interstice entre les tubes [Berger1].

L'homogénéité macroscopique des films poreux ou tubulaires est rarement abordée, ni même évoquée, dans la littérature, alors que les problématiques de transport de matière [Sun] sont critiques dans de tels pores ou tubes ($14 < \varnothing < 470\text{nm}$ [Yasuda]) avec de telles

épaisseurs (de 500nm à 22 μ m [Feng]). Seuls Yasuda et al. [Yasuda] ont notifié que la macro-homogénéité du film obtenu est meilleure en l'absence de convection.

Des hétérogénéités au niveau microscopique sont également possibles, suivant la nature du substrat. Ainsi sur substrat TA6V, Zwilling et al. [Zwilling1] ont reporté très tôt des défauts de croissance sur la phase β , expliquant ce résultat par la différence de composition chimique entre les deux phases, induisant une dissolution spécifique. Macak et al. [Macak1] ont par la suite confirmé ce phénomène sur TA6V pour l'électrolyte composé de sulfate d'ammonium et fluorure d'ammonium.

II.3.2 Modes opératoires et méthodes de caractérisation

Les **montages et techniques d'analyse** utilisés pour l'anodisation poreuse sont identiques à ceux mis en œuvre pour l'anodisation compacte (cf § II.2.2). Seules seront développées à suivre les spécificités liées à l'anodisation poreuse, c'est-à-dire pour l'essentiel la nature de l'électrolyte.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons opté pour un électrolyte aqueux car les électrolytes organiques sont susceptibles d'être contaminés par des traces d'eau, qui ont alors une très grande influence sur la formation du film et sa morphologie finale [Albu, Song, Butail]. Parmi les électrolytes aqueux, nous avons ensuite choisi ceux présentant un pH supérieur à 5 afin de nous affranchir de l'utilisation ou de la présence in situ d'acide fluorhydrique. Enfin, nous avons retenu l'électrolyte mixte de sulfate d'ammonium (1,00M) et de fluorure d'ammonium (0,1 à 2%massique), car il a déjà permis d'anodiser des alliages de titane, aussi divers que le titane pur (99,6%), le TA6V [Macak1, 2] ou des alliages biomédicaux contenant du zirconium et du niobium [Yasuda, Feng]. Cet électrolyte mène à l'obtention de films nanotubulaires homogènes et d'épaisseur pouvant dépasser un micron, contrairement au bain à base d'acide fluorhydrique [Zwilling 1-3, Matykina].

En pratique, dans notre étude, l'électrolyte (500mL) est composé de 1,00M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de 0,13M de NH_4F . Le pH correspondant a pour valeur initiale 6,0 et une conductivité électrique de 147mS. Pour augmenter l'homogénéité macroscopique du film, conformément à l'étude de Yasuda et al. [Yasuda], l'agitation de l'électrolyte a été fixée à 200rpm afin d'éviter l'apparition de vortex.

II.3.3 Elaboration de films anodiques poreux

L'objectif de cette troisième partie expérimentale est d'élaborer des films anodiques nanotubulaires sur substrat TA6V, dont le comportement en fatigue n'a jamais été répertorié à notre connaissance.

En terme pratique, les principales exigences sont ici l'obtention d'un film homogène sur toute la surface du substrat, une épaisseur de film de l'ordre du micron et la connaissance de sa composition chimique.

II.3.3.1 Elaboration de films nanotubulaires

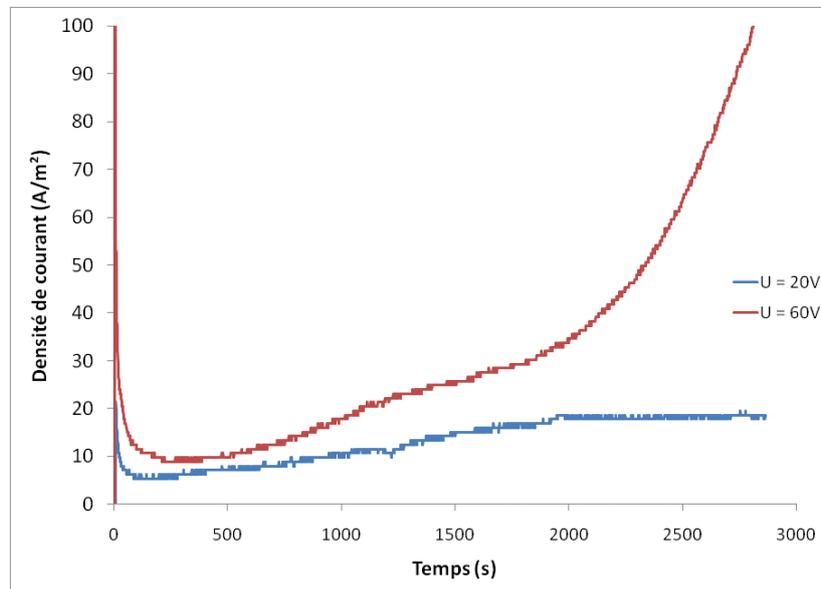


Figure II.21 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps durant deux anodisations tubulaires à 20V et 60V.

La Figure II.21 présente les courbes pour deux valeurs (20 et 60V) de tension appliquée, la température et la durée étant constantes (20°C, 3000s). Au début de l'anodisation et jusqu'à 300s, les deux courbes évoluent de façon comparable entre elles, et de façon similaire à celles obtenues lors des anodisations compactes (cf. Figure II.9). Par contre, au-delà de 300s, il y a une augmentation de la densité de courant qui finit par se stabiliser (à environ 17A/m²) pour une tension de 20V et qui s'amplifie de façon importante à partir de 2000s pour une valeur de 60V.

L'allure des courbes de densité de courant est globalement conforme à celle correspondante à la formation d'un film poreux ou tubulaire (cf. Figure II.20). En effet la décroissance initiale au début du traitement ($t < 300s$) atteste d'un épaissement du film de passivation (Phase I). De plus, l'obtention de densités de courant non nulles à environ 300s et leur ré-augmentation pour des durées supérieures, indique sans ambiguïté la dissolution partielle du film en formation (Phase II) ; cette dissolution menant à la création de la porosité, est d'autant plus importante que la tension est élevée. Par contre, si la troisième phase paraît conforme à l'allure attendue pour une tension de 20V, la croissance critique de la densité de courant au-delà de 2000s pour une tension de 60V, semble indiquer une dissolution électrochimique du film déjà formé, voire d'une partie du substrat. En conséquence, une tension de 20V, a été retenue pour la suite de cette étude.

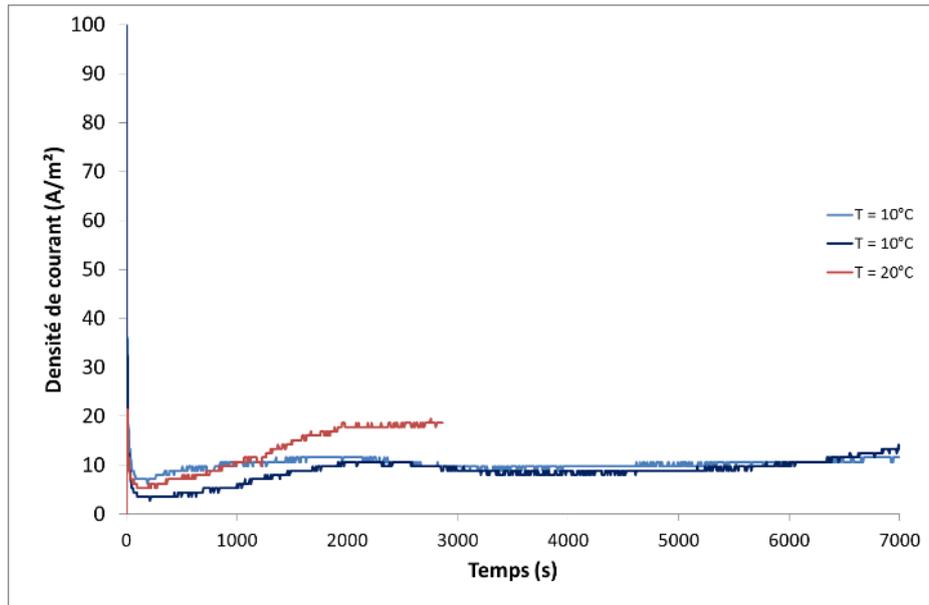


Figure II.22 : Evolution de la densité de courant au cours de trois anodisations tubulaires à 20V avec un électrolyte à base de sels d'ammonium. Les deux courbes bleues ont été obtenues à 10°C et la courbe rouge a été obtenue à 20°C.

La variation de la température de l'électrolyte (de 20 à 10°C) a induit une décroissance de la valeur de la densité de courant (Figure II.22) au cours du régime de croissance des tubes (Phase 3). En effet à 10°C, la densité de courant se stabilise aux alentours de 10A/m², au lieu de 17 A/m² pour une température de 20°C, indiquant une diminution relative de la cinétique de la dissolution chimique du film, à l'instar des constatations antérieures [Butail].

Les observations MEB surfaciques (Figure II.23) mettent en évidence que le film obtenu à 20V, 10°C pendant 2 heures présente des défauts macroscopiques, c'est-à-dire des excavations de l'ordre de quelques micromètres, conformément aux observations de Macak et al. [Macak1]. Cette porosité à l'échelle micrométrique a été attribuée [Zwilling3] à la dissolution préférentielle de la phase β , conséquence du rôle spécifique du vanadium, qui est présent en plus grande concentration dans cette phase [Macak1, Zwilling1].

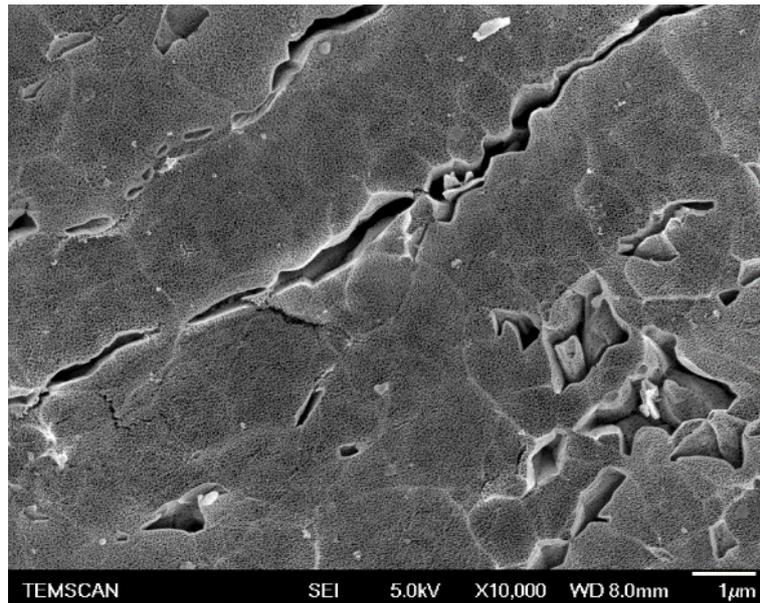


Figure II.23 : Vue MEB surfacique d'un film anodique élaboré à 20V, 10°C, 2 heures.

A un agrandissement supérieur (Figure II.24), les clichés surfaciques MEB-FEG révèlent des nanotubes disjoints et peu ordonnés, comparables à ceux obtenus antérieurement [Macak3, Feng, Macak1, Roy]. Ces nanotubes ont un diamètre moyen estimé à 52 ± 6 nm tandis que le film a une épaisseur de $1,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$ (Figure II.25).

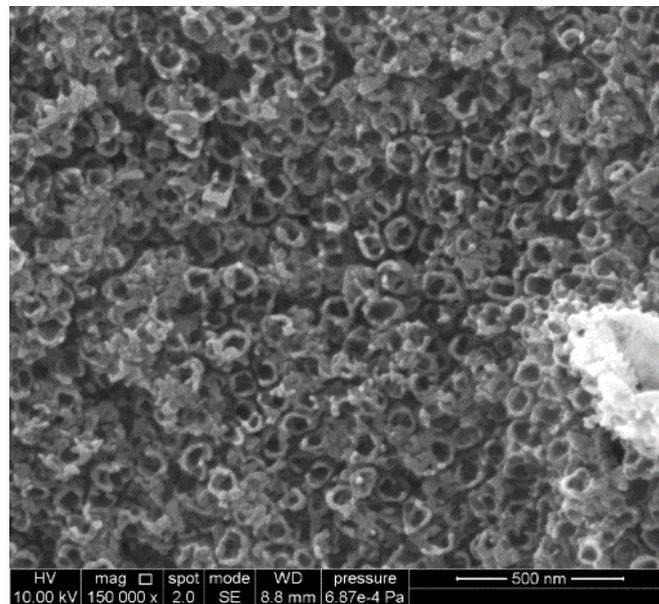


Figure II.24 : Vue surfacique MEB-FEG d'un film anodique nanotubulaire élaboré à 10°C, 20V, 2 heures.

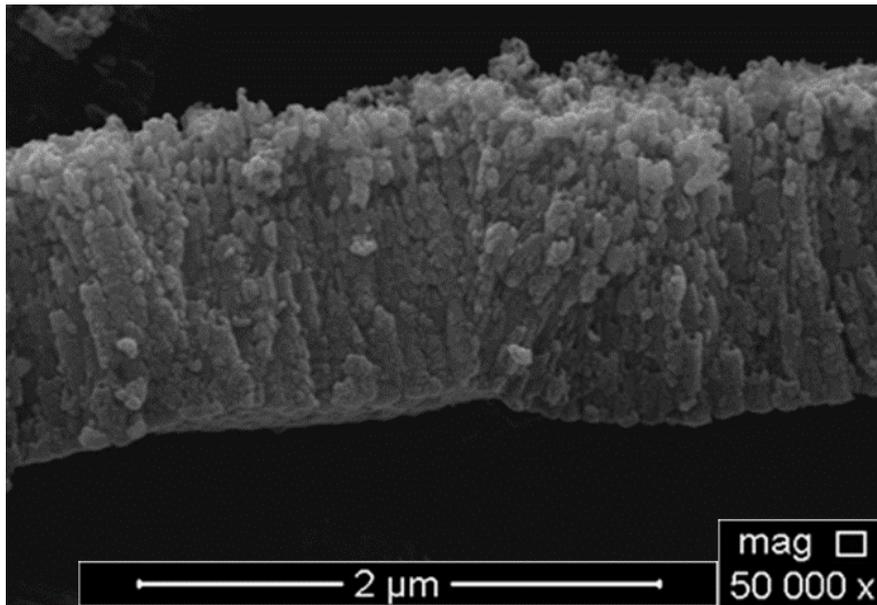


Figure II.25 : Vue en coupe transversale MEB-FEG d'un film anodique nanotubulaire élaboré à 10°C, 20V, 2heures.

Le film anodique ainsi élaboré (20V, 10°C, 2h) répond aux objectifs fixés initialement car il a une épaisseur de $1,2\pm 0,2\mu\text{m}$ et il est globalement homogène (à l'échelle de la centaine de micron), hormis au niveau des phases β . De plus, le procédé semble répétable puisque les évolutions de densité de courant sont similaires, à mêmes conditions expérimentales. Les éprouvettes de fatigue seront donc traitées dans ces conditions expérimentales.

II.3.3.2 Anodisation poreuse des éprouvettes de fatigue



Figure II.26 : Photo d'une éprouvette de fatigue anodisée à 10°C, 20V, 2h.

La Figure II.26 présente une éprouvette de fatigue après anodisation tubulaire. Ce cliché atteste de la bonne homogénéité macroscopique du film anodique sur toute la zone de travail de l'éprouvette de fatigue.

Toutefois, la Figure II.27 montre qu'en dépit des conditions expérimentales identiques, les courbes de densité de courant (courbes rouges) diffèrent suivant l'éprouvette traitée. De plus, nous constatons que la valeur de densité de courant en phase III est en moyenne plus faible dans le cas des éprouvettes, en comparaison de celle obtenue avec une plaque (courbe rouge).

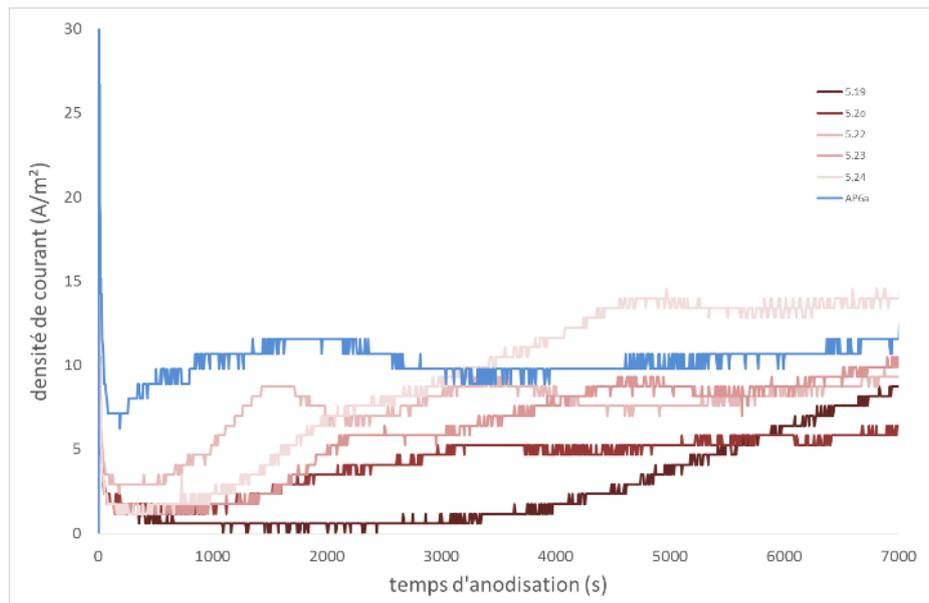


Figure II.27 : Evolution de la densité de courant au cours de six anodisations nanotubulaires (20V, 10°C, 2h) sur des éprouvettes de fatigue (rouge) et sur une plaque (bleu).

Ces différences peuvent avoir plusieurs origines possibles :

- L'agitation (barreau magnétique ou anode tournante) qui induit un flux hydraulique différent sur la plaque et sur l'éprouvette respectivement. Ceci implique une variation de l'épaisseur de double-couche et modifie probablement le transport ionique contrôlé dans ce cas par la diffusion [Yasuda].
- Le rapport de la surface anodisée sur le volume d'électrolyte est de $2,25\text{mm}^2/\text{mL}$ pour l'anodisation des plaques et de $3,44\text{mm}^2/\text{mL}$ pour celle des éprouvettes. Cette différence peut avoir une influence sur la quantité de fluor disponible pendant l'anodisation et donc sur une éventuelle décroissance de la cinétique de dissolution. La différence de pH après une anodisation (de 6,0 à 7,6 pour les éprouvettes et de 6,0 à 6,6 pour les plaques) tendrait à attester l'influence de ce rapport.
- Enfin, la répétabilité limitée des courbes de densité de courant dans le cas des éprouvettes, pourrait être imputée à une éventuelle variabilité de l'intégrité de surface ou bien à la dissolution erratique des phases β .

Les clichés MEB-FEG (Figure II.28) révèlent qu'après anodisation, la surface des éprouvettes est couverte d'un film incluant une porosité, dont la microstructure diffère quelque peu de celle obtenue sur plaques (cf. Figure II.24). A ce jour, l'épaisseur du film et les caractéristiques de ses pores n'ont pas été déterminées afin de ne pas dégrader le film avant les essais de fatigue.

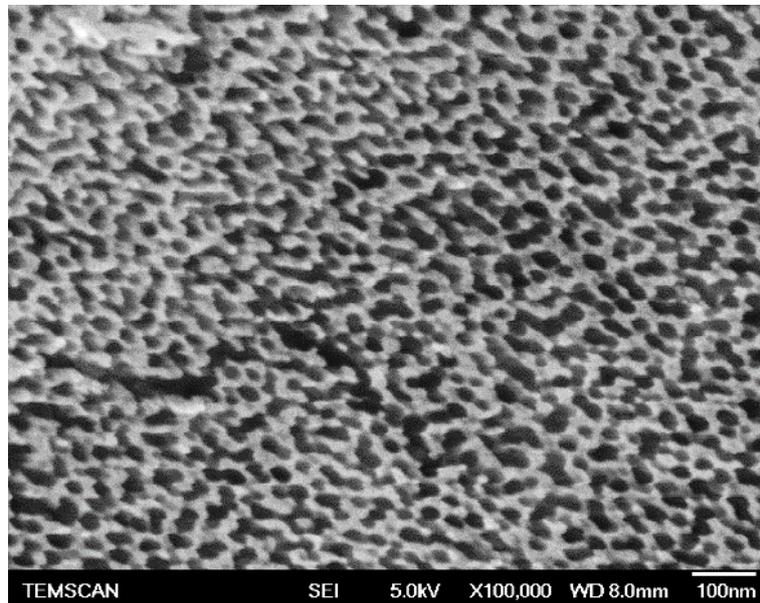


Figure II.28 : Vue surfacique MEB-FEG s d'un film anodique élaboré (20V, 2h) sur une éprouvette de fatigue dans un électrolyte à base de sels d'ammonium (1,00M(NH₄)₂SO₄et 0,13M NH₄F, 20°C).

II.3.3.3 Composition des films anodiques nanotubulaires

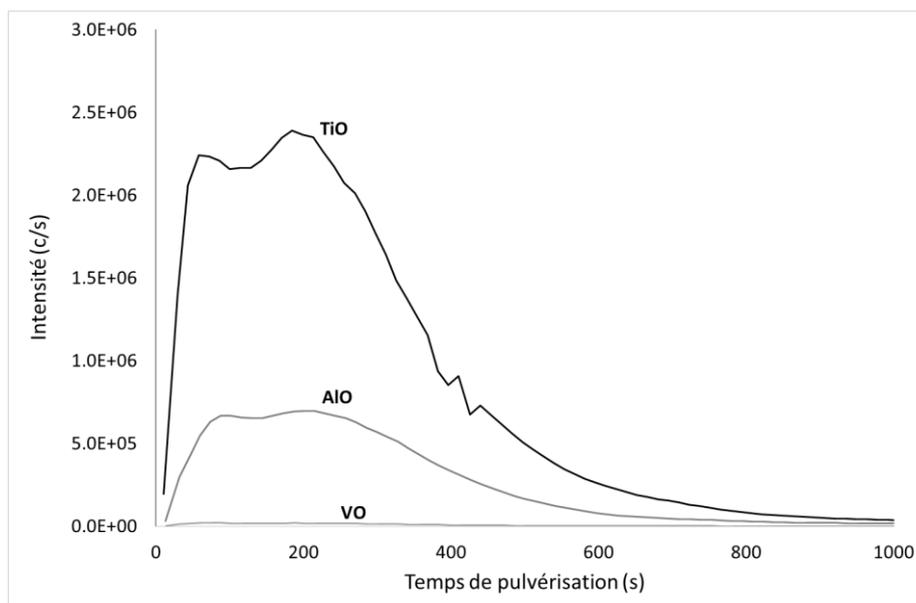


Figure II.29 : Profils SIMS des oxydes de titane, d'aluminium et de vanadium au sein d'un film anodique nanotubulaire élaboré à 20V, 10°C dans un électrolyte contenant 1,00M de (NH₄)₂SO₄ et 0,13M de NH₄F.

La Figure II.29 présente les profils SIMS correspondants aux oxydes de vanadium, d'aluminium et de titane, pour un film anodique élaboré sur plaque TA6V, dans les conditions standards (20V, 2h, 10°C), l'épaisseur de ce film étant de $1,2 \pm 0,2 \mu\text{m}$.

Concernant les éléments titane et aluminium, les profils débutent par une rapide montée d'intensité à l'extrême surface, puis deviennent relativement plats, et s'achèvent par une très lente décroissance jusqu'à une valeur proche de zéro.

Ce dernier constat met, tout d'abord, en évidence la difficulté de cette analyse sur films anodiques tubulaires en raison de la présence de la porosité et de la différence de vitesse d'abrasion selon les couches ; ceci mène à une indétermination des interfaces film/substrat et couche compacte/couche poreuse. Cette analyse atteste ensuite que les éléments d'alliage (Al,V) ont encore été intégrés dans le film anodique à partir du substrat. Par contre le quotient d'intensités entre TiO et AlO est cette fois de l'ordre de 3,3 pour l'anodisation tubulaire, alors que ce même rapport était de l'ordre de 1,6 pour l'anodisation compacte (cf. Figure II.12). Cette différence s'explique probablement par la dissolution préférentielle d'éléments d'alliage, tel que l'aluminium.

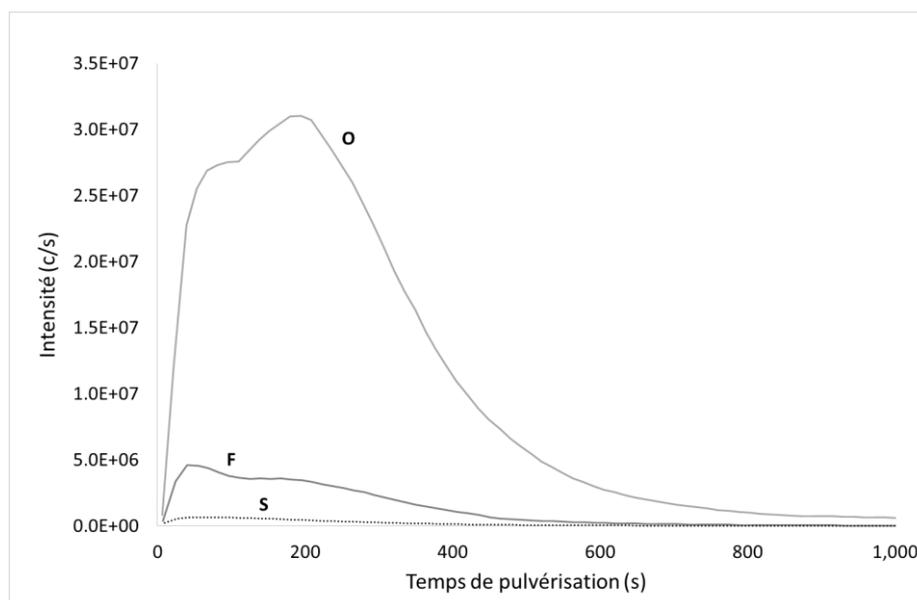


Figure II.30 : Profils SIMS de l'oxygène, du soufre et du fluor au sein d'un film anodique nanotubulaire élaboré à 20V, 10°C dans un électrolyte contenant 1,00M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et 0,13M de NH_4F .

La Figure II.30, présente maintenant les profils SIMS de l'oxygène, du fluor et du soufre dans le même film anodique, ces trois profils étant globalement similaires aux précédents TiO, AlO, VO (cf. Figure II.29). Par contre, ces répartitions du fluor et du soufre sont très différentes de celles observées dans les films compacts (cf. Figures II.13 et II.15). La première différence réside dans le fait que le soufre est très peu détecté, ce qui implique que l'incorporation de cet élément est nettement moindre en dépit d'une concentration initiale identique (1,00M). La seconde différence consiste en une présence plus importante du fluor

en surface et au sein du film tubulaire, en comparaison du film compact qui se singularisait par une localisation très ponctuelle du fluor juste à l'interface film/substrat. Cependant dans le cas de l'anodisation tubulaire, le fluor peut avoir deux origines : soit être issu du décapage fluo-nitrique (comme pour l'anodisation compacte) soit provenir de l'électrolyte d'anodisation contenant du fluorure d'ammonium (0,13M). La localisation en surface et dans le film anodique indiquerait donc plutôt une incorporation à partir du bain d'anodisation.

L'étude de la composition du film anodique tubulaire montre que sa formation serait ici très différente de celle s'opérant durant une anodisation compacte. La migration des ions (titane, aluminium et vanadium) issus de l'alliage métallique s'opère toujours mais s'accompagne d'une dissolution semble-t-il importante de ces éléments vers l'électrolyte. Par ailleurs le fluor qui se localise en surface et dans le film, provient majoritairement du bain d'anodisation ; son incorporation semble en outre associée à une baisse concomitante des teneurs en oxygène et en soufre, en raison de phénomènes de dissolution et/ou de compétition ionique.

II.3.4 Conclusion

L'étude bibliographique nous a, tout d'abord, montré l'importance du choix de l'électrolyte pour effectuer une anodisation poreuse ou tubulaire sur substrats de titane. Au final nous avons choisi un électrolyte composé de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de fluorure d'ammonium NH_4F (à 1,00M et 0,13M respectivement). L'étude de l'influence de la durée, de la tension et de la température a ensuite permis de sélectionner les valeurs suivantes, 2h, 20V et 10°C. Les films anodiques ainsi élaborés sont constitués de nanotubes d'un diamètre moyen estimé à $52 \pm 6\text{nm}$, et d'une longueur de $1,2 \pm 0,2\mu\text{m}$. Le film est homogène macroscopiquement mais recèle au niveau microscopique des excavations dues à la dissolution préférentielle des phases β . La transposition de ce procédé aux éprouvettes de fatigue a toutefois mené à une porosité semble-t-il un peu différente de celle obtenue sur plaques, tandis que l'analyse des transitoires électriques a révélé une problématique potentielle de répétabilité, pour laquelle plusieurs hypothèses ont été proposées.

Notre étude a par ailleurs montré que le mécanisme de formation des films tubulaires semble très différent de celui des films compacts. En particulier le fluor, incorporé à partir de l'électrolyte d'anodisation serait essentiellement localisé en haut et dans le film et peu semble-t-il à l'interface film/substrat, qui demeure néanmoins très difficile à analyser avec précision en raison de la porosité.

En résumé, conformément aux objectifs initiaux, des films anodiques nanotubulaires, d'épaisseur contrôlée et de composition connue ont été obtenus sur plaques, la transposition sur éprouvettes apparaissant cette fois plus délicate qu'en anodisation compacte.

En complément, il conviendrait d'analyser en détail d'une part la solution à l'issue de l'anodisation tubulaire puis d'autre part la microstructure et la composition des films sur éprouvettes de fatigue. Concernant l'électrolyte d'anodisation, des analyses ICP permettraient d'accéder aux teneurs des différents éléments en solution, d'où une estimation du rendement anodique (global ou instantané) et sa comparaison avec celui de l'anodisation compacte. Quant aux films obtenus sur éprouvettes, des observations MEB-FEG supplémentaires seraient nécessaires pour caractériser la microstructure notamment en coupe transverse, et ainsi confirmer puis comprendre l'éventuelle différence de porosité. Il serait par ailleurs instructif d'analyser par EDX associé au MEB-FEG, la composition élémentaire tout au long des films (sur plaques et éprouvettes) et en particulier aux interfaces film/substrat et couches compacte/poreuse, afin de confirmer ou d'infirmer les profils SIMS.

II.4 Conclusion générale

L'objectif de ce chapitre II était de comprendre et maîtriser trois étapes de traitements de surface (décapage, anodisations compacte et tubulaire) afin d'obtenir au final des états de surface répétables et connus (**Objectif 1**), en particulier en vue du traitement d'éprouvettes destinées à des tests de fatigue.

Une première partie a concerné le décapage des alliages de titane en solution fluo-nitrique (2%HF-20%HNO₃) thermostatée à 20°C. Notre étude a mis en évidence deux problématiques principales, l'une étant le sur-décapage du titane métal, l'autre la répétabilité des enlèvements de matière (c.à.d. des pertes d'épaisseur), liée aux vieillissements du bain à court et long termes. Le premier problème a été résolu par le choix d'une durée de décapage adaptée (200s) et en s'affranchissant de l'agitation de la solution, ce qui a permis à la fois de dépasser la phase transitoire du décapage et de limiter la cinétique de dissolution chimique. La seconde problématique a trouvé une solution, notamment pour les solutions « neuves », par un ensemencement initial du bain de décapage avec des ions titane. A l'issue de cette partie et conformément aux objectifs, la valeur moyenne d'enlèvement de matière a été de 3±1µm au cours de 57 décapages successifs, permettant d'obtenir à chaque fois une surface propre, répétable et homogène, et ce sur les deux substrats (plaques et éprouvettes).

La deuxième partie a été focalisée sur le traitement d'anodisation compacte en milieu sulfurique (1M) à 20°C, les caractéristiques importantes étant alors l'épaisseur du film et son homogénéité. La maîtrise de l'épaisseur du film (jusqu'à 195±10nm), de sa répétabilité et de son homogénéité a été atteinte avec succès sur les deux types de substrat (plaque et éprouvette de fatigue). Quel que soit la tension d'anodisation (et donc l'épaisseur du film), cette étude a par ailleurs révélé une structuration des films anodiques compacts en deux couches : une proche de la surface plus riche en oxygène et en soufre, élément qui provient

de l'électrolyte d'anodisation, et une autre proche de l'interface film/substrat plus riche en hydrogène et fluor, élément imputable au prétraitement de décapage fluo-nitrique.

La troisième partie du chapitre a présenté les résultats relatifs à l'anodisation tubulaire, mise en œuvre à l'aide d'un électrolyte composé de sulfate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et de fluorure d'ammonium NH_4F (1,00/0,13M). L'étude expérimentale de la durée, de la tension et de la température d'anodisation ont permis d'élaborer sur plaques des films anodiques homogènes, constitués de nanotubes d'un diamètre moyen de $50\pm 6\text{nm}$ et d'une longueur de $1,2\pm 0,2\mu\text{m}$. Toutefois, il a été confirmé la dissolution préférentielle des phases β mène à la présence d'excavations micrométriques à la surface des échantillons. Enfin, la transposition de ce traitement sur éprouvettes s'est avérée plus délicate que pour l'anodisation compacte, en raison d'une problématique potentielle de répétabilité et de l'obtention d'une porosité spécifique, pour laquelle ont été proposées plusieurs explications. Enfin, notre étude a montré que le mécanisme de formation des films tubulaires paraît très différent de celui des films compacts, car le fluor semble cette fois localisé en haut et dans le film anodique, ce qui demeure néanmoins à confirmer en raison de la difficulté de l'analyse SIMS dans ce cas.

Concernant ces trois traitements (décapage, anodisation compacte et tubulaire), l'intégrité des surfaces sera étudiée à chacune de ces étapes, au cours du chapitre IV. Par contre, il serait intéressant de compléter notre étude en caractérisant plus amplement chacune des solutions de traitements. Ainsi des analyses (volumétriques, potentiométriques, ICP, Raman) permettraient de connaître les teneurs en acides fluorhydrique et nitrique, ainsi qu'en éléments titane et azote réellement présents en solution de décapage, et donc d'accéder à la nature des complexes solubles et leur évolution en fonction du vieillissement de la cette solution. Pour les anodisations compacte et tubulaire, il serait également instructif d'une part de déterminer le coefficient de Pilling-Bedworth et d'autre part d'analyser expérimentalement la teneur en titane en solution afin de déterminer le rendement anodique instantané ou global.

