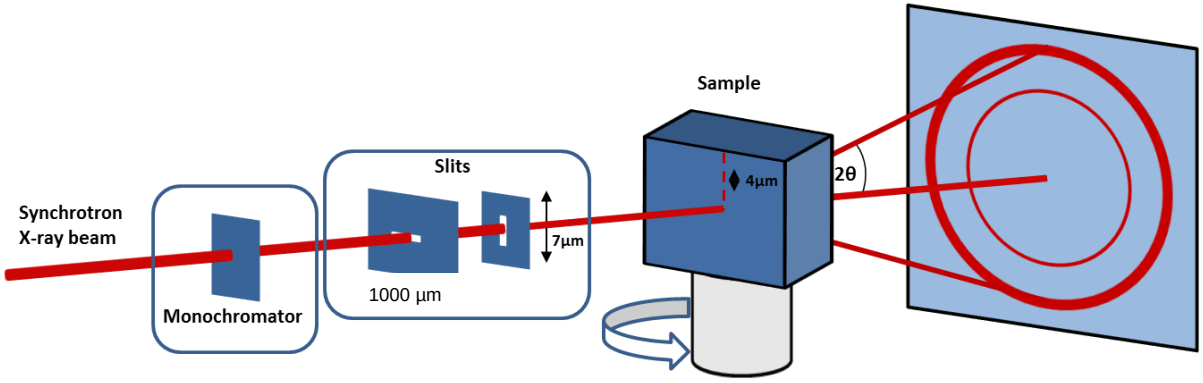
Évaluation des gradients de paramètres de maille et de contraintes

Méthodologie et exemples d'application dans des alliages de titane oxydés et des matériaux multicouches



B. Malard *Université de Toulouse, CIRIMAT, INP-ENSIACET - 31030 Toulouse*

J. Baillieux CIRIMAT; **D. Poquillon** CIRIMAT;

S. Selezneff ; Q. Pujol D'andrebo SAFRAN **; G. Geandier** IJL

Plan

- Etude de l'évolution des paramètres de maille dans le Ti50A

- Etude du gradient de contraintes dans des couches obtenues par projection thermique

- Perspective

Les alliages de titane

Transformation allotropique (Titane pur)

- Pour Tє [882°C-T_f], structure cubique centrée CC (phase β)
- Pour Tє [0°C-882°C], Hexagonal compact HCP (phase α)

Effests des éléments d'alliage

- Stabilisant α : Al, O, C N, B
- Stabilisant β : H, Mo, V, Nb (isomorphes) et Mn, Fe, Cr, Si, Ni, Cu

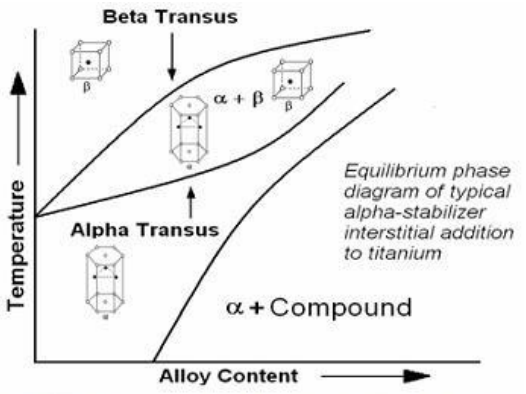
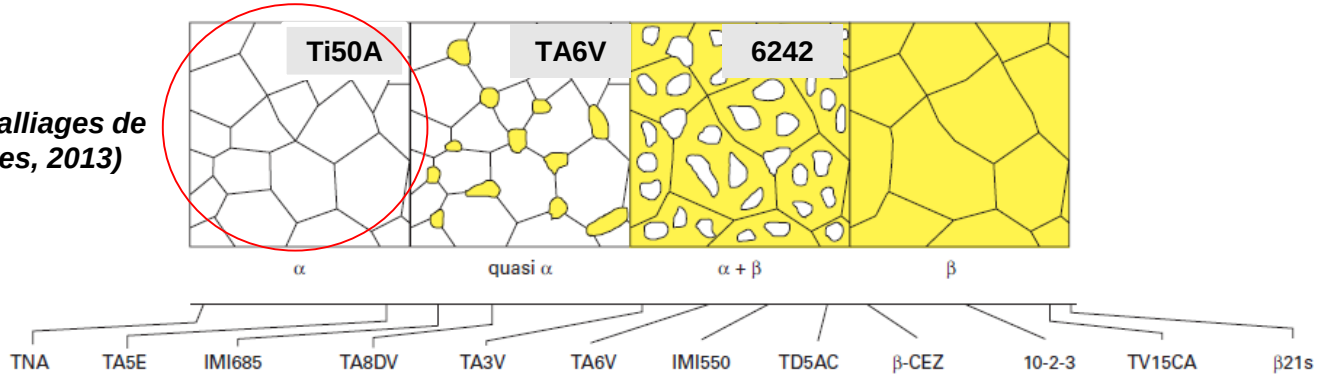


Diagramme de phase du titane

Classification des alliages de Titane (Y. Combres, 2013)



Matériau d'étude

Matériau d'étude

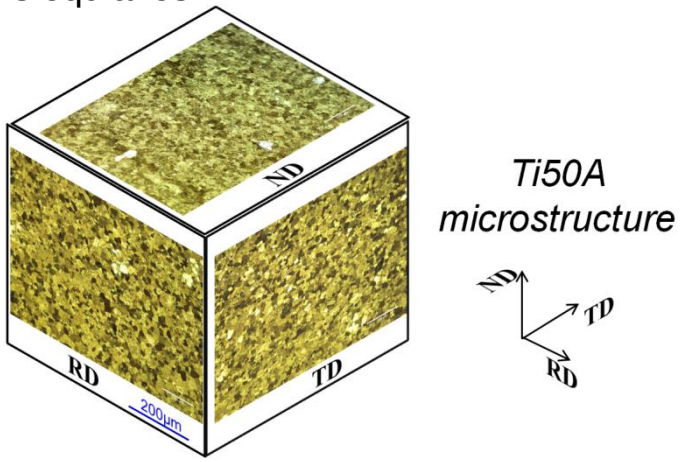
- **TI50A =** Titane commercialement pur (grade2), Alliage alpha
  Intérêt : Simplicité du matériau (peu d'effet des éléments d'alliages)

Analyse chimique

- Présence de fer (stabilisant β)
- Titane peu allié

Elément	Fe	C	O	N
Max (% massique)	0.13	0.007	0.09	0.010
Min (% massique)	0.13	0.008	0.08	0.004

- Dispersion de la taille de grain [10-30µm]
- Grains équiaxes



Microstructure de l'état de réception

- Phases β (blanches) enrichies en fer

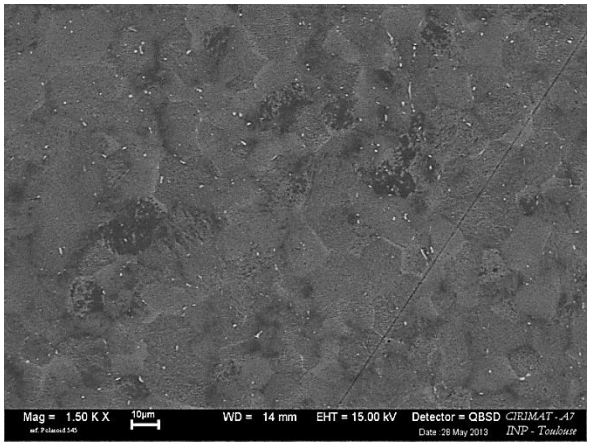


Image MEB du matériau en coupe transverse

Mécanisme d'oxydation

- **Oxydation : Formation de TiO_2 *(Oxyde non protecteur)***
  Dissolution d'oxygène dans Ti sous-jacent

La solubilité maximale de O dans la maille hexagonale Ti est de 30%. L'Oxygène diffuse et reste piégé le long des sites octaédrique [1-2]. L'oxygène stabilisant la phase alpha, cette zone affectée est appelée α-case.

- **Conséquences :**

- Stabilisation de α
- Durcissement de α
- Ductilité amoindrie
- Zone fragile

Zone néfaste

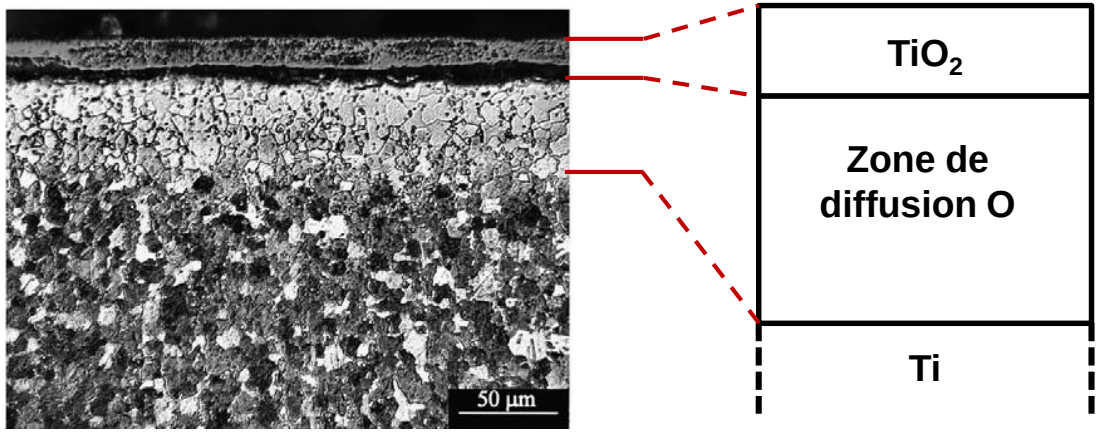


Image MO d'un échantillon de Ti–6Al–4V oxydé (H. Guleryuz, H. Cimenoglu 2009)

Effets sur les propriétés mécaniques de structures fines " Présentation Dominique Poquillon "

[1] Si-Young Sung, Beom-Suck Han and Young-Jig Kim , Formation of Alpha Case Mechanism on Titanium Investment Cast Parts, 2012
[2] G. Lutjering, J.C Williams, Titanium, Engineering materials and processes, Springer 2010

Démarche scientifique

Objectifs:

Etude de la diffusion de l'oxygène dans les alliages de titane (échelle du micron)

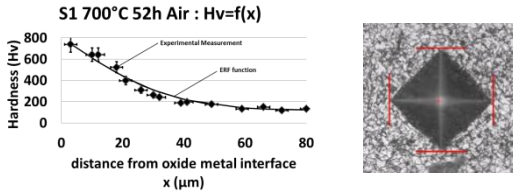
Mettre en corrélation des paramètres physico-chimiques liés à la diffusion

Dureté locale et distance de diffusion :

D (Hv) et d (µm)

Méthodes expérimentales:

- **Micro-dureté**
- **Microscopie optique**
- **MEB**

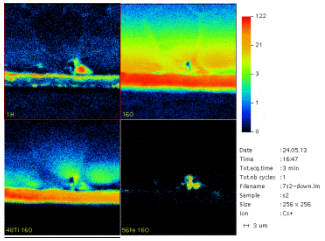


Concentration locale en oxygène:

[O] (% at)

Méthodes expérimentales:

- **SIMS**
- **Microsonde**



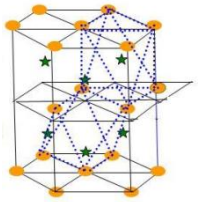
Paramètres de mailles de la phase alpha du titane:

a et c (Å)

