

N° d'ordre : 2868

THESE

PRESENTE A
L'UNIVERSITE BORDEAUX 1
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Frédéric Dartigues**

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

La précipitation à la solidification du monoborure de titane dans l'alliage de titane (Ti-6Al-4V) peut-elle modifier sa microstructure et son comportement mécanique ?

Thèse soutenue le 14 octobre 2004

Après avis de MM : G. Lesoult, Professeur
J.C. Viala, Directeur de recherche

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	C. Delmas	Directeur de recherche	ICMCB	Président
	G. Lesoult	Professeur	LSG2M	Rapporteur
	J.C. Viala	Directeur de recherche	LMI	Rapporteur
	J. Panter	Docteur Ingénieur	EADS	Examineur
	J.M. Olive	Chargé de recherche	LMP	Rapporteur de soutenance
	Y. Le Petitcorps	Professeur	ICMCB	Examineur

Le sage attend tout de ses propres
efforts, l'homme vulgaire attend
tout de la faveur des autres

Confucius

A Monsieur le Professeur Yann LE PETITCORPS

A Monsieur Jean-marc OLIVE

Hommage de ma profonde et
respectueuse reconnaissance

A ma femme Sandrine

A ma fille Marie

A mes parents

A mes beaux parents

A tous ceux qui me sont chers

Témoignage de ma
profonde affection

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et du Laboratoire de Mécanique Physique. Nous tenons à remercier leur directeur respectif, Monsieur Le Professeur J. ETOURNEAU, Monsieur C. DELMAS, Directeur de Recherche, qui de plus nous a fait l'honneur de présider cette thèse et Monsieur le Professeur D. DESJARDIN.

Monsieur le Professeur G. LESOULT, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Nancy, nous a fait l'honneur de juger ce travail. Nous lui adressons nos plus sincères remerciements et sommes honorés de l'intérêt qu'il y a trouvé.

Monsieur J. C. VIALA, directeur de recherche au Laboratoire des Multi matériaux et Interfaces, nous a fait l'honneur d'examiner ce travail. Nous le prions de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur J. PANTER, ingénieur chez EADS-CCR, pour l'intérêt manifesté à notre travail et sa participation à notre jury de thèse.

Monsieur le Professeur Y. Le Petitcorps a dirigé notre travail. Pour l'exemple qu'il nous a donné en nous faisant profiter de ses conseils éclairés, il nous est particulièrement agréable de lui témoigner ici notre très profonde gratitude.

Que Monsieur J. M. OLIVE, Chargé de Recherche au Laboratoire de Mécanique Physique nous a fait profiter de sa précieuse expérience dans le domaine de la fractographie. Pour ses nombreux conseils et sa participation à notre thèse, nous lui exprimons nos vifs remerciements.

Monsieur G. DEMAZEAU, Professeur à l'université Bordeaux 1 a bien voulu accepter de siéger au jury de cette thèse. Nous sommes heureux de lui exprimer notre profonde gratitude.

Je tiens à remercier tout particulièrement E. SELLIER pour m'avoir initié à la microscopie électronique à balayage, ainsi que M. LAHAYE pour sa participation aux microanalyses X et AUGER.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du programme européen GROWTH-NEWTIRAL. A ce titre, je tiens tout particulièrement à remercier l'Union Européenne pour son soutien financier ainsi que l'ensemble des partenaires du projet NEWTIRAL et leurs représentants : J. VINALS (SENER), J.GONI, J. COLETO, M. GARCIA DE CORTAZAR (INASMET), B. MAGNUS (SETTAS-DONCASTER), E. GROSJEAN, J. PANTER (EADS-CCR), S. DAVIES (BODYCOTT Ltd), S. DODD, C. MITCHELL (QINETIQ), mais aussi le CNRS, CESA, le CEA et INASCO.

Nos remerciements vont bien évidemment à Monsieur Louis ALBINGRE pour son dévouement et sa bonne humeur quotidienne.

Nos remerciements vont également à Monsieur Bertrand GUILLAUME et Monsieur Ludovic PEZAT pour leurs compétences technologiques et leurs précieux conseils.

Il y a encore de nombreuses personnes que je remercie pour tous les moments que nous avons passé ensemble : Jean-Marc H., Jean-François S., Jean-Michel Q., Dominique B., Sylvie B., Olivier F., Loïc G., Corinne A., Carine D., Javier M. D. O., Philippe R., Dominique D., Momoko O., Arturo P., Aline L., Carine D., Ricardo S., Sandrine P., Sandrine D., Stéphane T., Stéphane G., Jean-Pierre M., Graziella G., Eric L., Stan P., Pierre-Marie G., Jean-Eric B., Sonia G., Elena D., Alain L., Bernard C., Thomas L., Franck L. P., Jérôme D., Monique P., Marie T., Jean-Pierre F., Isabelle A., Marion L., Béatrice D., et si j'ai oublié quelqu'un qu'il me pardonne !