II.5 Références

- [Albu] S.P. Albu, D. Kim, P. Schmuki, Growth of aligned TiO_2 bamboo-type nanotubes and highly ordered nanolace, *Angewandte Chemie*, 47 (2008) 1916-1919
- [Armstrong] N.R. Armstrong, R.K. Quinn, Auger and X-ray photoelectron spectroscopic and electrochemical characterization of titanium thin film electrodes, *Surface Science*, 67 (1977) 451-468

- [Arsov] L. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugo-Le Goff, Anodic oxidation of titanium in sulfuric solution. Nature, thickness, and refractive index of films, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 72 (1975) 275
- [Ask] M. Ask, U. Rolander, J. Lausmaa, B. Kameso, Microstructure and morphology of surface oxide films on Ti-6Al-4V, *Journal of Materials Research*, 5 (1990) 1662-1667
- [Ban] S. Bana, Y. Iwaya, H. Kono, H. Sato, Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid, *Dental Materials*, 22 (2006) 1115-1120
- [Bard] A.J. Bard, *Encyclopedia of the electrochemistry of the elements*, Marcel Dekker, New York, 1976
- [Berger1] S. Berger, S.P. Albu, F. Schmidt-Stein, H. Hildebrand, P. Schmuki, J.S. Hammond, D.F. Paul, S. Reichlmaier, The origin for tubular growth of TiO₂ nanotubes: A fluoride rich layer between tube-walls, *Surface Science* 605 (2011) L57–L60
- [Berger2] S. Berger, J. Kunze, P. Schmuki, D. LeClere, A. Valota, P. Skeldon, G.E. Thompson, A lithographic approach to determine volume expansion factors during anodization: Using the example of initiation and growth of TiO₂-nanotubes, *Electrochimica Acta*, 59 (2009) 5942
- [Bénard] J. Bénard, *L'oxydation des métaux*, Volume 1, Gauthier-Villars, Paris, 1962
- [Bijlmer] P.F.A. Bijlmer, Pickling titanium in hydrofluoric-nitric acid, *Metals Finishing*, (1970) 64-72
- [Butail] G. Butail, P.G. Ganesan, M. Raddiar, R. Teki, N. Ravishankar, D.J. Duquette, G. Ramanath, Kinetics of titania nanotube formation by anodization of titanium films, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 1821-1824
- [Brunette] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomson, *Titanium in medicine*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer Verlag; 2001
- [Cabrera] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of oxidation of metals, *Reports on Progress in Physics*, 12 (1948-49) 163-184
- [Caglioti] V. Caglioti, L. Ciavatta, A. Liberti, Complexity of titanium(IV) fluoride solutions, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 15 (1960) 115-124
- [Cai] Q. Cai, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, The effect of electrolyte composition on the fabrication of self-organized titanium oxide nanotube arrays by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 20 (2005) 230-236
- [Callens] B. W. Callens, R. N. S. Sodhi, K. Griffiths, Examination of Clinical Surface Preparations on Titanium and Ti-6Al-4V by X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Nuclear Reaction Analysis, *Progress in Surface Science*, 29 (1995) 269-279

CHAPITRE II DECAPAGE ET ANODISATIONS

- [Cigada] A. Cigada, M. Cabrini, P. Pedefferri, Increasing of the corrosion resistance of the Ti6Al4V alloy by high thickness anodic oxidation, *Journal of Materials Science Materials in Medicine*, 3 (1992) 408-412
- [Ciavatta] L. Ciavatta, A. Pirozzi, The formation of fluoride complexes of titanium (IV), *Polyhedron*, 2 (1983) 769-774
- [Cong] D. Cong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, E.C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 16 (2001) 3331-3334
- [Critchlow] G.W. Critchlow, D.M. Brewis, Review of surface pretreatments for titanium alloys, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 15 (1995) 161-172
- [Dalard] F. Dalard, C. Montella, J. Gandon, Adherence of paints on titanium: Study and characterization of oxide films, *Surface Technology*, 8 (1979) 203-24
- [Delplancke] J.L. Delplancke, M. Degrez, A. Fontana, R. Winaud, Self-colour anodizing of titanium, *Surface Technology*, 16 (1982) 153-162
- [Diamanti] M.V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedefferri, Interference colors of thin oxide layers on titanium, *Color research and application*, 33 (2008) 221-228
- [Dyer] C.K. Dyer, J.S.L. Leach, Breakdown and efficiency of anodic oxide growth on titanium, *Journal of Electrochemical Society*, 125 (1978) 1032-1038
- [Fadl-allah] S.A. Fadl-allaha, Q. Mohsenb, Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5849–5855
- [Feng] X.J. Feng, J.M. Macak, S.P. Albu, P. Schmuki, Electrochemical formation of self-organized anodic nanotube coating on Ti–28Zr–8Nb biomedical alloy surface, *Acta Biomaterialia*, 4 (2008) 318–323
- [Ferdjani] S. Ferdjani, D. David, G. Beranger, Anodic oxidation of titanium in phosphoric acid baths: Phosphorus incorporation into oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, 200 (1993) 191-194
- [Gaul] E. Gaul, Coloring titanium and related metals by electrochemical oxidation, *Journal of chemical education*, 70 (1993) 176-178
- [Ghikov] A. Ghikov, H. Tsuchiya, J.M. Macak, P. Schmuki, Titanium oxide nanotubes prepared in phosphate electrolytes, *Electrochemistry Communication*, 7 (2005) 505
- [Groshart] E.C. Groshart, Pickling and acid dipping, *Metal Finishing*, 98 (2000) 183-193
- [Habazaki1] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys, *Corrosion Science*, 45 (2003) 2063–2073

- [Habazaki2] H. Habazaki, K. Fushimi, K. Shimizu, P. Skeldon, G.E. Thompson, Fast migration of fluoride ions in growing anodic titanium oxide, *Electrochemistry Communications* 9 (2007) 1222–1227
- [Ishizawa] H. Ishizawa, M. Ogino, Formation and characterization of anodic titanium oxide films containing Ca and P, *Journal of Biomedical Materials Research*, 29 (1995) 65-72
- [Jouve] G. Jouve, A. Politi, P. Lacombe, G. Vuye, Study of some factors determining the growth and crystallization of anodic films on titanium in acidic media, *Journal of Less-Common Metals*, 59 (1978) 175
- [Karambakhsh] A. Karambakhsh, A. Afshar, S. Ghahramani, P. Malekinejad, Pure Commercial Titanium Color Anodizing and Corrosion Resistance, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 20 (2011) 1690-1696
- [Lamolle] S.F. Lamolle, M. Monjo, M. Rubert, H.J. Haugen, S.P. Lyngstadaas, J.E. Ellingsen, The effect of hydrofluoric acid treatment of titanium surface on nanostructural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells, *Biomaterials*, 30 (2009) 736-742
- [Leclere] D.J.LeClere, A.Velota, P.Skeldon, G.E.Thompson, S.Berger, J.Kunze, P.Schmuki, H.Habazaki, S. Nagata, Tracer Investigation of Pore Formation in Anodic Titania, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) 487-494
- [Lefrou] C. Lefrou, P. Fabry, J.C. Poignet, *Electrochimie : concepts fondamentaux illustrés*, EDP Science, Grenoble, 2013
- [Lévêque] R. Lévêque, *Traitements et revêtements de surface des métaux*, Dunod, Paris, 2007
- [Lewandoska] M. Lewandoska, M. Pisarek, K. Roźniatowski, M. Grądzka-Dahlke, M. Janik-Czachor, K.J. Kurzydłowski, Nanoscale characterization of anodic oxide films on Ti-6Al-4V alloy, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6460-6464
- [Lohrengel] M.M. Lohrengel, Formation of ionic space charge layers in oxide films on valve metals, *Electrochimica Acta*, 39 (1994) 1265
- [Low] C.T.J. Low, M. de la Toba Corral, F.C. Walsh, Anodising of titanium in methanesulphonic acid to form titanium dioxide nanotube arrays, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 89 (2011) 44-50
- [Macak1] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, Self-organized nanotubular oxide layers on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH₄F solutions, *Journal of Biomedical Materials Research*, 75 (2005) 928-933
- [Macak2] J.M. Macak, H. Tsuchiya, P. Schmuki, High-Aspect-Ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium, *Angewandte Chemie International Edition*, 44 (2005) 2100-2102

- [Macak3] J.M. Macak, K. Sirotna, P. Schmuki, Self-organized porous titanium oxide prepared in Na₂SO₄/NaF electrolytes, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 3679
- [Macak4] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova, P. Schmuki, Smooth anodic TiO₂ nanotubes, *Angewandte Chemie*, 44(2005) 7463-7465
- [Macak5] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Martens-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspect and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 621 (2008) 254-266
- [Marino] C.E.B. Marino, E.M. de Oliveira, R.C. Rocha-Filho, S.R. Biaggio, On the stability of thin anodic oxide films of titanium in acid phosphoric media, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1465-1476
- [Matykina] E. Matykina, J.M. Hernandez-Lopez, A. Conde, C. Domingo, J.J. de Damborenea, M.A. Arenas, Morphologies of nanostructured TiO₂ doped with F on Ti-6Al-4V alloy, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 2221-2229
- [Mc Cafferty1] E. McCafferty, J.P. Wightman, Determination of the concentration of surface hydroxyl groups on metal oxide films by a quantitative XPS method, *Surface and Interface Analysis*, 26 (1998) 549-564
- [Mc Cafferty2] E. McCafferty, J.P. Wightman, An X-ray photoelectron spectroscopy sputter profile study of the native air-formed oxide film on titanium, *Applied Surface Science*, 143 (1999) 92–100
- [Mertens] T. Mertens, H.Kollek, On the stability and composition of oxide layers on pre-treated titanium, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 30 (2010) 466–477
- [Mor] G.K. Mor, O.K. Varghese, M. Paulose, N. Mukherjee, C.A. Grimes, Fabrication of tapered, conical-shaped titania nanotubes, *Journal of Materials Research*, 18 (2003) 2588-2593
- [Narayanan] R. Narayanan, S.K. Seshadri, Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V - Structural and corrosion aspects, *Corrosion Science*, 49 (2007) 542-558
- [Ohtsuka] T. Ohtsuka, M. Masuda, N. Sato, Ellipsometric study of anodic oxide films on titanium in hydrochloric acid, sulfuric acid and phosphate solution, *Journal of The Electrochemical Society*, 132 (1985) 787-792
- [Petukhov] D.I. Petukhov, A.A. Eliseev, I.V. Kolesnik, K.S. Napolskii, A.V. Lukashin, Y.D. Tretyakov, S.V. Grigoriev, N.A. Grigorieva, H. Eckerlebe, Formation mechanism and packing options in tubular anodic titania films, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114 (2008) 440-447
- [Politi] A. Politi, Etude de l'oxydation anodique du titane non allié en milieu acide. Aspect cinétique de la croissance des films anodiques et rôle de divers paramètres expérimentaux sur leur morphologie et leur structure, Thèse de doctorat soutenue à Université Paris-Sud, 1970

CHAPITRE II DECAPAGE ET ANODISATIONS

- [Pourbaix] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, 2nd edition, NACE International, Houston, TX, 1974
- [Pu] P. Pu, H. Cachet, E.M.M. Sutter, Electrochemical impedance spectroscopy to study photo - induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 5938-5946
- [Raja] K.S. Raja, M. Misra, K. Paramguru, Formation of self-ordered nanotubular structure of anodic oxide layer on titanium, *Electrochimica Acta*, 51 (2005) 154-165
- [Roy] P. Roy, S. Berger, P. Schmuki, TiO₂ nanotubes: synthesis and applications, *Angewandte Chemie International Edition*, 50 (2011) 2904-2939
- [Say] W.C. Say, Y.Y. Tsai, Surface characterization of cast Ti-6Al-4V in hydrofluoric-nitric pickling solutions, *Surface and Coatings Technology*, 176 (2004) 337-343
- [Schneider] M. Schneider, U. Langklotz, A. Michaelis, Thickness determination of thin anodic titanium oxide films – a comparison between coulometry and reflectometry, *Surface and Interface Analysis*, 43 (2011) 1471–1479
- [Schutz] R.W.Schutz, D.E. Thomas, Corrosion of titanium and titanium alloys, In: *Metals handbook* (9th ed.) vol. 13. Metals Park, OH: ASM International; 1987. p. 669–706
- [Serruys] Y. Serruys, T. Sakout, D. Gorse, Anodic oxidation of titanium in 1M sulfuric acid, studied by Rutherford backscattering, *Surface Science*, 282 (1993) 279-287
- [Shibata1] T. Shibata, Y. C. Zhu, The effect of temperature on the growth of anodic oxide film on titanium, *Corrosion Science*, 37 (1995) 133-144
- [Shibata2] T. Shibata, Y. C. Zhu, The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium, *Corrosion Science*, 37 (1995) 253-270
- [Sibert] M.E. Sibert, Electrochemical oxidation of titanium surfaces, *Journal of Electrochemical Society*, 110 (1963) 65-72
- [Song] Y.Y. Song, P. Schmuki, Modulated TiO₂ nanotube stacks and their use in interference sensors, *Electrochemistry Communications*, 12 (2010) 579-582
- [Sul] Y.T. Sul, C.B. Johansson, Y. Jeong, T. Albrektsson, The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes, *Medical Engineering and Physics*, 23 (2001) 329-34
- [Sun] L. Sun, S. Zhang, X.W. Sun, X. He, Effect of electric field strength on the length of anodized titania nanotube arrays, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 637 (2009) 6-12
- [Sutter1] E.M.M. Sutter, G. J. Goetz-Grandmont, The behaviour of titanium in nitric-hydrofluoric acid solutions, *Corrosion Science*, 30 (1990) 461-476

- [Sutter2] E.M.M. Sutter, F. Hlawka, A. Cornet, Comparative behavior of titanium and zirconium in hydrofluoric-nitric acid pickling solutions, *Corrosion*, 46 (1990) 537-544
- [Taveira] L.V. Taveira, J.M. Macak, H. Tsuchiya, L.F.P. Dick, P. Schmuki, Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes, *Journal of The Electrochemical Society*, 152(2005) B405
- [Tongwen] X. Tongwen, Y. Weihua, Industrial recovery of mixed acid (HF + HNO₃) from the titanium spent leaching solutions by diffusion dialysis with new series of anion exchange membranes, *Journal of Membrane Science*, 220 (2003) 89-95
- [Tsuchiya] H. Tsuchiya, J.M. Macak, L. Taveira, E. Balaur, A. Ghicov, K. Sirotna, P. Schmuki, Self-organized TiO₂ nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 576-58
- [Van Gils] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn, Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, *Surface and Coatings Technology*, 185 (2004) 303-310
- [Vermilyea] D.M. Vermilyea, Anodic films, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, 3 (1963) 211
- [Yasuda] K. Yasuda, P. Schmuki, Control of morphology and composition of self-organized zirconium titanate nanotubes formed in (NH₄)₂SO₄/NH₄F electrolytes, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 4053-4061
- [Zhu] X. Zhu, K-H. Kim, Y. Jeong, Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial, *Biomaterials*, 22 (2001) 2199-2206
- [Zwilling1] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, Caractérisation d'oxydes anodiques poreux et compacts de titane et de TA6V, *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 22 (1997) 481-493
- [Zwilling2] V. Zwilling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media: An electrochemical approach, *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 921
- [Zwilling3] V. Zwilling, E. Darque-Ceretti, A. Boutry-Forveille, D. David, M.Y. Perrin, M. Aucouturier, Structure and physicochemistry of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy, *Surface and Interface Analysis*, 27 (1999) 629-637

**CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE
FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS
D'ANODISATION**

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

Dans ce chapitre, une revue de la littérature sur la fatigue des alliages de titane et sur l'influence des paramètres d'essais sur leur résistance en fatigue sera présentée. Ensuite, les résultats d'essais obtenus avec un procédé complet d'anodisation compacte et un procédé d'anodisation nanotubulaire seront présentés. Enfin, les mécanismes d'endommagement seront abordés par le biais de fractographies réalisées après chaque essai.

III.1 Bibliographie

III.1.1 L'endommagement en fatigue

L'endommagement en fatigue d'un matériau survient suite à une sollicitation mécanique cyclique (répétée un très grand nombre de fois). L'endommagement en fatigue se compose de trois parties, l'amorçage de fissure, la propagation de cette fissure et la rupture statique du matériau lorsque la charge dépasse la résistance mécanique statique.

III.1.1.1 L'amorçage des fissures

L'amorçage de fissures peut être décrit en deux étapes. La première est l'amorçage à proprement parler où les microfissures apparaissent et la deuxième correspond à la propagation de fissures courtes [Hall]. Le nombre de cycles provoquant l'amorçage peut atteindre 85% de la durée de vie totale de la pièce lorsque les contraintes appliquées sont faibles [Eylon1, Leyens]. Différents mécanismes peuvent entraîner l'amorçage de la fissure de fatigue.

Pendant l'essai, certains grains subissent une déformation plastique bien que la contrainte soit macroscopiquement inférieure à la limite d'élasticité. En effet, si les plans de glissement préférentiels du grain sont orientés dans le sens de la contrainte en cisaillement maximale (à 45° de la direction de chargement), les dislocations se propagent facilement. La propagation des dislocations continue jusqu'à ce qu'elles soient bloquées par un joint de grain ou par la surface. Ainsi, la déformation se concentre sur des plans de glissement préférentiel appelés bandes de glissement permanents. En surface les bandes de glissement permanentes de ces grains vont donner lieu à un phénomène d'intrusion/extrusion (Figure III.1) qui amène à la fissuration de ce matériau [Cottrell]. En effet, les parties révélées lors de ce phénomène s'oxydent et empêchent la surface de revenir à l'état initial. Finalement, le grain se fissure du fait de l'accumulation de ces déformations plastiques. Ce mécanisme donne lieu à des microfissures dans la direction du cisaillement maximum (où les dislocations se propagent préférentiellement).

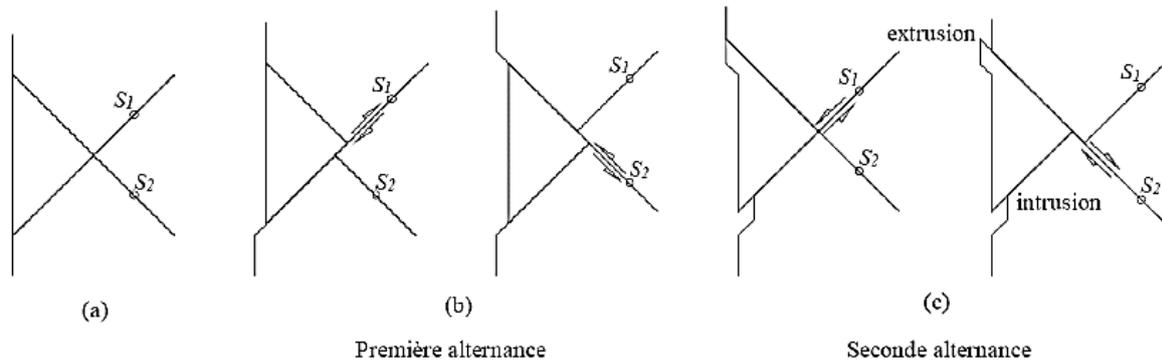


Figure III.1 : Mécanisme d'intrusion/extrusion [Cottrell].

Le mécanisme d'intrusion/extrusion n'est pas le seul mécanisme induisant un amorçage de fissure. La présence d'inclusions fragiles peut aussi provoquer l'amorçage de fissure (Figure III.2). Ces inclusions rompent avant la matrice créant une première fissure qui se propage ensuite dans la matrice. C'est notamment le cas pour certains alliages d'aluminium (série 7000 par exemple) [Patton]. Les joints de grain peuvent aussi être des lieux d'amorçage préférentiel [Hu].

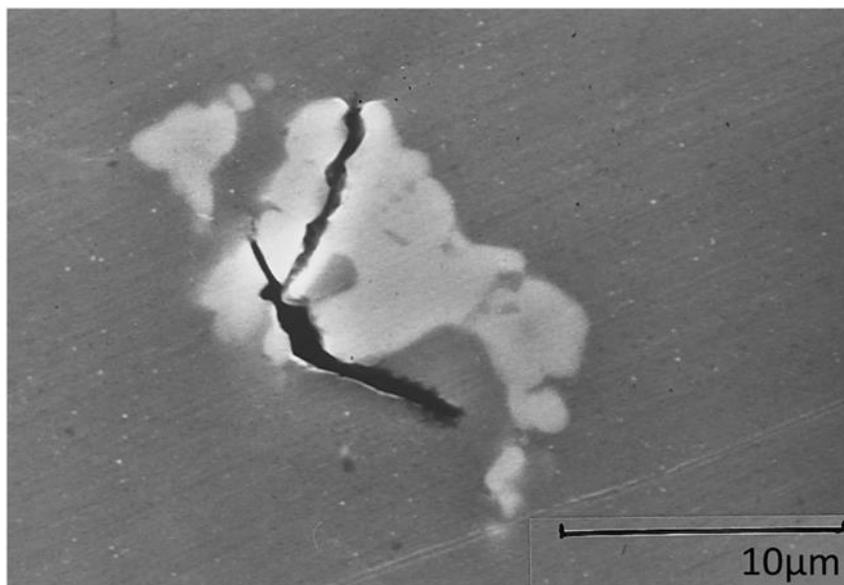


Figure III.2 : Image MEB d'une fissure s'amorçant sur inclusion [Patton].

En général, dans un matériau sain, ces microfissures apparaissent à la surface. Il y a trois principales raisons à cela : les dislocations sont plus mobiles, l'environnement oxyde le matériau et les défauts de surface (inclusion, rugosité, ...) facilitent l'amorçage. Dans le cas spécifique de l'alliage de titane TA6V, l'amorçage des fissures se produit généralement dans les grains α par le mécanisme des bandes de glissement permanent [Leyens]. Il y a une exception à faible contrainte où les interfaces α/β servent également de lieux de nucléation [Benson, Wells].

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

Il est difficile de définir précisément la limite entre la propagation d'une fissure courte et la propagation classique de fissures longues. Suresh et al. [Suresh1] proposent une définition en trois points d'une fissure courte :

- Une faible longueur par rapport à une dimension microstructurale pertinente.
- Une faible longueur par rapport à la taille de la zone plastifiée.
- Une longueur inférieure au millimètre.

La fissure courte va croître jusqu'à un certain point où les contraintes normales vont devenir plus importantes que les contraintes en cisaillement. La définition exacte d'une fissure courte est encore en discussion dans la communauté scientifique. Pearson [Pearson] a démontré que les fissures courtes ne suivent pas la mécanique linéaire élastique de la rupture. En effet, les fissures courtes se propagent plus rapidement que le prévoit cette théorie notamment en dessous de ΔK_{seuil} qui correspond au facteur d'intensité de contrainte nécessaire pour faire propager une fissure "longue". Cette différence est due à la taille de ces fissures par rapport à la zone de déformation plastique qu'elles génèrent. De plus, elles sont très perturbées par l'orientation des grains et la microstructure du matériau [Wagner, Eylon2, Hicks, Hall]. Dans ce cas, le modèle de micromécanique de la rupture rend alors mieux compte de la vitesse de propagation [Lankford].

Lorsque que la fissure courte a assez grandi, elle change de direction pour se propager dans la direction perpendiculaire (à l'échelle macroscopique) au chargement (Figure III.3). Cette propagation continue cycle après cycle jusqu'à la rupture de la pièce.

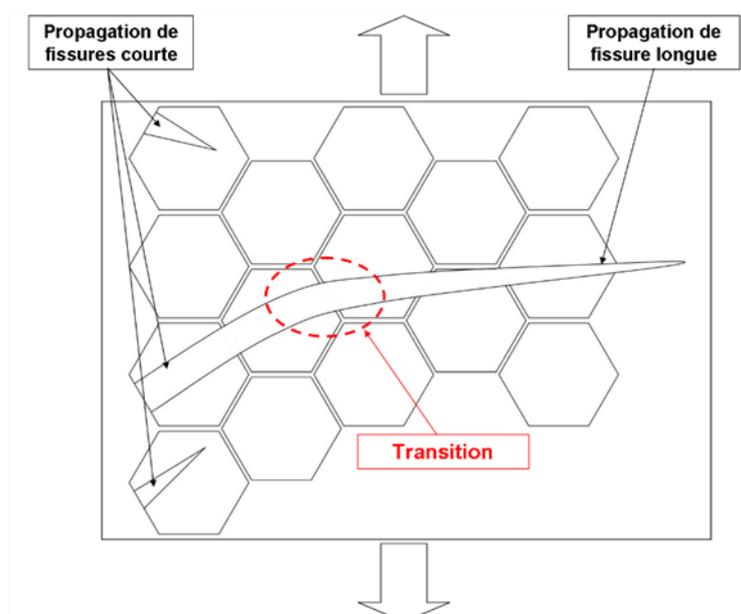


Figure III.3 : Transition d'un mode de propagation de fissure type fissure courte à un mode type fissure longue.

III.1.1.2 La propagation de fissures

La mécanique de la rupture est la théorie permettant d'évaluer la propagation d'une fissure longue. Elle permet de relier la vitesse de propagation à la variation d'amplitude du facteur d'intensité de contrainte. Dans le cas de la fatigue uni-axiale, les fissures longues propagent en mode I (Figure III.4), c'est-à-dire, perpendiculairement à la direction de chargement. La formule du facteur d'intensité de contrainte, dans ce cas, est la suivante :

$$K_I = F \sigma_{nom} \sqrt{\pi a}$$

Avec F un facteur de forme, σ_{nom} la contrainte nominale et a la longueur de la fissure

Il existe d'autres modes de propagation (Figure III.4) correspondant à une propagation par cisaillement dans le plan (mode II) et par cisaillement hors du plan (mode III) mais ils sont moins favorables à une ouverture de fissure et donc de propagation que le mode I. C'est pourquoi, ils sont plus rarement étudiés.

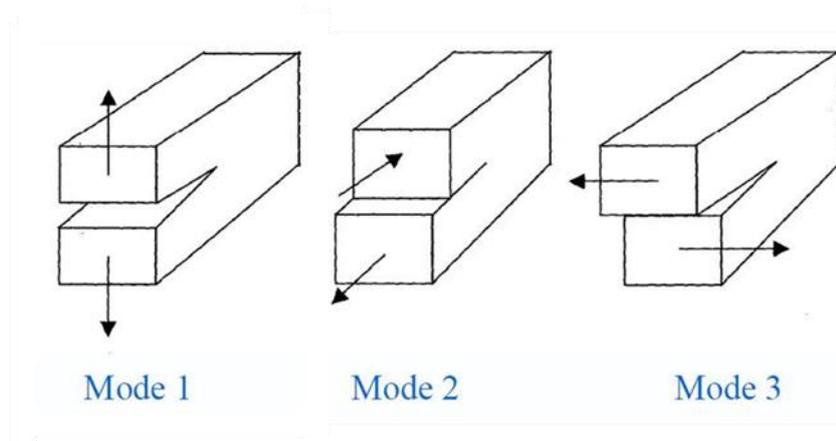


Figure III.4 : Les différents modes d'ouverture de fissure.

III.1.2 Quantification de l'endommagement en fatigue

III.1.2.1 Le chargement en fatigue

Comme nous l'avons vu précédemment, la fatigue correspond à l'endommagement et à la rupture des matériaux sous charge cyclique. Les essais de fatigue consistent donc à appliquer une charge cyclique (Figure III.5) à une éprouvette, souvent uniaxiale et inférieure à la limite d'élasticité. La résistance à la fatigue peut, par exemple, être caractérisée par un nombre de cycles à la rupture.

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

Pour effectuer ces essais, les paramètres suivants doivent être fixés : la fréquence des cycles, le rapport de charge et la charge maximale. La fréquence ne doit pas excéder une valeur limite afin d'éviter des échauffements de matériau qui pourraient perturber l'essai. Le rapport de charge (R) correspond au rapport de la charge minimale sur la charge maximale. Par exemple, dans le milieu aéronautique un rapport de charge de 0,1 (traction-traction) est fréquemment appliqué ; dans la littérature scientifique un rapport de charge de -1 (traction compression) est aussi très fréquent [Lutjering].

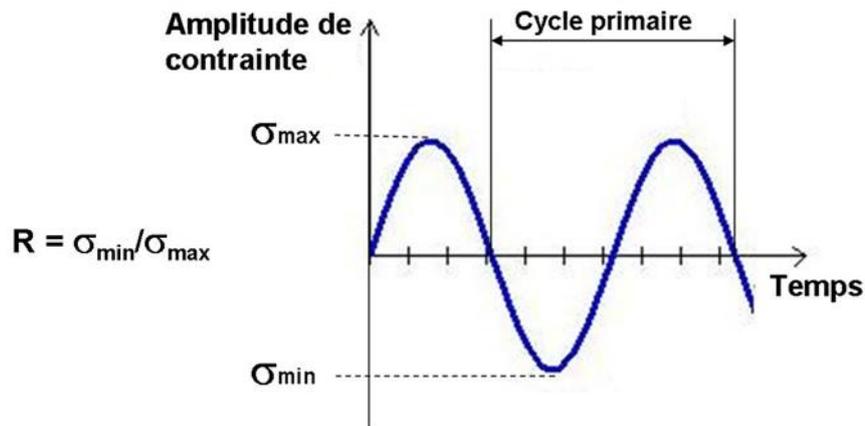


Figure III.5 : Profil de charge appliquée sur une éprouvette de fatigue.

III.1.2.2 Les courbes de propagation

Afin de caractériser la résistance à la fissuration par fatigue, un chargement (cf. § III.1.2.1) est appliqué sur une éprouvette pré-fissurée. Dans le cas de la propagation de fissures en fatigue, l'utilisation du facteur d'intensité de contrainte en mode I a été étendue par Paris [Paris] sous forme d'une variation au cours d'un cycle ($\Delta K_I = K_{\max} - K_{\min}$) afin de prévoir les vitesses de propagation (da/dN) de fissure et donc les durées de vie de pièces fissurées. Une courbe bi-logarithmique est obtenue avec en abscisse le ΔK_I et en ordonnée la vitesse de propagation de fissures. Cette courbe est divisée en trois stades (Figure III.6) :

- Le premier stade correspond au domaine de faibles vitesses de propagation. Cette propagation est fortement influencée par la microstructure, le rapport de charge et l'environnement. Le ΔK_{seuil} définit la valeur du facteur d'intensité de contrainte en dessous de laquelle les fissures ne se propagent pas.
- Le deuxième caractérise la croissance de fissures longues (la majorité de la propagation de fissure). Cette partie de la courbe est assimilée une droite dont l'équation empirique a été proposée par Paris [Paris].

$$\text{Equation de Paris : } \frac{da}{dN} = C(\Delta K_I)^m$$

Avec C et m des constantes dépendantes du matériau et des conditions d'essais

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

- Le troisième stade correspond à une augmentation brutale de la vitesse de propagation du fait de l'augmentation trop importante du facteur d'intensité de contrainte. A cette limite, K_{max} se rapproche de la valeur de la ténacité du matériau.

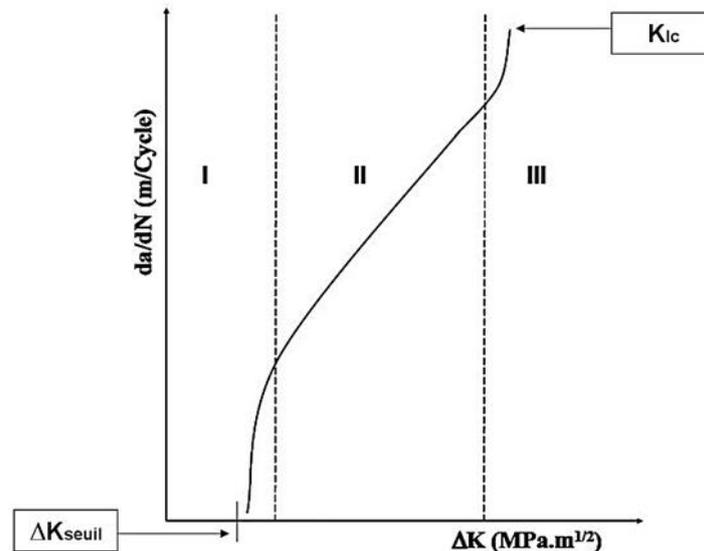


Figure III.6 : Exemple de courbe de propagation.

La valeur du seuil de propagation ΔK_{seuil} ne signifie pas la même chose que la limite d'endurance. Cette valeur signifie que si une fissure existe, elle ne se propagera pas si ΔK_i est inférieur au ΔK_{seuil} . La limite d'endurance correspondant plus à une probabilité d'amorçage et de propagation jusqu'à la rupture. Malgré tout, comme la limite d'endurance, le seuil de propagation dépend aussi de nombreux paramètres tels que le rapport de charge, la température, la fréquence ou l'environnement lors de l'essai [Bathias, Suresh2].

Dans la pratique, la fermeture de la fissure lorsque la contrainte baisse doit être prise en compte [Elber]. Ce mécanisme de fermeture se traduit par un état de contrainte locale en compression en pointe de fissure, dû à plusieurs phénomènes (déformation plastique, oxydation, ...) induisant une diminution de la variation du facteur d'intensité de contrainte. Pour prendre en compte cet effet, un facteur d'intensité de contrainte effectif est défini noté ΔK_{eff} . Donc plus une fissure se ferme (rapport de charge faible) moins le facteur d'intensité de contrainte perçu (ΔK_{eff}) par le matériau est important d'où une diminution de la vitesse de propagation de fissures [Elber].

III.1.2.3 Les courbes de Wöhler

Les courbes de Wöhler sont un des moyens pour caractériser les matériaux en fatigue. Elles représentent en abscisse le nombre de cycles à la rupture et en ordonnée l'amplitude de chargement. Elles sont obtenues grâce à des essais de fatigue jusqu'à la rupture à

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

différentes charges maximales (ou différentes amplitudes de contrainte) pour un rapport de charge et une fréquence donnés, chaque éprouvette étant un point de la courbe. Elles sont composées de trois parties qui représentent des stades de fatigue différents (Figure III.7) :

- La première partie appelée zone de fatigue oligocyclique, représente la fatigue du matériau pour des contraintes supérieures ou très proches de la limite d'élasticité. Elle s'étend d'un cycle à 10^5 cycles.
- Le deuxième domaine correspond à l'endurance limitée caractérisée par une augmentation rapide de la durée de vie du matériau avec une diminution de l'amplitude de chargement. Sur une échelle semi-logarithmique la courbe de ce domaine est parfois modélisée par une droite (équation proposée par Basquin, par exemple).
- La troisième partie est le domaine d'endurance illimitée où une asymptote horizontale indique la charge en dessous de laquelle le matériau ne subit plus d'endommagement en fatigue. Cette charge est couramment appelée limite d'endurance. Sur certains matériaux, aucune asymptote n'est apparente. La limite d'endurance est alors considérée comme étant égale à l'amplitude pour un nombre de cycles à la rupture de 10^7 . Elle est comprise entre 450 et 850MPa pour le titane en fonction des éléments d'alliages, de la microstructure et des paramètres d'essai.

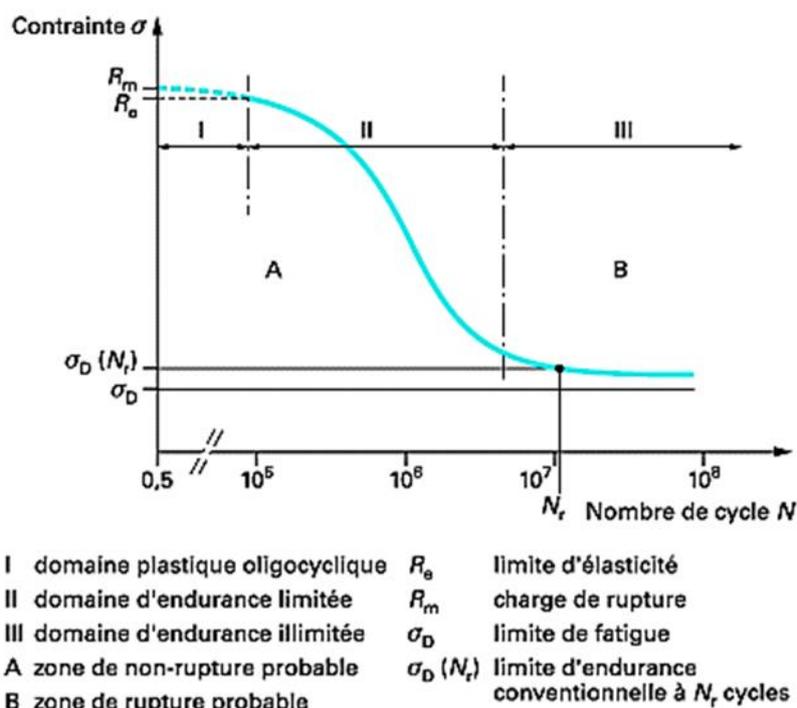


Figure III.7 : Exemple de courbe de Wöhler [Rabbe].

Certains auteurs se sont aussi intéressés à la résistance en fatigue après 10^7 cycles (fatigue gigacyclique) [Mughrabi, Yamaguchi, Bathias]. Ils constatent des ruptures d'éprouvette pour

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

des charges inférieures à la limite d'endurance. Ce type d'essai ne sera pas abordé dans ce manuscrit car il nécessite des appareillages spéciaux et parce qu'il est encore peu utilisé dans le domaine aéronautique.