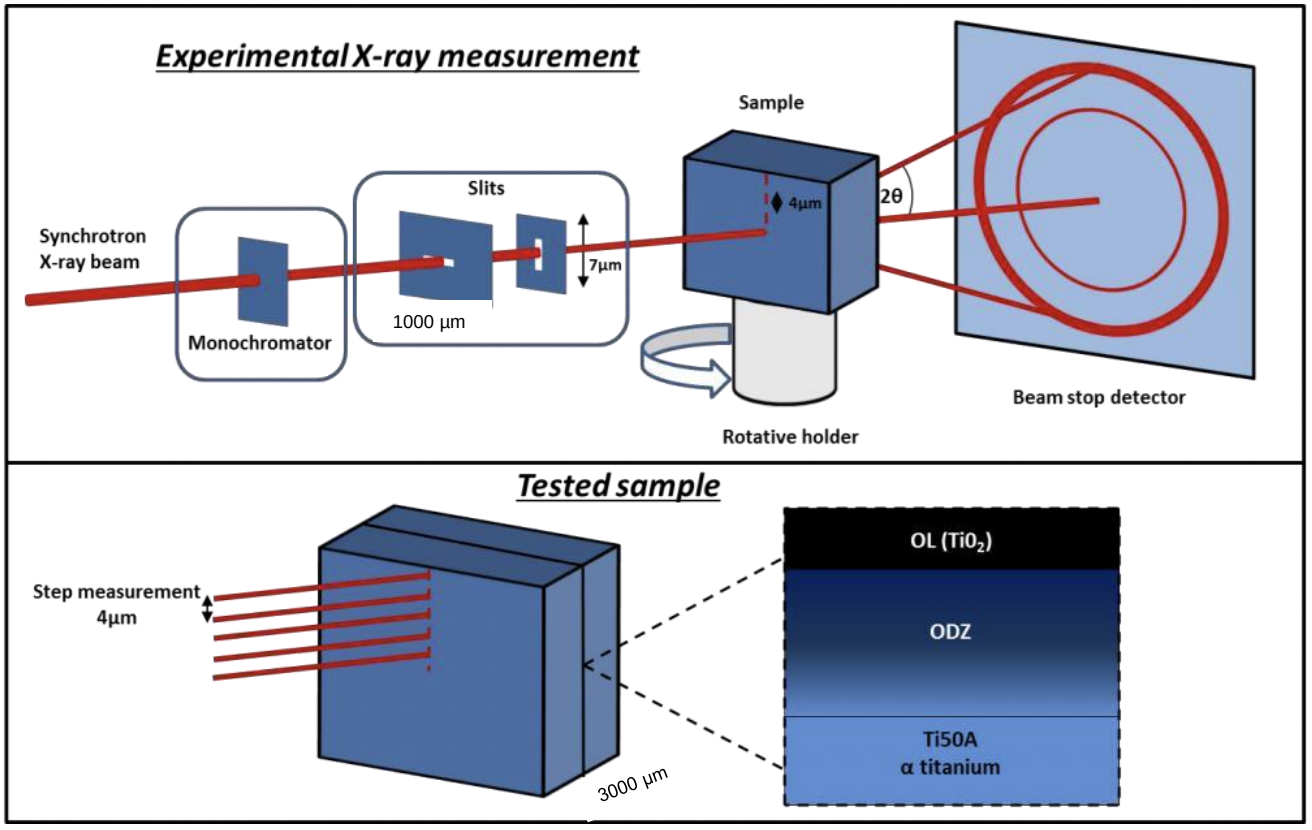
Méthode expérimentale:

- **Diffraction des rayons X**



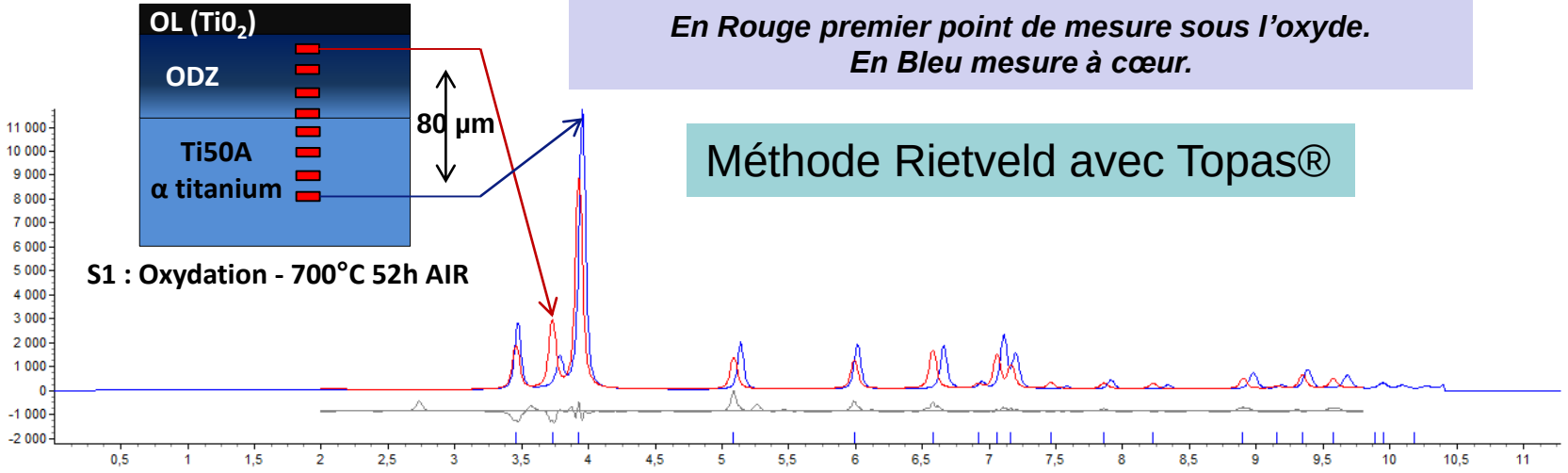


Protocole expérimental ID11 (ESRF)



Distance Echantillon - Détecteur : 380 mm
Energie de Faisceau : 80 keV (λ = 0,1548 A)
Faisceau : 1000 µm x 7 µm
Volume d'analyse : 0,021 mm^3
Pas entre 2 mesures : 4 µm
Détection: Détecteur FreLon 2048 x 2048 pixels
Méthode d'analyse : Intégration en 1D avec Fit2D® puis méthode Rietveld avec Topas®

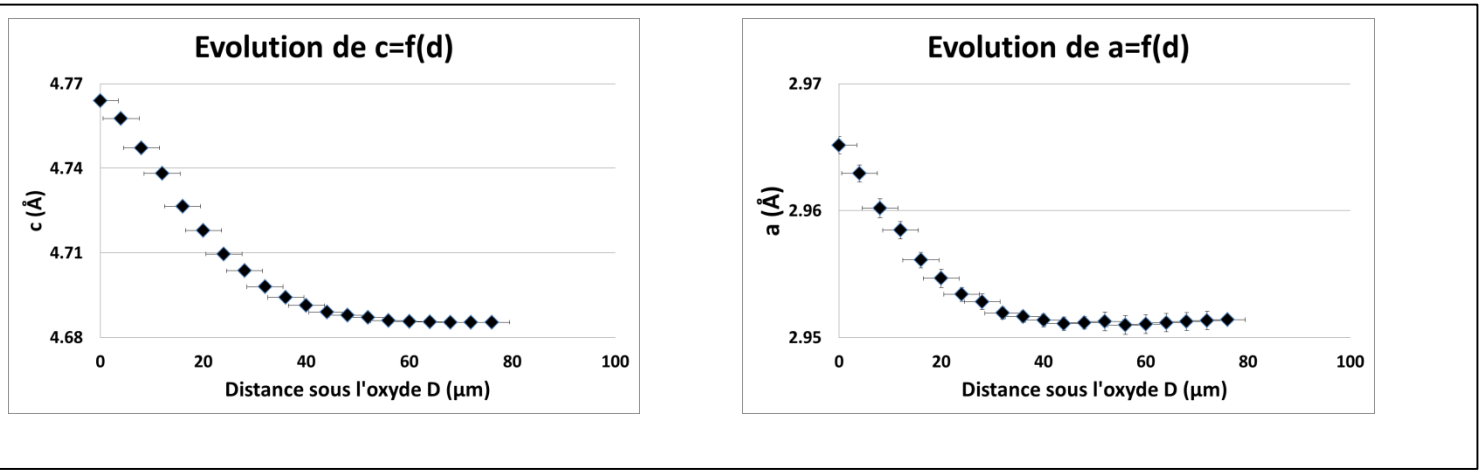
Analyse des diffractogrammes



En Rouge premier point de mesure sous l'oxyde.
En Bleu mesure à cœur.

Méthode Rietveld avec Topas®

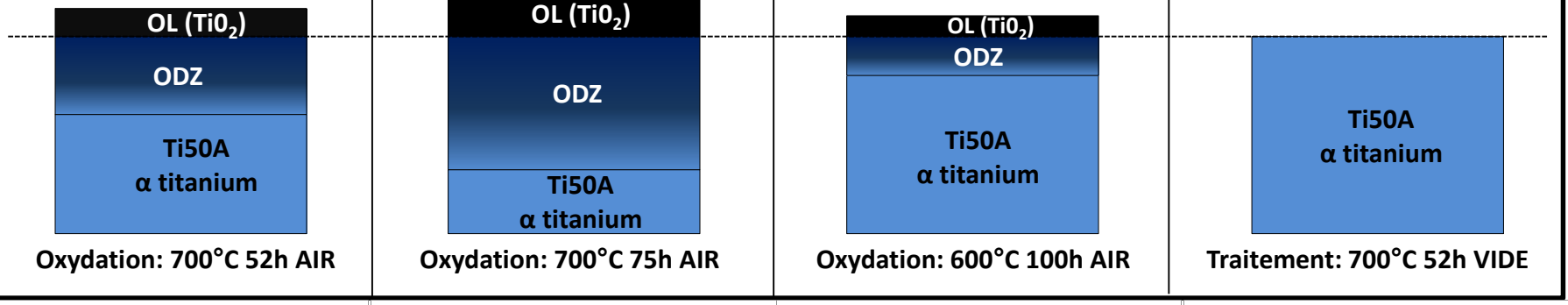
Résultats d'analyses des extremums de mesures.

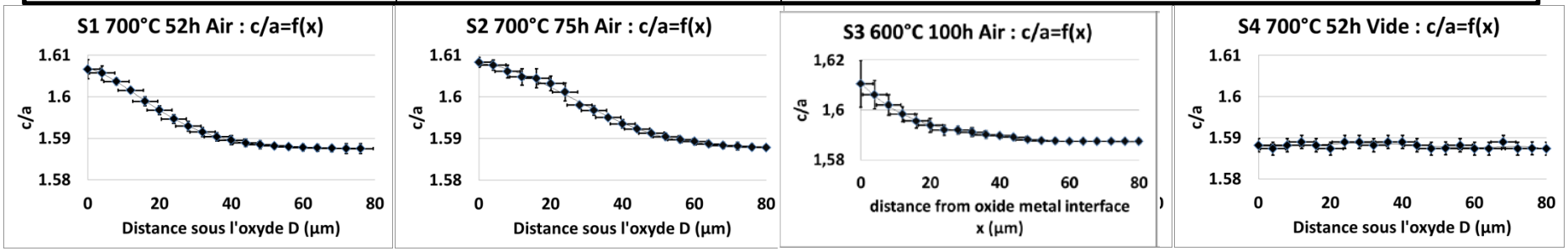


Evolution des paramètres c et a pour l'échantillon S1 préoxydé à 700°C pendant 52h à l'air

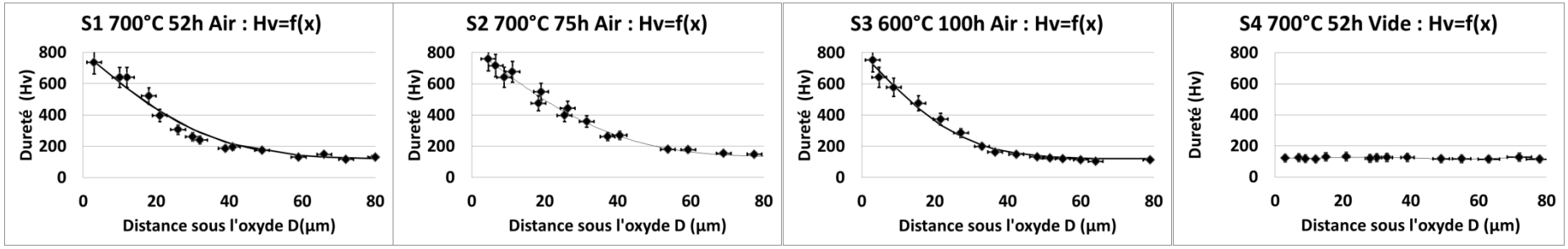
Evolution des paramètres de maille

S1) **S2)** ***Echantillons traités thermiquement*** **S3)** **S4)**





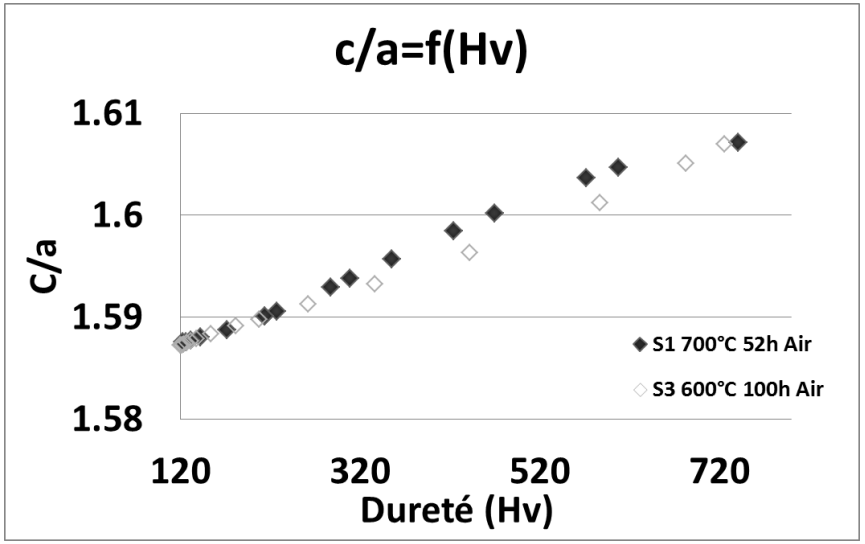
Evolution du rapport c/a le long de la zone de diffusion en oxygène