III.1.3 Les paramètres d'essais et leurs effets

III.1.3.1 Le type de montage

Il existe plusieurs types de montage permettant de réaliser des essais de fatigue. Par exemple, il est possible de faire des essais de traction simple mais aussi de flexion ou même de flexion rotative. Chaque montage a ses inconvénients et ses qualités, il s'agit donc de choisir le montage le plus adapté aux problèmes traités.

III.1.3.2 Le rapport de charge

L'influence du rapport de charge sur la résistance en fatigue peut être synthétisée dans un diagramme de Haigh, par exemple. En général, il présente une évolution linéaire de la contrainte maximale à un nombre de cycles donné par rapport à la contrainte moyenne (Figure III.8).

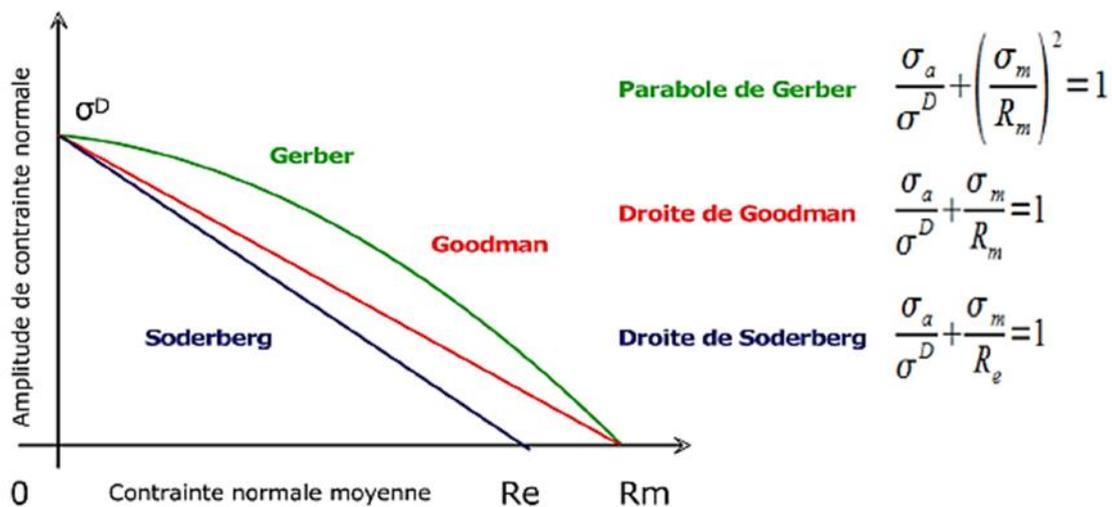


Figure III.8 : Diagramme de Haigh présentant les droites de Goodman, de Soderberg et de la courbe de Gerber.

Dans certains cas, une anomalie par rapport à la linéarité est détectée. C'est le cas pour les alliages de titane biphasés de microstructure bimodale et équiaxe (Figure III.9).

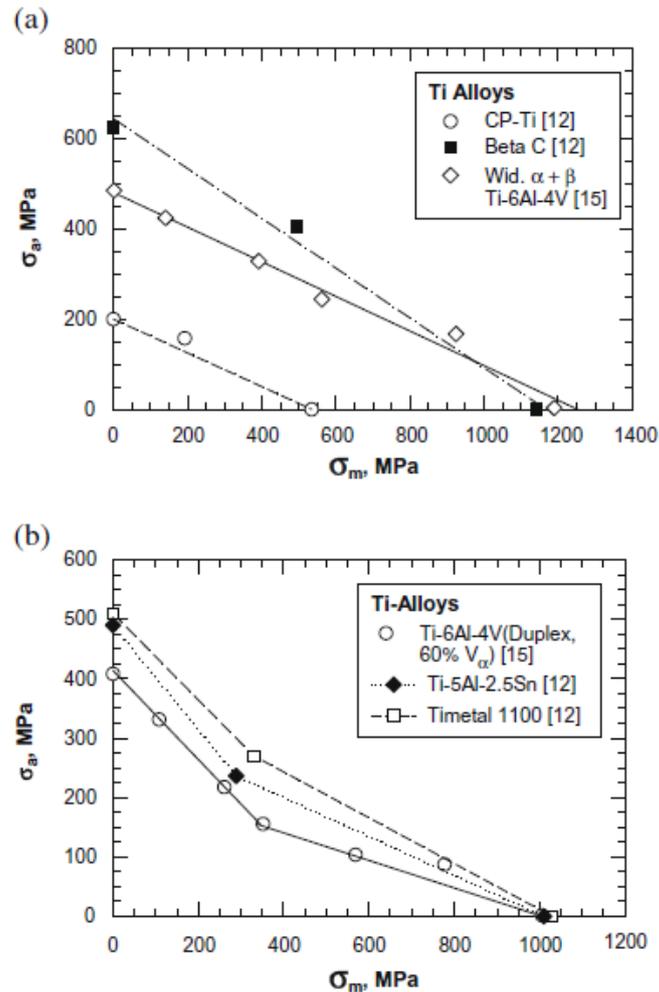


Figure III.9 : Diagramme de Haigh pour (a) des alliages de titane monophasés et (b) des alliages biphasés [Chan].

Cette anomalie par rapport à la linéarité est uniquement retrouvée dans les alliages de titane biphasés [Steele]. Chan l'explique par l'influence des grains durs (lamellaire ou β) sur les grains ductiles. Ceci modifierait les contraintes que subiraient les grains ductiles pendant l'essai. L'anomalie est observée lorsque le rapport de charge appliquée rend ce phénomène prépondérant [Chan]. Dans l'alliage de titane TA6V equiaxe, Morrissey et al. [Morrissey] constatent qu'une modification de comportement apparaît à un rapport de charge supérieur à 0,7. En dessous de ce rapport, l'amorçage des fissures se produit en surface tandis qu'au-dessus elle a lieu dans le volume du matériau. Cette modification serait due à une augmentation de la déformation plastique et au bi-phasage de l'alliage TA6V.

Pour ce qui est de la propagation de fissures, la théorie initialement proposée par Schmidt et Paris [Schmidt] implique une diminution linéaire du ΔK_{seuil} quand le rapport de charge augmente jusqu'à atteindre un plateau ou la propagation n'est plus affectée. Ce comportement est expliqué par le mécanisme de fermeture de fissures [Schmidt, Ritchie]. En général, l'augmentation du rapport de charge (ou de la contrainte moyenne) augmente

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

également la vitesse de propagation [Bathias]. Cet effet peut aussi être attribué à la fermeture de fissure. Ceci se produit quand le rapport de charge est faible ou négatif. Par contre, lorsque qu'il est important (supérieur à 0,8) la fissure ne peut pas se refermer, modifiant le comportement apparent en propagation.

Dubey et al. [Dubey] montrent sur des courbes de propagation obtenues sur alliage de titane TA6V equiaxe, une augmentation de la vitesse de propagation et une diminution du ΔK_{seuil} avec l'augmentation du rapport de charge. Irving et al. [Irving] précisent qu'au-dessus d'un rapport de charge de 0,35 la vitesse de propagation est indépendante du rapport de charge. Boyce et Ritchie [Boyce] confirment ces résultats sur l'alliage de titane TA6V. Ils précisent que ces variations à hauts rapports de charge peuvent être induites par d'autres phénomènes que la fermeture de fissures macroscopiques comme la propagation statique, la fermeture en pointe de fissure, etc...

III.1.3.3 La fréquence

La fréquence peut modifier la réponse d'un matériau en fatigue par trois phénomènes principaux : le taux de déformation, la température et l'importance de l'environnement. En effet, si le matériau est sollicité rapidement (fréquence très élevée), la déformation plastique maximale qui serait obtenue pour la même contrainte donnée mais appliquée lentement n'est pas atteinte (comme lors d'un choc, par exemple). Dans ce cas la résistance à la fatigue est améliorée par une augmentation de la fréquence [Bathias]. Mais une augmentation de la vitesse de sollicitation peut aussi entraîner une augmentation de la température interne. Cette augmentation de température induit généralement une augmentation de la vitesse de propagation (perte de propriétés mécaniques due à l'échauffement). Enfin une augmentation de la fréquence diminue le temps d'exposition des surfaces (notamment de la fissure) à l'environnement extérieur durant l'essai ce qui minimise l'effet de l'environnement sur le matériau et modifie la résistance en fatigue [Bathias].

Morrissey et al. [Morrissey] ont démontré qu'un alliage de titane TA6V equiaxe devient plus résistant à la fatigue lorsque la fréquence de sollicitation augmente notamment au-dessus de plusieurs centaines d'hertz. Par contre, il semble y avoir peu d'effet vis-à-vis de la fréquence en dessous de 400Hz surtout à faible rapport de charge ($R=0,1$). Boyce et Ritchie [Ritchie] confirment ces résultats, précisant qu'ils n'ont pas observé d'influence de la fréquence sur la vitesse de propagation entre 50 et 1000Hz [Boyce]. Ils émettent ainsi l'hypothèse que la fréquence a une influence majoritairement sur la phase d'amorçage de fissure.

III.1.4 L'influence de la microstructure du TA6V sur sa tenue en fatigue

Chaque microstructure des alliages de titane $\alpha+\beta$ (TA6V compris) a des comportements en fatigue différents, tant du point de vue de l'amorçage que de celui de la propagation.

Dans les alliages equiaxes, il est reconnu que la finesse des grains α est très importante et définit la durée de vie des alliages de titane (notamment l'amorçage de fissures) [Hall]. La phase α étant plus ductile que la phase β , elle concentre les déformations plastiques induites par une sollicitation en fatigue [Mahajan, Wells]. Les fissures s'amorcent sur les bandes de glissement permanent dans les grains α [Leyens]. Ainsi, plus la taille des grains α est petite plus le matériau est résistant en fatigue (Figure III.10) [Irving, Lutjering1]. Il est important de préciser que les microstructures equiaxes fines présentent les meilleures résistances en fatigue parmi toutes les microstructures [Lutjering]. Par contre, la propagation de fissures longues dans une microstructure equiaxe n'étant pas gênée, elle présente de plus grandes vitesses de propagation de fissure [Leyens].

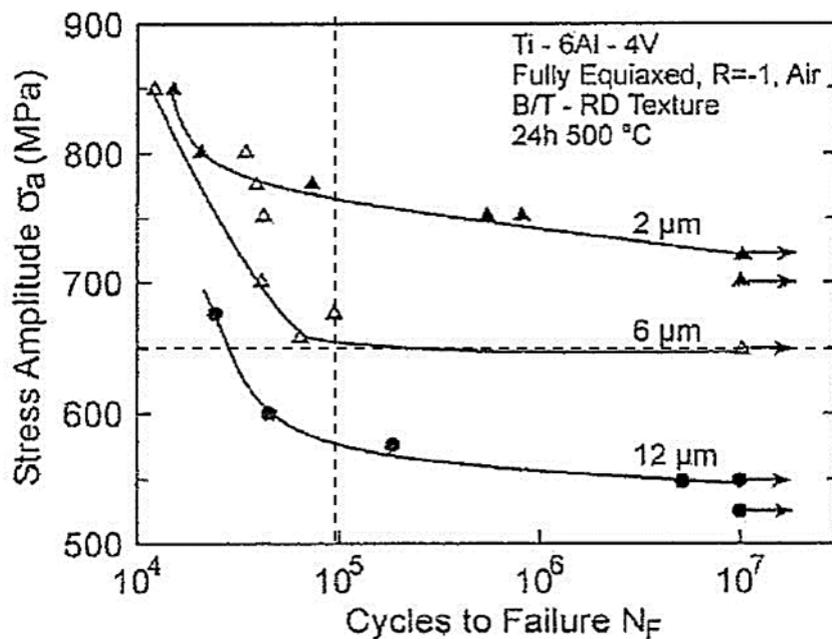


Figure III.10 : Courbes de Wöhler de plusieurs alliages de titane TA6V de microstructure equiaxe avec des tailles de grains α différentes [Lutjering].

Dans les microstructures lamellaires, la largeur des lamelles α est le paramètre microstructural influençant beaucoup la résistance en fatigue [Leyens, Ravichandran]. Plus la largeur des lamelles est grande moins le matériau est résistant en fatigue (Figure III.11). En effet, les plans de glissement persistants sont plus nombreux et la circulation des dislocations moins perturbée par les joints de grain. Cette microstructure a des limites de résistance en fatigue moins importantes que la microstructure equiaxe. L'amorçage se

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

produit soit à cause de bandes de glissement dans les lamelles α soit aux joints de grains α/β [Leyens, Mahajan]. D'un autre côté, la propagation des fissures est perturbée par l'enchevêtrement des phases ce qui oriente la fissure diminuant ainsi la vitesse de sa propagation. La vitesse de propagation est dépendante de la longueur des lamelles α car plus elles sont longues plus elles dévieront la fissure du chemin idéal (linéaire) [Oh, Irving]. La propagation est donc plus lente que dans la microstructure equiaxe. Les fissures courtes sont une exception à cette règle.

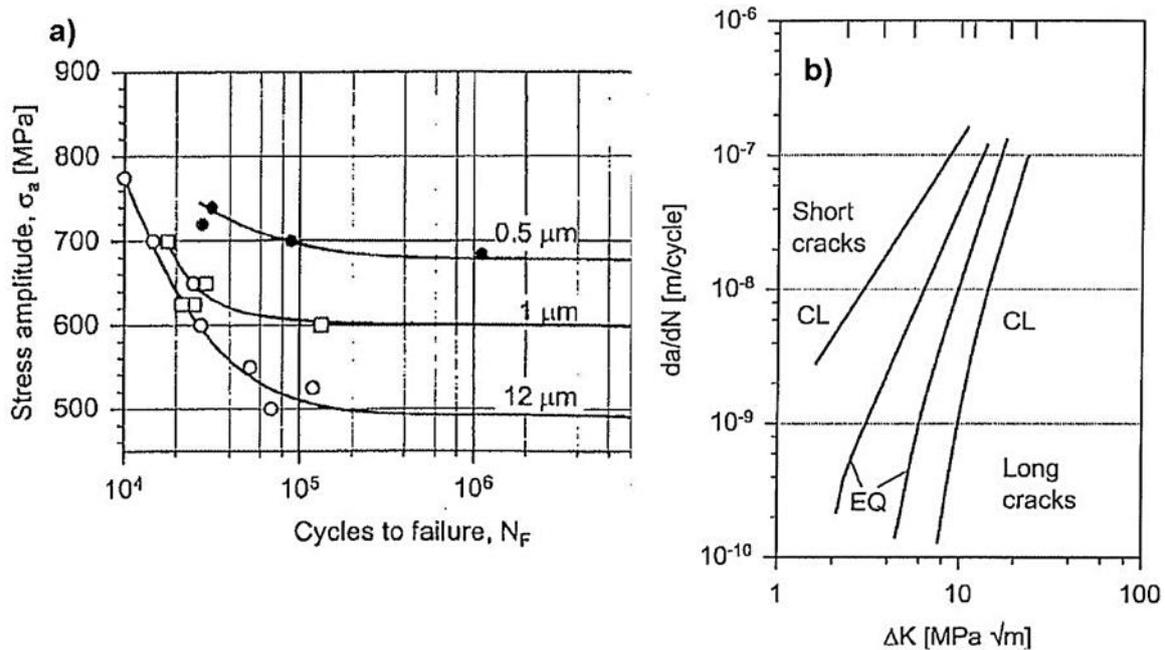


Figure III.11 : a) Courbes de Wöhler ($R=-1$) d'alliages de titane TA6V de microstructure lamellaire avec des largeurs de lamelles α différentes. b) Courbes de propagation de fissures sur une microstructure equiaxe (EQ) et lamellaire (CL) [Leyens].

Enfin, le comportement des microstructures bimodales dépend fortement de la proportion de phase α de la largeur des lamelles α (Figure III.12) et de la taille des grains α primaires. Une modification de l'un de ces paramètres modifie les sites d'amorçage [Boyers, Puschnik] et les mécanismes de propagation. Dans le cas de microstructure bimodale comportant plus de 60% de phase α , les propriétés en fatigue sont très similaires à celles de la microstructure equiaxe [Lutjering]. Dans les autres cas, les sites d'amorçage (soit à l'interface α/β soit dans les grains α) dépendent des différents paramètres d'essai [Leyens]. De même la propagation de la fissure est plus ou moins perturbée en fonction de la proportion en phase α et de la taille des grains biphasés. Par exemple, plus la taille des grains biphasés est grande et plus leur proportion est importante plus la fissure est déviée du chemin de moindre énergie et plus la propagation est lente.

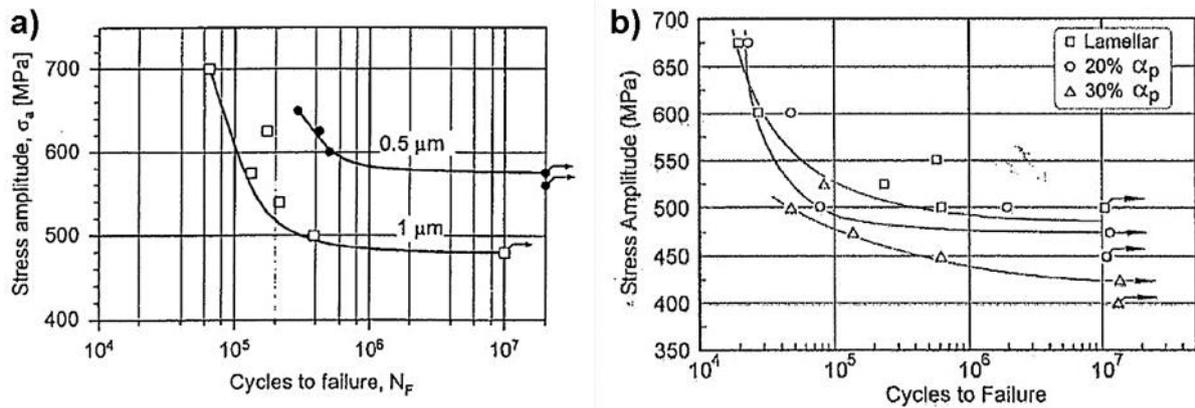


Figure III.12 : Courbes de Wöhler d'alliages de titane TA6V de microstructure bimodale. a) effet de la largeur des lamelles α b) effet du pourcentage de phase α [Leyens].

III.2 Méthodes expérimentales

Dans ce paragraphe les essais de fatigue sont présentés. Chaque essai rompu a été analysé en fractographie MEB afin de s'assurer de sa validité. Les méthodes expérimentales correspondant à ces essais sont présentées ci-dessous.

Les éprouvettes utilisées sont cylindriques avec un diamètre de la zone utile de 8mm. Elles sont suffisamment petites pour être traitées dans les cuves d'anodisation disponibles (cf. Chapitre I et II). De grandes précautions ont été apportées pour protéger au maximum la surface des zones utiles afin de limiter la présence de défauts de surface (impact, grippage, etc...).

Le choix du type d'essais a été guidé par les contraintes liées à l'anodisation (taille des éprouvettes, notamment). En outre les essais de fatigue fréquemment rencontrés dans le milieu aéronautique (principal domaine d'application des alliages de titane) sont des essais de traction-traction réalisés à des rapports de charge de 0,1.

Les essais ont été réalisés sur la machine d'essai MTS-810 avec des mors hydrauliques adaptés. Les essais sont des essais de traction-traction, sur des éprouvettes cylindriques, réalisés avec une fréquence de 10Hz. La fréquence a été choisie afin d'éviter les problématiques abordées dans le paragraphe bibliographique et pour correspondre à la gamme de fonctionnement de la machine d'essai. La pression de serrage dans les mors est de 35MPa annulant les risques de glissements. Le calcul des contraintes a été réalisé grâce aux diamètres initiaux mesurés au pied à coulisse.

Chaque échantillon a été analysé au MEB (ESEM XL30) après rupture. Les analyses ont été concentrées sur les zones d'amorçage tant en surface que sur le faciès. Tout défaut de

surface sur la zone d'amorçage annule la validité de l'essai. Il n'est donc pas reporté sur les courbes de fatigue présentées dans la suite du document.

Certains faciès ont aussi été photographiés afin de fournir des images macroscopiques de la zone de propagation.

III.3 Courbes de Wöhler expérimentales

III.3.1 Le traitement des éprouvettes

L'influence de deux procédés d'anodisation sur les propriétés en fatigue a été étudiée. Chaque procédé n'utilise que des éprouvettes tirées de la même barre. La première est un procédé d'anodisation compacte (procédé 1) comportant un état usiné, un état décapé et un état décapé puis anodisé de façon compacte. Le deuxième procédé d'anodisation (procédé 2) concerne l'anodisation nanotubulaire. Avec ce procédé des essais ont été réalisés sur des états de surface usinés, décapés et décapés puis anodisés. Les conditions pour le décapage et l'anodisation sont celles précisées au chapitre II et rappelées sur la Figure III.13.

Les éprouvettes issues de la barre 2 ont été usinées longtemps après celles issues de la barre 1 (Stratégie A). Une stratégie d'usinage plus rapide a été mise en place pour l'usinage des éprouvettes les plus récentes (Stratégie B), les paramètres d'usinage (vitesse de coupe, avance, profondeur de passe, plaquette) restant les mêmes par ailleurs. Ce changement de procédure d'usinage comporte un système de fixation différent pour la finition, une stratégie d'ébauche différente et une finition uniquement sur la zone de travail et les congés de raccordement (les têtes étaient finies sur les éprouvettes du procédé 1).

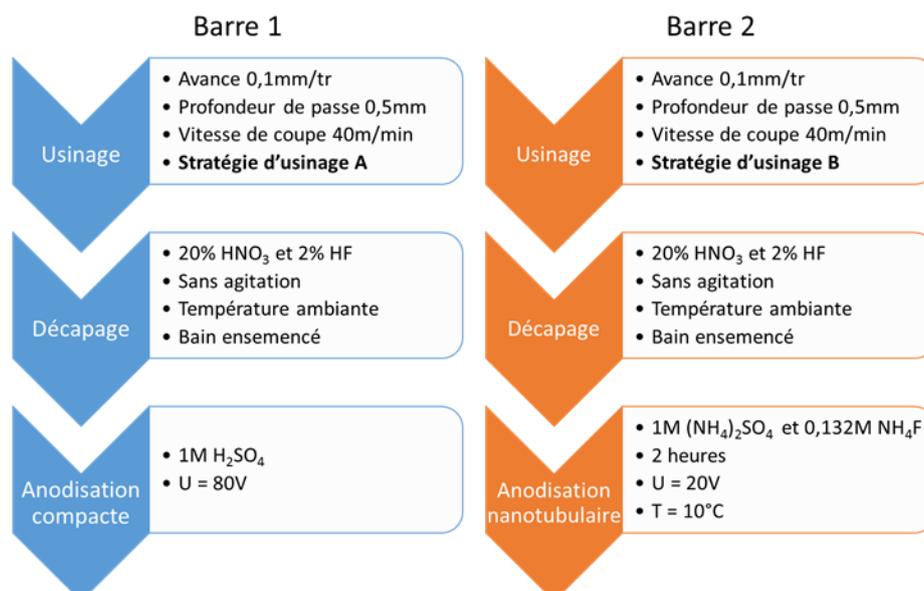


Figure III.13 : Résumé des traitements de surface réalisés sur les éprouvettes de fatigue avec en bleu le procédé d'anodisation compacte et en orange le procédé d'anodisation nanotubulaire.

III.3.2 Courbes de Wöhler

Tout d'abord, les courbes correspondant au procédé 1 sont présentées en Figure III.14. La courbe correspondant à l'étape usinée a une tendance quasi-linéaire entre 10^5 et 10^6 cycles et atteint une limite d'endurance de 837MPa. Après décapage, une modification du comportement est observée. Autour de 10^5 cycles les résultats sont similaires à ceux de l'état usiné mais les comportements diffèrent après une forte diminution entre 10^5 et 500 000 cycles. La limite d'endurance se stabilisant à environ 820MPa. Enfin l'anodisation compacte diminue la résistance en fatigue dès les premiers 50 000 cycles. Par exemple, pour des ruptures à 10^5 cycles la résistance passe de 837MPa à l'état décapé à 815MPa à l'état anodisé. Ce résultat est en accord avec les résultats de Leinenbach et Eifler [Leinenbach2] qui constatent une diminution de la résistance en fatigue après une anodisation sur du titane pur. Par contre, les mêmes auteurs [Leinenbach1] trouvent des résultats différents sur un alliage de titane Ti-6Al-7Nb anodisé sans donner d'explications précises des phénomènes mis en jeu. Dans notre cas, La limite d'endurance diminue légèrement pour atteindre 810MPa. Toutes ces diminutions successives peuvent sembler de faible intensité mais elles restent significatives au vue des incertitudes.

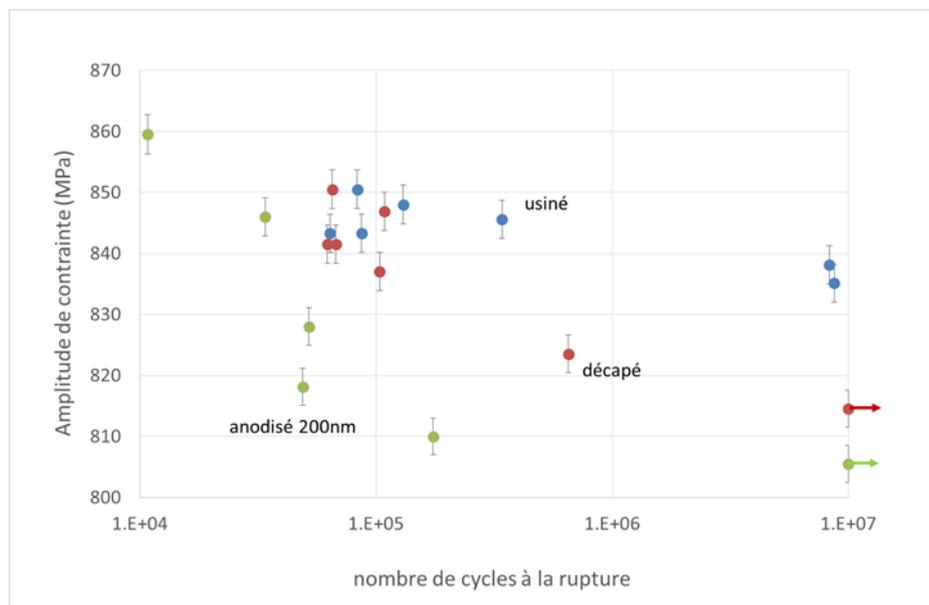


Figure III.14 : Courbes de Wöhler des différents états de surface correspondant au procédé 1.

Sur la Figure III.15, les courbes de Wöhler correspondant au procédé 2 sont présentées. Les résultats pour la courbe de référence usinée sont similaires à ceux obtenus précédemment pour le procédé 1. La tendance reste linéaire, ainsi le reste de la courbe peut être extrapolé grâce aux essais du procédé 1. Par contre, les résultats divergent lorsque les échantillons sont décapés. En effet, la diminution après 500 000 cycles n'est pas observée ici. Cette différence ne peut pas s'expliquer par des modifications du traitement de décapage. En

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

effet, le même décapage a été appliqué avec les mêmes pertes d'épaisseur. Ainsi, cette divergence de comportement pourrait s'expliquer par une différence entre les barres ayant servies dans les essais du procédé 1 et ceux du procédé 2 ou par des usinages légèrement différents. Quoiqu'il en soit, la différence ne semble intervenir qu'au niveau du décapage. Pour ce qui est de l'anodisation nanotubulaire, une légère diminution de la résistance en fatigue est observée après 10^5 cycles. Contrairement à l'anodisation compacte, le domaine d'endurance limitée n'intervient pas précocement et le comportement reste globalement linéaire. La diminution de la limite d'endurance est de l'ordre de la dizaine de MPa mais reste significative.

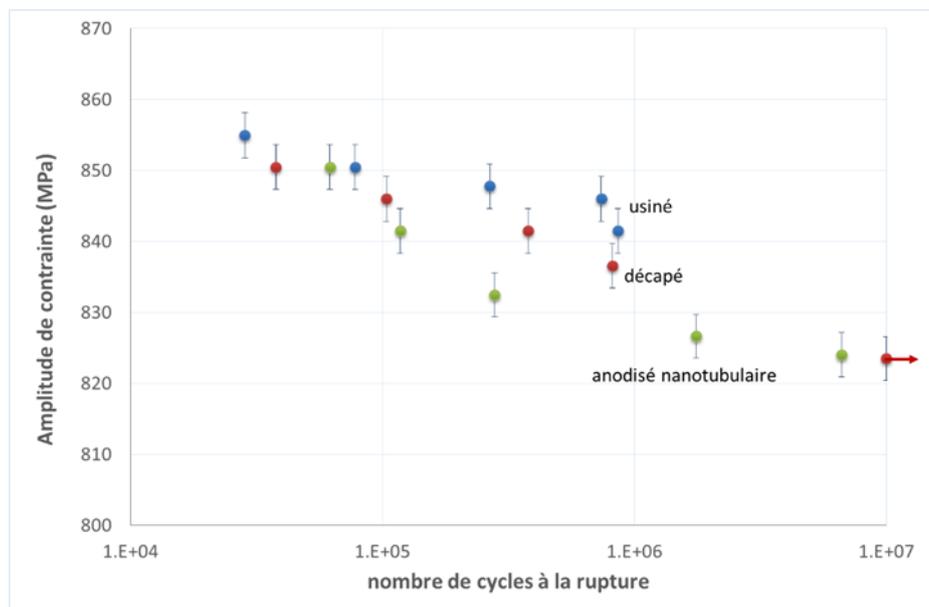


Figure III.15 : Courbes de Wöhler des différents états de surface correspondant au procédé 2.

III.4 Analyse des mécanismes de rupture en fatigue

Chaque éprouvette a été observée en fractographie afin de valider l'essai. Sur les premières séries d'essais, des problèmes de défauts de surface à l'amorçage ont été détectés (Figure III.16) sur un certain nombre d'éprouvettes. Ces marques apparaissent après l'usinage car elles recouvrent les stries d'usinage. Par la suite, une attention particulière a été portée à la protection des surfaces après l'usinage. Le problème n'a plus été observé.

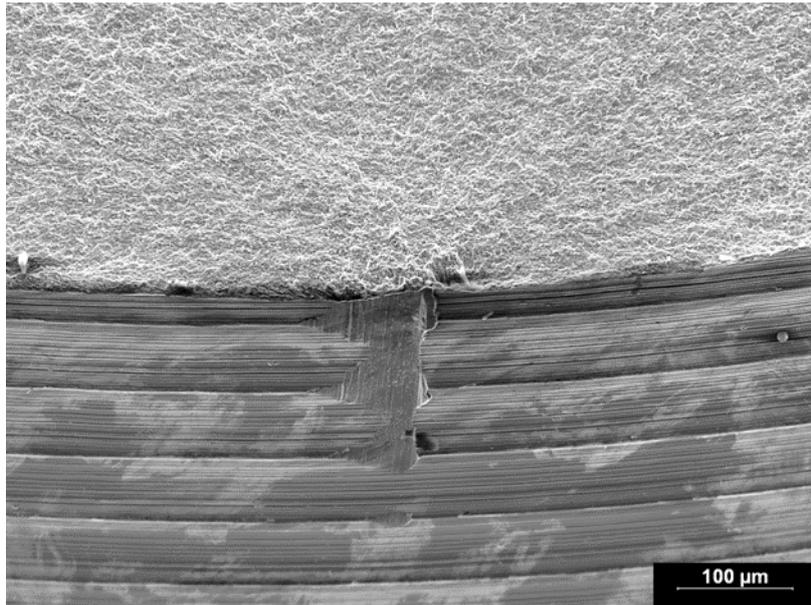


Figure III.16 : Défaut de surface sur un site d'amorçage, exemple d'essai non validé.

Si aucun défaut de surface n'est présent initialement, les départs de fissure se produisent généralement au fond des stries d'usinage. Dans la majorité des cas, un seul départ de fissure est observé bien que quelques essais présentent de la multi-fracturation (trois zones d'amorçage maximum). Les zones d'amorçage sont, en général, facilement repérables grâce aux rivières de fatigue (Figure III.17). Ainsi, la zone d'amorçage de fissure a été observée pour chacune des éprouvettes (Figure III.18). Malheureusement, le défaut microscopique ayant initié la fissure (grain clivé, défaut topographique, etc...) n'est pas toujours observable précisément. Les différents traitements de surface ne modifient pas les zones d'amorçage. Ils se produisent toujours en surface dans le fond d'une strie d'usinage et sont de tailles similaires (environ 5µm).

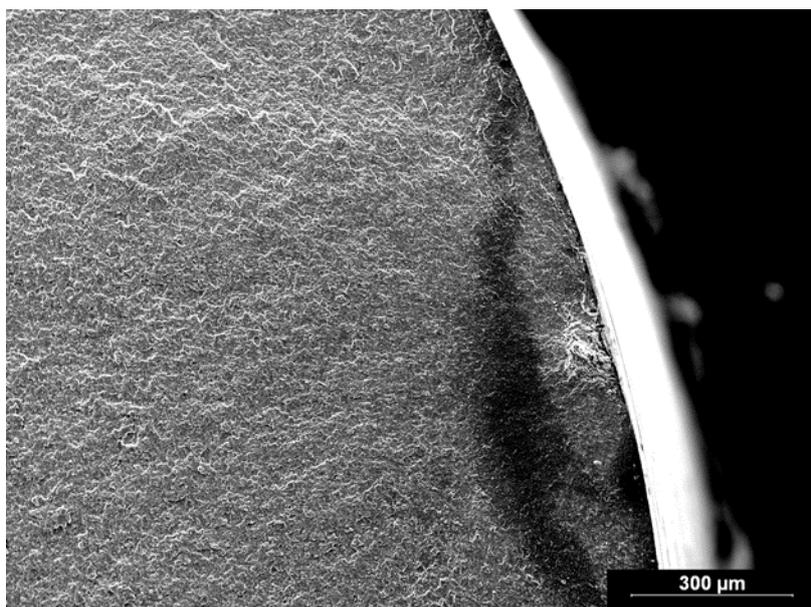


Figure III.17 : Exemple d'une fractographie présentant des rivières de fatigue indiquant la zone d'amorçage.

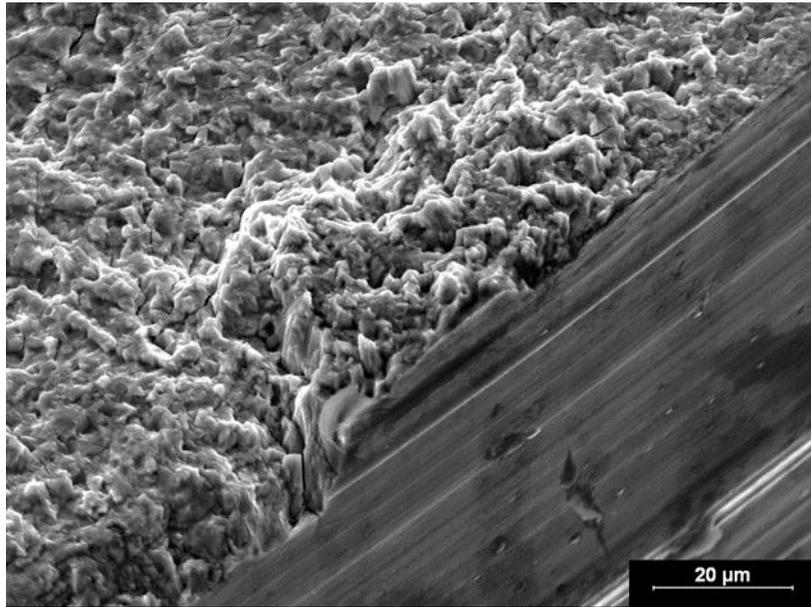


Figure III.18 : Zone d'amorçage classique pendant un essai de fatigue.

Dans le cas des éprouvettes anodisées avec le procédé 2 (nanotubulaire), le film anodique peut être observé sur les fractographies (Figure III.19). Ce n'est pas le cas pour l'anodisation compacte car le film est trop fin (200nm). Après peu de cycles, aucun défaut particulier n'est observé sur le film nanotubulaire à l'endroit de l'amorçage. Le film anodique n'est ni écaillé ni décollé sur toute la zone d'amorçage. Ce résultat concorde avec les résultats de fatigue qui montrent des résistances en fatigue similaires à celles de la surface usinée pour des faibles nombres de cycles. Sur la Figure III.19, le grain clivé fait environ $5\mu\text{m}$ ce qui correspond à la taille des grains α en accord avec la bibliographie [Leyens, Lutjering]. La taille de ce grain par rapport aux défauts observés au chapitre II pourrait expliquer qu'a priori aucun amorçage n'est observé sur de tels défauts.

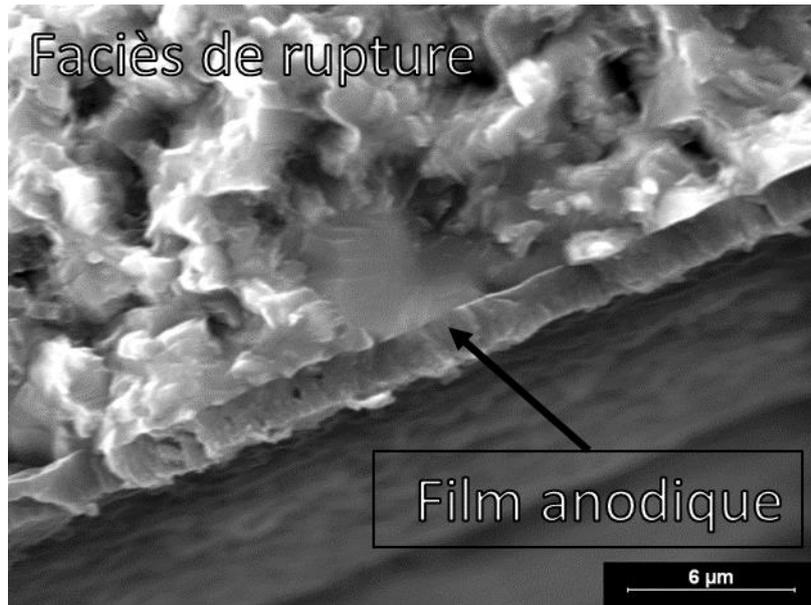


Figure III.19 : Image MEB d'une zone d'amorçage pour un essai court sur une éprouvette revêtue d'un film anodique nanotubulaire. Au centre un grain clivé peut être observé ainsi que l'épaisseur du film à la surface de l'éprouvette.

Par contre, si l'essai dure plus longtemps (avec des charges moins importantes), le film sur les vues en coupe présente de nombreux défauts. Sur la Figure III.20, le film semble fissuré à plusieurs endroits. Il est difficile de savoir si ces fissures sont les défauts repérés au chapitre II ou s'il s'agit de rupture a posteriori du film anodique. Malgré tout, les éprouvettes ayant fait un nombre de cycles important présentent des décohésions et de la multi-fissuration du film (Figure III.21). Plus les films cyclent plus les fissures sont répandues à la surface. Ainsi, il semblerait que le film anodique ait une certaine sensibilité à la fatigue. Cette sensibilité pourrait expliquer les diminutions de résistance après plusieurs centaines de milliers de cycles. En effet, la fissuration des films peut engendrer des concentrations de contraintes locales favorisant l'amorçage des fissures dans le substrat [Shahzad, Shiozawa].

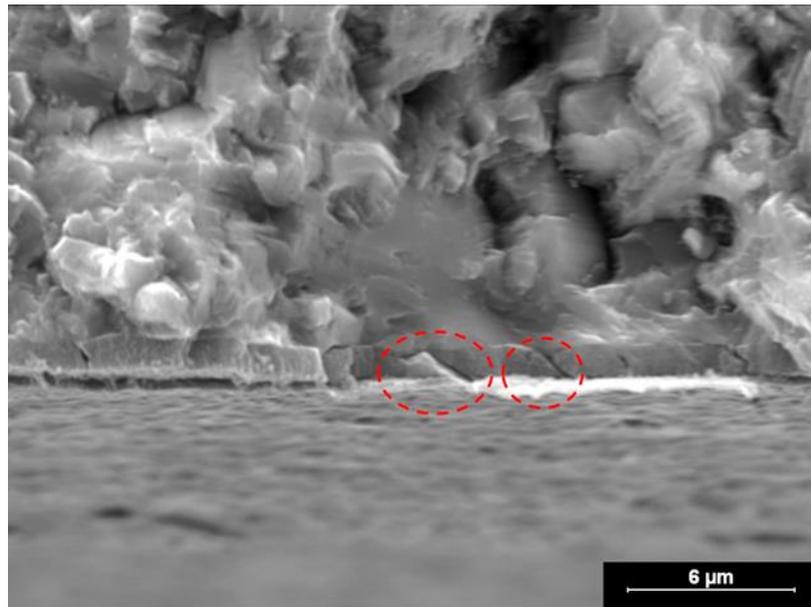


Figure III.20 : Image MEB d'une zone d'amorçage pour un essai long sur une éprouvette revêtue d'un film anodique nanotubulaire. Les cercles rouges soulignent les fissurations du film.

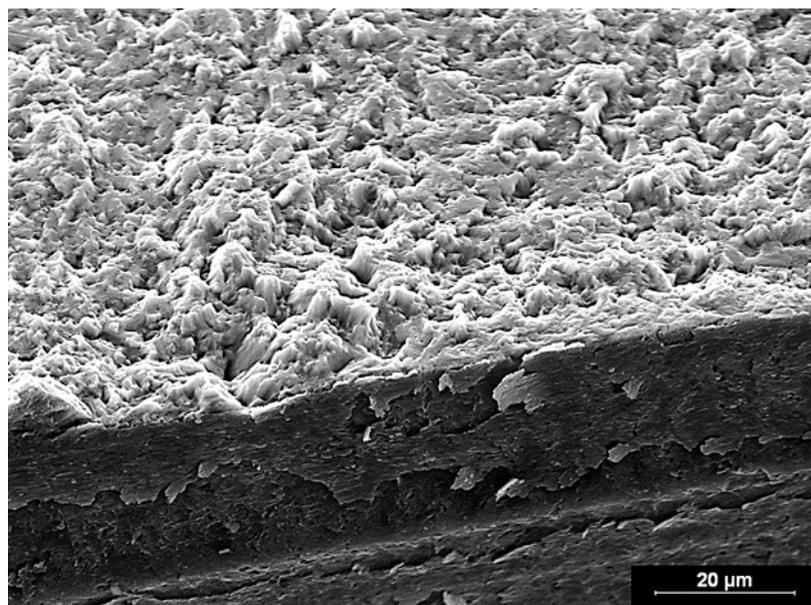


Figure III.21 : Image MEB d'un faciès de rupture en tilt de 30° sur une éprouvette ayant subi 7 000 000 de cycles. La multi-fissuration peut être observée à la surface de l'éprouvette (en bas de l'image).

La Figure III.22 présente une photographie de la forme de la zone de propagation. La fissure se propage initialement de façon concentrique à la zone d'amorçage puis une transition est observée où elle se propage vers l'intérieur de l'éprouvette. Ce changement de comportement est caractérisé par une zone plus brillante qui devient terne lorsque la propagation part vers le centre de l'éprouvette. Il est à noter que ce comportement est similaire quels que soient les traitements de surface (décapage, anodisation compacte, anodisation nanotubulaire). Des images MEB ont été réalisées dans les deux zones. Une

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

différence claire des profils est observée (Figure III.23). Dans la zone initiale, le faciès est moins torturé et plus facetté alors que dans la deuxième partie, le faciès est plus torturé avec des cupules. Ainsi, nous pouvons émettre l'hypothèse que la déformation durant la propagation est principalement élastique initialement mais devient localement plastique quand la surface diminue. D'ailleurs, après une perte de 5mm^2 de surface (50mm^2 initialement), la contrainte dépasse la limite d'élasticité.

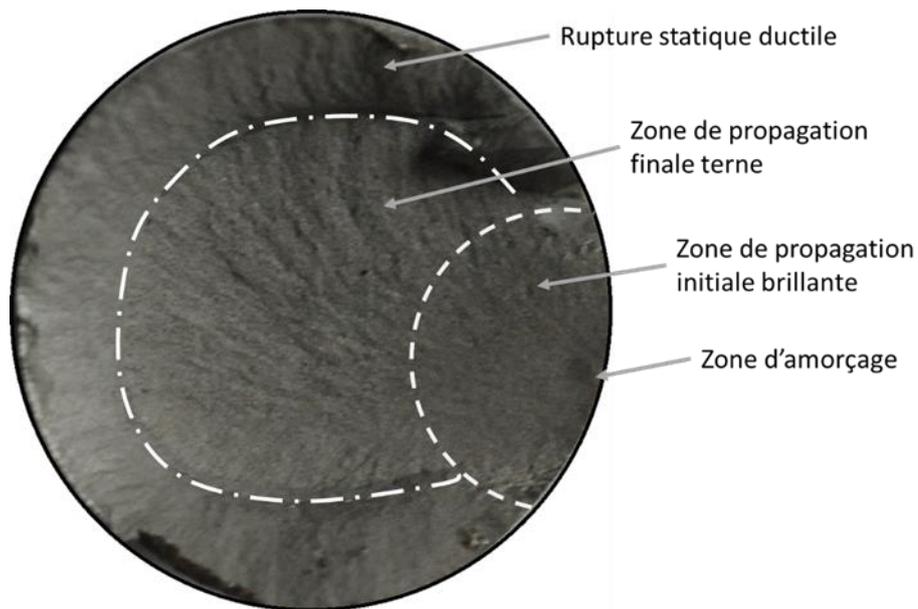


Figure III.22 : Photo d'un faciès de rupture fréquemment rencontré avec différentes zones de propagation.

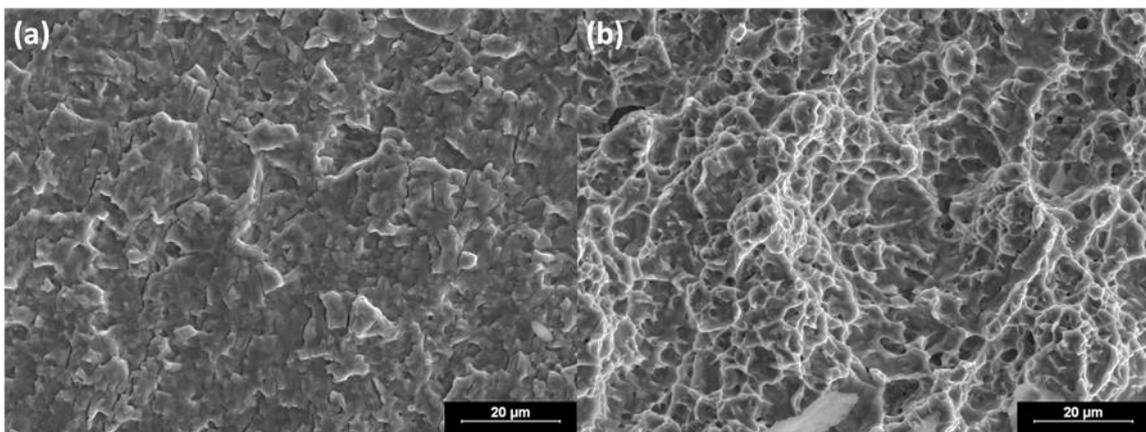


Figure III.23 : Différence de morphologies entre deux zones de propagation : (a) à proximité de l'amorçage de fissure et (b) loin de l'amorçage de fissure.

III.5 Conclusions

Dans les deux procédés d'anodisation, les états initiaux usinés présentent les mêmes résistances en fatigue avec une limite d'endurance proche de 835MPa. Par contre, après décapage les comportements diffèrent entre les deux procédés. A l'issue du procédé 1, la résistance en fatigue diminue alors qu'elle reste stable à l'issue du procédé 2. Pourtant, le décapage et les pertes d'épaisseur en résultant sont identiques dans les deux cas. Enfin les traitements d'anodisation, qu'ils soient compacts ou nanotubulaires, diminuent la résistance en fatigue. La limite d'endurance décroît de 10MPa après chacun de ces traitements. Ainsi, les anodisations ont un effet négatif sur la résistance en fatigue (**Objectif 2**). Aucun mécanisme d'amorçage spécifique au décapage et aux anodisations compactes n'a été observé. Par contre, la multi-fissuration du film anodique poreux après un certain nombre de cycles a été repérée. Ce mécanisme pourrait expliquer la perte de résistance en fatigue. Dans le chapitre suivant, nous allons tâcher de comprendre comment les traitements de surface agissent sur l'intégrité de surface pour expliquer ces modifications.

III.6 Références

- [Bathias] B. Bathias, J.P. Baillon, La fatigue des matériaux et des structures, Seconde édition, Ed. : Hermes, Paris, 1997
- [Benson] D.K. Benson, J.C. Grosskreutz, G.G. Shaw, Mechanisms of fatigue in mill-annealed Ti-6Al-4V at room temperature and 600°F, Metallurgical Transactions, 3 (1962) 1239-1248
- [Boyce] B.L. Boyce, R.O. Ritchie, Effect of load ratio and maximum stress intensity on the fatigue threshold in Ti-6Al-4V, Engineering Fracture Mechanics, 68 (2001) 129-147
- [Boyers] R.R. Boyer and J.A. Hall, Proc. Titanium '92, Science and Technology, ed. by F.H. Froes et al., TMS, Warrendale, PA (1993) 77-88
- [Chan] K.S. Chan, Changes in fatigue life mechanism due to soft grains and hard particles, International Journal of Fatigue, 32 (2010) 526-534
- [Cottrell] A.H. Cottrell, D. Hull, Extrusion and Intrusion by Cyclic Slip in Copper. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 242 (1957) 211-213
- [Dubey] S. Dubey, B.O. Soboyejo, W.O. Soboyejo, An investigation of the effect of stress ratio and crack closure on the micromechanisms of fatigue crack growth in Ti-6Al-4V, Acta Metallurgica, 45 (1997) 2777-2787
- [Elber] W. Elber, Fatigue crack closure under cyclic tension, Engineering Fracture Mechanics, 2 (1970) 37-44.

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

- [Eylon1] D. Eylon, C.M. Pierce, Effect of microstructure on notch fatigue properties of Ti-6Al-4V Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 7 (1976) 111-121
- [Eylon2] D. Eylon, P.J. Bania, Fatigue cracking characteristics of β -annealed large colony Ti-11 alloy, Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 9 (1978) 1273-1279
- [Hall] J.A. Hall, Fatigue crack initiation in alpha-beta titanium alloys, International Journal of Fatigue, 19 (1997) S23-S37
- [Hicks] M.A. Hicks, C.W. Brown, Short fatigue crack growth in planar slip materials, International Journal of Fatigue, 4 (1982) 167-169
- [Hu] Y.M. Hu, W. Floer, U. Krupp, H.J. Christ, Microstructurally Short Fatigue Crack Initiation and Growth in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, Materials Science and Engineering A, 278 (2000) 170-180
- [Irving] P.E. Irving, C.J. Beevers, Microstructural influences on fatigue crack growth in Ti-6Al-4V, Materials Science and Engineering, 14 (1974) 229-238
- [Lankford] J. Lankford, The growth of small fatigue cracks in 7075-T6 aluminum, Fatigue of Engineering Materials and Structures, 5 (1982) 233-248
- [Leinenbach1] C. Leinenbach, D. Eifler, Fatigue and cyclic deformation behavior of surface-modified titanium alloys in simulated physiological media, Biomaterials, 27 (2006) 1200-1208
- [Leinenbach2] C. Leinenbach, D. Eifler, Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium, Acta Biomaterialia, 5 (2009) 2810-2819
- [Leyens] C. Leyens, M. Peters, Titanium and titanium alloys: Fundamentals and applications, ed.: Wiley, 2005, Weinheim
- [Lütjering] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, ed.: Springer, 2003, Berlin
- [Mahajan] Y. Mahajan, H. Margolin, Low Cycle Fatigue Behavior of Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo: Part I. The Role of Microstructure in Low Cycle Crack Nucleation and Early Crack Growth, Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 13 (1982) 257-268
Part II. Cyclic deformation behavior and low cycle fatigue, Metallurgical Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 13 (1982) 269-274
- [Morrissey] R.J. Morrissey, D.L. McDowell, T. Nicholas, Frequency and stress ratio effects in high cycle fatigue of Ti-6Al-4V, International Journal of Fatigue, 21 (1999) 679-685
- [Mughrabi] H. Mughrabi, On the life-controlling microstructural fatigue mechanisms in ductile metals and alloys in the gigacycle regime, Fatigue & Fracture of Engineering, Materials & Structures, 22 (1999) 633-641

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

- [Paris] P. Paris, F. Erdogan, A Critical Analysis of Crack Propagation Laws, *Journal of Basic Engineering*, 85 (1963) 528-533
- [Patton] G. Patton, C. Rinaldi, R. Fougères, Study of fatigue damage in 7010 aluminum alloy, *Materials Science and Engineering A*, 254 (1998) 207-218
- [Oh] J. Oh, N.J. Kim, S. Lee, E.W. Lee, Correlation of fatigue properties and microstructure in investment cast Ti-6Al-4V welds, *Materials Science and Engineering*, A340 (2003) 232-242
- [Pearson] S. Pearson, Initiation of fatigue cracks in commercial aluminium alloys and the subsequent propagation of very short cracks, *Engineering Fracture Mechanics*, 7 (1975) 235-247
- [Puschnik] H. Puschnik, J. Fladischer, G. Lutgering, R.I. Jaffee, *Proc. Titanium '92, Science and Technology*, ed. by F.H. Froes et al., TMS, Warrendale, PA (1993) 131
- [Rabbe] P. Rabbe, H.P. Lieurade, A. Galtier, *Essais de fatigue - Part I, technique de l'ingénieur*, (2000) M4170
- [Ravichandran] K.S. Ravichandran, Near threshold fatigue crack growth behavior of a titanium alloy: Ti-6Al-4V, *Acta Metallurgica et Materialia*, 39 (1991) 401-410
- [Ritchie] R.O. Ritchie, B.L. Boyce, J.P. Campbell, O. Roder, A.W. Thompson, W.W. Milligan, Thresholds for high-cycle fatigue in a turbine engine Ti-6Al-4V alloy, *International Journal of Fatigue*, 21 (1999) 653-662
- [Schmidt] R.A. Schmidt, P.C. Paris, Threshold for fatigue crack propagation and the effects of load ratio and frequency. *Progress in Flaw Growth and Fracture Toughness Testing*, ASTM STP 536, Philadelphia (1973) 79-94
- [Shahzad] M. Shahzad, *Influence de la rugosité et des traitements d'anodisation sur la tenue en fatigue des alliages d'aluminium aéronautique 2214 et 7050*, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Toulouse, 2011
- [Shiozawa] K. Shiozawa, H. Kbayashi, M. Terada, A. Matsui, Effect of anodized coatings on fatigue strength in aluminium alloy, *5th International Conference of Computational and Experimental Methods*, 6 (2001) 397-406
- [Steele] R.K. Steele, A.J. Mc Evily, The high-cycle fatigue behavior of Ti-6Al-4V alloy, *Engineering Fracture Mechanics*, 8 (1976) 31-37
- [Suresh1] B. Suresh, R.O. Ritchie, the Propagation of Short Fatigue Cracks, *International Metals Reviews*, 29 (1984) 445-476
- [Suresh2] S. Suresh, *Fatigue of materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, United Kingdom, 1998, Cambridge

CHAPITRE III MODIFICATION DES PROPRIETES DE FATIGUE PAR LES TRAITEMENTS D'ANODISATION

- [Wagner] L. Wagner, J.K. Gregory, A. Gysler, G. Lutjering, in *Small Fatigue Cracks* (Eds R.O. Ritchie and J. Lankford), Proceedings, 2nd Engineering Foundation International Fatigue Conference/Workshop, Santa Barbara, CA, January 1986, TMSAIME, Warrendale, PA, (1986) 117
- [Wells] C.H. Wells, C.P. Sullivan, Low-cycle fatigue crack initiation in Ti-6Al-4V, *Transactions of ASM*, 62 (1969) 263-270
- [Yamaguchi] K. Yamaguchi, T. Abe, K. Kobayashi, E. Takeuchi, H. Hirukawa, Y. Maeda, N. Nagashima, M. Hayakawa, Y. Furuya, M. Shimodaira, K. Miyahara, Gigacycle fatigue data sheets for advanced engineering materials, *Science and Technology of Advanced Materials*, 8 (2007) 545-551

CHAPITRE IV MODIFICATIONS DE SURFACE INFLUENCANT LA RESISTANCE EN FATIGUE

Dans ce chapitre, l'influence des traitements de surface sur les paramètres d'intégrité de surface est étudiée en se restreignant aux paramètres connus comme facteurs pouvant influencer la fatigue mécanique [Moussaoui]. Ces paramètres décrivant la surface sont notamment : la microstructure, l'incorporation d'espèces chimiques fragilisantes, la topographie de surface et les contraintes résiduelles. Ils sont liés et l'évolution de l'un peut entraîner la modification d'un autre. Ils seront cependant traités indépendamment dans la suite du chapitre. Chaque partie débutera par une étude bibliographique traitant d'un des paramètres suscités. Par la suite, la caractérisation des modifications induites à chaque étape des procédés de traitements de surface utilisées et décrites au chapitre II sera abordée, en s'attachant d'une part à décrire leur influence sur le comportement en fatigue et d'autre part à présenter dans quelle mesure ils peuvent être modifiés dans les procédés de traitement de surface utilisés dans cette étude. Enfin, une dernière partie sera consacrée à la synthèse de ces résultats et à une discussion sur leur potentielle influence sur les résultats de fatigue présentés au chapitre précédent.

IV.1 Microstructure de surface

IV.1.1 Bibliographie

L'influence de la microstructure sur la résistance en fatigue a déjà été traitée au chapitre III. Si la microstructure de surface est modifiée, il est probable que les mécanismes d'amorçage soient modifiés en conséquence.

IV.1.1.1 Lien entre microstructure de surface de l'état usiné et le décapage

Le décapage en lui-même ne modifie pas la microstructure de surface car il n'induit aucun échauffement ni aucune déformation du matériau. Par contre, en dissolvant une partie de la surface il peut, par exemple, éliminer une partie de microstructure de surface générée par l'usinage. Ainsi, le décapage aura une influence sur la microstructure de surface en particulier si l'usinage induit une forte modification de la microstructure de surface. C'est pourquoi, il est très important de s'intéresser dans un premier temps à l'influence des conditions d'usinage sur la microstructure.

L'usinage est un traitement thermomécanique sévère qui engendre fréquemment de fortes déformations, des températures localement élevées, etc. Par exemple, la déformation plastique induite par les fortes charges pendant le processus de coupe peut engendrer une déformation de surface des grains dans le sens de coupe. L'échauffement en pointe d'outil pendant l'usinage induit un adoucissement de la surface par modification de la taille de grain par exemple [Ulutan]. Cet échauffement localisé est renforcé, dans le cas du titane, par la

faible conductivité thermique. Ainsi, la microstructure de surface peut être très différente de celle observée à cœur.

Les principales modifications de la microstructure observées dans la littérature sont une orientation des grains β dans le sens de coupe [Hughes], une diminution du pourcentage de phase β en surface et l'apparition d'une « couche blanche ».

L'orientation des grains β en surface est induite par une déformation plastique de la surface due aux fortes contraintes en pointe d'outil pendant l'usinage. Ce phénomène dépend donc des paramètres d'usinage influençant la pression en pointe d'outil comme la vitesse de coupe [Sun], l'usure d'outil [Che-Haron, Hughes], la profondeur de coupe [Hughes], etc...

La diminution du pourcentage de phase β est due aux fortes températures atteintes pendant la coupe (jusqu'à 1100°C) [Sun]. Ainsi, lors d'usinage sans lubrification ce phénomène est exacerbé. La phase β étant plus dure que la phase α une diminution de son pourcentage a tendance à modifier la résistance en fatigue.

Enfin certains auteurs observent une « couche blanche » induite par des usinages dans des conditions sévères [Che-Haron]. La Figure IV.1 montre que l'écroûissage de la microstructure de surface peut atteindre des profondeurs allant jusqu'à 20 μ m mais que la couche blanche n'est pas évidente (il pourrait s'agir d'un défaut de l'analyse MEB). Ce phénomène n'est pas encore bien défini et est encore en discussion [Velasquez].

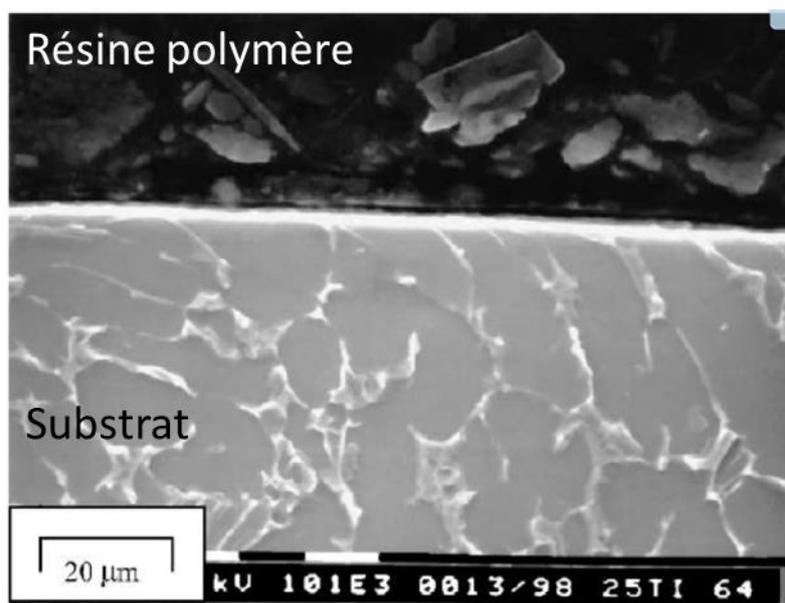


Figure IV.1 : Image MEB d'une surface usinée avec une vitesse de coupe de 100m/min sur TA6V. Exemple de déformation microstructurale et de couche blanche en surface [Che-Haron].

IV.1.1.2 Modification de la microstructure de surface par les traitements d'anodisation

Des modifications de la microstructure dues aux traitements de décapage et d'anodisation n'ont pas été reportées dans la littérature à notre connaissance. Elles semblent peu probables car ces traitements ne provoquent ni échauffement ni déformation plastique. Par contre, en dissolvant une partie de la surface, l'anodisation poreuse modifie indirectement la microstructure comme pourrait le faire un décapage, d'autant plus qu'une croissance du film différente sur la phase α par rapport à la phase β a été détectée (cf. Chapitre II).

IV.1.2 Méthodes expérimentales

La **microstructure** a été révélée avec la même procédure expérimentale qu'au chapitre I grâce à un polissage miroir et une attaque métallographique de 10s composée de 4%HF et 3%HNO₃. Les microstructures ont été analysées sur des vues en coupe dans le sens de l'usinage afin d'observer des éventuelles déformations. Les images ont été réalisées grâce à un MEB (XL30 ESEM SEM).

IV.1.3 Analyse des variations de la microstructure de surface

Les plaques laminées présentent une microstructure equiaxe fine qui est homogène à travers toute l'épaisseur (cf. Chapitre I). Ainsi le traitement de décapage en dissolvant la microstructure de surface initiale ne provoquera pas de changement microstructuraux.

Les barres forgées dans lesquelles ont été usinées les éprouvettes de fatigue présentent elles aussi une microstructure homogène entre la surface et le cœur du substrat. Par contre, comme précisé dans la bibliographie (cf. § IV.1.1), l'usinage peut modifier la microstructure de surface. Après des analyses par MEB aucun changement microstructural ne semble être induit pas l'usinage (Figure IV.2). Ainsi la microstructure de surface reste identique à la microstructure de cœur.

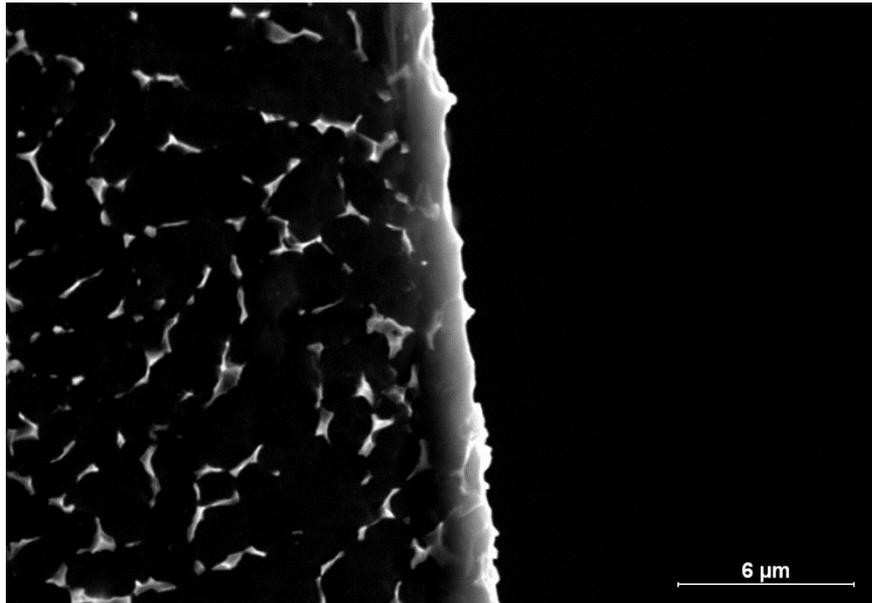


Figure IV.2 : Microstructure transversale de surface d'un échantillon usiné.

Pour résumer, aucune différence significative de microstructure entre le cœur et la surface de nos substrats n'a été détectée. De plus, aucun changement n'a été expérimentalement observé après les étapes de décapage et d'anodisation. En effet, il s'agit de procédés n'induisant ni de hausse de température importante ni de déformation plastique de la surface contrairement à certains traitements de surface comme l'oxydation micro-arc, les traitements de thermodiffusion ou encore les traitements mécaniques (grenailage et ball burnishing) [Cellard]. Par contre, le décapage a pour effet de dissoudre l'extrême surface du matériau. En supprimant la surface native de l'usinage, le décapage peut induire une modification de l'état de la matière à l'extrême surface supprimant les éventuels effets négatifs ou positifs de l'usinage autres que ceux liés directement à la microstructure telle qu'elle a été caractérisée comme le durcissement, le taux de dislocations, etc...

IV.2 Absorption d'espèces chimiques fragilisantes

IV.2.1 Bibliographie

Les incorporations d'hydrogène et d'oxygène ont été principalement étudiées car leurs effets sur les propriétés mécaniques ont souvent été reportés. De plus, ces deux espèces chimiques sont impliquées dans le traitement de décapage et d'anodisation contrairement au carbone et à l'azote (autres espèces induisant des durcissements). Concernant la capacité de stockage de l'hydrogène dans le TA6V, des analyses de désorption à température programmée et de sorption volumique ont déjà été réalisées [Bijlmer, Ogawa1, Ogawa2, Nagaoka, Xiaoli]. La cinétique de diffusion de l'oxygène dans le TA6V a été mesurée par la

mesure du gain de masse, de la profondeur de la zone de diffusion de l'oxygène et de durcissement sur des coupes d'alliage chargé en oxygène [Guleryuz].

IV.2.1.1 Le rôle de l'oxygène sur la résistance en fatigue

L'oxygène, élément alphasène, occupe les sites interstitiels du réseau hexagonal compact du titane α . Il entraîne une modification des paramètres de la maille cristalline. Ainsi, les dislocations ont plus de difficulté à circuler dans les plans de glissement. Le métal est donc moins ductile à température ambiante.

La présence d'oxygène absorbé a deux effets contradictoires sur la fatigue. Le premier est l'augmentation du nombre de cycles d'amorçage par la diminution de la mobilité des dislocations. Ceci amoindrit le mécanisme d'intrusion/exclusion. Par contre le deuxième effet est une augmentation de la vitesse de propagation (vrai à $R > 0,5$) due à la fragilisation du matériau [Lutjering]. A $R = 0,1$, la propagation de la fissure est par contre plus lente lorsque la concentration en oxygène augmente. Ceci est imputable au mécanisme de fermeture de fissure. Bache et al. [Bache] confirment que la propagation de fissure dans l'alliage de titane TA6V varie beaucoup en fonction des concentrations en oxygène absorbé. En résumé, il est difficile de connaître exactement l'effet de l'oxygène sur la fatigue à petit nombre de cycles (nombre de cycles de propagation proche du nombre de cycles à l'amorçage) alors que son effet bénéfique sur la fatigue à grand nombre de cycles est confirmé (Figure IV.3) (nombre de cycles à l'amorçage beaucoup plus important que le nombre de cycles de propagation) [Lutjering].

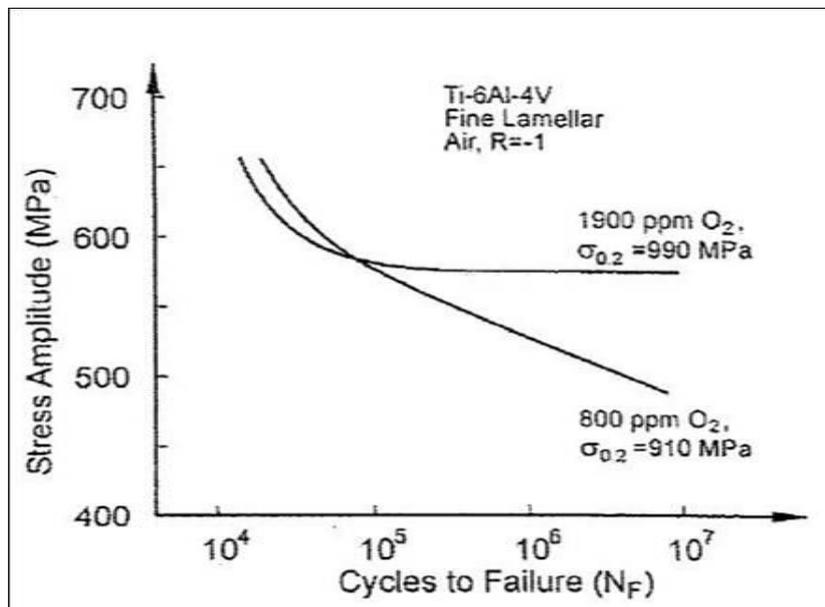


Figure IV.3 : Influence de la concentration en oxygène absorbé sur la tenue en fatigue de l'alliage TA6V de microstructure lamellaire [Lutjering].

IV.2.1.2 L'influence de l'hydrogène sur la résistance en fatigue

Les problèmes de fragilisation par l'hydrogène sont historiquement apparus sur des aciers. Par la suite, des phénomènes similaires ont été observés sur d'autres métaux dont le titane. L'hydrogène est le plus petit des atomes ; son rayon atomique, du même ordre de grandeur que la taille des sites interstitiels du réseau métallique, lui permet d'entrer facilement en solution d'insertion.

La fragilisation par l'hydrogène ne dépend pas uniquement de la quantité d'hydrogène absorbée mais plutôt de son état dans la matière [Nagaoko]. Il peut se trouver dans de nombreux états tels que de l'hydrogène de diffusion (en insertion dans le réseau), de l'hydrogène piégé dans les défauts (forme gazeuse) et/ou sous forme d'hydrure (précipités). La formation d'hydrure fragile est responsable de la rupture par l'hydrogène dans le TA6V [Eliezer]. La précipitation sous forme d'hydrure se produit lorsque que la concentration en hydrogène dépasse la solubilité de l'hydrogène dans le matériau. Ces hydrures sont de formule TiH_2 et ils s'agglomèrent aux joints de grain dans le cas du titane [Briant]. Par contre, les alliages de type β dissolvent de plus grandes quantités d'hydrogène sans induire de précipitation [Yokoyama, Ogawa1]. En effet, la solubilité de l'hydrogène dans la phase α est beaucoup plus faible que la solubilité dans la phase β (Tableau IV.1). L'hydrogène est donc préférentiellement sous forme dissoute dans la phase β dans les alliages $\alpha+\beta$ [Gerland]. Ainsi certains auteurs [Pittinato] pensent que la fragilisation proviendrait de la précipitation d'hydrures de titane qui privilégieraient l'amorçage de fissures. Hardie et al. [Hardie] constatent des précipitations d'hydrure pour des concentrations massiques d'hydrogène comprises entre 1500 et 3000ppm. C'est à partir de ces concentrations qu'ils relèvent une modification de la ductilité de TA6V equiaxe. L'hydrogène se dissout préférentiellement dans la phase β avant de précipiter. Etant donné que l'alliage de titane TA6V peut dissoudre plus d'hydrogène que le titane pur, il est moins sensible à la fragilisation. Par contre, les effets sur la résistance en fatigue restent à prendre en compte.