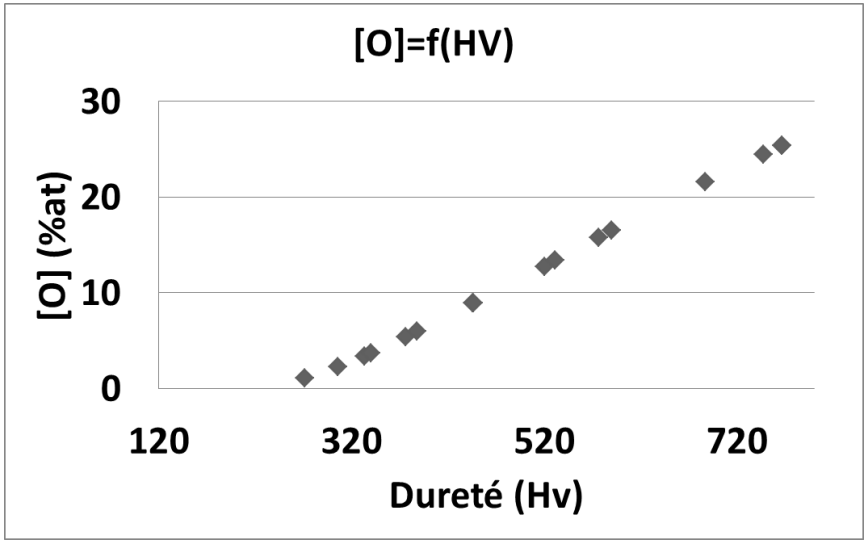


Evolution de la dureté le long de la zone de diffusion en oxygène

Conclusions et perspective

- La mesure **par diffraction du rayonnement synchrotron** apporte une excellente résolution, un volume d'analyse suffisant pour quantifier l'effet de l'oxydation sur les alliages de titane
- Couplé aux mesures de dureté et de teneur en O, cette étude permet de réaliser une abaque pour relier [O], c, a et Hv (lien linéaire) :





- La reproduction de cette étude sur un alliage biphasé est d'autant plus intéressant que les éléments d'alliages perturbent aussi le réseau cristallin. La même étude sur l'alliage industrielle Ti6242S a été faite.

- Etude de l'évolution des paramètres de maille dans le Ti501

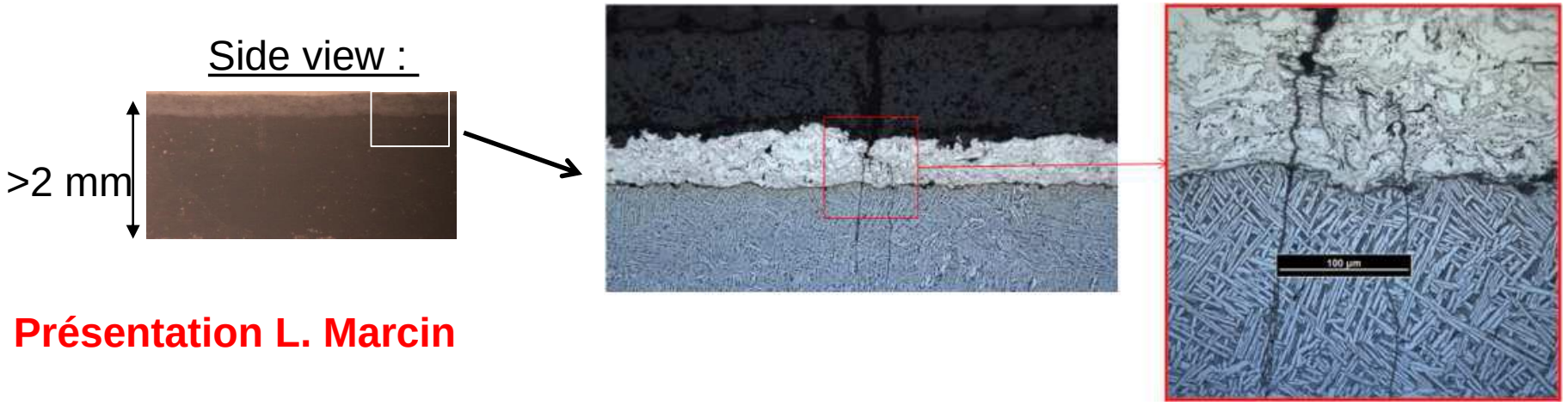
- Etude du gradient de contraintes dans des couches obtenues par projection thermique

- Perspective

CONTEXTE

Pour des applications aéronautiques, différentes couches, de plusieurs centaines de µm d'épaisseur, ont été fabriquées par projection thermique sur un substrat en TA6V

- Au cours du vieillissement, des fissures apparaissent ?



Présentation L. Marcin

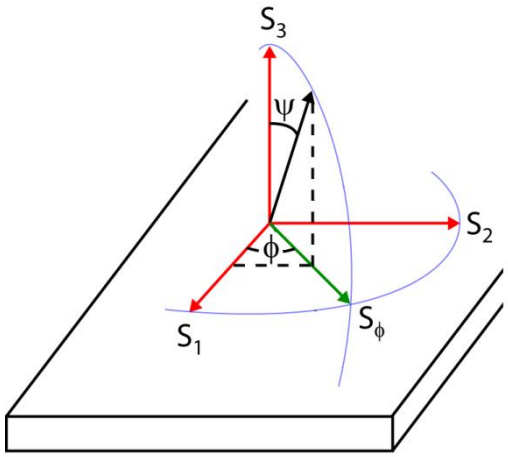
Quels sont les gradients de contrainte à l'intérieur de ces différentes couches ?

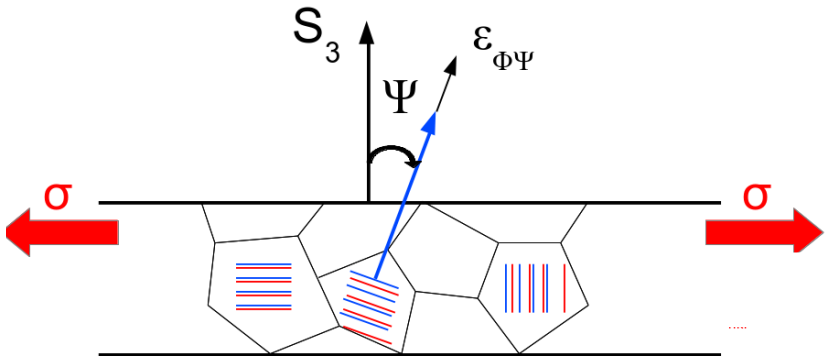
Spécificité de la méthode de diffraction

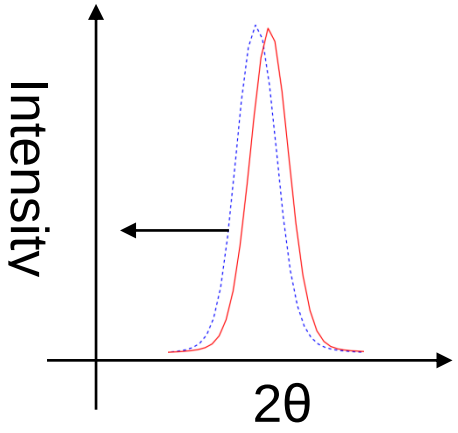
- évaluer l'évolution du gradient de contrainte de la surface vers le substrat afin de comprendre l'impact des conditions du procédé et des TTh sur les contraintes résiduelles pour chaque couche du revêtement.
- une méthode semi-automatique de mesure des déformations et de calcul des contraintes (méthode $\sin^2\Psi$) à partir de données de détecteurs 2D a été développée

Théorie :
Détermination des contraintes par DRX : la méthode sin²Ψ

La position du pic varie par rapport à sa position à l'état de référence :







$$\epsilon_{\Phi\Psi} = ln\frac{sin\theta_0}{sin\theta}$$

Equation entre $\varepsilon_{\Phi\psi}$ et les composantes de la déformation tensorielle dans l'échantillon de référence (S_1,S_2,S_3) :

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix}$$

$$\epsilon_{\phi\psi} = (\epsilon_{11}cos^2\phi + \epsilon_{12}sin2\phi + \epsilon_{22}sin^2\phi - \epsilon_{33})sin^2\psi + (\epsilon_{13}cos\phi + \epsilon_{23}sin\phi)sin2\psi + \epsilon_{33}$$

$$\epsilon_{\Phi\Psi} = ln(\frac{sin\theta_0}{sin\theta}) = \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}(\sigma_\Phi - \sigma_{33})sin^2\Psi + \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}\tau_\Phi sin2\Psi + \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}\sigma_{33} - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}}Tr(\overline{\overline{\sigma}})$$

$$\sigma_\phi = \sigma_{11}cos^2\phi + \sigma_{12}sin2\phi + \sigma_{22}sin^2\phi; \tau_\phi = \sigma_{13}cos\phi + \sigma_{23}sin\phi; Tr(\overline{\overline{\sigma}}) = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$$

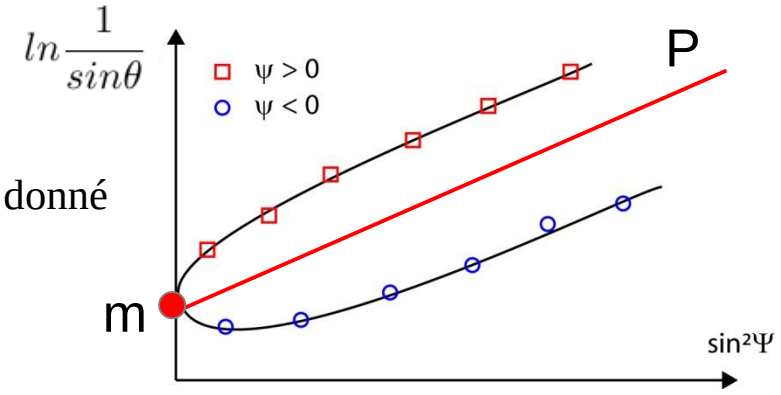
Théorie :
Détermination des contraintes par DRX : la méthode sin²Ψ

Graph de $ln\frac{1}{sin\theta}$ en fonction de sin²ψ pour une valeur de ϕ donnée:

Pente de l'ellipse **P**:
➡ $\sigma_{\phi} - \sigma_{33}$

'Ouverture' de l'ellipse
➡ σ_{13} and σ_{23}

Pour un ϕ donné



L'ordonnée à l'origine **m** donne ε_{33} si θ_0 est connus : $\epsilon_{33} = m - ln\frac{1}{sin\theta_0}$

Si ϕ = 0° :

$$\frac{\partial ln(\frac{1}{sin\theta})}{\partial sin^2\Psi} = P_{(\phi = 0°)} = \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}(\sigma_{11} - \sigma_{33}) \Rightarrow \sigma_{11} - \sigma_{33} = \frac{E_{hkl}}{1+\nu_{hkl}} P_{(\phi = 0°)}$$

Si ϕ = 90° :

$$\frac{\partial ln(\frac{1}{sin\theta})}{\partial sin^2\Psi} = P_{(\phi = 90°)} = \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}(\sigma_{22} - \sigma_{33}) \Rightarrow \sigma_{22} - \sigma_{33} = \frac{E_{hkl}}{1+\nu_{hkl}} P_{(\phi = 90°)}$$

Détermination du tenseur complet des contraintes :

- Différents pics de diffraction à plusieurs angles Ψ avec un angle ϕ constant
- Besoin de mesure à 2 angle Φ (ϕ = 0° and ϕ = 90°)
- Connaitre θ_0

Matériaux et procédés

- **Matériaux multicouche:**
  Couche abrasive : Al_2O_3 + *3.8 mol.%* TiO2 - Alumine
  Sous-couche : Ni-10%at. Al. - Ni(Al)
  Substrat : Alliage de Titane – TA6V

- Dépôt avec un revêtement pulvérisé par plasma sous un air de laboratoire.