<i>phase</i>	α	β
<i>Solubilité à T_{amb}</i>	20-40ppm (masse)	2% (masse)
<i>Coefficient de diffusion</i>	10^{-11} - 10^{-10} cm ² /s	10^{-7} cm ² /s

Tableau IV.1 : Récapitulatif des solubilités et des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans les différentes formes allotropiques du titane; comparaison entre la phase α et la phase β [Gerland].

Les propriétés en fatigue sont fortement affectées par l'hydrogène. La propagation est facilitée par la baisse de ductilité des alliages de titane [Nakasa, Gerland]. Bien entendu en fonction du type d'alliage, les concentrations induisant des effets marqués seront différentes (300ppm pour des quasi- α , plus élevé pour les alliages β). Des diminutions de la limite d'endurance ont aussi été reportées dans les alliages β [Nakasa] mais aussi dans les alliages

α (Figure IV.4)[Evans]. Les ruptures par clivage sont, en général, observées lorsque la concentration en hydrogène augmente [Evans, Nakasa].

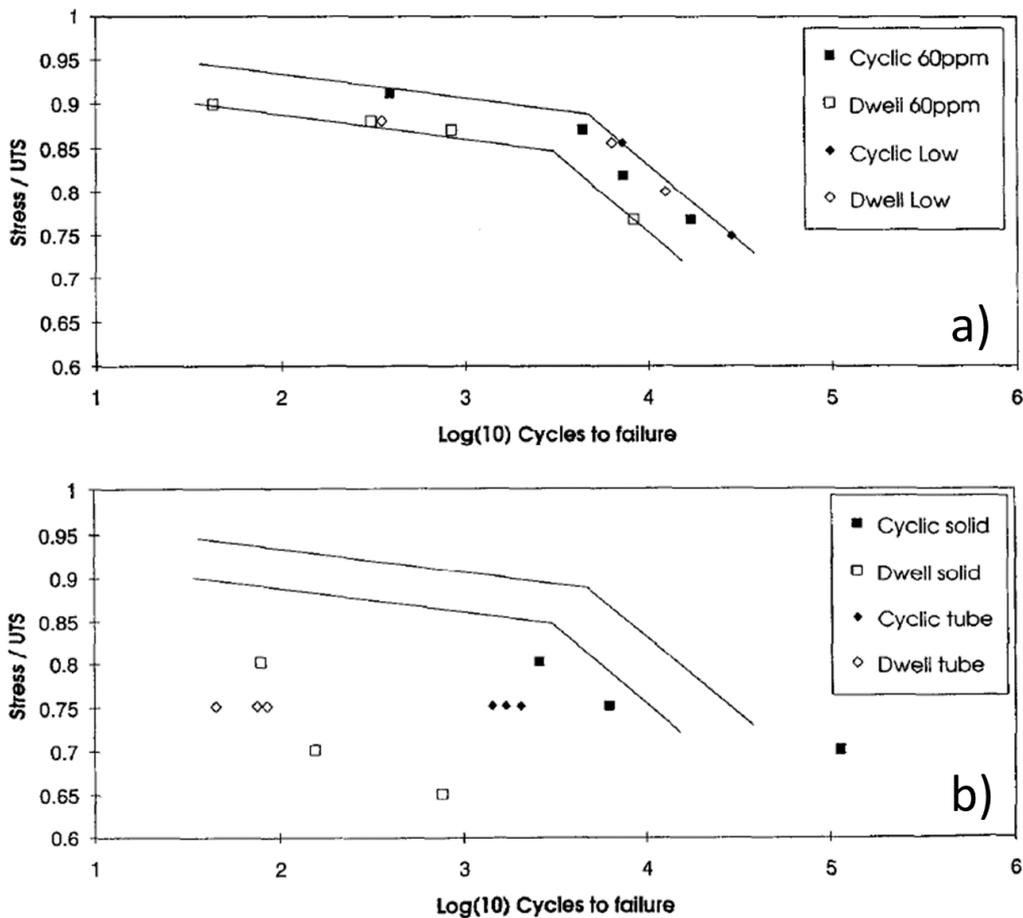


Figure IV.4 : Influence de la concentration en hydrogène sur la résistance en fatigue de l'alliage de titane IMI685 (alliage quasi- α). a) concentration d'hydrogène de 20 (Cyclic low et Dwell low) et 60 ppm pour deux types de sollicitation et b) concentration d'hydrogène supérieure à 100ppm sur des tubes et des éprouvettes pleines [Evans].

IV.2.1.3 Absorption d'oxygène et d'hydrogène pendant le procédé d'anodisation

L'absorption d'oxygène durant un décapage fluo-nitrique est relativement faible mais pourrait avoir une importance non négligeable sur la résistance en fatigue car il se concentre à la surface. Lamolle et al. [Lamolle] relèvent qu'un décapage de 150s dans un bain d'acide fluorhydrique à 0,2% massique sur du titane commercialement pur induit une profondeur de pénétration de l'oxygène de 250nm. Pour des décapages plus agressifs, des profondeurs de pénétration et/ou des concentrations d'oxygène plus importantes peuvent être attendues.

En ce qui concerne l'absorption d'hydrogène, le titane pur et l'alliage de titane TA6V ont été comparés, dans le cas d'un décapage à chaud (60°C) à l'acide sulfurique de quelques minutes [Nagaoka]. Le TA6V absorbe moins d'hydrogène que le titane pur. Nagaoka et al. [Nagaoka]

relèvent des absorptions d'hydrogène dans du TA6V pouvant aller jusqu'à 150ppm après 1 heure d'immersion. Ils précisent que ce niveau d'enrichissement n'a aucun effet sur les propriétés mécaniques statiques. Des absorptions d'hydrogène ont aussi été mesurées dans des solutions fluorées après des temps d'immersion importants [Yokoyama]. Pour ce qui est du décapage fluo-nitrique des alliages de titane, Bijlmer [Bijlmer] a, dès 1970, montré le lien entre absorption d'hydrogène et concentration en acide nitrique dans le bain (Figure IV.5). Sur cette courbe, l'absorption décroît rapidement dès que la concentration en acide nitrique augmente grâce à la réaction d'oxydation induite par l'acide nitrique (moins de dégagement d'hydrogène et surface protégée).

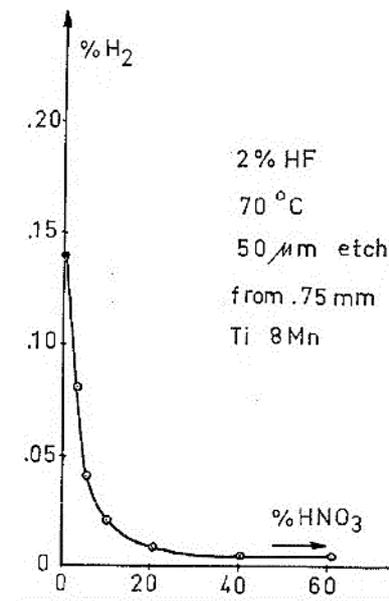


Figure IV.5 : Courbe de désorption d'hydrogène sur un alliage de titane décapé avec des bains de décapage ayant des concentrations en acide nitrique différentes [Bijlmer].

A notre connaissance, aucun article n'a encore reporté l'absorption d'oxygène ou d'hydrogène pendant l'anodisation compacte. Elles semblent, en effet, peu probables dans le cas de l'anodisation compacte car les traitements sont, en général, courts. De plus, la couche de passivation imperméable est toujours présente pendant tout le traitement. Par contre, le problème se pose dans le cas du décapage car ce traitement implique une réaction de dissolution mettant à nu le métal et induisant un dégagement gazeux non négligeable.

IV.2.2 Méthodes expérimentales

L'analyse de l'**absorption d'espèces chimiques fragilisantes** a été réalisée grâce à une méthode SIMS (cf. p43 pour plus de détail). Cette méthode a été choisie parce qu'elle est très sensible et permet de connaître les profils de compositions élémentaires en profondeur aux interfaces entre film de passivation ou film anodique et le métal. Bien que des valeurs quantitatives ne soit pas aisées à obtenir, cette méthode est efficace pour comparer des

évolutions significatives de la composition interne. Par exemple, Thair et al. [Thair] ont obtenu les profils en profondeur du titane, de l'aluminium, du vanadium, de l'azote et de l'oxygène d'une couche de passivation d'un échantillon de TA6V. Lamolle et al. [Lamolle], quant à eux, ont étudié l'influence du temps de décapage sur les profils SIMS de l'oxygène, du fluor et de l'hydrogène sur du titane pur.

Ces analyses sont réalisées sur des plaques laminées puis polies jusqu'au micron. Seul des plaques laminées seront étudiées pour deux raisons. Parce qu'il est difficile de faire ces caractérisations sur des surfaces cylindriques et parce qu'il n'y a pas de raison, a priori, pour que l'absorption soit différente d'un substrat à l'autre.

IV.2.3 Mesure de l'absorption d'espèces chimiques fragilisantes

IV.2.3.1 Absorption d'oxygène

La Figure IV.6 (voir aussi Figure II.13 et II.30) montre les profils de l'oxygène après chaque étape du traitement d'anodisation compacte, c'est à dire, après le polissage, le décapage et l'anodisation compacte à 80V. Dans le cas des substrats poli et décapé, le pic initial situé à l'extrême surface (temps de pulvérisation inférieur à 200s) a été attribué à la couche de passivation. Sittig et al. [Sittig] mettent en évidence que la couche de passivation naturelle (avant décapage) sur l'alliage TA6V est composée en majorité de TiO_2 mais comprend aussi du Al_2O_3 et V_2O_5 d'où un signal en oxygène important. Lamolle et al. [Lamolle], quant à eux, montrent clairement que des temps de décapage importants (supérieurs à 150s) dans une solution à 0,2% massique HF causent une augmentation de la concentration en oxygène à l'interface oxyde/métal pour du titane pur. Pour l'alliage TA6V, nos résultats ne montrent pas une telle augmentation. Ceci pourrait être dû à la différence de substrat et/ou à l'absence d'espèces oxydantes (c'est à dire l'acide nitrique) dans la solution de décapage de Lamolle et al. [Lamolle].

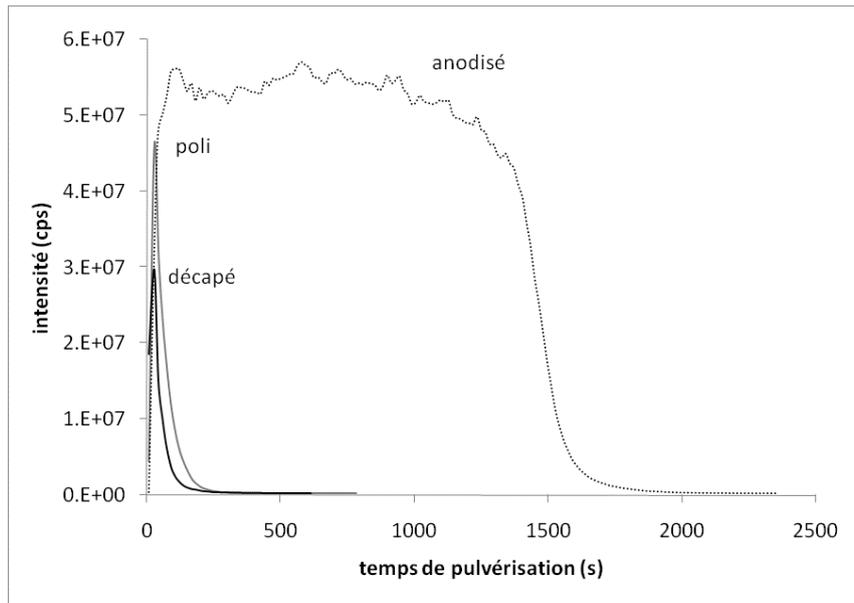


Figure IV.6 : Profils SIMS de l'oxygène sur des surfaces polie, polie puis décapée et polie, décapée et anodisée à 80V.

Pour les échantillons anodisés (5 à 80V), les profils présentent d'abord le film anodique (entre 0 et 1500s) puis le substrat métallique (cf. Chapitre II). Après l'anodisation compacte la concentration en oxygène dans la matrice métallique reste du même ordre de grandeur que celle obtenue avec les traitements précédents (Figure IV.6).

Le même type d'analyses SIMS a été réalisé sur des échantillons ayant subi une anodisation nanotubulaire (Figure IV.7 et Figure II.30). Un plateau pic initial en oxygène est observé correspondant au film nanotubulaire suivi par une diminution quand l'abrasion se produit au niveau du métal (après 500s). L'abrasion est plus rapide que celle observée pour l'anodisation compacte à cause de la porosité du film et de paramètres de caractérisation légèrement différents (faisceau d'ion principal de plus haute énergie). Une fois dans le métal, l'intensité reste stable indiquant l'absence de modification de la composition de surface. Aucune variation significative de la concentration en oxygène n'a été détectée. En effet, après le signal du film anodique, l'intensité dans le matériau métallique reste très basse (environ $3 \cdot 10^5$ coups) et comparable à celle du matériau poli.

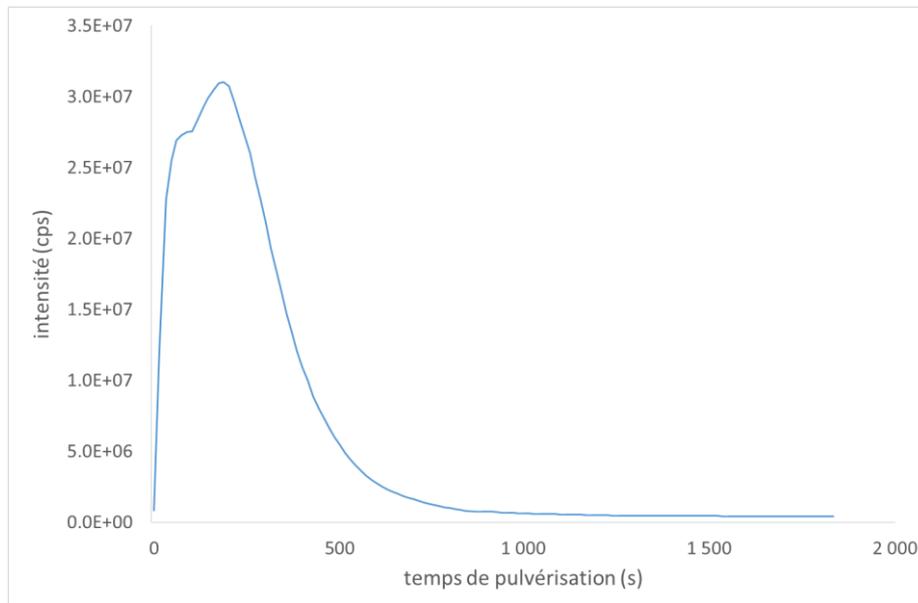


Figure IV.7 : Profils SIMS de l'oxygène sur un film nanotubulaire (1,00M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,13M NH_4F , 20V, 2h, 10°C).

En résumé, Après chaque traitement (polissage, décapage, anodisation compacte et nanotubulaire), l'intensité du signal de l'oxygène dans le matériau métallique reste très faible et comparable à celle du matériau de cœur indiquant qu'il n'y a pas d'insertion importante d'oxygène. Ainsi, la diminution de la résistance en fatigue ne semble pas être imputable à une augmentation de la concentration en oxygène dans le matériau.

IV.2.3.2 Absorption d'hydrogène

La Figure IV.8 (voir aussi Figure II.13) présente les profils SIMS de l'hydrogène après les traitements de polissage, de décapage et d'anodisation compacte. Après le polissage, le profil SIMS montre un pic initial attribué à l'hydratation de la couche de passivation naturelle. Après le décapage, le pic situé à l'interface est clairement moins intense et moins épais que celui de l'état poli. Aucune variation de l'intensité du signal de l'hydrogène dans le substrat n'est détectée. Bijlmer [Bijlmer] démontre que l'insertion d'hydrogène décroît avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique dans le bain de décapage. Il montre en particulier que lorsque la concentration atteint 20%, l'absorption d'hydrogène devient négligeable. Ceci s'explique par la prédominance de la réaction de repassivation (cf. Chapitre II) dans ces conditions. Ainsi, nos résultats obtenus dans une solution contenant 20% d'acide nitrique sont en accord avec ceux obtenus dans les précédents travaux de Bijlmer.

Pour le profil de l'anodisation compacte, un pic peu intense est détecté à l'interface métal/oxyde mais la concentration d'hydrogène dans le métal reste la même. Ceci peut s'expliquer par la conservation du film de passivation tout au long du traitement et par les temps de traitement très courts (quelques minutes).

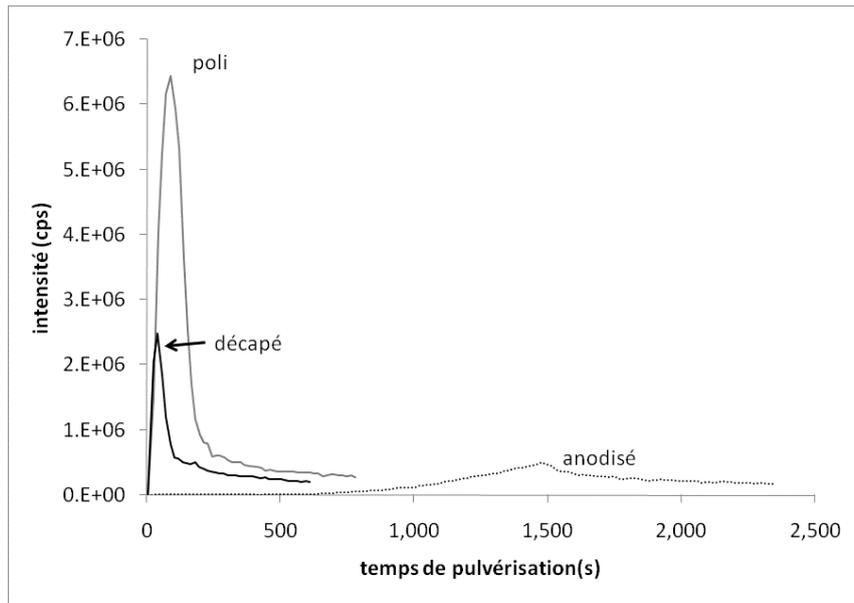


Figure IV.8 : Profils SIMS de l'hydrogène sur des surfaces polie, polie puis décapée et polie, décapée et anodisée à 80V.

Des images SIMS de répartition chimique en surface sur un échantillon décapé (Figure IV.9) ont été réalisées afin de clarifier l'état de l'hydrogène dans le métal. En effet, il a été reporté qu'il s'agit d'un facteur clé quant à l'influence de l'hydrogène sur la fatigue (cf. § IV.2.1.2). La Figure IV.9 est divisée en deux zones, une zone centrale correspondant à un ancien cratère d'analyse SIMS d'une profondeur de quelques microns (matrice métallique) et une zone sur les bords du cratère non-abrasée correspondant donc à la surface (film de passivation). L'homogénéité de la coloration atteste que l'hydrogène est uniformément réparti dans le film mais aussi dans le métal. Ainsi, aucune hétérogénéité de composition n'a été détectée. Il semblerait qu'aucun précipité d'hydrure ne soit présent dans le matériau. Il y aurait donc uniquement de l'hydrogène de diffusion moins néfaste pour la fatigue. D'après Nakasa et al. [Nakasa], l'hydrogène de diffusion est en général incorporé dans la phase β mais dans notre cas aucune différence de composition en fonction de la microstructure n'est observée. Ceci s'explique certainement par un faible taux d'hydrogène permettant une dissolution uniforme dans les deux phases.

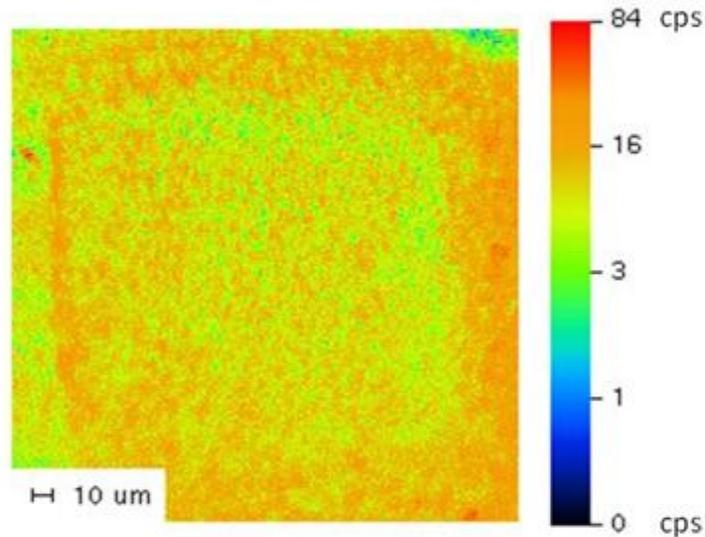


Figure IV.9 : Image de composition SIMS de l'hydrogène. Au centre, un cratère de quelques microns est analysé tandis que sur les bords apparaît l'extrême surface.

La mesure de la concentration en hydrogène dans le substrat métallique après une anodisation nanotubulaire n'a pas permis de détecter une quelconque augmentation de la concentration en hydrogène dans le substrat. Un pic initial correspondant au film anodique est d'abord détecté puis une diminution apparaît quand le métal est analysé (vers 500s) (Figure IV.10). L'intensité du signal de l'hydrogène dans le métal est comparable à celle précédemment mesurée dans le substrat brut. Au vu des résultats, une fragilisation par l'hydrogène induite par le traitement d'anodisation poreuse semble peu probable.

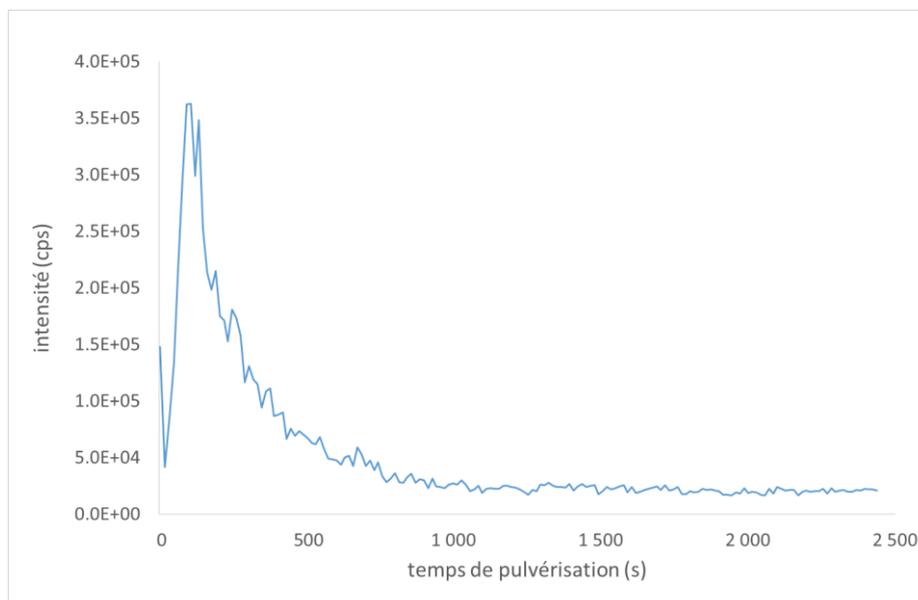


Figure IV.10 : Profils SIMS de l'hydrogène sur un film anodique nanotubulaire (1,00M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 0,13M NH_4F , 20V, 2h, 10°C).

Donc, les insertions d'oxygène et d'hydrogène semblent limitées dans le TA6V en utilisant les procédés de traitements de surface dans nos conditions. Ainsi, l'influence de l'évolution des concentrations en oxygène et en hydrogène est considérée comme négligeable d'un point de vue de la modification de la résistance en fatigue.

IV.3 Topographie de surface

IV.3.1 Bibliographie

IV.3.1.1 Description de la topographie

Il existe plusieurs façons de décrire une topographie, la plus fréquente est la rugosité. Elle prend en compte la topographie de surface de la pièce et s'exprime à l'aide de paramètres de rugosité. Généralement, les paramètres de rugosité pour une surface donnée sont déterminés par son profil dans une section perpendiculaire à la direction d'irrégularités (sens de laminage par exemple). Elle peut être de plusieurs niveaux en fonction de l'échelle à laquelle le matériau est étudié (de l'écart de forme à la microrugosité). Dans le cadre de cette thèse les rugosités prennent en compte des défauts compris entre 0,01µm et 50µm fixés grâce aux filtres numériques normalisés appliqués aux profils (norme ISO 4287).

Les paramètres de rugosité sont calculés sur un profil de longueur l normalisé (Figure IV.11) afin de rendre compte de l'état réel de la surface. Il en existe de nombreux définis par la norme ISO 4287. Dans cette thèse, les paramètres de rugosité que nous avons choisi d'étudier sont le Ra, le Rz et le Rt car ce sont les paramètres les plus fréquemment utilisés. Le paramètre Ra représente la moyenne arithmétique des hauteurs par rapport à la ligne moyenne. Son expression est la suivante (Equation 1) :

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx$$

Equation 1

Avec l la longueur du profil et $z(x)$ la distribution des hauteurs le long du profil.

Le paramètre Rz est calculé en faisant la moyenne des dix plus grands défauts du profil. Ainsi il met en avant les irrégularités les plus importantes du profil. La définition du Rz est donnée ci-dessous (Equation 2):

$$Rz = \frac{1}{5} \left[\sum_{i=1}^5 |(z_i)_{max}| + \sum_{j=1}^5 |(z_j)_{min}| \right]$$

Equation 2

Avec $(z_i)_{\max}$ et $(z_j)_{\min}$ les cinq maxima locaux les plus haut et les cinq minima locaux les plus bas.

Enfin, le paramètre R_t représente la hauteur en valeur absolue du plus haut défaut par rapport à la ligne de base. Ainsi, c'est un paramètre plus ponctuel que le R_z .

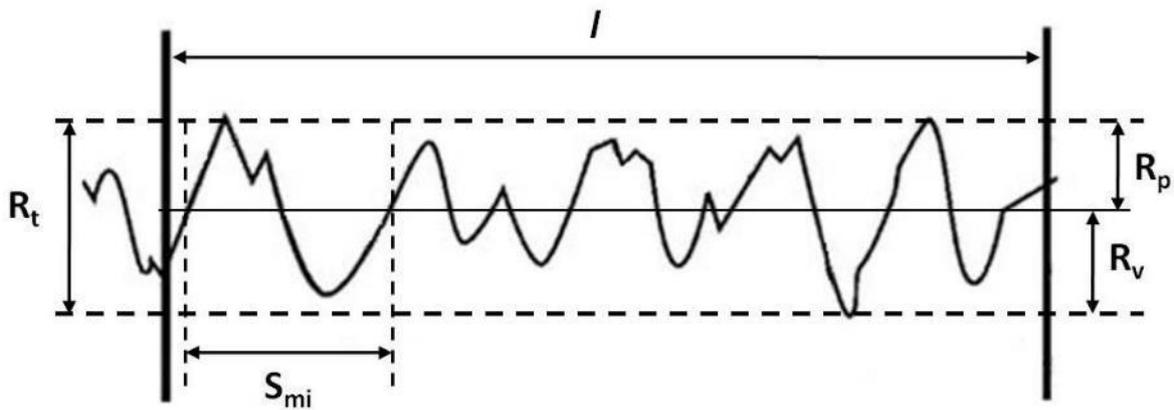


Figure IV.11 : Profil de rugosité avec une présentation de quelques paramètres de rugosité

Les principales limites de l'utilisation des paramètres classiques R_a , R_z , R_t dans le cadre de la fatigue sont leur incapacité à discriminer certains profils. Par exemple, les profils de la Figure IV.12 sont caractérisés par un même R_a , R_z , R_t mais leur comportement en fatigue est très différent. C'est pourquoi un autre facteur de rugosité (le coefficient de concentration de contrainte local) a été développé afin de discriminer ce type de profil.

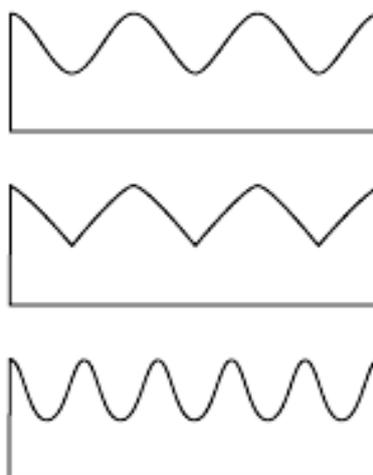


Figure IV.12 : Profil de surface ayant le même R_a , R_z et R_t

IV.3.1.2 Influence de la rugosité sur la résistance en fatigue

De nombreux auteurs ont déjà proposé des modèles pour estimer la durée de vie en fatigue en tenant compte de la rugosité de surface. Trois approches ont été identifiées :

- relations empiriques entre paramètres de rugosité et durée de vie
- la rugosité vue comme une fissure
- la rugosité vue comme un concentrateur de contrainte

Les relations empiriques donnent des résultats intéressants [Wiesner] mais engendrent de fortes limites pour des applications industrielles. En effet, de nombreux essais de fatigue sont nécessaires dès lors que l'on change de matériau.

Murakami [Murakami] considère la rugosité de surface comme un défaut de surface. Il établit une relation empirique qui n'est valide que si la rugosité est considérée comme une fissure, c'est-à-dire pour des rugosités relativement faibles. Or, si le rayon de fond de rugosité augmente, le modèle ne s'applique plus. Cette limite a été mise en évidence dans les travaux de Suraratchai [Suraratchai2]. Le domaine de validité du modèle de Murakami est donc restreint à des rugosités plutôt faibles.

L'influence de la rugosité sur la tenue en fatigue peut être considérée sous l'angle des concentrations de contraintes locales qu'elle génère. Dans la littérature, l'effet de la concentration de contrainte générée par la rugosité sur la tenue en fatigue est généralement expliqué par deux classes de modèles : les modèles basés sur l'effet d'entaille et les modèles basés sur la mécanique de la rupture.

Les modèles basés sur l'effet d'entaille font intervenir un coefficient empirique appelé le coefficient effectif de concentration de contraintes de fatigue (K_f). Ce coefficient permet d'estimer la limite d'endurance d'une pièce entaillée à partir de la limite d'endurance connue de la pièce non entaillée.

Les modèles basés sur la mécanique de la rupture sont bâtis sur la théorie de la propagation des fissures. La rugosité des surfaces modifie les contraintes locales qui affectent la propagation des fissures.

Ces deux classes de modèles sont basées sur le coefficient de concentration des contraintes local (K_t local) lié à la rugosité. Il existe plusieurs manières de le déterminer :

- Neuber [Neuber], Peterson [Peterson] et plus récemment Arola et Williams [Arola] ont proposé des expressions empiriques simples de calcul du coefficient de concentration des contraintes. Mais, ces modèles ne permettent pas la prise en compte de défauts relativement peu périodiques.
- Andrews et al. [Andrews] calculent le facteur de concentration de contrainte par la modification de l'expression établie par Peterson [Peterson] pour une entaille unique. Ils le corrigent par un facteur en tenant compte des entailles multiples en réalisant un calcul numérique géométrique. Ce modèle prend en compte correctement des entailles non régulières mais simplifie trop fortement la géométrie réelle.

- As et al. [As] et Suraratchai [Suraratchai2] proposent de créer un modèle éléments finis(MEF) directement à partir du résultat de la mesure de surface. Cette approche est intéressante car elle permet de considérer le profil réel et donc, d'espérer des résultats plus fiables que ceux obtenus par les modèles empiriques.

En se basant sur les travaux de Taylor [Taylor1 et 2] (Figure IV.13) qui montre que pour des entailles dont le rayon est inférieur à une valeur critique a_0 , l'effet d'entaille noté habituellement sur la fatigue n'évolue plus. Limido [Limido] propose de filtrer le profil mesuré avant le calcul EF du K_t local. Ce filtre a pour longueur de coupure cette valeur a_0 proposée par ailleurs par El Haddad [El Haddad]. Ainsi, Limido ne retient pour son calcul que les entailles ayant une influence sur la résistance en fatigue. Il montre que, dans le cas de l'alliage d'aluminium 7010, le K_t local maximum calculé par MEF élastique permet de classer les états de surfaces usinés étudiés du point de vue de leur résistance en fatigue alors que les paramètres de rugosité classique (R_a , R_z , etc) échouaient.

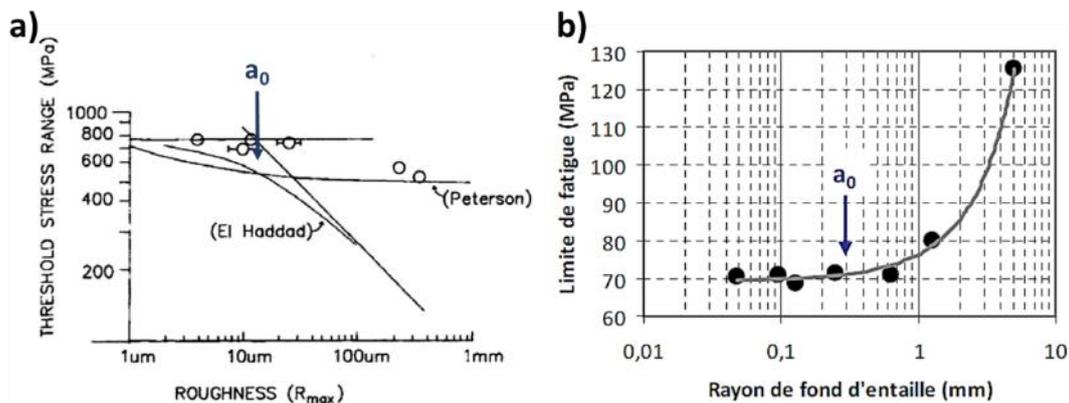


Figure IV.13 : a) Diagramme schématique de Kitagawa [Taylor1]: comparaison des résultats expérimentaux et des deux modèles ; b) Résultats expérimentaux de l'influence du rayon de fond d'entaille sur la limite de fatigue d'un acier [Taylor2].

Finalement, cette méthode permet de calculer le K_t local maximal généré par un profil de rugosité et ainsi de décrire l'effet éventuel d'une rugosité sur la résistance en fatigue.

IV.3.1.3 Modification de la topographie par les traitements de surface

Certains traitements sont dédiés à la modification de la topographie de la surface comme le polissage qui permet d'obtenir une topographie plus plane. Dans notre cas, les traitements de surface étudiés (décapage, anodisation compacte et anodisation poreuse) n'ont pas pour but de modifier la topographie de surface. Malgré tout, cette modification peut être un des effets secondaires de ces traitements.

Lamolle et al. [Lamolle] montrent une augmentation de la rugosité après un décapage avec une solution d'acide fluorhydrique faiblement concentrée (0,2% massique) pendant 150s (Ra

passé de 25,4nm à 41,0nm) sur du titane commercialement pur. Cette augmentation semble importante mais la rugosité finale reste malgré tout très faible. D'autres auteurs préconisent l'utilisation de décapage à l'acide sulfurique afin d'augmenter la rugosité de surface dans le but d'augmenter l'ostéointégration des prothèses en titane. Ainsi Ban et al. [Ban] présentent une augmentation très importante de Ra et Rz (de 0,5 à 3,5 μ m et de 4,75 à 18 μ m respectivement) après des décapages prolongés dans de l'acide sulfurique (48% massique) à 90°C sur du titane commercialement pur. Les mécanismes de dissolution sont certainement différents de ceux obtenus avec un décapage fluo-nitrique mais ceci démontre qu'une simple action de dissolution peut fortement augmenter la rugosité.