Vue de coté:

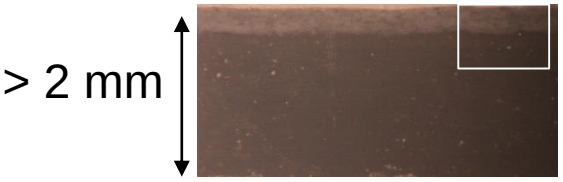
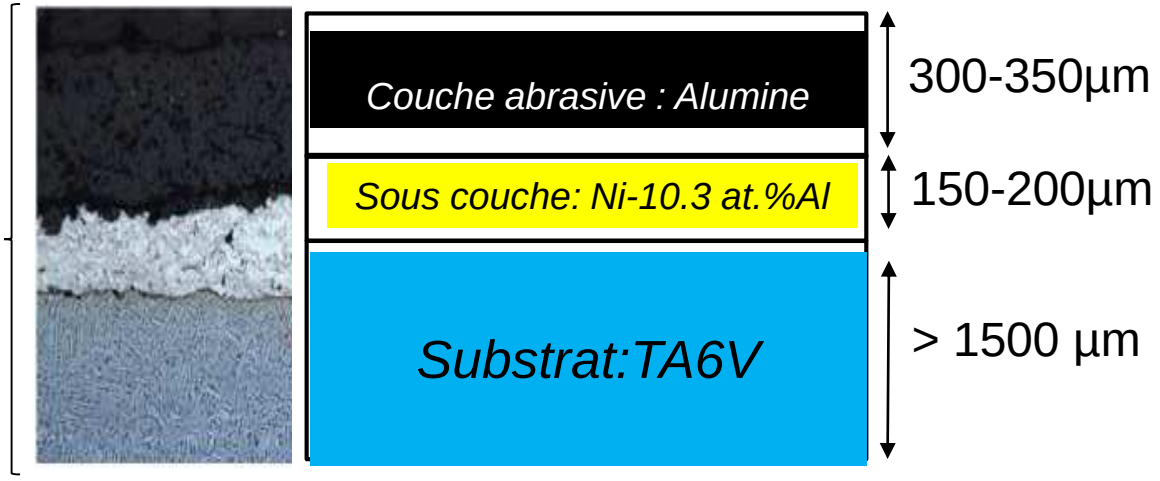
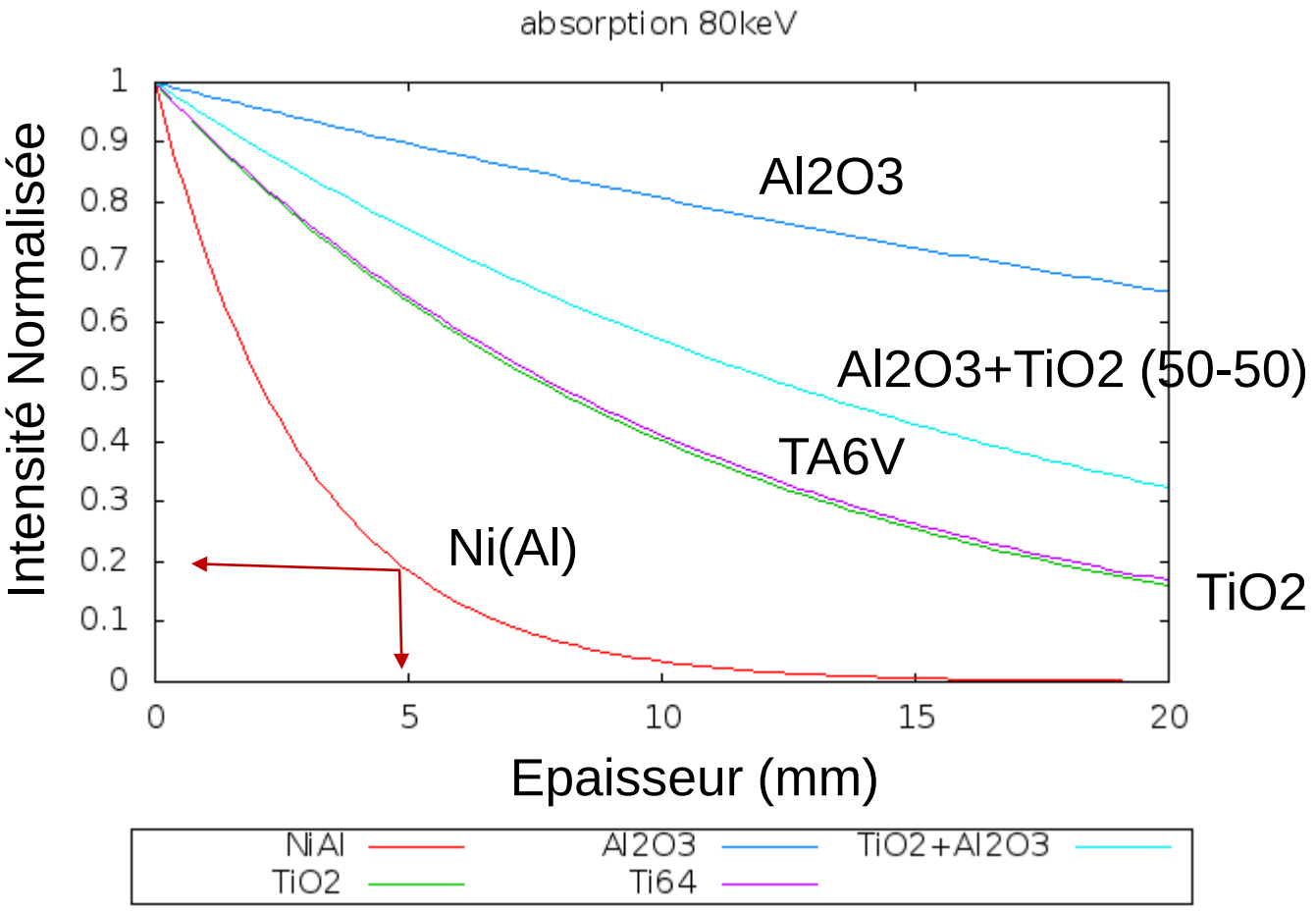


Schéma de la structure multicouche :



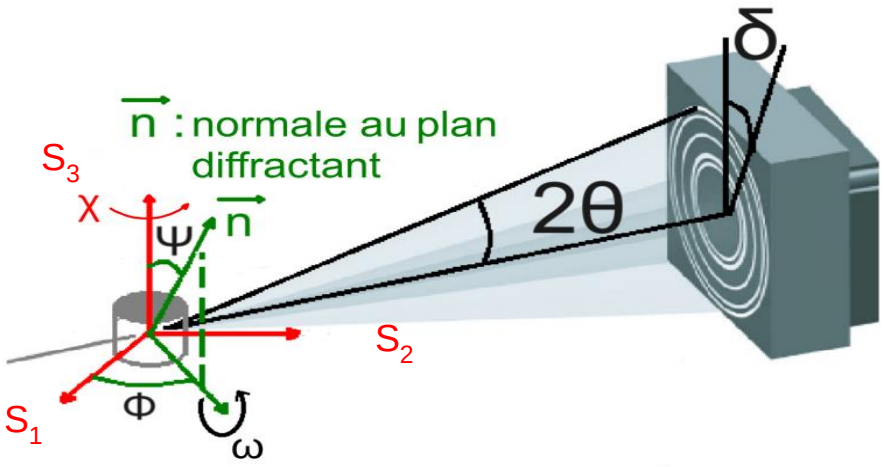
Préparation d'échantillon: Absorption de phases



Le maximum de pénétration est d'environ 5 mm dans la sous-couche Ni(Al)

Montage expérimental :
Détermination des contraintes par DRX : la méthode $\sin^2\Psi$

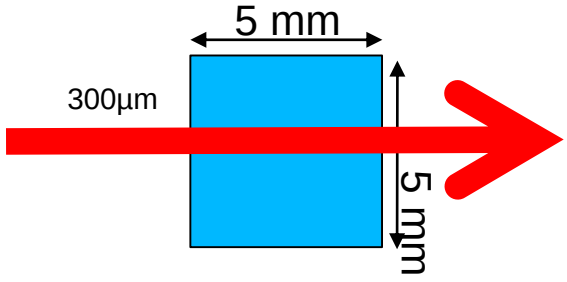
- Energie : 80 keV (ID11)
- Taille du faisceau : h = 5 µm ; v = 300 µm
- Volume d'analyse : 0.005 x 0.3 x 5 = 7.5 10^{-3} mm^3
- Pas de 2 µm
- 8s. par image



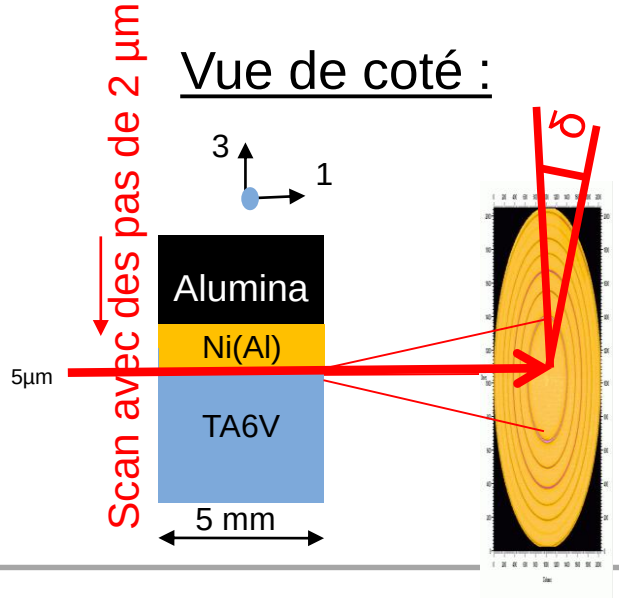


$\phi = 0°$

Vue du dessus :



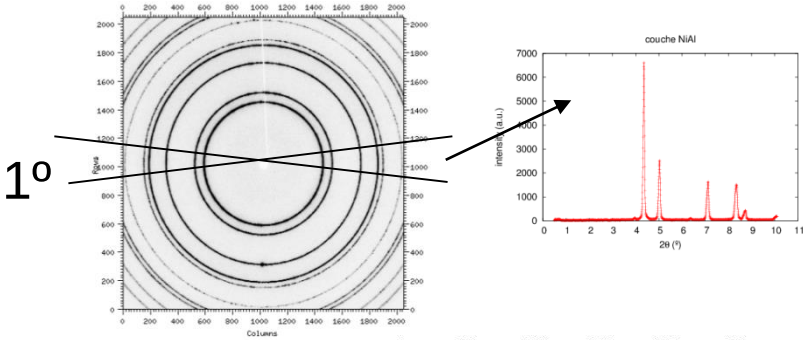
Vue de coté :



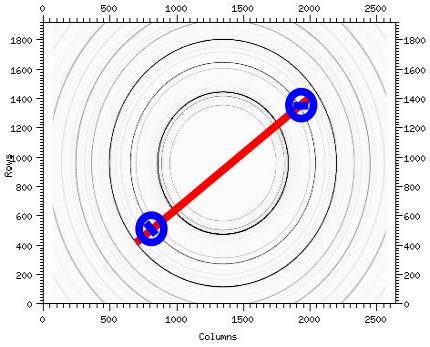


Méthodologie :
Détermination des contraintes par DRX : la méthode sin²Ψ

- Images de diffraction 2D à ϕ=0° et ϕ=90°
- Images 2D intégrées par secteur de 1°
  -> 360 Diffractogrammes 1D



- Les pics de diffraction sont modélisés en utilisant une fonction de Pearson VII
- Pour éviter l'oscillation du faisceau pendant la mesure on moyenne la position en 2θ à δ= n° and δ =(n+180°) [1]
  -> Données obtenues : 2θ vs δ

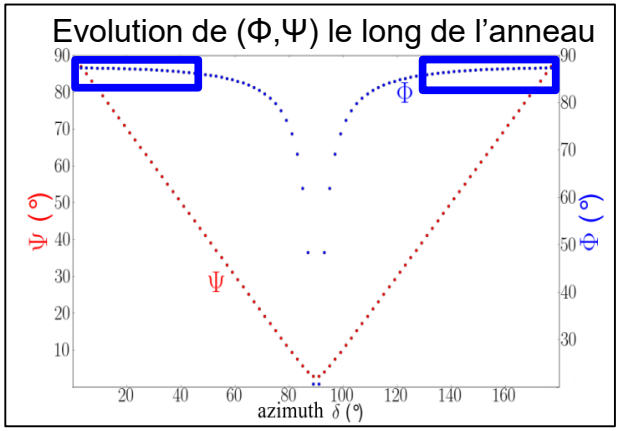


- Pour appliquer la méthode des sin²Ψ, l'azimuth δ de l'anneau est convertit dans la configuration classique (Φ,Ψ) [2].

Dans notre configuration ω =0

$$cos\Psi = cosc\left((1-\frac{sin^2\theta sin^2\delta}{1-cos^2c})(1-\frac{sin^2\omega sin^2\delta}{1-cos^2c})\right)^{1/2} - \frac{sin\omega sin\theta sin^2\delta}{1-cos^2c}$$

$$cosc = cos\theta cos\omega + sin\theta sin\omega cos\delta \qquad \Phi = \chi + arccos\left(\frac{sin(\theta-\omega)}{sin\Psi}\right)$$



[1] : J.C. Le Bourlot, PhD, Paris 13, 2012
[2] F. Heidelbach et al.; J. Applied Crystallography, 32 (1999) 841-849

Méthodologie :
Détermination des contraintes par DRX : la méthode sin²Ψ

- Un état de contrainte triaxial est assumé. Les paramètres à contrainte nulle sont mesurés sur des poudres réalisé à partir des matériaux massif sur le diffractomètre à haute resolution ID22

$$\epsilon_{\Phi\Psi} = ln(\frac{sin\theta_0}{sin\theta}) = \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}(\sigma_\Phi - \sigma_{33})sin^2\Psi + \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}\tau_\Phi sin2\Psi + \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}\sigma_{33} - \frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}}Tr(\overline{\overline{\sigma}})$$

$$\sigma_\phi = \sigma_{11}cos^2\phi + \sigma_{12}sin2\phi + \sigma_{22}sin^2\phi \qquad \tau_\phi = \sigma_{13}cos\phi + \sigma_{23}sin\phi \qquad Tr(\overline{\overline{\sigma}}) = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$$

Méthode des sin²ψ : Après integration des images 2D

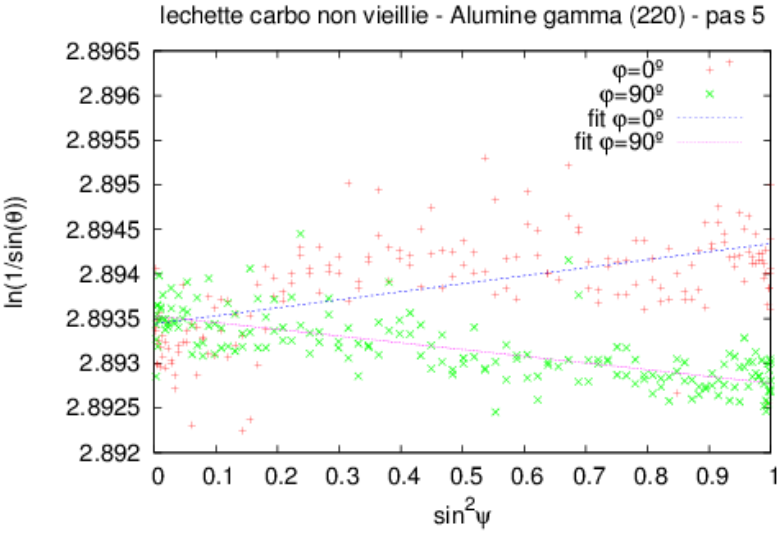
La pente de ln(1/sin(θ))= f(sin² ψ)

à ϕ = 0° => σ_{11}-σ_{33}

à ϕ = 90° => σ_{22}-σ_{33}

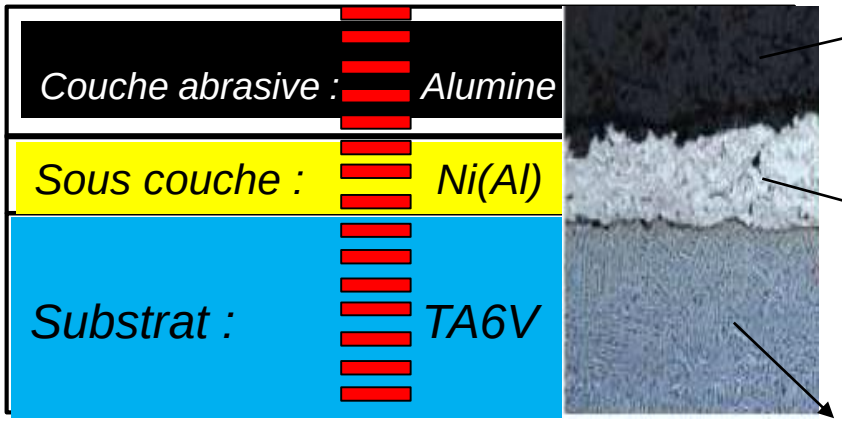
L'ordonnée à l'origine de ln(1/sin(θ))= f(sin² ψ)

=> σ_{33} si θ_0 (sans contrainte est connu)

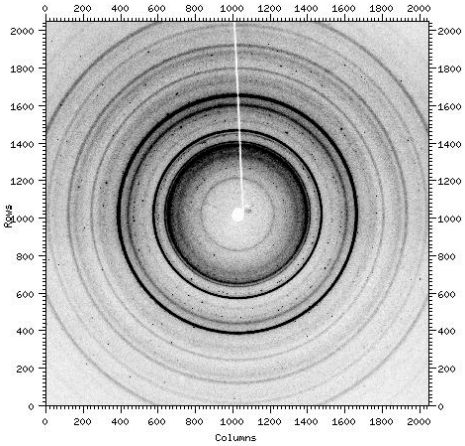


Exemples d'images 2D pour chaque couche

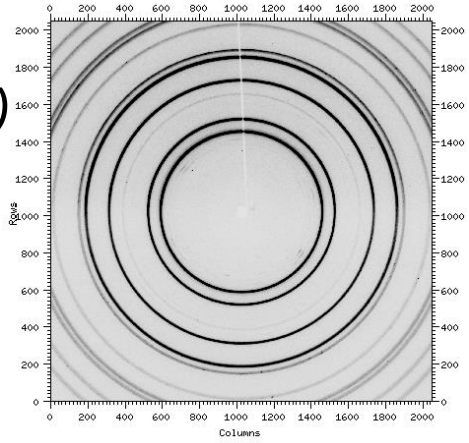
- Nombre de grains diffractant dans le volume d'analyse est suffisant
- Pas de texture



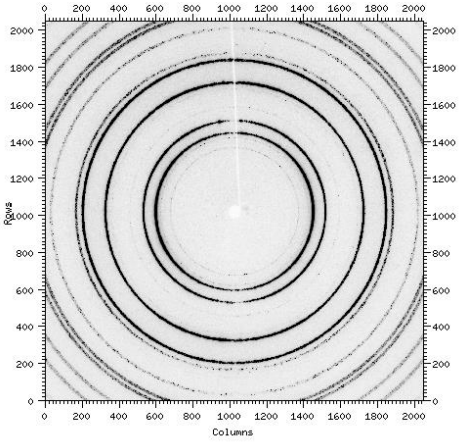
Alumine



Ni(Al)

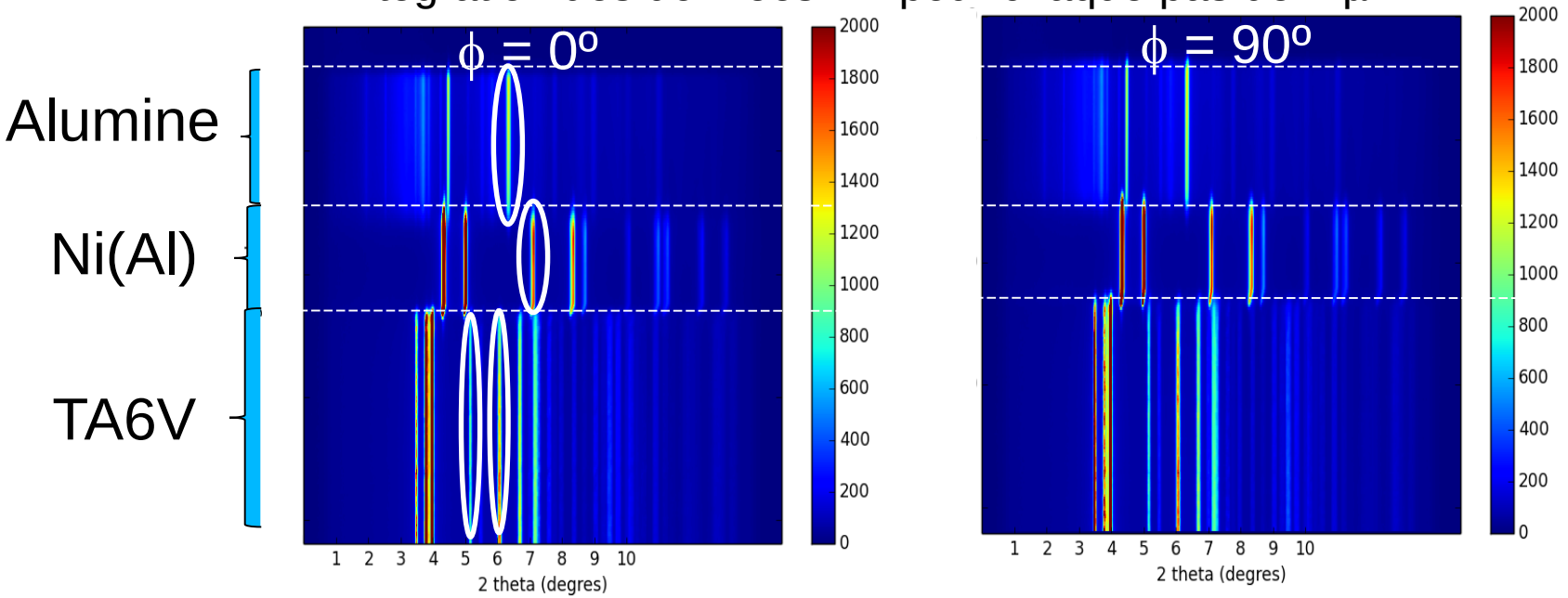


TA6V



Les données et le processus d'analyse

Intégration des données 2D pour chaque pas de 2 µm



Pour les 3 types d'échantillons analysés :

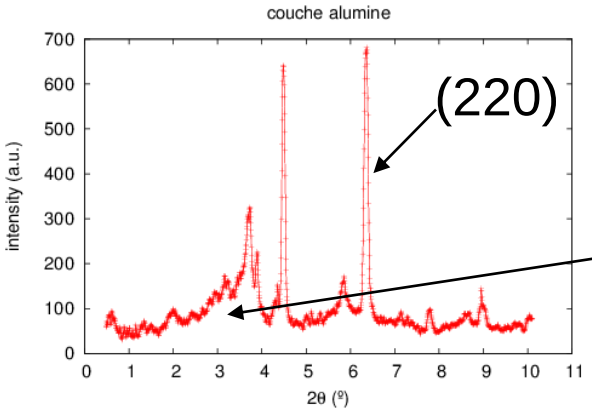
- 1300 images 2D
- 12 Go de donnée
- ~ 1.800.000 pics de diffraction analysés : 1 pic/phase (4 phases)

Développement d'un processus automatique en fortran et python language pour l'analyse des données (G. Geandier)

Paramètre de maille sans contrainte pour chaque phase ID22

Couche abrasif:
Gamma alumina

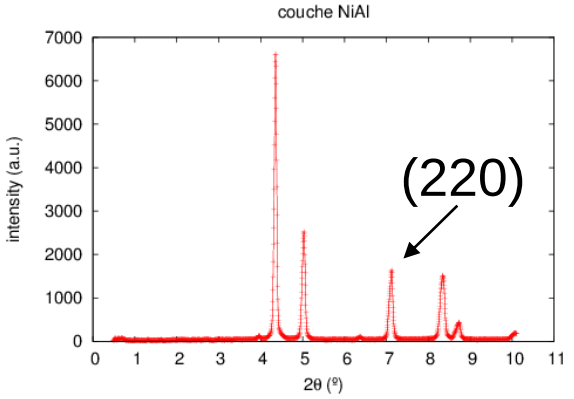
a_0 = 3.9533(1) A
E = 253 GPa ; nu = 0.24
Plan (220) θ_0 = 3.178 º



Differentes phases
Alumine gamma
+ corundun
+ amorphous

Sous-couche :
Gamma Ni(Al)

a_0 = 3.5457(1) A
E = 140 GPa ; nu = 0.22 (acoustic resonance)
Plan (220) θ_0 = 3.544 º