Dans le cas de l'anodisation compacte, à notre connaissance, il existe très peu de littérature sur le sujet. Néanmoins, la finesse des films et l'absence de réactions de dissolution laissent supposer que ce traitement ne modifie pas la rugosité.

L'anodisation poreuse peut être vue comme simultanément une anodisation compacte accompagnée d'une réaction de dissolution chimique. Ainsi, il est possible que les défauts repérés pendant l'étape de décapage soient aussi observés pendant l'anodisation poreuse même si les mécanismes mis en jeu sont très différents. Ainsi, certains auteurs ont déjà reporté [Zwilling, Macak] que l'anodisation poreuse de l'alliage de titane TA6V provoque des irrégularités de surface dues à une croissance différente du film poreux sur la phase β . Ces défauts sont imputés aux différents comportements chimiques des phases α et β . Par contre, à notre connaissance aucune variation de rugosité n'a été mesurée. Ces défauts ont aussi été observés pendant nos travaux (cf. Chapitre II). D'un autre côté, dans le cas des alliages d'aluminium, des variations de rugosité après le procédé d'anodisation sont souvent reportées [Suresh, Chapetti, Shahzad]. Ainsi, il est fortement probable que ces variations apparaissent également pour les alliages de titane.

IV.3.2 Méthodes expérimentales

Un Mahr perthometre PGK 120 a été utilisé pour obtenir les **paramètres de rugosité**. Dans ce chapitre seront présentés les paramètres Ra, Rz et Rt avec les définitions données au paragraphe IV.3.1.1. Quatre profils ont été réalisés par échantillons afin de moyenniser les paramètres de rugosité. La longueur des profils analysés a été choisie grâce à la norme ISO 4288 en fonction de la rugosité et de la régularité du profil. La précision des mesures est de 0,01 μ m mais la dispersion est plus importante notamment pour les échantillons laminés qui présentent des profils très irréguliers.

Afin d'analyser plus finement les profils du point de vue de la fatigue, une méthode développée au laboratoire de l'ICA a aussi été utilisée [Suraratchai¹, Limido]. Cette méthode d'analyse des profils permet de retirer le **facteur de concentration de contrainte local** (K_t local) le plus important induit par le profil comme présenté dans le paragraphe IV.3.1.2.

Par la suite un microscope à champ proche (SPM) a été utilisé. Cette méthode d'analyse est intéressante pour observer des **défauts erratiques, ponctuels** et de faible amplitude qui n'auraient pas été détectés par les profils de rugosité. Il s'agit d'un SPM-Brucker avec une pointe (cantilever) de 10nm de diamètre pour 10 μ m de hauteur. Les surfaces analysées sont de 50x50 μ m.

Les **compositions des phases** ont été réalisées par pointage EDX sur différent grains repérés grâce à une attaque métallographique préliminaire. La tension utilisée est de 20kV. Une dizaine de points ont été analysés pour chaque phase du matériau.

IV.3.3 Analyse de la topographie de surface

IV.3.3.1 Modification induite par le décapage

Les modifications de la topographie de surface qui peuvent influencer la résistance en fatigue ont été analysées. Les paramètres de rugosité ont d'abord été mesurés afin d'avoir une idée générale des éventuelles modifications de la topographie. En considérant que l'influence réelle de la topographie de surface sur la résistance en fatigue n'est pas complètement décrite par les paramètres de rugosité [Suraratchai², Limido], le K_t local sera présenté par la suite. Malgré tout, ces valeurs, parce qu'elles sont basées sur des profils de rugosité linéaires, ne prennent pas en compte les défauts de surface ponctuels et erratiques. C'est pourquoi, des analyses MEB et SPM ont été réalisées par la suite.

Les paramètres de rugosité (R_a et R_z) ont été mesurés avant et après le traitement de décapage sur trois types d'états de surface initiaux (poli, laminé et usiné). Pour l'état de surface initial poli, R_a et R_z changent respectivement de $0,06\pm 0,01\mu\text{m}$ et de $0,28\pm 0,01\mu\text{m}$ avant le décapage à $0,08\pm 0,01\mu\text{m}$ et à $0,58\pm 0,01\mu\text{m}$ après le décapage. Ainsi le R_a augmente de 33% et le R_z d'environ 107% (Tableau IV.2). C'est une augmentation relative importante mais les valeurs de rugosité finales restent malgré tout très faibles. Quand la rugosité initiale est plus haute, c'est à dire, pour les états de surface laminés et usinés, les paramètres de rugosité diminuent légèrement. Par exemple, les variations sont proches de 0% pour les échantillons laminés avec un R_a initial de $0,42\pm 0,07\mu\text{m}$, alors que le R_a et le R_z diminuent, d'environ -5,3% et -6,4% respectivement, après le décapage de l'état de surface usiné. Malgré tout, ces diminutions des paramètres de rugosité ne semblent pas significatives comparées aux écarts-type sur ces valeurs qui correspondent à 15% des valeurs. Dans le cas du traitement de surface de décapage, les modifications de rugosité peuvent résulter de différents phénomènes : les dissolutions topographiques préférentielles (arêtes par exemple), les dissolutions chimiques préférentielles, la formation de piqure de corrosion...

	<i>Poli</i>			<i>Laminé</i>			<i>Usiné</i>		
	<i>Brut (μm)</i>	<i>Décapé (μm)</i>	<i>Variation (%)</i>	<i>Brut (μm)</i>	<i>Décapé (μm)</i>	<i>Variation (%)</i>	<i>Brut (μm)</i>	<i>Décapé (μm)</i>	<i>Variation (%)</i>
<i>Ra</i>	0,06±0,01	0,08±0,01	33	0,42±0,07	0,42±0,07	0	1,01±0,02	0,96±0,02	-5,3
<i>Rz</i>	0,28±0,05	0,58±0,05	107	2,72±0,57	2,70±0,56	-1,8	4,91±0,21	4,62±0,19	-6,4
<i>K_t</i>	1	1	0	2,31±1,00	2,16±1,00	-6,5	1,15±0,02	1,16±0,02	0,9

Tableau IV.2 : Résumé des valeurs de rugosité (Ra et Rz) et du *K_t* local pour différents substrats. Trois états de surface sont présentés, l'état brut, l'état décapé et l'état anodisé compact.

Premièrement, une dissolution préférentielle peut réduire les sommets des pics de rugosité qui sont plus exposés au bain de décapage. En effet, le taux de dissolution est probablement plus important sur les sommets comparés au taux de dissolution dans les trous. Dans le dernier cas le transport de masse et le renouvellement du bain à l'interface sera plus difficile. D'où une diminution de la rugosité pour les profils initialement rugueux où ce phénomène est prépondérant.

Deuxièmement, il y a une dissolution chimique préférentielle de la phase α par rapport à la phase β (Figure IV.14), l'attaque métallographique étant basée sur ce principe. L'analyse SPM confirme cette observation avec une hauteur plus importante pour la phase β pouvant aller jusqu'à 800nm. Cette hauteur est plus faible que le diamètre des grains β qui est approximativement de 1μm. Cette dissolution chimique préférentielle peut s'expliquer en considérant la composition chimique respective des gains α et β mesurée grâce à un EDX. Comme précisé dans la littérature [Castro], Les grains β sont plus concentrés en vanadium et les grains α plus concentrés en aluminium (Tableau IV.3). Ainsi, le fort pourcentage de vanadium diminuerait la vitesse de dissolution sur la phase β.

	<i>% Al</i>	<i>% V</i>
<i>phase α</i>	5.6	2.9
<i>phase β</i>	4.8	12.4

Tableau IV.3 : Composition EDX des phases composant l'alliage TA6V.

Troisièmement, un autre moyen pour accroître la rugosité est la piqûration (Figure IV.14 et Figure IV.15). Les piqûres semblent être ponctuelles, de faible diamètre (inférieures à 1μm) avec une densité faible évaluée à une piqûre tous les 100μm². Elles peuvent se trouver aux interfaces entre les grains α et β mais aussi dans les grains α. L'analyse SPM révèle que leurs profondeurs semblent faibles (environ 400nm) (Figure IV.15).

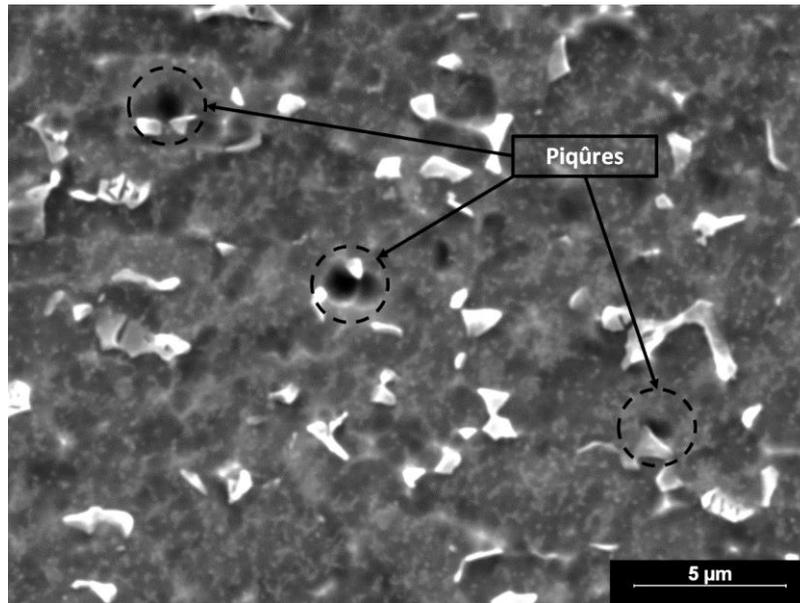


Figure IV.14 : Image MEB d'une surface polie puis décapée : dissolution préférentielle de la phase a et phénomène de piqûration.

Ainsi, la dissolution chimique préférentielle et la piqûration résultant de l'étape de décapage induisent des défauts de surface (respectivement 800 and -400nm) de hauteur inférieure à celle des rugosités initiales pour les surfaces laminées et usinées ($R_z = 2,72$ et $4,91\mu\text{m}$ respectivement par exemple). Néanmoins, ces défauts pourraient expliquer l'augmentation importante de la rugosité dans le cas de l'état de surface poli où la rugosité initiale est très faible ($R_z = 0,28\mu\text{m}$).

Finalement, trois phénomènes sont en compétition sur nos échantillons. Le premier diminue la rugosité alors que les deux suivants ont plutôt tendance à l'augmenter. Malgré tout, la participation de ces phénomènes dépend fortement de la rugosité initiale. En effet, la dissolution des crêtes aura un effet plus marqué si la rugosité initiale est importante. C'est pourquoi, la rugosité a tendance à légèrement diminuer pour les éprouvettes usinées. Par contre, les deux autres phénomènes ont une plus grande influence pour des surfaces ayant de très faibles rugosités puisque les défauts sont de faibles amplitudes. C'est pourquoi, une forte augmentation de la rugosité est observée sur l'échantillon poli.

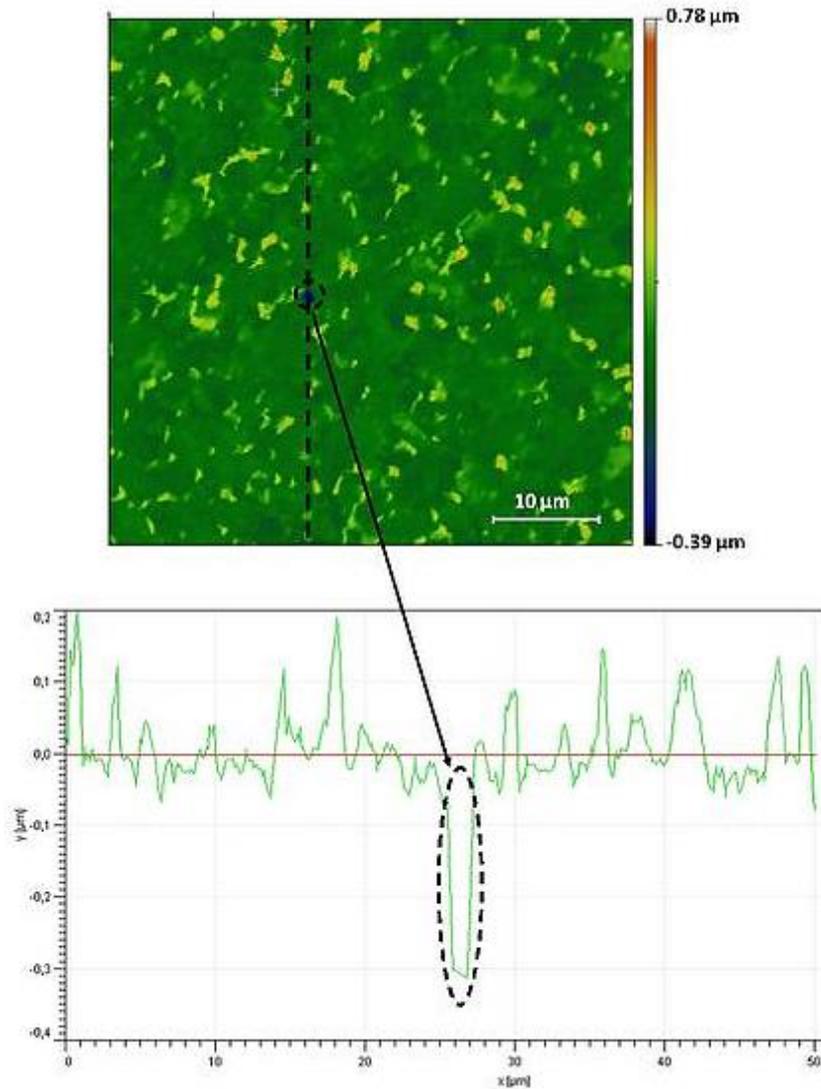


Figure IV.15 : Image SPM d'une surface polie puis décapée présentant une piquûre. En bas, le profil correspondant à la ligne pointillée est présenté.

Le K_t local reste inchangé dans le cas de l'état de surface poli et usiné alors qu'il semble diminuer dans le cas de l'état de surface laminé (-6,5%). Même si cette variation semble significative, elle est bien plus faible que la dispersion des résultats dans le cas laminé qui atteint 30%. La faible influence des défauts suscités sur le K_t local peut s'expliquer par leurs faibles acuités et leurs faibles profondeurs. Par exemple, dans le cas de l'état de surface laminé, les défauts topographiques initiaux (stries et griffures de laminage) ont une plus grande densité et une plus grande profondeur (environ $2\mu\text{m}$) que les défauts générés par le décapage.

Grâce à ces analyses sur l'influence du décapage sur la rugosité de nombreux états de surface, il apparaît que la topographie ne semble pas être un paramètre pouvant influencer la résistance en fatigue après un décapage.

IV.3.3.2 Modifications induites par l'anodisation

Le Tableau IV.4 et la Figure IV.16 présentent les modifications Ra, Rz et K_t local sur des états de surface laminés après les anodisations compactes à différentes tensions (5 à 80V), c'est à dire, en fonction de l'épaisseur (cf. Chapitre II). Les paramètres Ra subissent peu de modification en fonction de l'anodisation avec environ 7% de variation mais comme dans le cas décapé la dispersion des résultats est toujours beaucoup plus importante (15%). Dans le cas des paramètres Rz les modifications sont du même ordre de grandeur mais toujours deux fois plus faibles que la dispersion des résultats (20%). Le même constat peut être fait sur les valeurs de K_t local où les variations restent beaucoup plus faibles que la dispersion. Ainsi, aucun effet de la tension d'anodisation (donc de l'épaisseur du film) n'a pu être démontré sur la rugosité et sur le K_t local. Des mesures ont aussi été réalisées sur l'état de surface usiné car les dispersions sont plus faibles mais seulement pour une tension d'anodisation de 80V (épaisseur de 200nm). Les variations de tous les paramètres sont très faibles avec -1,6% pour le Ra, -4% pour le Rz, -7% pour le R_t et -0,4% pour le K_t local. Comme précédemment toutes ces variations sont deux fois plus faibles que la dispersion des résultats. Ainsi la conservation de la rugosité lors du traitement d'anodisation compacte est bien confirmée.

Tension d'anodisation (V)	5	20	35	50	65	80	80 Usiné
Ra (μm)	0,43±0,02	0,45±0,08	0,51±0,03	0,37±0,10	0,42±0,06	0,35±0,04	1,10±0,02
Rz (μm)	2,77±0,38	3,06±0,82	3,21±0,21	2,58±0,93	2,67±0,49	2,34±0,40	5,20±0,27
K_t	2,21±0,75	2,60±0,96	2,11±0,42	2,48±1,42	2,34±0,87	1,80±0,22	1,21±0,02

Tableau IV.4 : Valeurs de rugosité (Ra et Rz) et K_t pour des plaques laminées et anodisées à plusieurs tensions d'anodisation et pour une éprouvette de fatigue usinée et anodisée à 80V.

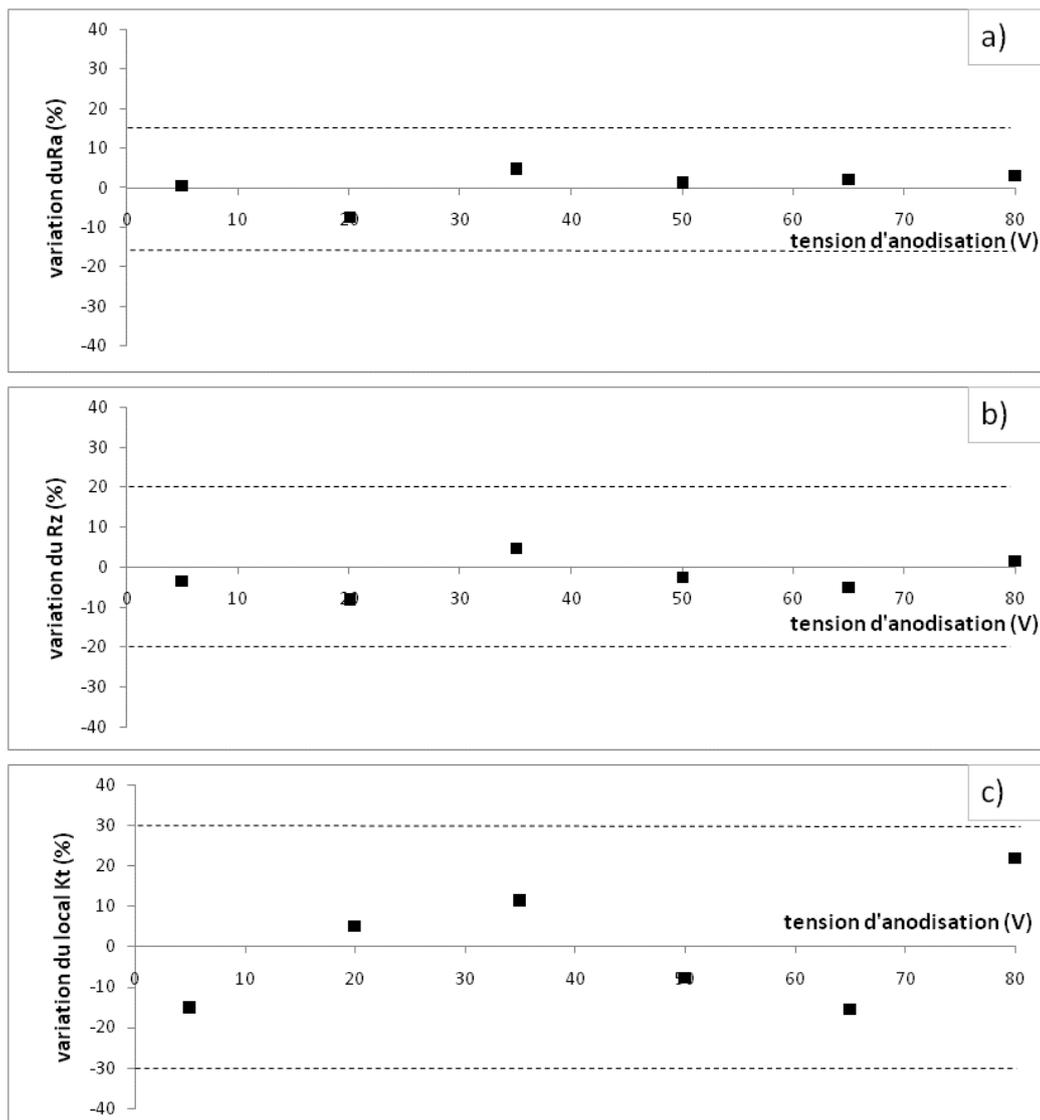


Figure IV.16 : Modification des (a) Ra et des (b) Rz moyens ainsi que du (c) K_t local en fonction de la tension d'anodisation (5-80V), c'est à dire, de l'épaisseur du film anodique (16-195nm) sur des plaques de titane laminées et décapées.

Des analyses complémentaires au MEB montrent que la topographie des surfaces anodisées est sensiblement la même en fonction de l'épaisseur du film. La Figure IV.17 montre un exemple de cliché correspondant à une anodisation à 80V (épaisseur de 200nm). Il s'agit d'une anodisation à 80V soit une épaisseur d'environ 200nm. Sur cette image des piqûres similaires (notamment en termes de densité) à celles observées à l'étape de décapage indiquent qu'il s'agit de celles générées pendant le prétraitement. Malgré tout, des concrétions supplémentaires sont apparues à la surface du film anodique préparé à 80V. Cette tension avait été choisie afin d'être à la limite du claquage diélectrique ; ainsi il est possible qu'il s'agisse des premiers signes d'un phénomène de micro-arc.

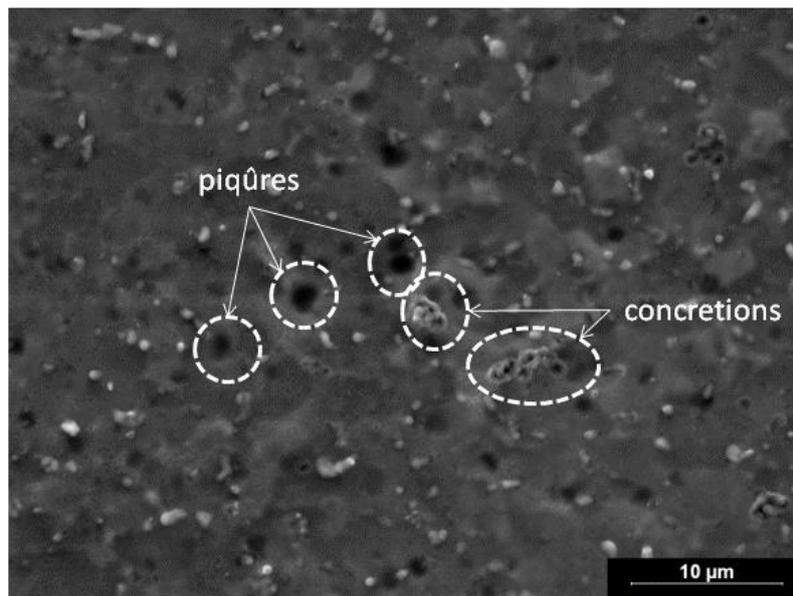


Figure IV.17 : Image MEB d'une surface polie, décapée et finalement anodisée à 80V.

En résumé, la croissance d'un film anodique compact sur un alliage TA6V n'induit pas de modifications significatives des paramètres de rugosité (R_a , R_z et R_t) ou du K_t local. Ainsi la croissance d'un film anodique compact peut être considérée comme une simple translation de la topographie préexistante (défauts compris) et n'aurait aucune influence supplémentaire sur la résistance en fatigue du point de vue de la topographie.

Dans le cas de l'anodisation nanotubulaire, seules des mesures sur les éprouvettes de fatigue ont été réalisées. Les valeurs de rugosité synthétisées dans le Tableau IV.5 montrent bien une absence de variation malgré les défauts repérés au chapitre II. En effet, ils sont induits par la phase β et sont donc très fins (Figure IV.18). Le diamètre de la pointe du rugosimètre étant de $2\mu\text{m}$, elle n'a pas pu les détecter. D'un autre côté, ces défauts sont relativement profonds puisqu'ils correspondent à une absence de croissance de film anodique. Etant donné l'épaisseur du film nanotubulaire, ils pourraient atteindre des profondeurs de l'ordre du micron. Ainsi, les valeurs de rugosité ne semblent pas bien retranscrire les modifications topographiques. Il est, malgré tout, possible que les défauts engendrés soient la cause de la diminution de la résistance en fatigue après l'anodisation nanotubulaire. Ils pourraient être des lieux d'amorçages préférentiels de fissures comme nous l'avons montré au chapitre III.

	Rugosité (μm)	Variation par rapport à l'état décapé (%)
R_a	$0,90\pm 0,06$	0
R_z	$3,85\pm 0,3$	0,3
R_t	$4,17\pm 0,4$	0,4

Tableau IV.5 : Variations moyennes des paramètres de rugosité (Ra, Rz et Rt) après des anodisations nanotubulaires sur huit éprouvettes de fatigue.

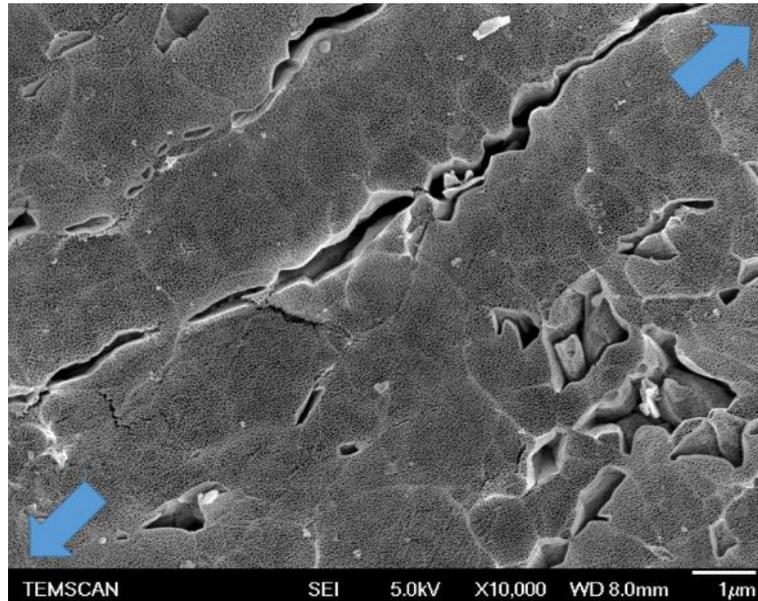


Figure IV.18: Vue MEB surfacique d'un film anodique élaboré à 20V, 10°C, 2 heures. Exemple de défauts topographiques. Les flèches bleues représentent la direction longitudinale.

IV.4 Contraintes résiduelles

IV.4.1 Bibliographie

IV.4.1.1 Généralités sur les contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles sont des contraintes présentes dans le matériau lorsque qu'aucun chargement ne lui est appliqué. Elles peuvent provenir des traitements thermiques (trempe, ...), thermomécaniques, thermochimiques [Zhecheva] ou mécaniques (grenailage [Cellard],...) que la pièce a subis. Ces contraintes sont soit de compression soit de traction.

Il existe trois types de contraintes résiduelles selon l'échelle d'observation (Figure IV.19). Les contraintes résiduelles du premier ordre sont des macro-contraintes (à l'échelle de la pièce), les contraintes du deuxième ordre sont les contraintes résiduelles générées aux joints de grain et celles du troisième ordre sont des contraintes générées par des défauts dans les mailles cristallines.

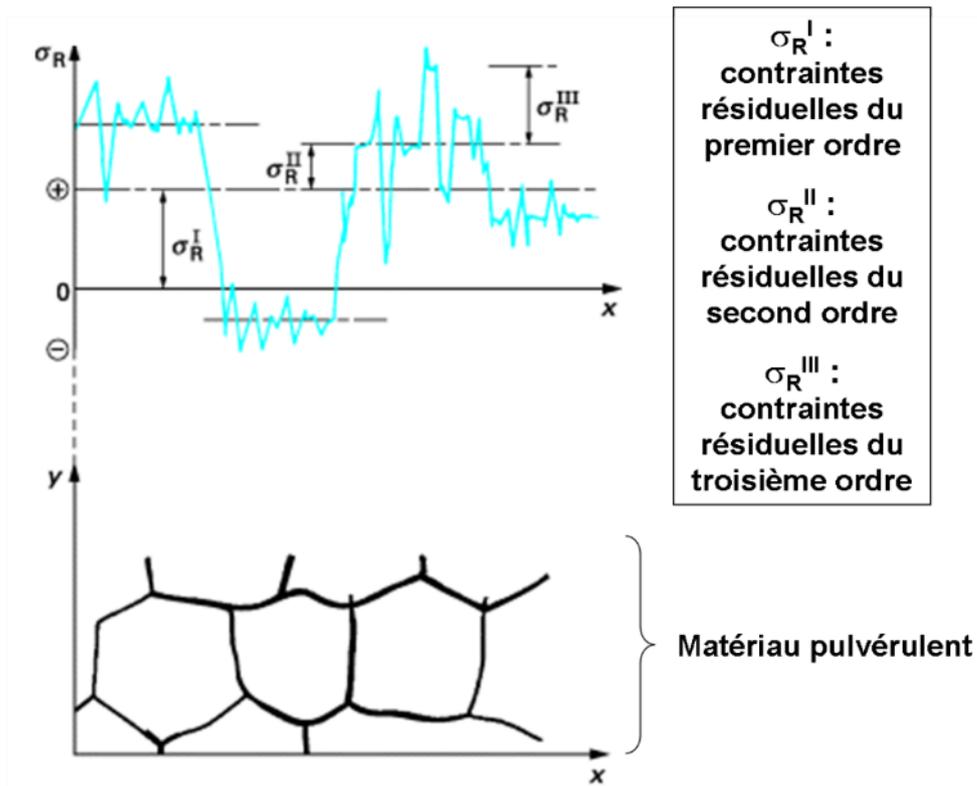


Figure IV.19 : Illustration présentant les différentes échelles de contraintes résiduelles.

IV.4.1.2 Effet des contraintes résiduelles sur la résistance en fatigue

Les contraintes résiduelles peuvent avoir des effets bénéfiques ou néfastes sur la tenue en fatigue [James]. Elles s'ajoutent au chargement exercé sur la pièce ce qui modifie les contraintes perçues par le matériau. En pratique, il est d'usage d'appliquer les lois de l'élasticité aux contraintes avec le théorème de superposition de deux champs de contraintes. Ainsi une pièce soumise simultanément à un champ de contraintes résiduelles et à une sollicitation extérieure subit une contrainte totale égale à la somme de ces contraintes [Skalli]. Ceci explique la meilleure tenue en fatigue pour les matériaux ayant subi un grenailage [Wagner] générant des contraintes résiduelles de compression en surface.

L'influence des contraintes résiduelles sur la tenue en fatigue est, en général, quantifiée à l'aide d'un diagramme de Goodman (Figure IV.20). Dans ce diagramme, la contrainte moyenne (σ_m) de la sollicitation normalement utilisée sera remplacée par une contrainte moyenne dite vraie (σ_m') prenant en compte le tenseur des contraintes résiduelles. Cette méthode présente de nombreux inconvénients car elle ne prend pas en compte ni multiaxialité des contraintes résiduelles, ni leur relaxation ni leur répartition dans la profondeur du substrat.

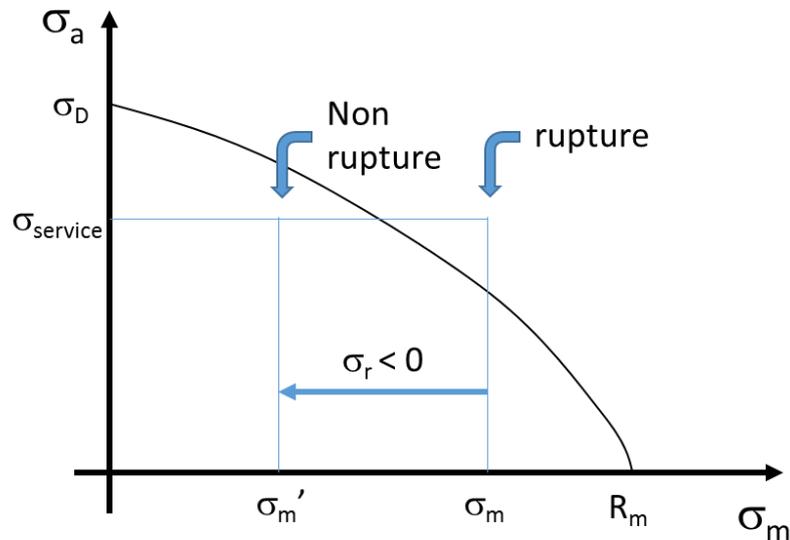


Figure IV.20 : Diagramme de Haigh représentant l'influence d'une contrainte résiduelle en compression (σ_r).

Skalli et al. [Skalli] proposent d'utiliser des modèles plus complexes (Crossland, Dang Van ou Sines) pour décrire l'influence des contraintes résiduelles. En effet, ces critères permettent de prendre en compte la bi-axialité des contraintes par le biais du calcul d'une pression hydrostatique soit maximale (Crossland et Dang Van) soit moyenne (Sines).

Sidhom et al. [Sidhom, Terres] proposent deux étapes traduisant la relaxation des contraintes résiduelles :

- Une étape quasi-statique caractérisée par une diminution significative de l'amplitude des contraintes résiduelles de compression lors des premiers cycles. Ils attribuent cet effet à une redistribution induite par les déformations plastiques due à la somme des sollicitations (contraintes résiduelles et charge appliquée).
- La seconde étape est caractérisée par une relaxation progressive lente due à l'évolution des propriétés mécaniques avec la charge cyclique.

Ainsi, les contraintes résiduelles relaxées peuvent être utilisées dans les critères proposés ci-dessus (Crossland, Sines, etc...). Le tenseur total est obtenu en additionnant le tenseur de contraintes résiduelles relaxées et celui de la charge imposée.

IV.4.1.3 Lien entre les contraintes résiduelles de l'état usiné et le décapage

L'usinage peut être considéré comme un traitement thermomécanique du fait des fortes et rapides variations de température et de déformation pendant le processus de coupe et peut donc induire des contraintes résiduelles complexes. En effet, les contraintes résiduelles présentent un profil de surface avec des gradients très importants pouvant passer de contraintes résiduelles en traction en extrême surface à des contraintes en compression en

sub-surface (Figure IV.21) [Chen, Ulutan]. Quoiqu'il en soit les contraintes résiduelles induites par l'usinage sont difficilement prédictibles et les mécanismes sont encore mal compris [Ulutan].

Le traitement de décapage ne peut en aucun cas générer de nouvelles contraintes résiduelles pour plusieurs raisons : il n'y a ni augmentation de température importante, ni déformation du matériau, ni ajout de matière. Par contre, le décapage peut modifier l'état de contraintes à la surface par suppression d'une couche de matériau et conduire ainsi à un nouveau profil de contraintes résiduelles. Les contraintes résiduelles de surface sont ainsi modifiées.

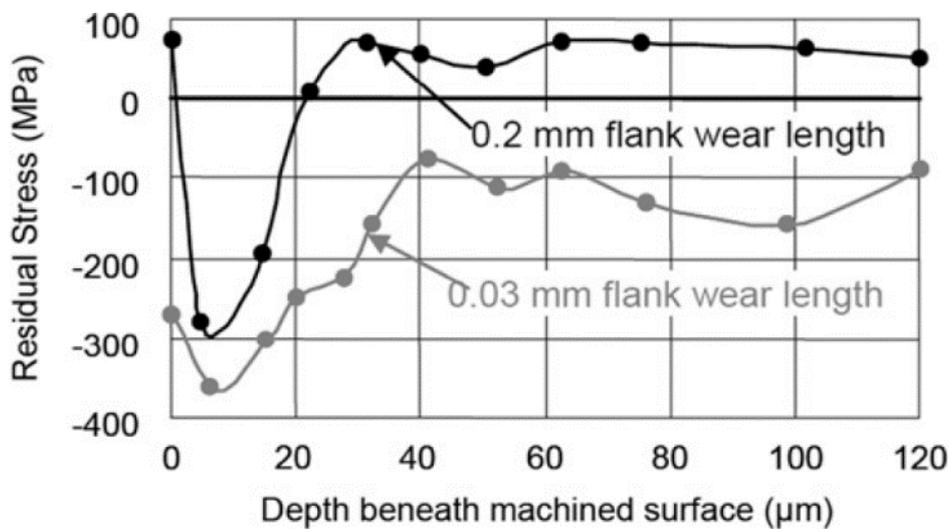


Figure IV.21 : Profils de contraintes résiduelles sur du TA6V avec différentes usures d'outil [Chen].