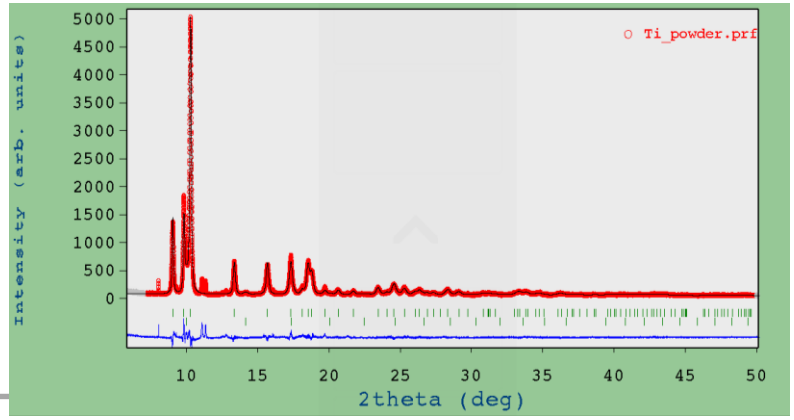


Substrat:
Ti alpha

a_0 = 2.9385(1) A
c_0 = 4.6844(2) A
E ≅ 100 GPa nu ≅ 0.29
Plan (110) θ_0 = 3.023 º

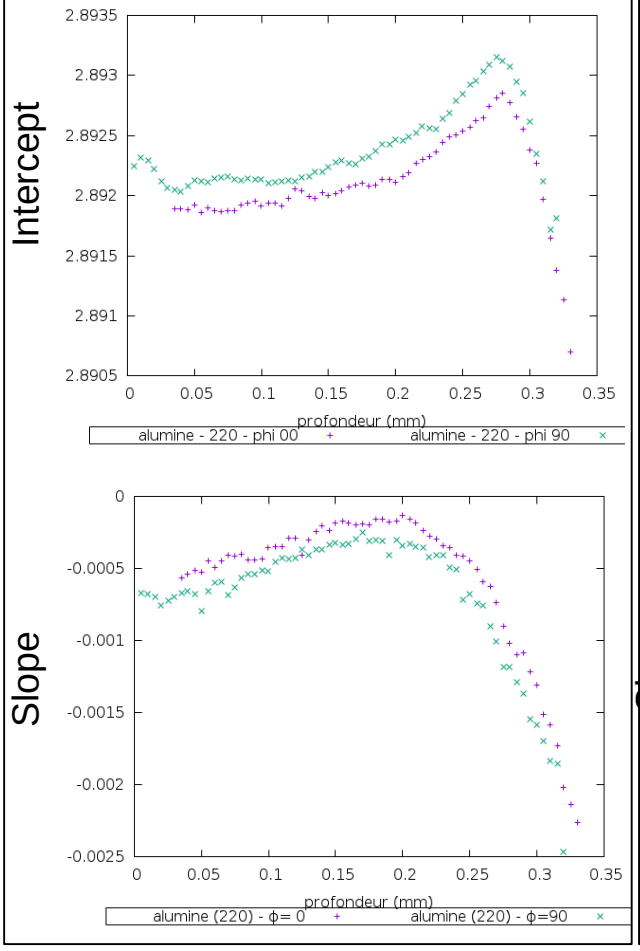
Ti Beta

a_0 = 3.2531(4) A
E = 80 GPa nu = 0.25
Plan (200) θ_0 = 2.730 º

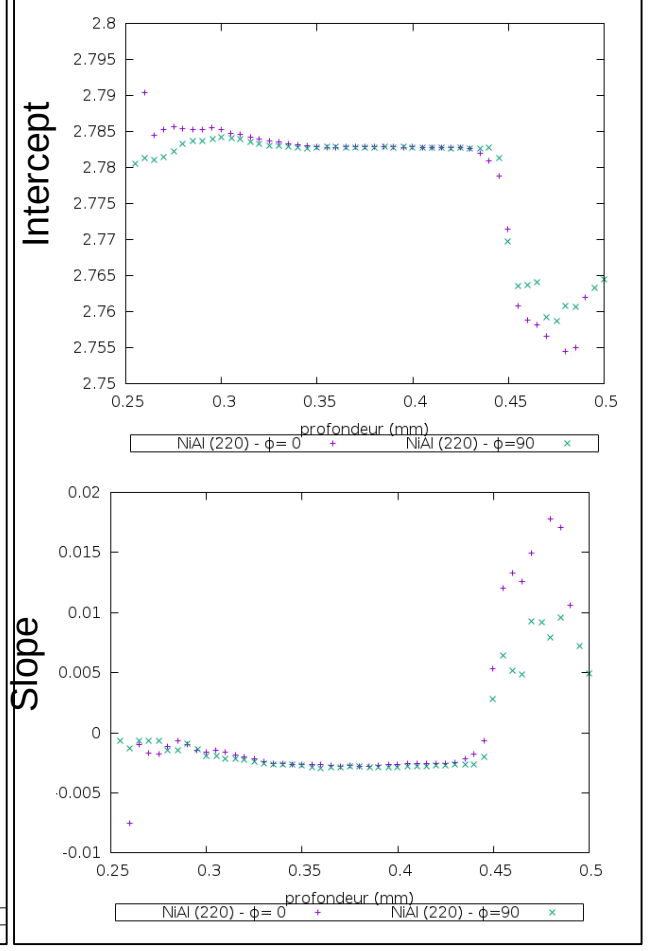


Les ordonnées à l'origine et les pentes de $\ln(1/\sin(\theta))= f(\sin^2\psi)$ pour chaque couche

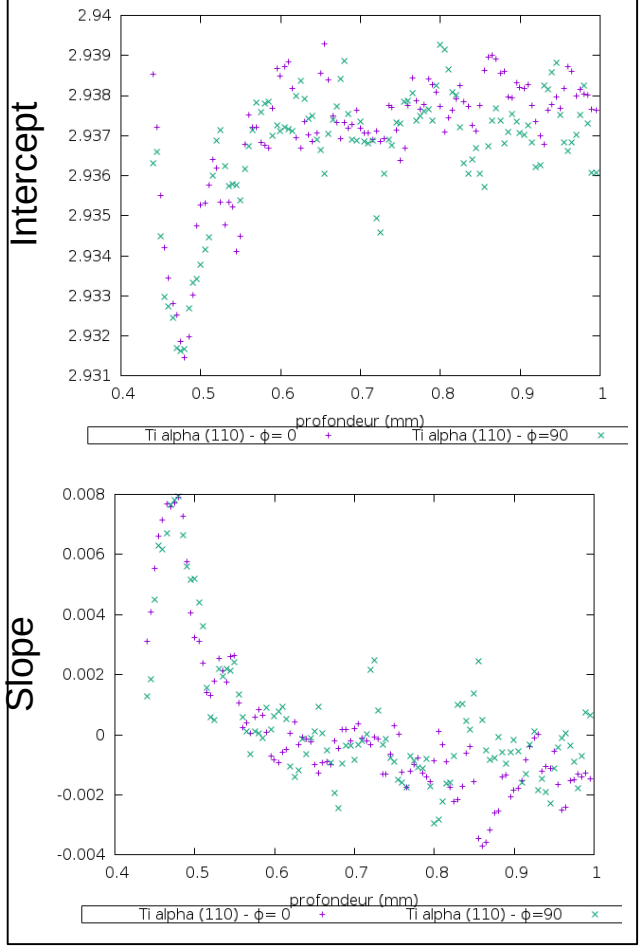
0 mm< **Alumine** < 0.33mm



0.25 mm< **Ni(Al)** <0.5 mm



0.45 mm< **Titane** < 1 mm



Les interfaces ne sont pas parfaitement plates, ce qui entraîne un chevauchement des phases

Les 3 échantillons mesurés

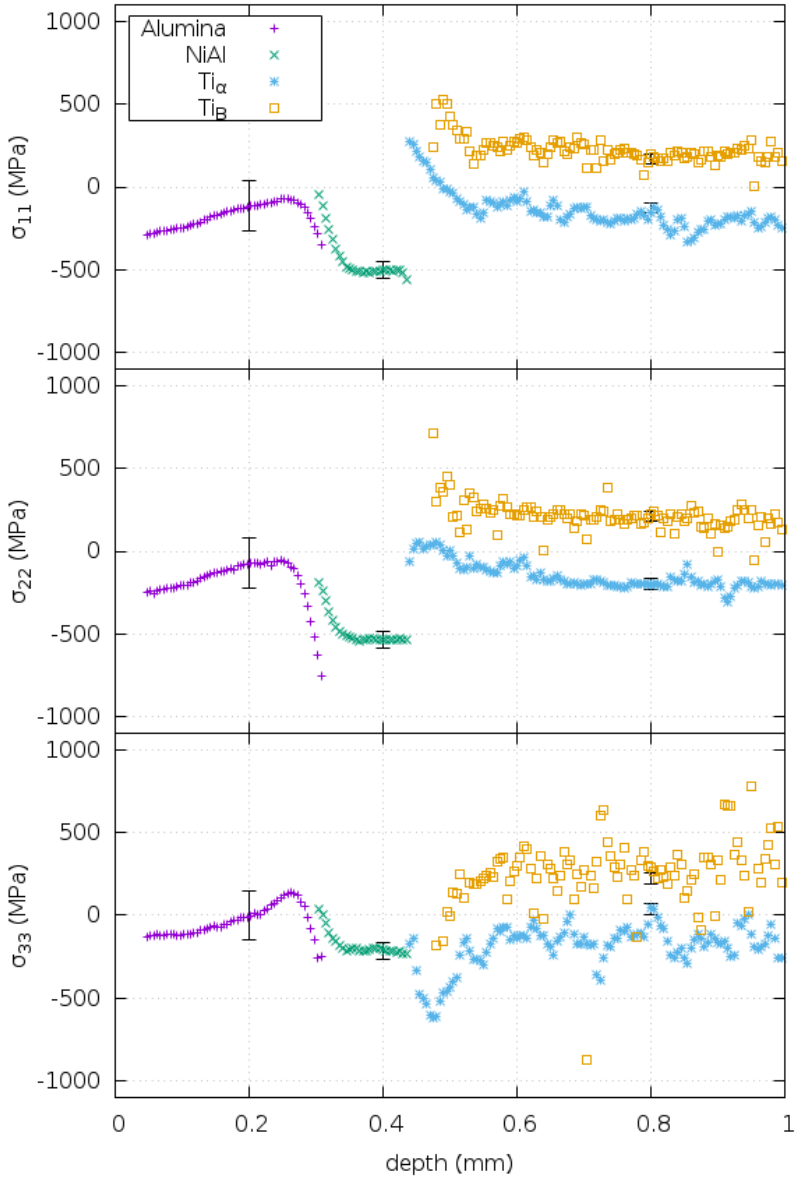
- Échantillon de projection thermique **SANS** projection de glace carbonique* (CO_2)

- Échantillon de projection thermique **AVEC** projection de CO_2

- Échantillon de projection thermique **AVEC** projection de CO_2 + TTh de 100h @ 550°C

* La projection de CO2 sert de nettoyage cryogénique entre la pulvérisation de chaque couche

Échantillon de projection thermique **SANS** projection de glace carbonique (CO_2)



- Des gradients de contrainte (σ_{11} et σ_{22}) sont observés dans **la couche d'alumine** avec un $\Delta\sigma$ = + 300 MPa entre la surface (σ_{11} et σ_{22} <0) et l'interface Ni-Al (σ_{11} et σ_{22} H0)

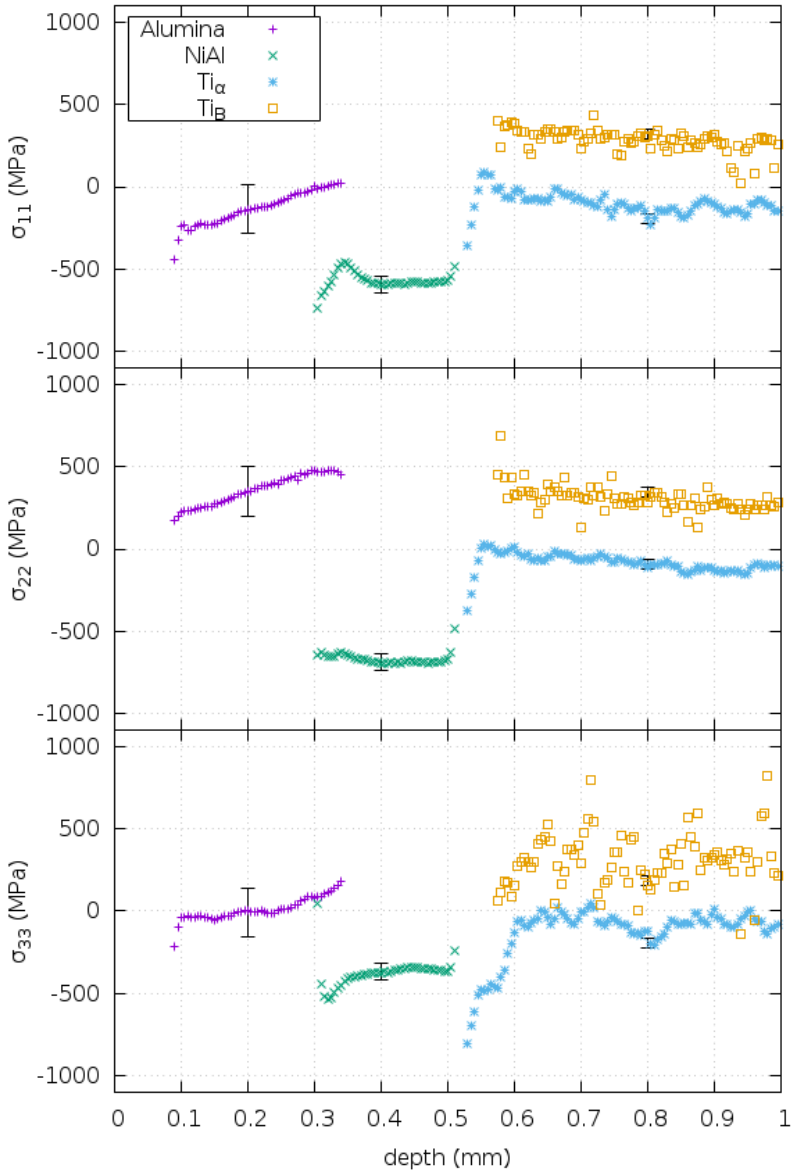
- La sous-couche de **Ni-Al** est dans un état de contrainte de compression dans les 3 directions

  σ_{11} et σ_{22} = - 500 MPa

  σ_{33} = - 200 MPa

- Dans **le substrat TA6V**, les états de contraintes des phases α (96%) et β (4%) présentetnt une difference de 400 MPa.

Échantillon de projection thermique **AVEC** projection de CO_2



- La projection de CO_2 induit une anisotropie thermique dans la couche d'alumina ($\sigma_{11} < 0$ et $\sigma_{22} > 0$)

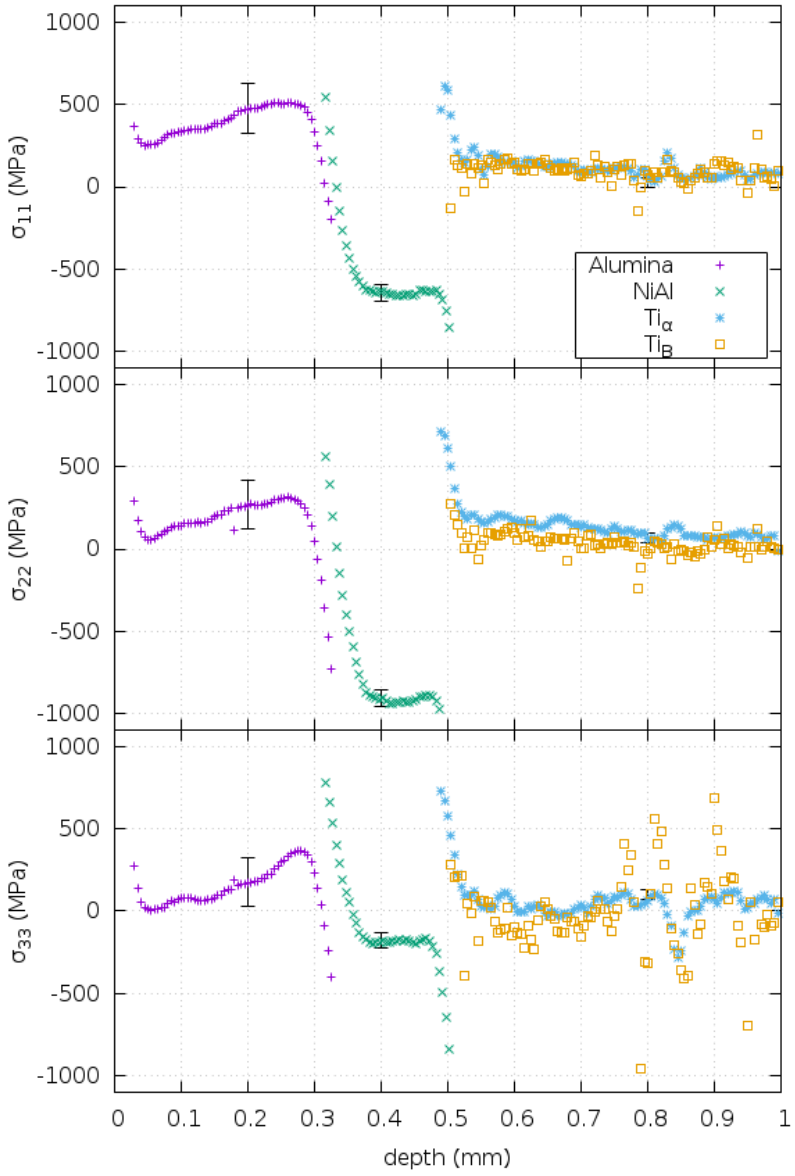
- La projection de CO_2 augmente l'état de contrainte en compression dans la sous-couche **Ni-Al** (dans les 3 directions)

  σ_{11} et σ_{22} = - 600 MPa

  σ_{33} = - 400 MPa

- Pas de changement dans le substrat **TA6V**

Échantillon de projection thermique **AVEC** projection de CO_2 + TTh de 100h @ 550°C



- Après 100 h @ 550°C, dans la couche **d'alumine,** σ_{11} repasse en traction , σ_{22} diminue et devient nul en surface ; σ_{33} passe en traction près le l'interface Ni-Al.

- Le TTH induit des contraintes anisotropies dans la sous-couche **Ni-Al**

  σ_{11} = - 600 MPa ; σ_{22} = - 900 MPa

  σ_{33} = - 200 MPa

- Après 100 h @ 550°C, le sustrat TA6V, la différence des états de contrainte dans les phases α et β devient nulle en raison de l'inter-diffusion des l'élément d'alliage

Conclusions

- Une méthode semi-automatique de détermination des contraintes à l'intérieur de différentes couches a été présentée

- Les résultats obtenus ont permis de suivre le tenseur de contraintes dans chaque couche de phase représentative afin de mieux comprendre le transfert de charges entre les couches suivant les conditions de traitement subies

- Les résultats près de l'interface sont difficiles à interpréter en raison de :
  - la géométrie (convolution des différents spots diffractants)
  - des effets chimiques (la diffusion des éléments affecte le paramètre de maille)

Voir la présentation de Fares Slim qui suit

En cours: Simulation des résultats en tenant compte de l'anisotropie (choix du pic)

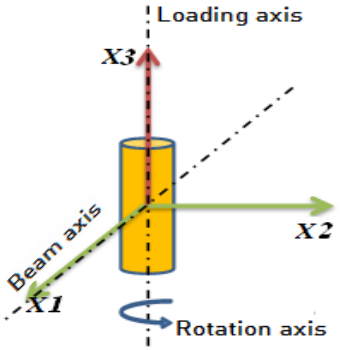
- Etude de l'évolution des paramètres de maille dans le Ti501

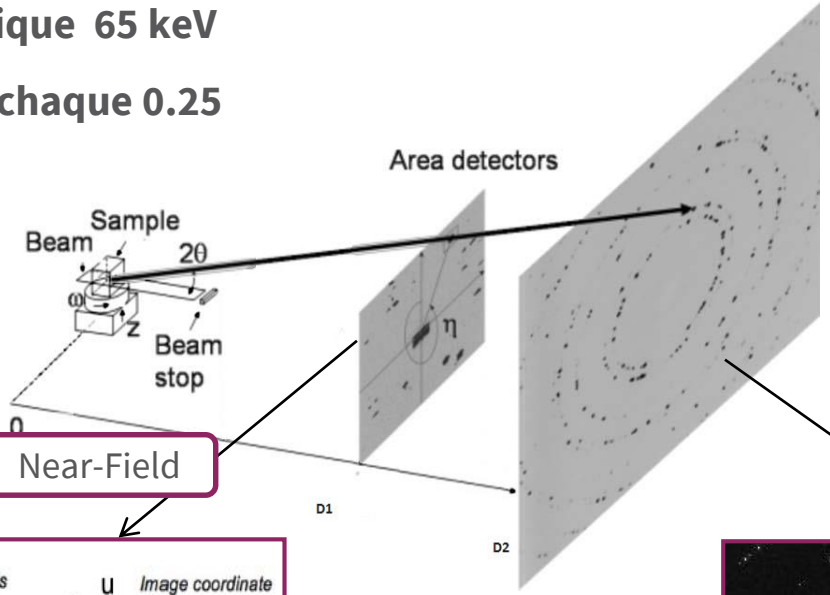
- Etude du gradient de contraintes dans des couches obtenues par projection thermique

- Perspectives

Perspective

- Faisceau monochromatique 65 keV
- Acquisition de données chaque 0.25



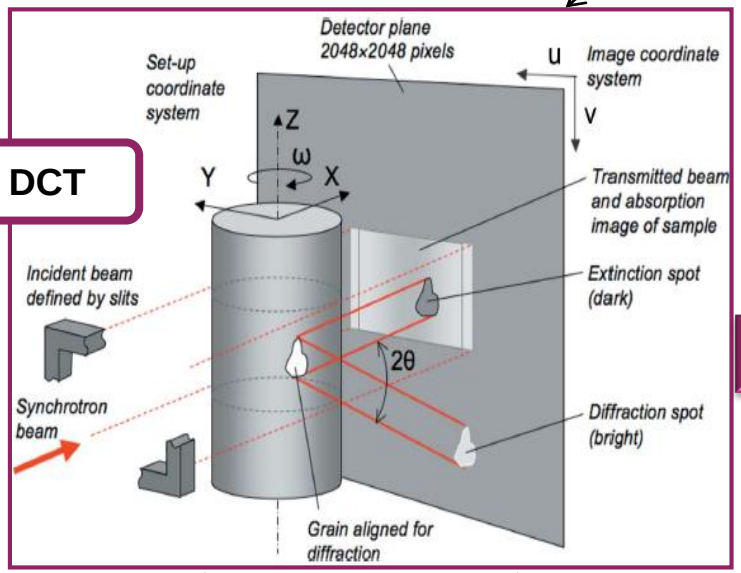


ESRF
ID11 beamline

Near-Field

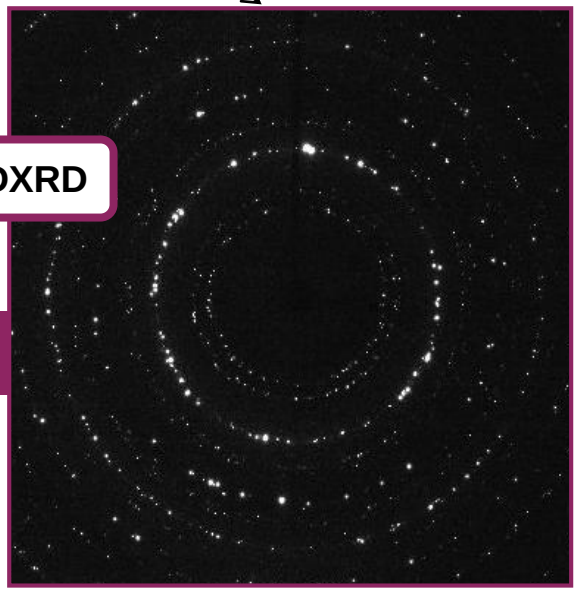
Far-Field

DCT



(Wolfgang, L., 2008)