IV.4.1.4 Génération de contraintes résiduelles par le procédé d'anodisation

Les contraintes résiduelles induites par l'anodisation dépendent des propriétés de l'oxyde [Pilling] (volume molaire de l'oxyde par rapport à celui du métal) mais aussi des préparations de surface [Vermilyea]. Elles peuvent ainsi provenir de différentes sources :

- La différence de volume molaire entre l'oxyde et le métal (Pilling-Bedworth ratio ou PBR) (Figure IV.22).

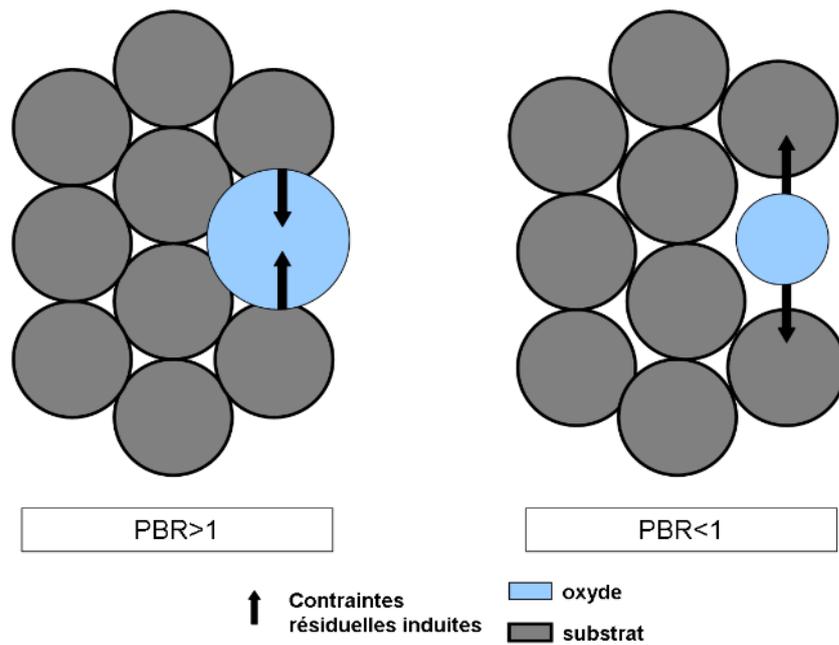


Figure IV.22 : Illustration de l'effet du rapport de Pilling-Bedworth sur les contraintes résiduelles.

- Le nombre de transport des ions dans le film anodique. Ces nombres (un par espèces migrantes) définissent si le film croîtra à l'interface oxyde/métal (si le nombre de transport des anions est supérieur à celui des cations) ou à l'interface oxyde/électrolyte (si le nombre de transport des cations est supérieur à celui des anions). Une croissance à l'interface oxyde/électrolyte induisant moins d'effet de taille qu'une croissance oxyde/métal. Cette dernière pouvant même créer des contraintes de tension par le biais des vides laissés à l'interface oxyde/métal.
- L'électrostriction produite par la différence de potentiel durant l'anodisation (Figure IV.23) qui comprime le film anodique (diélectrique).

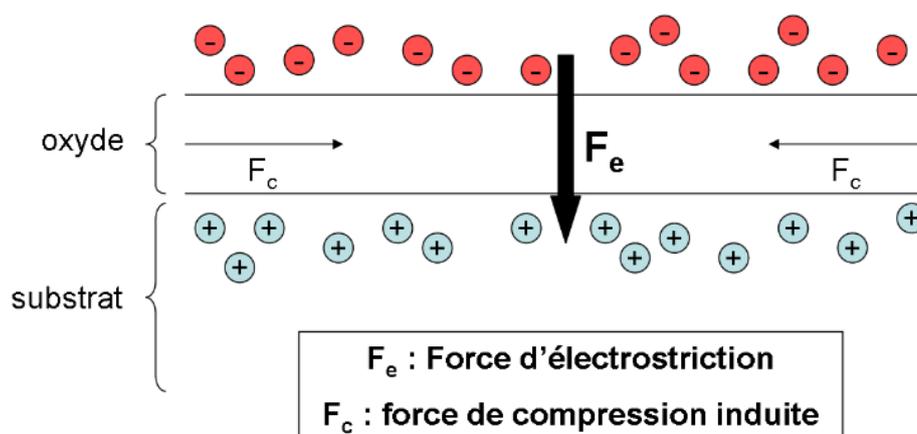


Figure IV.23 : Illustration des contraintes résiduelles induites par l'électrostriction.

Dans le cas du titane pur, la croissance du film anodique crée des contraintes de tension [Archibald, Nelson] ou de compression [Ueno, Kim] en fonction des conditions d'anodisation. Les contraintes de tension sont expliquées grâce au nombre de transport des ions dans le film anodique. En effet, si le film croît préférentiellement à l'interface oxyde/solution, les vides laissés par les atomes de titane qui s'ionisent et migrent vers la surface augmentera les contraintes en tension. Dans ce cas les contraintes en compression que devrait donner la croissance du film ($PRB > 1$, $PRB_{Ti} = 1,73$) ne rentrent pas en compte car il n'y a pas de problème de place à l'interface oxyde/électrolyte [Nelson].

Pour les contraintes en compression, Ueno et al. [Ueno] ont calculé la part de l'électrostriction comme étant de 2 à 4% de ces contraintes. Ils en ont donc conclu qu'elles provenaient principalement de la différence de volume molaire entre l'oxyde et le métal ($V_{TiO_2} = 20,8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ et $V_{Ti} = 10,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$). Dans ce cas il semblerait que les conditions d'anodisation ne permettent pas aux cations métalliques de migrer aussi facilement. Comme précisé précédemment le signe des contraintes résiduelles varie en fonction des conditions d'anodisation. Notamment, les films obtenus avec des contraintes de tension ont des épaisseurs bien plus importantes que les films obtenus avec des contraintes de compression.

En plus du signe des contraintes résiduelles, il est possible de faire varier leur intensité sur du titane pur. Archibald [Archibald] reporte une augmentation des contraintes résiduelles en tension en fonction de la concentration en ions fluorures dans l'électrolyte (pour de très faibles concentrations). Kim et al. [Kim], quant à eux, constatent une augmentation des contraintes résiduelles en compression lorsque le pourcentage de liaisons hydroxyde dans le film anodique augmente. Ils expliquent ce phénomène par l'expansion volumique du film avec l'augmentation des liaisons hydroxydes.

Nous voyons donc qu'il existe de fortes variations dans la valeur des contraintes résiduelles ainsi que dans leurs signes selon les mécanismes mis en jeu (eux-mêmes dépendant des conditions d'anodisation). Pour l'alliage de titane TA6V, aucune étude n'a été reportée dans la littérature à notre connaissance.

IV.4.2 Méthodes expérimentales

Les mesures de **contraintes résiduelles** ont été réalisées grâce à la diffraction des rayons X (X-pert Philips). La méthode de calcul est la méthode des $\sin^2\psi$ introduite par Marcheraud [Tonshoff, Jawahir]. Toutes les mesures ont été réalisées soit dans le sens de laminage soit dans le sens longitudinal en utilisant le pic de diffraction correspondant à l'orientation {213} avec un pas angulaire de $0,08^\circ$ entre 136° et 146° . La source de rayon X est une source au cuivre produisant un rayonnement pénétrant au maximum d'environ $15\mu\text{m}$ dans le titane [Velasquez, Lutjering].

IV.4.3 Mesures des contraintes résiduelles

Les mesures ont d'abord été réalisées sur des états de surface laminés pour des raisons expérimentales. En effet, des mesures sur des surfaces plates sont beaucoup plus précises et simples à mettre en place que des mesures sur des surfaces convexes (état de surface usiné des éprouvettes). Aucune mesure n'a été réalisée sur l'état de surface poli pour deux raisons principales : le polissage peut modifier les contraintes résiduelles de façon incontrôlée et les mesures sur des surfaces rugueuses ne posent pas de problèmes particuliers (contrairement au SIMS par exemple).

L'état de surface laminé brut présente des contraintes résiduelles initiales en compression ($-198 \pm 50 \text{MPa}$) dans le sens du laminage en bonne concordance avec les travaux d'Abdelkhalek [Abdelkhalek]. Après l'étape de décapage, les contraintes résiduelles sont divisées par deux ($-100 \pm 50 \text{MPa}$). En sachant que le décapage dissout environ $3 \mu\text{m}$ de matériau, ce résultat suggère que les contraintes résiduelles sont principalement localisées à l'extrême surface et que le gradient de contraintes serait concentré dans les premiers microns. La Figure IV.24 présente aussi des résultats après des anodisations compactes à 5V (20nm) et 80V (200nm) pour respectivement le film le plus fin (20nm) et le plus épais (200nm). Les valeurs de contraintes résiduelles sont de $-50 \pm 40 \text{MPa}$ pour le film le plus fin et de $-39 \pm 35 \text{MPa}$ pour le film le plus épais. Au vue des incertitudes, les deux valeurs peuvent être considérées comme similaires et sont clairement inférieures à la valeur obtenue après le décapage ($-100 \pm 50 \text{MPa}$). De plus, les films anodiques ne perturbent pas la mesure puisqu'ils sont amorphes et ne sont donc pas impliqués dans l'analyse DRX. De plus, la profondeur de pénétration des rayons X bien supérieure à l'épaisseur des films anodique permet de négliger leurs influences. La modification des contraintes résiduelles semble être située à proximité de l'interface oxyde/métal en accord avec le mécanisme proposé par Nelson et al. [Nelson]. Ils expliquent, en effet, que l'anodisation induit des contraintes résiduelles de tension (supérieurs à 50MPa) dues à des lacunes générées par la formation et la migration des ions titane de l'interface oxyde/métal. Cette explication est, de plus, en bon accord avec le mécanisme de croissance des films anodiques compacts proposé dans le chapitre II. De telles modifications des contraintes résiduelles en compression détectées à chaque étape du traitement de surface pourraient être un facteur clé expliquant les diminutions de résistance en fatigue reportées au chapitre III. Par contre, l'état initial (en termes de valeur et de profil de contrainte) est sans doute différent dans les barres forgées dans lesquels ont été usinées nos éprouvettes, comparé aux plaques laminées. C'est pourquoi des mesures sur éprouvette ont été réalisées.

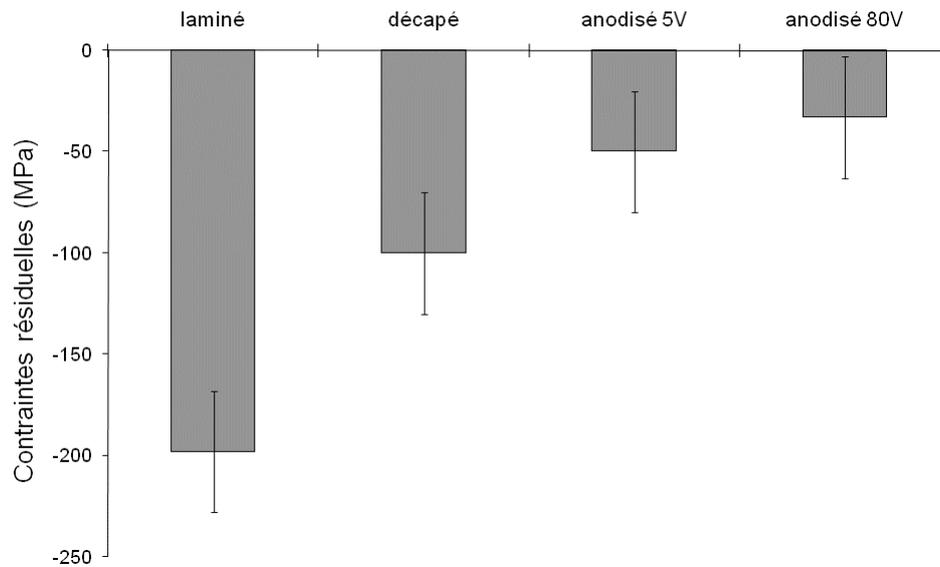


Figure IV.24 : Evolution des contraintes résiduelles obtenues sur quatre échantillons laminés après différents traitements de surface.

Dans un premier temps, la possibilité de mesurer des contraintes résiduelles sur des surfaces cylindriques a dû être vérifiée. En effet, les mesures sont plus complexes que celles réalisées sur des surfaces planes principalement à cause du placement de l'éprouvette vis-à-vis du faisceau de rayons X. Ainsi, des essais de répétabilité ont été menés sur trois éprouvettes tests (deux mesures par éprouvette). Parmi ces trois éprouvettes, la variation maximale est de 50MPa (les autres étant de 40MPa et 35MPa). Cette variation est acceptable pour des mesures de contraintes résiduelles sur alliages de titane. Ces résultats sont cohérents avec les valeurs d'incertitude (environ ± 20 MPa) fournies par le logiciel d'analyse. De plus, la courbe de $\sin^2\Psi$ en fonction de la distance interréticulaire $d_{\{213\}}$ (proportionnel à $\varepsilon_{\Phi\Psi}$) présente un écart à la linéarité faible (Figure IV.25). Si la maille cristalline correspondant au pic de diffraction étudié est texturée alors la courbe présenterait un fort aspect sinusoïdal. Le plan réticulaire choisi n'est donc pas ou peu texturé. Par contre, ceci ne signifie pas que le substrat n'est pas texturé. En effet, les substrats de titane forgés (comme nos barres) présentent, en général, une texturation non négligeable (indice de texture pouvant aller jusqu'à 14) [Deleuze].

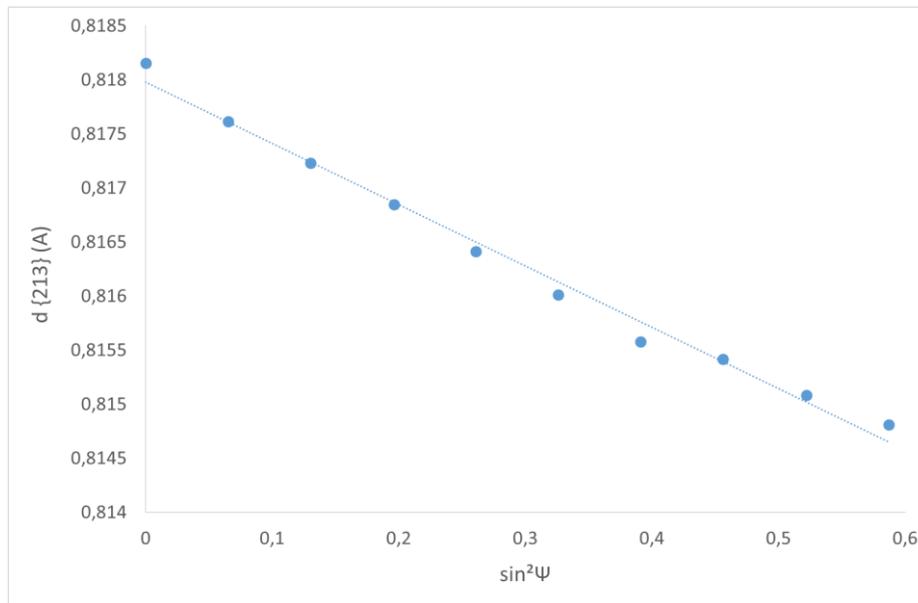


Figure IV.25 : Exemple de courbe des $\sin^2 \psi$ en fonction des distances inter réticulaires {213} pour une éprouvette usinée illustrant la linéarité.

Les mesures sur une éprouvette du même lot que celles ayant servies pour les essais de fatigue avec le procédé d’anodisation compacte illustrent l’évolution des contraintes résiduelles (Figure IV.26). Deux décapages ont été réalisés afin d’avoir une idée de la répartition des contraintes résiduelles en profondeur. A l’état usiné, les contraintes résiduelles sont fortement en compression, en accord avec l’influence de l’usinage sur les contraintes résiduelles (cf.§IV.4.1.1). Ces résultats sont différents de ceux obtenus par Braham Bouchnak [Braham Bouchnak] qui obtient des valeurs de -200MPa pour des contraintes résiduelles axiales avec des paramètres d’usinage proches. Il est possible que des différences dans les paramètres d’usinage notamment dans les plaquettes d’usinage induisent cette variation. Contrairement aux plaques laminées, les contraintes résiduelles en compression augmentent de 10 MPa après le premier décapage (dissolution de 4,4 μm) et de 80MPa après le deuxième décapage (dissolution de 2,8 μm). Cette évolution pourrait s’expliquer par le profil de contraintes résiduelles rencontré après un usinage (cf.§ IV.4.1.1).

Pour ce qui est de l’anodisation compacte, une diminution des contraintes résiduelles de compression est observée. La diminution est de l’ordre de 40MPa ce qui est proche de la diminution observée sur les plaques laminées pour cette épaisseur de film anodique (200nm).

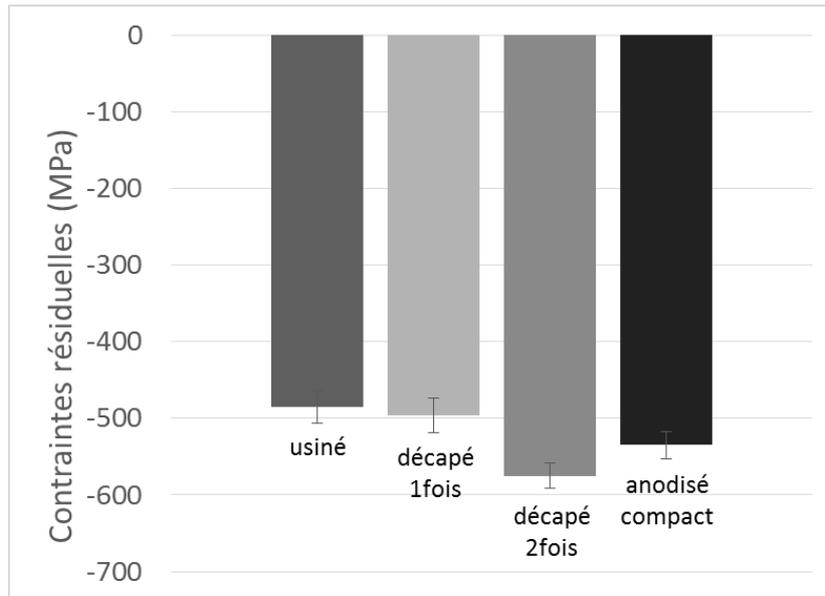


Figure IV.26 : Evolution des contraintes résiduelles obtenues sur quatre échantillons usinés après différents traitements de surface correspondant à un procédé d'anodisation compacte (cf. Chapitre III).

D'autres mesures ont été réalisées sur une éprouvette du même lot que celles ayant été utilisées pour les essais de fatigue avec le traitement d'anodisation nanotubulaire (Figure IV.27). Tout d'abord, les contraintes résiduelles à l'état usiné sont en compression mais légèrement plus faible (de 70MPa) que celles mesurées précédemment. Ces variations ne semblent pas en accord avec le comportement en fatigue similaire des deux éprouvettes. Après le premier décapage (dissolution de 3,5 μm), les contraintes résiduelles en compression augmentent pour atteindre le même niveau que la mesure sur le procédé d'anodisation compacte, soit environ -510MPa. Ce résultat ne semble pas concorder avec les comportements en fatigue qui varient à partir du premier décapage. Après un deuxième décapage (dissolution de 2,7 μm) les contraintes résiduelles diminuent pour atteindre approximativement 450MPa. Ainsi, il est évident que les profils de contraintes résiduelles sur les 10 premiers microns sont très différents dans les deux lots d'éprouvettes. Ceci pourrait expliquer les différences de comportement en fatigue. Par contre, il semble difficile de corréler les variations de contraintes résiduelles et les variations de résistances en fatigue pour les surfaces usinées et décapées.

Enfin pour l'anodisation nanotubulaire, une augmentation des contraintes en compression est mesurée. Encore une fois, cette augmentation va à contrepied des résultats en fatigue.

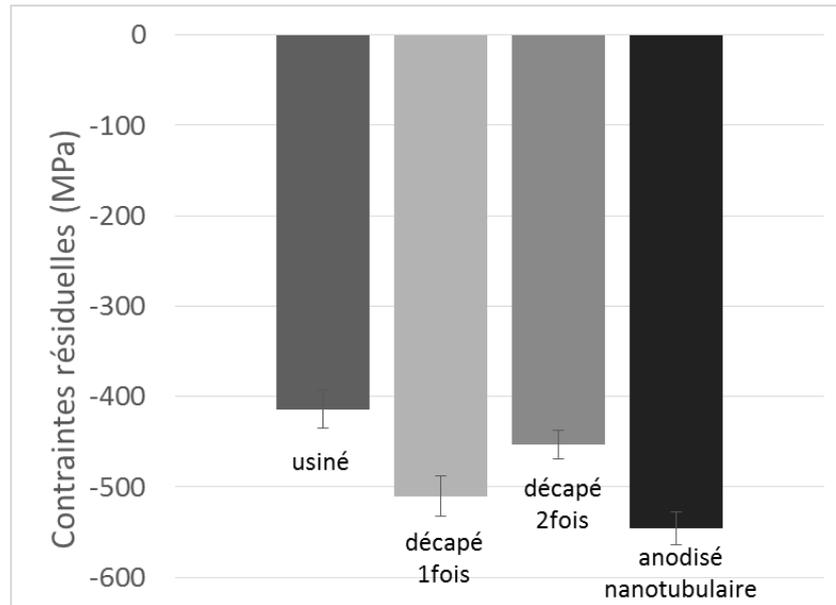


Figure IV.27 : Evolution des contraintes résiduelles obtenues sur quatre échantillons usinés après différents traitements de surface correspondant à un procédé d'anodisation nanotubulaire.

En résumé, les mesures de contraintes résiduelles montrent des variations de contraintes résiduelles qui ne peuvent être reliées directement aux variations de résistances en fatigue. L'anodisation compacte étant une exception. Afin d'améliorer la compréhension des modifications des contraintes résiduelles pendant le traitement, il serait intéressant d'observer l'effet de la relaxation de ces dernières pendant l'essai [Arbab Chirani].

IV.5 Synthèse et discussion

Pour une plus grande clarté, une synthèse des résultats d'analyses de surface en lien avec les résultats de fatigue est présentée dans le Tableau IV.6 pour le procédé d'anodisation compacte et dans le Tableau IV.7 pour le procédé d'anodisation nanotubulaire.

CHAPITRE IV MODIFICATION DE SURFACE INFLUENCANT LA RESISTANCE EN FATIGUE

	<i>Décapage</i>	<i>Anodisation compacte</i>
<i>Variation de la limite d'endurance</i>	-17 MPa	-15MPa
<i>Microstructure de surface</i>	Non modifiée	Non modifié
<i>Absorption d'hydrogène</i>	Pas d'absorption	Pas d'absorption
<i>Absorption d'oxygène</i>	Pas d'absorption	Pas d'absorption
<i>Variation de la rugosité Rz</i>	-0,3µm	Non modifié
<i>Variation du K_t local</i>	Non modifié	Non modifié
<i>Variation des contraintes résiduelles</i>	+10 MPa (Non modifié)	-40MPa

Tableau IV.6 : Résumé des modifications de surface après le décapage et après l'anodisation sur des éprouvettes du procédé d'anodisation compacte (Barre 1).

	<i>Décapage</i>	<i>Anodisation nanotubulaire</i>
<i>Variation de la limite d'endurance</i>	0MPa	-20MPa
<i>Microstructure de surface</i>	Non modifié	Non modifié
<i>Absorption d'hydrogène</i>	Pas d'absorption	Pas d'absorption
<i>Absorption d'oxygène</i>	Pas d'absorption	Pas d'absorption
<i>Variation de la rugosité Rz</i>	-0,2µm	Non modifié
<i>Variation du K_t local</i>	Non modifié	Non modifié
<i>Variation des contraintes résiduelles</i>	+90MPa	+90MPa

Tableau IV.7 : Résumé des modifications de surface après le décapage et après l'anodisation sur des éprouvettes du procédé d'anodisation nanotubulaire (Barre 2).

Au chapitre III, deux lots d'éprouvettes, issus de deux barres différentes, avaient été usinés selon deux procédures très légèrement différentes et décapés avec la même procédure. Les résistances en fatigue étaient les mêmes pour l'état usiné mais différentes après l'étape de **décapage** (Tableau IV.6 et Tableau IV.7). Ainsi, nous recherchons des variations de l'état de surface entre les deux lots. Dans les deux cas, le décapage ne semble pas modifier les concentrations de surface en hydrogène et oxygène ni la microstructure de l'alliage. Ainsi, ces paramètres ne semblent pas pouvoir être une des causes expliquant les pertes de résistance en fatigue.

Les contraintes résiduelles posent deux problèmes : tout d'abord à l'état usiné les deux lots ne présentent pas les mêmes valeurs en compression avec -480MPa pour le premier lot et -420MPa pour le second. De plus, après le décapage, elles sont plus en compression dans les deux cas (procédé d'anodisation compacte et procédé d'anodisation nanotubulaire). Les résultats sur les éprouvettes de fatigue décapées semblent contradictoires avec les essais de

fatigue. En effet, les variations de contraintes résiduelles ne sont pas corrélées avec celles des résistances en fatigue. Ainsi, ce seul paramètre ne semble pas pouvoir expliquer les modifications de résistance en fatigue. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées : les contraintes résiduelles de sub-surface ont une influence plus importante sur la résistance en fatigue ou il pourrait y avoir une relaxation de ces contraintes pendant les premiers cycles de l'essai. Des mesures de profils de contraintes résiduelles après chaque étape pourrait apporter aussi des informations très importantes. En effet, il est possible que les résultats d'analyses de contraintes résiduelles de surface donnent des informations qui ne sont pas suffisantes pour conclure sur leurs rôles dans la résistance en fatigue, notamment dans le cas de profils très variables en surface. Par exemple en Figure IV.28, deux profils de contraintes résiduelles de surface différents sont présentés. Si pour simuler les mesures de surface, la moyenne de valeurs sur $15\mu\text{m}$ (correspondant à la profondeur de pénétration des rayons X [Velasquez]) est choisie, les mesures sur les états usinés donnent respectivement pour la courbe (a) -480MPa et pour la (b) -427MPa . Ainsi les valeurs sont-elles différentes pour l'état usiné. Si les moyennes sont calculées à partir de $3\mu\text{m}$ (correspondant à la perte de matière due au décapage) alors les valeurs sont pour la courbe (a) de -510MPa et pour la courbe (b) de -512MPa . Ici, les valeurs sont similaires à celle obtenues pour les mesures sur les substrats bruts, décapés et décapés deux fois. Ainsi, les courbes (a) et (b) pourraient représenter les profils de contraintes résiduelles sur les deux lots d'éprouvettes. Il est possible de supposer que ces deux profils provoquent des réponses différentes en fatigue après décapage. Ceci montre l'intérêt que pourraient avoir des mesures de profils de contraintes résiduelles sur les deux lots.

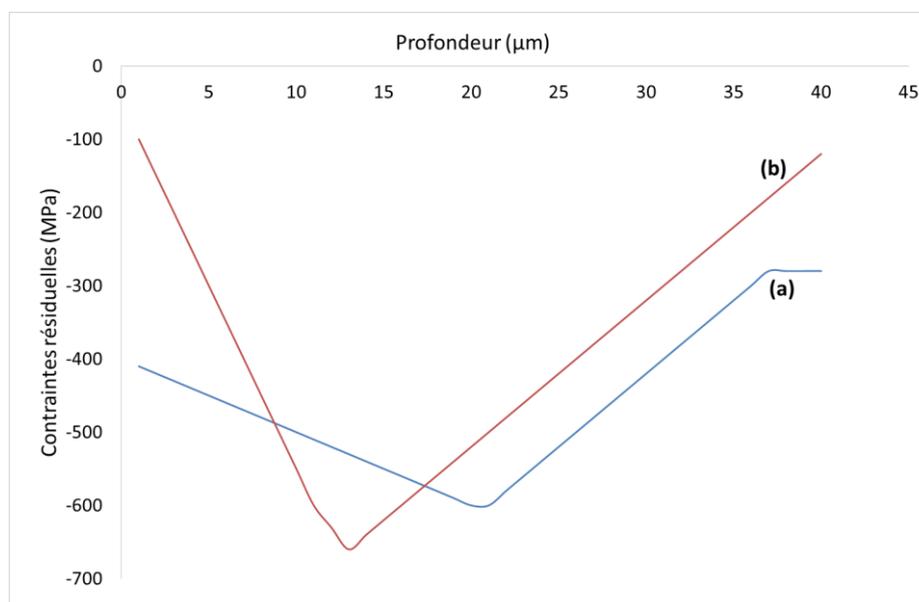


Figure IV.28 : Exemple de profils de contraintes résiduelles présentant des mesures différentes à l'état usiné et similaires à l'état décapé (dissolution de $3\mu\text{m}$).

La topographie, quant à elle, est légèrement affectée par le traitement mais ne modifie pas le K_t local. Nous pensons donc que cette modification ne pourrait avoir qu'un effet très restreint sur la résistance en fatigue. D'autant plus que les modifications sont les mêmes sur les deux procédés et ne permettent donc pas de les discriminer.

En résumé, les analyses de surface ne permettent pas de déterminer un paramètre prépondérant expliquant les modifications de la résistance en fatigue suite au décapage. D'autres analyses pourraient être envisagées comme des mesures du taux de dislocation permettant de caractériser la dissolution de la zone écrouie par l'usinage (dureté de surface [Utulan]).

Le cas de l'**anodisation compacte** est très différent. Aucune modification des concentrations en hydrogène et oxygène et de la topographie de surface n'est détectée. La microstructure n'est pas modifiée non plus (Tableau IV.6). Par contre, les contraintes résiduelles de compression diminuent. Ainsi il semblerait qu'elles pilotent la diminution de la résistance en fatigue dans ce cas. En effet, pour les mesures sur surface anodisée, les résultats obtenus sur l'éprouvette de fatigue confirment ceux obtenus sur les plaques laminées d'autant plus que la variation de -40MPa dans les contraintes résiduelles semble en accord avec la faible variation de la résistance en fatigue. En effet, la plupart des modèles simulant l'influence des contraintes résiduelles sur la fatigue se base sur un changement local de la contrainte moyenne par addition des contraintes résiduelles [James, Webster]. Dans ce cas, il semble que les contraintes résiduelles soient le paramètre expliquant la diminution de la résistance en fatigue [Schwach, Webster]. Ceci pourrait s'expliquer car les contraintes résiduelles générées par l'anodisation compacte le sont principalement en extrême surface [Nelson] contrairement au cas du décapage qui ne génère pas de nouvelles contraintes résiduelles. Afin de confirmer ces observations, il serait intéressant d'anodiser un autre lot ou des éprouvettes ayant un profil de contraintes résiduelles initiales différent.

L'**anodisation nanotubulaire** est un cas plus compliqué que les deux précédents traitements car elle combine la croissance d'un film anodique épais et une dissolution de la surface. Ainsi, deux principales modifications de surface ont été détectées (Tableau IV.7): changement de topographie et augmentation des contraintes résiduelles en compression. La modification des contraintes résiduelles de surface est en contradiction avec les résultats en fatigue comme dans le cas du décapage. Il est possible que les mêmes mécanismes soient mis en jeu d'où l'importance d'une compréhension accrue des effets du décapage sur les profils de contraintes résiduelles. De plus, il est possible que pendant la croissance du film anodique une partie de l'extrême surface du métal soit dissoute annulant l'influence de la croissance sur les contraintes résiduelles. Les autres paramètres de surface ne semblent pas être modifiés. Il est à noter que la multi-fissuration du film peut aussi entraîner des pertes de résistance en fatigue [Shazhad, Shiozawa, Cirik]. Ainsi, étant donné les résultats de fatigue et les observations post mortem des éprouvettes, il semble que les défauts topographiques et

la multi-fissuration du film soient les paramètres les plus prépondérants contre balançant l'influence des contraintes résiduelles, dans ce cas.

IV.6 Conclusion et perspectives

L'intégrité de surface de l'alliage de titane TA6V a été étudiée à travers de nombreux paramètres de surface qui influent potentiellement sur la résistance en fatigue (**Objectif 3**). Ces paramètres ont été étudiés après chaque étape de chaque traitement (usinage, décapage, anodisation compacte et anodisation nanoporeuse). Les observations principales sont les suivantes :

- La microstructure de surface étant similaire à la microstructure de cœur, aucune modification n'a été détectée après les différents traitements.
- Dans aucun cas, des absorptions d'hydrogène et d'oxygène n'ont été observées.
- Quelques faibles variations de rugosité ont été détectées après le décapage et expliquées grâce à trois mécanismes. Malgré tout, elles sont de faible ampleur pour influencer la résistance en fatigue. L'anodisation compacte ne modifie pas la topographie de surface contrairement à l'anodisation poreuse. Dans ce cas, des défauts du film anodique pourraient engendrer des concentrations de contraintes importantes qui n'ont pas pu être mesurées à cause de la finesse de ces défauts.
- Finalement, les variations de contraintes résiduelles de surface ne permettent pas d'expliquer les modifications de résistance en fatigue après le décapage et l'anodisation poreuse. Par contre, dans le cas de l'anodisation compacte, les résultats semblent en accord avec les variations de résistance en fatigue. Ces mesures ne donnent donc pas assez d'informations pour conclure sur l'influence des variations de contraintes résiduelles.

En perspective, des analyses de surface complémentaires pourraient permettre de mieux comprendre l'influence du décapage sur la résistance en fatigue. Les deux points importants semblent être la distribution des contraintes résiduelles dans les cent premiers microns ainsi que la dissolution d'une potentielle zone écrouie par l'usinage.

L'influence des traitements d'anodisation sur la fatigue pourrait être étudiée sur plusieurs états de référence usinés avec des caractéristiques différentes pour faciliter l'identification des paramètres de surface influents et surtout leurs éventuels couplages.