3DXRD



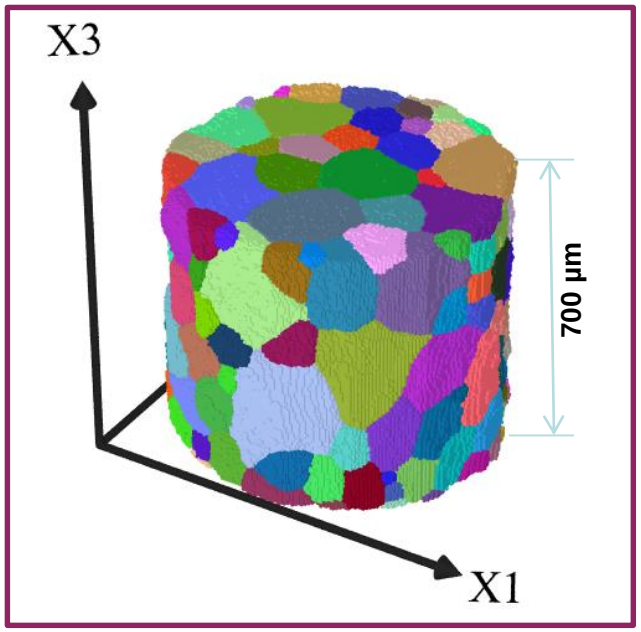
⇦ Orientations ⇨

⇨ 3D microstructure

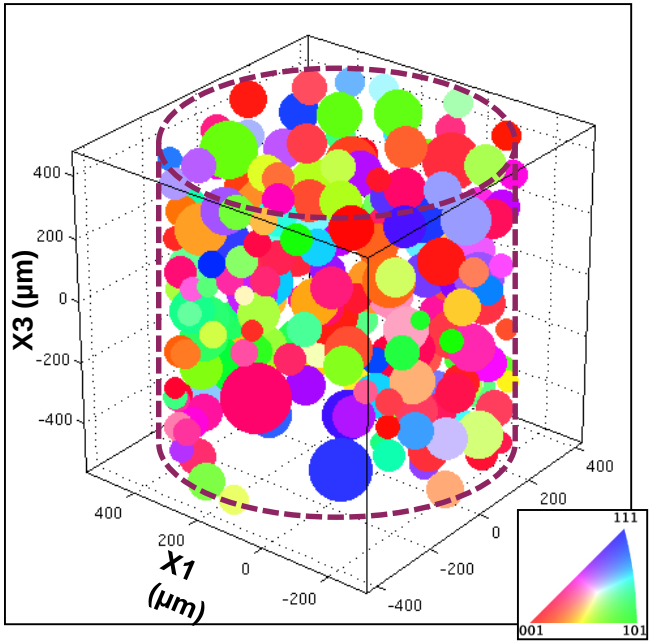
⇨ Elastic strain mapping

Perspective sur des échantillons oxydés : Ex-situ

DCT 187 grains indexés



3DXRD 184 grains indexés



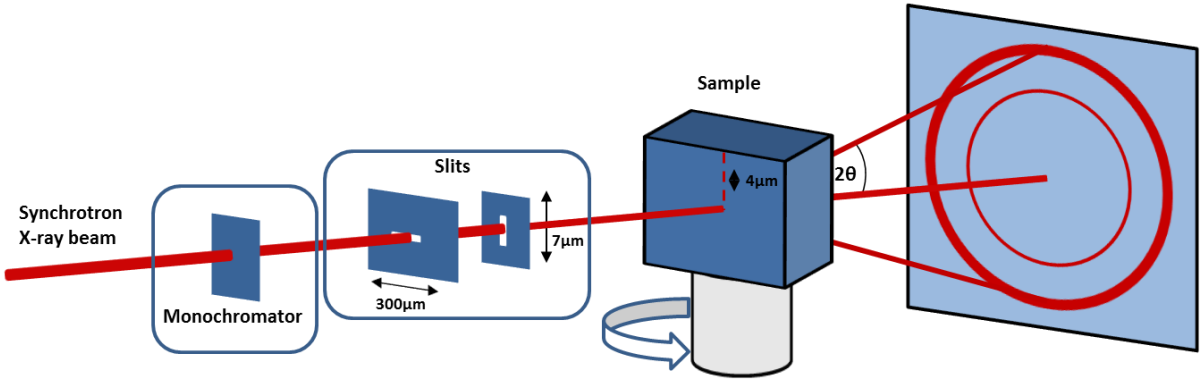
- Orientation et forme 3D de chaque grain
- Reconstruction de l'espace complet
- Orientation et contrainte dans chaque grain
- Grain proportionnel à la taille de la sphère

Complémentarité des 2 techniques

Mais aussi S-3DXRD et Dark Field X-Ray Microscopy DFXM
(pour le dosage de phase, déformations et orientations intragranulaire)

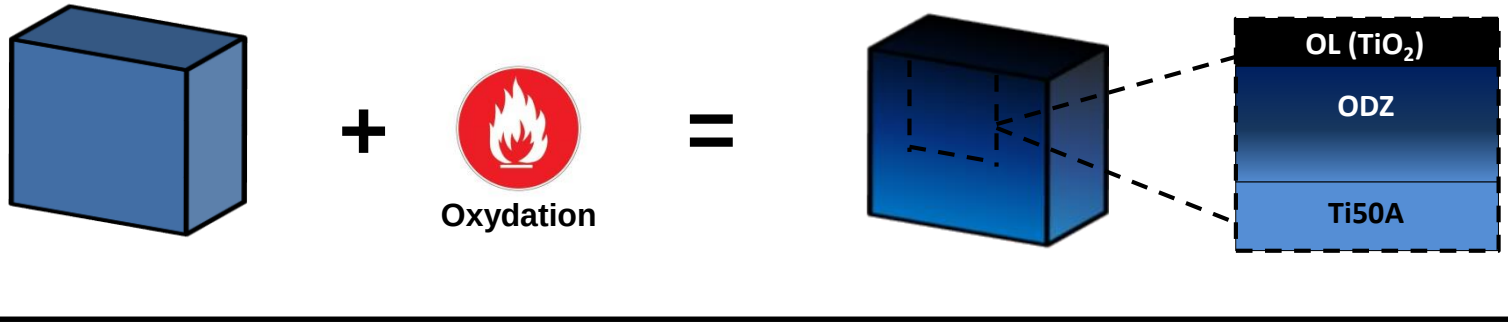
Merci pour votre attention !

Vos Questions ?



B. Malard *Université de Toulouse, CIRIMAT, INP-ENSIACET - 31030 Toulouse*
J. Baillieux CIRIMAT; **D. Poquillon** CIRIMAT;
S. Selezneff ; Q. Pujol D'andrebo SAFRAN **; G. Geandier** IJL

Protocole expérimental (1)



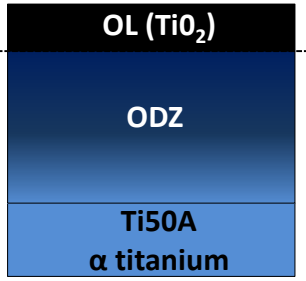
Echantillons traités thermiquement

S1)



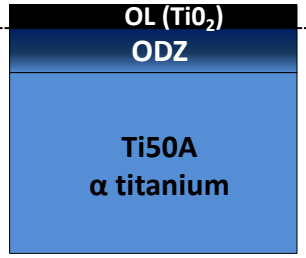
Oxydation: 700°C 52h AIR

S2)



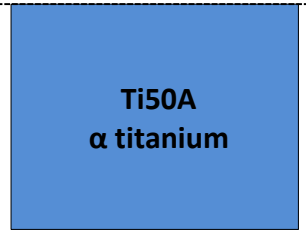
Oxydation: 700°C 75h AIR

S3)



Oxydation: 600°C 100h AIR

S4)



Traitement: 700°C 52h VIDE

Echantillons préoxydés afin d'étudier l'expansion de maille liée à la diffusion de l'oxygène

- ***OL = Oxyde layer***
- ***ODZ = Oxygen diffusion zone***

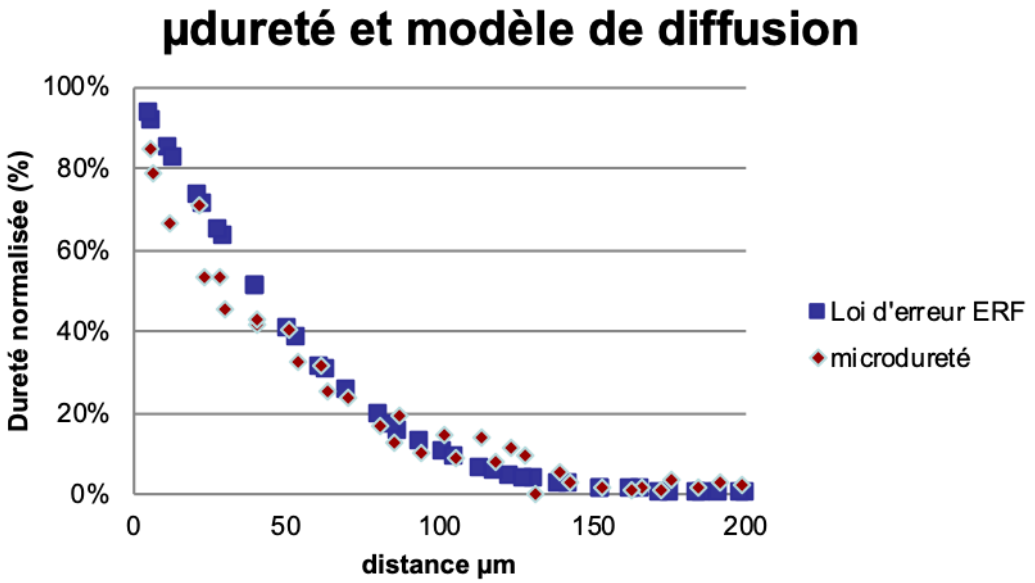
Mesures par µ-dureté

Coefficient de diffusion :

$$\frac{HV_X - HV_s}{HV_0 - HV_s} = \mathrm{erf}\left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

- **HVx = dureté instantanée**
- **HVs = dureté de surface**
- **HV0 = dureté à cœur**
- **X = distance**
- **t = temps d'oxydation**

- **D en m^2/s**

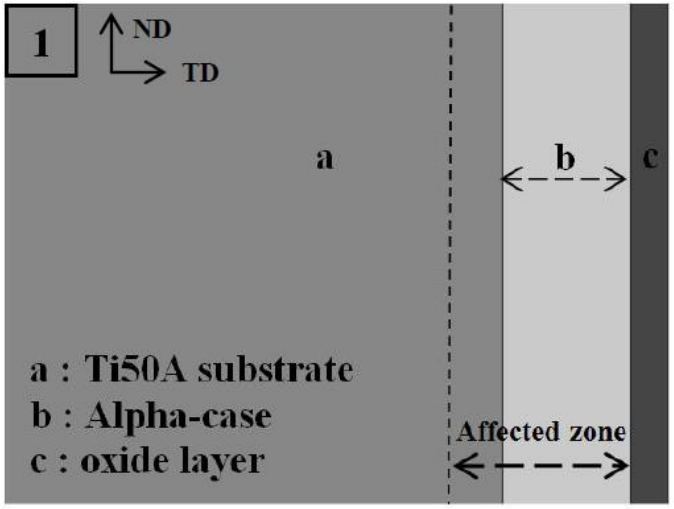


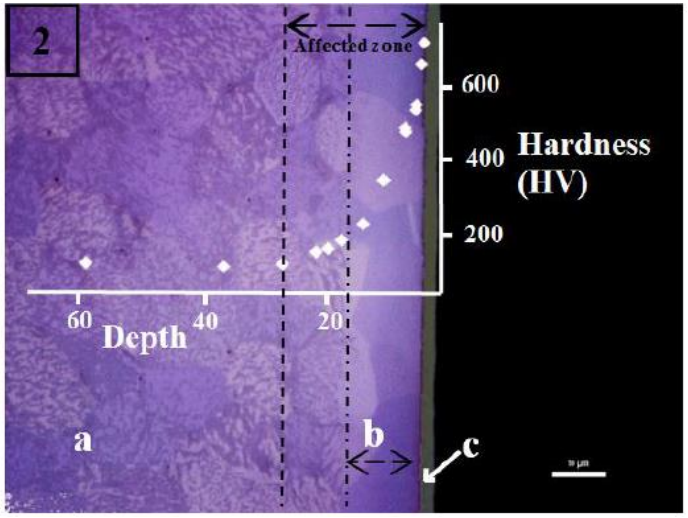
Caractérisation

Méthodes de caractérisation :

- **Mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde en microscopie électronique à balayage (MEB)**
- **Mesure de l'épaisseur de l'α-case en microscopie optique (MO)**
- **Mesure de l'épaisseur de la zone affectée par l'oxygène par micro-dureté (masse 10g)**
  - **L'oxygène diffuse plus en profondeur que la zone contrastée en MO. La µ-dureté est nécessaire pour mesurer l'épaisseur de la zone affectée par l'oxygène.**

Modèle des observations :





[1] Schéma représentatif d'une section d'un échantillon oxydé à haute température.
[2] Image MO d'un échantillon vielli 100h à 600°C