IV.7 Références

- [Abdelkhalek] S. Abdelkhalek, P. Montmitonnet, N. Legrand, P. Buessler, Coupled approach for flatness prediction in cold rolling of thin strip, International Journal of Mechanical Science 53 (2011) 661-675

CHAPITRE IV MODIFICATION DE SURFACE INFLUENCANT LA RESISTANCE EN FATIGUE

- [Andrews] S. Andrews, H. Sehitoglu, A computer model for fatigue crack growth from rough surfaces, *International Journal of Fatigue*, 22 (2000) 619-630
- [Arbab Chirani] S. Arbab Chirani, Méthodologie pour la prise en compte des contraintes résiduelles dans un calcul prévisionnel de durée de vie en fatigue de pièces en aluminium, Travaux de thèse, Université Technologique de Troyes (1998)
- [Archibald] L. C. Archibald, Internal stresses formed during the anodic oxidation of titanium, *Electrochimica Acta*, 22 (1977) 657
- [Arola] D. Arola, C.L. Williams, Estimating the fatigue stress concentration factor of machined surfaces, *International Journal of Fatigue*, 24 (2002) 923-930
- [As] S.K. As, B. Skallerud, B. W. Tveiten, B. Holme, Fatigue life prediction of machined components using finite element analysis of surface topography, *International Journal of Fatigue*, 27 (2005) 1590-1596
- [Bache] M. R. Bache, W.J. Evans, M. McElhone, The effects of environment and internal oxygen on fatigue crack propagation in Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering A*, 234-236 (1997) 918-922
- [Ban] S. Ban, Y. Iwaya, H. Kono, H. Sato, Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid, *Dental Materials*, 22(2006) 1115–1120
- [Bijlmer] P. F. A. Bijlmer, Pickling titanium in hydrofluoric-nitric acid, *Metal Finishing*, 68 (1970) 64-72
- [Braham Bouchnak] T. Braham Bouchnak, Etude du comportement en sollicitation extrêmes et de l'usabilité d'un nouvel alliage de titane aéronautique : le Ti555-3, Thèse de doctorat soutenue à Pari Tech, 2010
- [Briant] C.L. Briant, Z.F. Wang, N. Chollocoop, Hydrogen embrittlement of commercial purity titanium, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1875
- [El Haddad] M.H. El Haddad, T.H. Topper, K.N. Smith, Prediction of non-propagating cracks, *Engineering Fracture Mechanics*, 11 (1979) 573-584
- [Castro] R. Castro, L. Seraphin, Contribution à l'étude métallographique et structurale de l'alliage de titane TA6V, *Memoires Scientifiques de la Revue de Metallurgie*, 12 (1966) 1025-1055
- [Cellard] C. Cellard, D. Restraint, M. François, E. Rouhaud, D. Le Saunier, Laser shock peening of Ti-17 titanium alloy: Influence of process parameters, *Materials Science and Engineering A*, 532 (2012) 362– 372
- [Cirik] E. Cirik, K. Genel, Effect of anodic oxidation on fatigue performance of 7075-T6 alloy, *Surface and Coatings Technology*, 202 (2008) 5190-5201
- [Chapetti] M.D. Chapetti, Fatigue propagation threshold of short cracks under constant amplitude loading, *International Journal of Fatigue*, 25 (2003) 1319-1326

CHAPITRE IV MODIFICATION DE SURFACE INFLUENCANT LA RESISTANCE EN FATIGUE

- [Che-Haron] C.H. Che-Haron, A. Jawaid, The effect of machining on surface integrity of titanium alloy Ti-6% Al-4% V, *Journal of Materials Processing Technology*, 166 (2005) 188-192
- [Chen] L. Chen, T.I. El-Wardany, W.C. Harris, Modeling the effects of flank wear land and chip formation on residual stresses, *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 53 (2004) 95-98
- [Deleuze] C. Deleuze, Méthodologie d'analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X sur des pièces d'alliages de titane de nuance Ti-10V-2Fe-3Al, Thèse de doctorat soutenue Paris Tech, 2010
- [Eliezer] D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher, C.E. Cross, Th. Boellinghaus, Hydrogen absorption and desorption in a duplex-annealed Ti-6Al-4V alloy during exposure to different hydrogen-containing environments, *Materials Science and Engineering A*, 433 (2006) 298-304
- [Evans] W.J. Evans, M.R. Bathe, Hydrogen and fatigue behaviour in a near alpha titanium alloy, *Scripta Metallurgica et Materialia*, 32 (1995) 1019-1024
- [Gerland] M. Gerland, P. Lefranc, V. Doquet, C. Sarrazin-Baudoux, Deformation and damage mechanisms in an α/β 6242 Ti alloy in fatigue, dwell-fatigue and creep at room temperature. Influence of internal hydrogen, *Material Science and Engineering A*, 507 (2009) 132-143
- [Guleryuz] H. Guleryuz, H. Cimenoglu, Oxidation of Ti-6Al-4V alloy, *Journal of Alloys and Compounds*, 472 (2009) 241-246
- [Hardie] D. Hardie, S. Ouyang, Effect of hydrogen and strain rate upon the ductility of mill-annealed Ti6-Al-4V, *Corrosion Science*, 41 (1999) 155
- [Hughes] J.I. Hughes, A.R.C. Sharman, K. Ridgway, The effect of cutting tool material and edge geometry on tool life and workpiece surface integrity, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part B, Journal of Engineering Manufacture*, 220 (2006) 93-107
- [James] M.N. James, D.J. Hughes, Z. Chen, H. Lombard, D.G. Hattingh, D. Asquith, J.R. Yates, P.J. Webster, Residual stresses and fatigue performance, *Engineering Failure Analysis*, 14 (2007) 384-395
- [Jawahir] I.S. Jawahir, E. Brinksmeier, R. M'Saoubi, D.K. Aspinwall, J.C. Outeiro, D. Meyer, D. Umbrello, A.D. Jayal, Surface integrity in material removal processes: Recent advances, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 60 (2011) 603-626
- [Kim] J.D. Kim, S.I. Puyn, M. Seo, Effect of hydrogen on stresses in anodic oxide film on titanium, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1123-1130
- [Lamolle] S.F. Lamolle, M. Monjo, M. Rubert, H.J. Haugen, S. P. Lyngstadaas, J.E. Ellingsen, The effect of hydrofluoric acid treatment of titanium surface on nanostructural and chemical changes and the growth of MC3T3-E1 cells, *Biomaterial*, 30 (2009) 736-742

CHAPITRE IV MODIFICATION DE SURFACE INFLUENCANT LA RESISTANCE EN FATIGUE

- [Limido] J. Limido, Etude de l'effet de l'usinage grande vitesse sur la tenue en fatigue de pièces aéronautiques, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Toulouse, 2008
- [Lütjering] G. Lütjering, J. C. Williams, Titanium, Springer, Berlin, 2003
- [Macak] J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, A. Ghicov, P. Schmuki, Self-organized nanotubular oxide layer on Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V formed by anodization in NH₄F solution, Journal of Biomedical Materials Research, 75 (2005) 928-933
- [Moussaoui] K. Moussaoui, Influence de l'usinage sur la durée de vie en fatigue de pièces aéronautiques en alliage de titane, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Toulouse, 2013
- [Murakami] Y. Murakami, Metal Fatigue: Effects of small defects and nonmetallic inclusions, Elsevier Science, 2002, Amsterdam
- [Nagaoka] A. Nagaoka, K. Yokoyama, J. Sakai, Evaluation of hydrogen absorption behaviour during acid etching for surface modification of commercial pure Ti, Ti-6Al-4V and Ni-Ti superelastic alloys, Corrosion Science, 52 (2010) 1130
- [Nakasa] K. Nakasa, H. Satoh, The effect of hydrogen-charging on the fatigue crack propagation behavior of β -titanium alloys, Corrosion Science, 38 (1996) 457-468
- [Nelson] J. C. Nelson, R. A. Oriani, Stress generation during anodic oxidation of titanium and aluminum, Corrosion Science, 34 (1993) 307-326
- [Neuber] H. Neuber, Theory of notch stresses, ed.: Springer Verlag, 1958
- [Ogawa1] T. Ogawa, K. Yokoyama, K. Asaoka, J. Sakai, Hydrogen absorption behavior of beta titanium alloy in acid fluoride solutions, Biomaterials, 25 (2004) 2419–2425
- [Ogawa2] T. Ogawa, K. Yokoyama, K. Asaoka, J. Sakai, Distribution and thermal desorption behavior of hydrogen in titanium alloys immersed in acidic fluoride solutions, Journal of Alloys and Compounds, 396 (2005) 269-274
- [Peterson] R.E. Peterson, Stress concentration factors, ed.: John Wiley and Sons, 1974
- [Pilling] N.B. Pilling, R.E. Bedworth, The oxidation of metals at high temperatures, Journal of the Institute of Metals, 29 (1923) 529
- [Pittinato] G.F. Pittinato, W.D. Hanna, Hydrogen in β transformed Ti-6Al-4V, Metallurgical Transaction, 3 (1972) 2905–2909
- [Ueno] K. Ueno, S.I. Pyun, M. Seo, Stresses of a titanium thin-film electrode generated during anodic oxidation by a beam-bending method, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000) 4519-4523
- [Ulutan] D. Ulutan, T. Ozel, Machining induced surface integrity in titanium and nickel alloys: A review, International Journal of Machine Tools & Manufacture, 51 (2011) 250-280

- [Schwach] D.W. Schwach, Y.B. Guo, A fundamental study on the impact of surface integrity by hard turning on rolling contact fatigue, *International Journal of Fatigue*, 28 (2006) 1838-1844
- [Shahzad] M. Shahzad, M. Chaussumier, R. Chieragatti, C. Mabru, F. Rezai-Aria, Influence of anodizing process on fatigue life of machined aluminium alloy, *Procedia Engineering*, 2 (2010) 1015-1024
- [Shiozawa] K. Shiozawa, H. Kbayashi, M. Terada, A. Matsui, Effect of anodized coatings on fatigue strength in aluminium alloy, 5th International Conference of Computational and Experimental Methods, 6 (2001) 397-406
- [Sidhom] N. Sidhom, A. Laamouri, R. Fathallah, C. Braham, H.P. Lieurade, Fatigue strength improvement of 5083 H11 Al alloy T-welded joints by shot peening: experimental characterization and predictive approach, *International Journal of Fatigue*, 27 (2005) 729-745
- [Sittig] C. Sittig, M. Textor, D. Spencer, M. Wieland, P.H. Valloton, Surface characterization of implant materials c.p. Ti, Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V with different pretreatment, *Journal of materials science : materials in medicine*, 10 (1999) 35-46
- [Skalli] N. Skalli, J.F. Flavenot, Prise en compte des contraintes résiduelles dans un calcul prévisionnel de tenue en fatigue, *CETIM information*, 90 (1985) 35-47
- [Sun] J. Sun, Y.B. Guo, A comprehensive experimental study on surface integrity by end milling Ti-6Al-4V, *Journal of Materials Processing Technology*, 209 (2009) 4036-4042
- [Suraratchai1] M. Suraratchai, J. Limido, C. Mabru, R. Chieragatti, Modelling the influence of machined surface roughness on the fatigue life of aluminium alloy, *International Journal of Fatigue*, 30 (2008) 2119-2126
- [Suraratchai2] M. Suraratchai, Influence de l'état de surface sur la tenue en fatigue de l'alliage d'aluminium 7010, Thèse de doctorat soutenue à l'Université de Toulouse, 2006
- [Suresh] S. Suresh, *Fatigue of materials*, 2nd ed., Cambridge University Press, United Kingdom, 1998, Cambridge
- [Taylor1] D. Taylor, I.A.N. Staniaszek, J.F. Knott, When is a crack not a crack? Some data on the fatigue behaviour of cracks and sharp notches, *International Journal of Fatigue*, 12 (1990) 397-402
- [Taylor2] D. Taylor, G. Wang, The validation of some methods of notch fatigue analysis, *Fatigue Fracture Engineering Material and Structure*, 23 (2000) 387-394

CHAPITRE IV MODIFICATION DE SURFACE INFLUENCANT LA RESISTANCE EN FATIGUE

- [Terres] M.A. Terres, S. Ben Mohamed, H. Sidhom, Influence of ion nitriding on fatigue strength of low-alloy (42CrMo4) steel: experimental characterization and predictive approach, *International Journal of Fatigue*, 32 (2010) 1795-1804
- [Thair] L. Thair, U.K. Mudali, S. Rajagopalan, R. Asokamanic, B. Raj, Surface characterization of passive film formed on nitrogen ion implanted Ti-6Al-4V and Ti-6Al-7Nb alloys using SIMS, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1951-1967
- [Tonshoff] H.K. Tonshoff, B. Karpuschewski, A. Mohlfeld, H. Seegers, Influence of stress distribution on adhesion strength of sputtered hard coatings, *Thin Solid Films*, 332 (1998) 146-150
- [Velasquez] D. Puerta Velasquez, A. Tidu, B. Bolle, P. Chevrier, J.J. Fundenberger, Sub-surface and surface analysis of high speed machined Ti-6Al-4V alloy, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 2572-2578
- [Vermilyea] D. A. Vermilyea, Stresses in anodic films, *Journal of the Electrochemical Society*, 110 (1963) 345-346
- [Wagner] L. Wagner, G. Luetjering, Influence of shot peening on the fatigue behavior of titanium alloys, 1st International Conference on Shot Peening, Paris, (1981) 453-460
- [Webster] G.A. Webster, A.N. Ezeilo, Residual stress distributions and their influence on fatigue lifetimes, *International Journal of Fatigue*, 23 (2001) 375-383
- [Wiesner] C. Wiesner, H.U. Kunzi, B. Ilchner, Characterization of the topography of turned surfaces and its influence on the fatigue life of Al-7075, *Materials Science and Engineering A*, 145 (1991) 151-158
- [Xiaoli] W. Xiaoli, Z. Yongqing, Z. Weidong, H. Hongliang, W. Yaoqi, Behavior of hydrogen absorption/desorption of Ti600, TC21 and Ti40 alloys, *Rare Metal Materials and Engineering*, 39 (2010) 1509-1512
- [Yokoyama] K.Yokoyama, T. Ogama, K. Asaoka, J. Sakai, Hydrogen absorption of titanium and nickel-titanium alloys during long-term immersion in neutral fluoride solution, *Journal of Biomedical Materials Research*, 78B (2006) 204-210
- [Zhecheva] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods, *Surface and Coatings Technology*, 200 (2005) 2192-2207
- [Zwilling] V. Zwilling, M. Aucouturier, E. Darque-Ceretti, Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media: An electrochemical approach, *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 921-929

Conclusion générale et perspectives

La présente étude a permis de mettre en évidence les enjeux scientifiques et techniques de l'influence des traitements de décapage et d'anodisation sur la résistance en fatigue de l'alliage de titane TA6V. Quelques études antérieures avaient abordé ce sujet, mais elles n'avaient pas détaillé les différentes étapes de traitements, ou concernaient d'autres types d'oxydation (notamment par micro-arcs) et ne présentaient que rarement les mécanismes induisant les modifications de la résistance en fatigue. Les trois objectifs principaux de ce travail ont alors été tour à tour de :

- **Maîtriser le traitement de décapage et les traitements d'anodisations (compacte et tubulaire) afin d'élaborer des interfaces et des films répétables, homogènes et connus sur plaques et éprouvettes de fatigue (Objectif 1).**
- **Mesurer l'influence de ces traitements de surface sur la résistance en fatigue (Objectif 2).**
- **Expliquer le lien entre traitements de surface et résistance en fatigue par l'étude des variations des caractéristiques de surface spécifiques (Objectif 3).**

L'obtention d'un traitement de décapage fluo-nitrique contrôlé (limitant le sur-décapage du substrat), répétable et homogène a été réalisée grâce à une étude détaillée des paramètres opératoires. Notre étude a mené en particulier au choix d'une durée de décapage adaptée et à l'absence de convection dans la solution, qui ont permis à la fois de dépasser la phase transitoire du décapage et de limiter la cinétique de dissolution chimique. Par ailleurs, un ensemencement de la solution avec des ions titane, modifiant les équilibres initiaux en solution, a permis d'obtenir à chaque fois une surface propre, répétable et homogène, et ce sur les deux substrats (plaques et éprouvettes) conformément à l'objectif 1.

Des films anodiques compacts ont ensuite été élaborés en solution d'acide sulfurique, à plusieurs tensions (5-80V), ce qui a permis de contrôler finement leurs épaisseurs (jusqu'à $195\pm 10\text{nm}$), dont l'homogénéité a été attestée par la coloration résultante. Les analyses SIMS ont par ailleurs montré que la composition de ces films restent quasiment identique quelles que soient leurs épaisseurs ; les films anodiques compacts comprennent en fait deux couches, la première proche de la surface est plus riche en oxygène et en soufre, élément qui provient de l'électrolyte d'anodisation, et la seconde proche de l'interface film/métal est plus riche en hydrogène et fluor (couche consécutive au décapage), élément imputable au prétraitement antérieur de décapage fluo-nitrique. Le traitement à 80V à la fois répétable, homogène et connu (**Objectif 1**) a été transposé avec succès sur les éprouvettes de fatigue.

Finalement, des films nanotubulaires ont été élaborés sur des plaques, dans un électrolyte composé de sulfate d'ammonium et de fluorure d'ammonium. Les nanotubes obtenus ont un diamètre moyen de $52\pm 6\text{nm}$ et d'une longueur de $1,2\pm 0,2\mu\text{m}$. En outre, les analyses ont

Conclusion générale et perspectives

mis en évidence une homogénéité de porosité sur les phases α mais une dissolution préférentielle des phases β , ainsi qu'un mécanisme de croissance des films tubulaires différent de celui des films compacts. Le traitement a été transposé avec succès sur éprouvettes **(Objectif 1)** même si ce transfert s'est avéré un peu plus délicat que pour l'anodisation compacte, en raison d'une problématique potentielle de répétabilité et de l'obtention d'une porosité plus spécifique, pour laquelle ont été proposées plusieurs explications.

Les essais de fatigue ont montré ensuite qu'aucun des traitements de surface correspondant à un procédé d'anodisation n'est anodin du point de vue de la résistance en fatigue. Ils modifient tous les propriétés mécaniques en amorçage de l'alliage de titane TA6V. Ces modifications sont faibles (quelques vingtaines de MPa) mais néanmoins significatives **(Objectif 2)**. Une étude fractographique a permis de démontrer que les amorçages se situent exclusivement à la surface. Des microfissures sur les films nanotubulaires ont aussi été observées pour des échantillons ayant des durées de vie supérieures à 10^5 cycles.

Grâce aux analyses de la surface, il est possible de proposer des hypothèses pour expliquer ces modifications de résistance en fatigue après chaque traitement **(Objectif 3)**. Dans un premier temps, le rôle de certains paramètres de surface comme la microstructure et la quantité d'oxygène et d'hydrogène absorbé a été écarté. Ces paramètres ne varient effectivement pas après les différents traitements étudiés. En revanche, la topographie de surface et les contraintes résiduelles sont affectées par certains de ces traitements et pourraient expliquer la modification des résistances en fatigue. Même si les mesures de rugosités classiques et de K_t local n'ont pas montré d'évolutions significatives au cours des différents traitements, la présence de défauts de surface ponctuels dans le cas du décapage et de l'anodisation nanotubulaire a été identifiée. La multi-fissuration des films nanotubulaires à grand nombre de cycles, repérée par les analyses fractographiques semblent expliquer la perte de résistance en fatigue dans ce cas. De même, les contraintes en traction générées pendant l'anodisation compacte permettent d'expliquer la perte de résistance en fatigue observée après ce traitement. Les effets du décapage restent cependant à affiner : ils sont en effet différents sur les deux barres testées tant en termes de résistance en fatigue qu'en termes de contraintes résiduelles, les autres paramètres de surface analysés restant identiques par ailleurs. En outre, les effets sont apparemment contradictoires puisqu'une diminution de la résistance en fatigue n'est pas corrélée avec une diminution des contraintes résiduelles en compression. L'inverse est même observé, une augmentation des contraintes résiduelles est mesurée sur la barre ne présentant pas de différence de comportement en fatigue. Les mesures de contraintes résiduelles réalisées après deux décapages laissent cependant supposer que le profil initial des contraintes résiduelles était différent dans chacune des barres. Les faibles variations observées durant cette étude montrent aussi la limite des méthodes d'analyses utilisées notamment en mesures des contraintes résiduelles et de rugosité. En effet, les variations observées sont

Conclusion générale et perspectives

souvent de l'ordre de grandeur des incertitudes ou des dispersions statistiques sur ces mesures.

A ce jour, **les perspectives** d'approfondissement de notre étude concerneraient principalement d'une part les solutions de traitements de surface et d'autre part les caractéristiques de surface.

Concernant les solutions des trois traitements de surface (décapage, anodisations compacte et tubulaire), il serait intéressant de les caractériser plus amplement afin d'en comprendre et maîtriser les évolutions et les performances. Ainsi, des analyses (volumétriques, potentiométriques, ICP, Raman) permettraient de connaître les teneurs en acides fluorhydrique et nitrique, ainsi qu'en éléments titane et azote réellement présents en solution de décapage, et finalement la nature et l'évolution des complexes solubles en fonction du vieillissement de cette solution. Pour les anodisations compacte et tubulaire, l'obtention expérimentale du coefficient de Pilling-Bedworth et de la teneur en titane en solution donnerait par ailleurs accès au rendement anodique instantané ou global.

Quant à la chimie des surfaces, une campagne d'étalonnage permettrait d'obtenir des profils de concentration SIMS cette fois quantitatifs pour chacun des éléments étudiés, et ce après chaque étape de traitement. En outre, des analyses de spectrométrie photoélectronique X (XPS) mèneraient à la proportion d'espèces hydratées ou hydroxylées, notamment en surface des films. Enfin, des observations et analyses à l'échelle microscopique (MEB-FEG avec EDX par exemple) seraient intéressantes pour étudier après décapage les éventuelles inhomogénéités de surface sur les phases α et β du TA6V, ou bien pour accéder à la composition élémentaire tout au long des films nanotubulaires (sur plaques et éprouvettes) afin de confirmer ou d'infirmer les profils SIMS du fluor, en particulier aux interfaces film/substrat et couches tubulaire/compacte. Ces différentes analyses complémentaires conduiraient à terme à optimiser la gestion des solutions de traitements de surface en vue d'améliorer encore la répétabilité des films élaborés, notamment les films nanotubulaires sur éprouvettes de fatigue.

En terme d'analyse de surface, il semble aussi important d'affiner les mesures de contraintes résiduelles afin d'obtenir des profils de contraintes en surface à quelques centaines de microns. En effet, il est possible que les différents traitements entraînent des rééquilibrages des contraintes résiduelles dans l'épaisseur proche de la surface. Des mesures périodiques pendant la durée d'un essai pourraient aussi être envisagées afin de caractériser la relaxation des contraintes résiduelles. Un dernier point important serait de diminuer la dispersion sur les mesures de contraintes résiduelles afin de mieux appréhender les phénomènes mis en jeu et l'influence de ce paramètre sur la résistance en fatigue. Une étude des taux de dislocation en surface pourrait également être envisagée. En effet, ceci

Conclusion générale et perspectives

renseigne sur la mobilité des dislocations et donc sur le mécanisme d'intrusion/extrusion. Ces taux de dislocation pourraient être mesurés grâce à une analyse par diffraction des rayons X suivi d'un affinement de Rietveld [Dini, Sahu] sur une éprouvette déformée plastiquement (référence) et sur les éprouvettes servant aux essais de fatigue. Les évolutions microstructurales pourraient aussi être plus finement étudiées via une analyse EBSD.

Concernant l'identification des paramètres influents et de leurs éventuels couplages, différents états de référence pourraient être envisagés notamment pour voir l'influence des traitements sur des surfaces initiales ayant des caractéristiques de surface extrêmes, par exemple forte rugosité et faibles contraintes résiduelles. L'objectif serait de voir si les paramètres de surface influençant la résistance en fatigue sont les mêmes. En effet, il est envisageable de penser que plus un paramètre de surface a d'importance à l'état de référence (forte contraintes résiduelles par exemple) plus sa modification aura une influence sur la résistance en fatigue.

Une fois parachevée l'identification du ou des paramètre(s) de surface gouvernant la résistance en fatigue et déterminés leurs éventuels couplages, la perspective finale de cette étude serait d'optimiser en retour en amont les traitements de décapage et d'anodisations en fonction de l'état de référence dans le but d'augmenter en aval la résistance en fatigue.

Références :

- [Dini] G. Dini, R. Ueji, A. Najafizadeh, S.M. Monir-Vaghefi, Flow stress analysis of TWIP steel via the XRD measurement of dislocation density, *Materials Science and Engineering A*, 527 (2010) 2759-2763
- [Sahu] P. Sahu, M. De, S. Kajiwara, Microstructural characterization of stress-induced martensites evolved at low temperature in deformed powders of Fe-Mn-C alloys by the Rietveld method, *Journal of Alloys and Compounds*, 346 (2002) 158-169

Annexe : Mesures de l'épaisseur des films anodiques compacts

La **mesure d'épaisseur des films anodiques compacts** a été effectuée par trois techniques : La première est une méthode directe mais locale par observation MEB-FEG de coupes transversales des films, les deux suivantes (réflectométrie et ellipsométrie) sont des méthodes optiques indirectes.

A.1 Mesures par MEB-FEG

Les observations **MEB-FEG** ont été réalisées avec deux microscopes différents le FEI-ESEM-FEG-XL30 et le JSM 6700F. Les échantillons de titane anodisés ont tout d'abord été clivés afin de pouvoir observer l'épaisseur des films, en coupe transversale via les écaillages générés sur la zone de striction (Figure A.1). Seuls les films anodiques les plus épais (105, 140, 170 et 194nm élaborés à 35, 50, 65 et 80V respectivement) ont été analysés. A chaque fois, la valeur d'épaisseur présentée dans ce manuscrit correspond en fait à la moyenne d'une dizaine de mesures effectuées sur trois clichés différents d'un même échantillon.

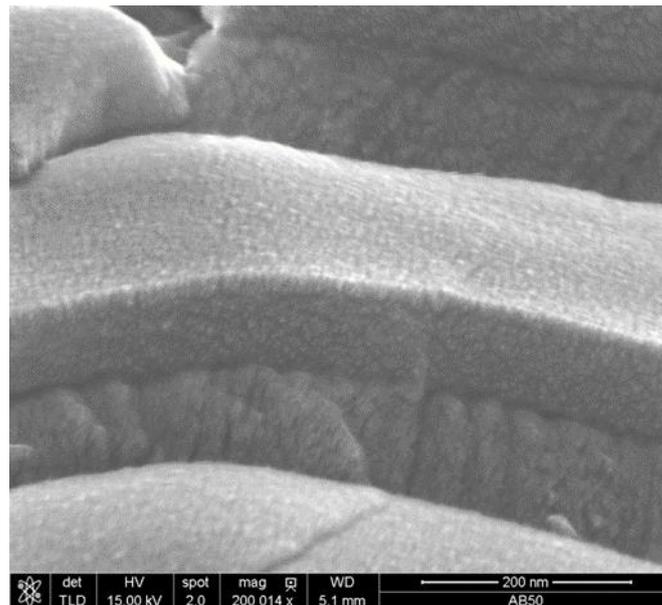


Figure A.1 : Image MEB FEG transversale d'un film compact élaboré à 35V (c.a.d. 105±5nm).

A.2 Mesures par réflectométrie

Les mesures de **réflectométrie** ont été effectuées à l'aide du réflectomètre Bentham PV 300. Il est équipé d'un monochromateur Tmc300 permettant d'irradier le matériau avec un faisceau incident de longueurs d'onde comprises entre 300 et 900nm avec des intervalles de 10nm.

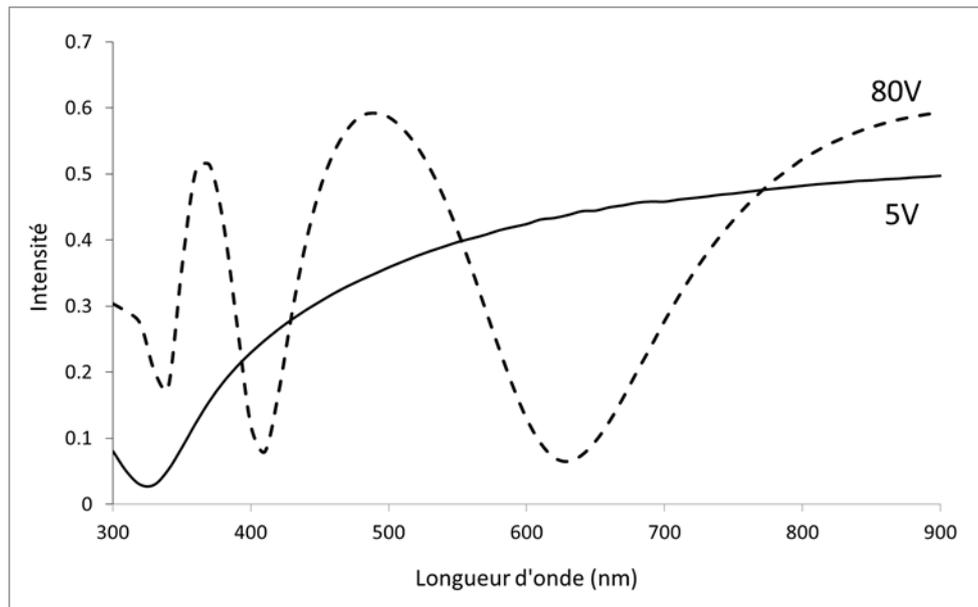


Figure A.2 : Courbes de réflectométrie correspondants à des films compacts élaborés à 5 et 80V.

La Figure A.2 présente deux courbes obtenues par réflectométrie pour des films élaborés à 5 et 80V ; Des courbes similaires ont été obtenues avec les films obtenus à différentes tensions (20, 35, 50, 65V) mais ne sont pas présentées pour des raisons de clarté. Ces courbes, représentant l'intensité réfléchi en fonction de la longueur d'onde, possèdent des maximums et minimums, conséquences des interférences entre l'onde lumineuse réfléchi directement par le film anodique et l'onde lumineuse réfléchi par le substrat métallique. L'épaisseur des films anodiques est ensuite calculée à partir des valeurs de ces minimums et maximums, en prenant en compte l'indice de réfraction du film anodique (Equation A.1).

$$nd = \frac{\lambda}{4} \text{ ou } \frac{3\lambda}{4} \text{ ou } \dots \quad \text{Equation A.1}$$

Toutefois, il est à noter que l'indice de réfraction dépend étroitement de la composition chimique du film et donc de ses conditions d'élaboration. Dans la présente étude, l'indice de réfraction utilisé a été celui de films obtenus sur titane pur, faute de données relatives aux films obtenus sur TA6V. Evidemment, cette approximation est une source potentielle d'erreur dans le calcul et donc sur la valeur d'épaisseur, d'autant que même les valeurs sur substrat de titane pur, varient en fonction des auteurs. Van Gils et al. [Van Gils] ont ainsi reporté une valeur de 1,5 (à 630nm) pour des films anodiques obtenus à des tensions inférieures à 10V et allant jusqu'à 2,4 pour un film anodique obtenu à 80V, tandis que Diamanti et al. [Diamanti] ont proposé une valeur d'environ 2,4 (entre 580 et 780nm) pour des films obtenus à 60V. Nous avons ici retenu les résultats de Diamanti et al. [Diamanti] pour effectuer les calculs, l'incertitude ayant été estimée à 10% en prenant en compte toute les hypothèses.

A.3 Mesures par éllipsométrie

Les épaisseurs ont été également mesurées grâce à l'**éllipsomètre** SOPRA GES 5 avec un angle d'analyse de 75° [Ohtsuka]. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel Winelli 1, en prenant comme modèle un film de TiO_2 , d'épaisseur variable sur un substrat infini de titane métal. Dans ce modèle simple, n'ont pas été prises en compte d'une part la rugosité de surface et d'autre part la complexité de la composition chimique du film anodique, c'est-à-dire la présence de différents oxydes et/ou le gradient de composition. Les équations utilisées sont celles proposées par Forouhi [Forouhi] ; En particulier, la régression a été réalisée grâce à ses cinq valeurs correspondant à un film anodique élaboré sur T40, soit $E_g = 2,8\text{eV}$, $n_\infty = 1,7614$, $A = 0,5189$, $B = 8,1605$ et $C = 17,5291$ [Forouhi]. Comme dans le cas de la réflectométrie, ces hypothèses de calcul induisent une incertitude sur la valeur d'épaisseur finale, incertitude estimée à 10%.

Au final, les résultats obtenus par les trois techniques sont identiques aux incertitudes près, tandis que le taux de croissance est de l'ordre de 2,3 nm/V, ce qui est en bon accord avec les travaux antérieurs [Marino, Serruys, Arsov]. En dépit de leurs incertitudes en raison du manque de données optiques (ex : indice de réfraction et coefficient d'extinction) pour des films anodiques sur substrat TA6V, les deux techniques optiques offrent l'avantage d'être mise en œuvre plus aisément et de permettre la mesure d'épaisseur dans une large gamme (10-300nm), en particulier sur des films fins.

Références :

- [Arsov] L. Arsov, M. Froelicher, M. Froment, A. Hugo-Le Goff, Anodic oxidation of titanium in sulfuric solution. Nature, thickness, and refractive index of films, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 72 (1975) 275
- [Diamanti] M.V. Diamanti, B. Del Curto, M.P. Pedferri, Interference colors of thin oxide layers on titanium, *Color research and application*, 33 (2008) 221-228
- [Forouhi] A.R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, *Physical Review B*, volume 4, number 10 (1986) 7018-7026
- [Marino] C.E.B. Marino, E.M. de Oliveira, R.C. Rocha-Filho, S.R. Biaggio, On the stability of thin anodic oxide films of titanium in acid phosphoric media, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1465-1476
- [Ohtsuka] T. Ohtsuka, M. Masuda, N. Sato, Ellipsometric study of anodic oxide films on titanium in hydrochloric acid, sulfuric acid and phosphate solution,

Journal of The Electrochemical Society, 132 (1985) 787-792

[Serruys] Y. Serruys, T. Sakout, D. Gorse, Anodic oxidation of titanium in 1M sulfuric acid, studied by Rutherford backscattering, Surface Science, 282 (1993) 279-287

[Van Gils] S. Van Gils, P. Mast, E. Stijns, H. Terryn, Colour properties of barrier anodic oxide films on aluminium and titanium studied with total reflectance and spectroscopic ellipsometry, Surface and Coatings Technology, 185 (2004) 303-310

Titre : Etude de l'influence du décapage et d'anodisations compacte et poreuse sur l'intégrité de surface et la résistance en fatigue de l'alliage de titane TA6V

Résumé : Les alliages de titane sont de plus en plus utilisés dans les domaines de l'aéronautique, des prothèses ou de la construction par exemple. Les pièces sont souvent soumises à d'importantes contraintes mécaniques, en particulier en fatigue. D'un autre côté, les traitements d'anodisation sont appliqués afin d'améliorer certaines propriétés de surface comme l'adhésion peinture, l'ostéointégration ou la couleur. Néanmoins, des études récentes sur l'aluminium et le titane ont montré un effet néfaste de l'anodisation sur la résistance en fatigue. Ainsi, il est intéressant d'observer l'effet de l'anodisation sur la résistance de l'alliage de titane TA6V mais aussi de comprendre comment ces traitements peuvent influencer cette propriété mécanique. C'est pourquoi, les effets du prétraitement de décapage puis de deux types d'anodisation (compacte et nanotubulaire) sur la résistance en fatigue et sur la surface sont analysés. Les caractéristiques de surface étudiées sont la microstructure, l'absorption d'espèces chimiques (hydrogène et oxygène), la topographie (rugosité et K_t local) et les contraintes résiduelles.

Les essais de fatigue montrent des diminutions de la résistance dès le traitement de décapage mais aussi après les traitements d'anodisations. Pour le décapage, il est encore difficile de trouver la caractéristique de surface qui influence majoritairement la résistance en fatigue même si les rôles de l'absorption et de la microstructure peuvent être écartés. Dans le cas de l'anodisation compacte, il semblerait que les contraintes résiduelles aient un rôle important. Enfin, la microfissuration du film nanotubulaire faciliterait l'amorçage de fissures et ainsi diminuerait la résistance en fatigue après l'anodisation nanotubulaire.

Mots-clefs : titane, alliage TA6V, décapage, anodisation, surface, résistance en fatigue

Title: Study of the influence of pickling and (compact and porous) anodizations on both surface integrity and fatigue resistance of TA6V titanium alloy

Abstract: Titanium alloys are increasingly used in lots of fields like aeronautic, prosthesis or building. These pieces are often subjected to mechanical stresses and notably fatigue stress. Furthermore, anodization treatments are commonly applied to increase surface properties like paint adhesion, osteointegration or colouring. However, some recent studies on aluminium and titanium alloys demonstrated the detrimental influence of anodization process on the fatigue resistance. Thus, it is interesting to investigate the effect of anodization on Ti-6Al-4V titanium alloys fatigue resistance and finally understand how these treatments influence this mechanical property. In this work, the effect of pickling pretreatment then two types of anodization (compact and nanotubular) on fatigue resistance and on surface are analyzed. Studied surface characteristics are microstructure, presence of embrittling species (hydrogen and oxygen), morphology (roughness and local K_t) and residual stress. Fatigue tests present some decrease of fatigue resistance after the pickling treatment but also after each anodization treatments. In pickling case, the key surface characteristic is still hard to highlight even if effect of microstructure and absorption of hydrogen or oxygen can be discarded. In compact anodization case, residual stresses seem to be key surface characteristic. Finally, the microcracking of nanotubular anodic film seems to induce an easier crack nucleation and explain the decrease of fatigue resistance after the nanotubular anodization.

Keywords: titanium, TA6V alloy, pickling, anodization, surface, fatigue resistance