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	1
Chapitre I : Etat des connaissances sur les composites "in situ".	4
1. Introduction	5
2. Les composites "in situ"	5
2.1. Les composites de solidification	5
2.2. Le renforcement de quelques alliages ferreux et non ferreux	7
2.3. Les matrices intermétalliques.....	12
3. Le renforcement du titane ou de ses alliages : les composites Ti/TiB et les alliages renforcés	14
3.1. Historiques des matériaux composite "in situ" titane.....	15
3.1.a. Solidification dirigée	16
3.1.b. Solidification rapide	17
3.1.c. La métallurgie des poudres (Mdp)	18
3.1.d. Les procédés de fonderie.....	21
3.1.e. Autocombustion	22
3.1.f. Conclusion.....	24
3.2. Propriétés mécaniques des composites Ti (ou alliage)-TiB	25
3.2.a. Propriétés mécaniques en traction.....	25
i. Mdp	25
ii. Atomisation	26
iii. Fonderie.....	27
3.2.b. Propriétés en Fatigue	27
3.2.c. Propriétés en fluage.....	28
3.2.d. Propriétés tribologiques.....	28
4. Conclusion et discussion	28
Chapitre II : Etude de la morphologie des précipités de TiB en fonction du procédé d'élaboration.	30
1. Introduction	31
2. Cas de la métallurgie des poudres	31
2.1. Généralités.....	31
2.2. Mode opératoire	32
2.3. Résultats	33
2.3.a. Influence du traitement thermique	33
i. Aspects phénoménologiques	33
ii. Interprétation	35
2.3.b. Influence de la fraction volumique.....	39
2.3.c. Influence de la source de bore.....	41
2.4. Conclusion et discussion	44
3. Cas de la solidification rapide : atomisation	45
3.1. Description de la méthode.....	45
3.2. Résultats	45
3.3. Discussion	46
4. Cas de la fonderie classique	47
4.1. Préambule.....	47

4.2.	Ajout de bore : chemin de solidification.....	47
4.2.a.	Composition hypoeutectique.....	48
4.2.b.	Composition hypereutectique.....	50
4.3.	Influence du traitement thermique.....	51
4.4.	Conclusion et discussion.....	53
5.	Autres procédés.....	54
5.1.	Autocombustion.....	54
5.2.	Méthode dérivée du VLS.....	55
5.3.	Discussion.....	56
6.	Conclusion.....	56
Chapitre III : Elaboration du matériau Ti/TiB par un procédé classique de fonderie : moulage en cire perdue et fusion à l'arc.....		58
1.	Introduction.....	59
2.	Fonderie du titane : art et technique.....	59
2.1.	Généralités.....	59
2.1.a.	Fusion.....	60
2.1.b.	Moulage.....	60
i.	Moulage en sable graphité.....	60
ii.	Moulage en cire perdue.....	61
2.1.c.	Coulée et finition.....	61
2.2.	Appareillage utilisé pour cette étude.....	62
2.2.a.	Présentation générale.....	62
2.2.b.	Moulage.....	63
i.	Confection du moule.....	63
ii.	Coulée.....	64
2.2.c.	Réalisation des éprouvettes.....	65
i.	Incorporation du bore.....	65
ii.	Géométrie.....	65
3.	Evolution de la matrice.....	66
3.1.	Titane et alliage.....	66
3.1.a.	Titane.....	66
3.1.b.	TA6V.....	67
3.2.	Impact du TiB.....	67
3.2.a.	Influence de la fraction volumique.....	67
3.2.b.	Influence de l'épaisseur de la pièce moulée.....	69
3.3.	Conclusion.....	70
4.	Interaction moule métal.....	70
4.1.	Formation de l'alpha-case.....	71
4.2.	Influence du TiB sur l'"alpha-case".....	72
4.2.a.	Etude de la microstructure.....	72
4.2.b.	Filiation de dureté.....	74
i.	Obtention des valeurs.....	74
ii.	Résultats.....	74
4.3.	Dissolution de l'"alpha-case".....	76
4.4.	Conclusion.....	78
5.	Dissolution de l'alliage.....	78
5.1.	Préparation et analyse des surfaces.....	78

5.2.	Résultats	79
5.2.a.	Comportement du titane pur et de l'alliage TA6V.....	79
5.2.b.	Comportement en présence de TiB	81
i.	Influence de la fraction volumique.....	81
ii.	Influence de la taille des grains	82
iii.	Etude du dépôt de surface	83
5.3.	Conclusion.....	84
6.	Conclusion.....	84
Chapitre IV : Comportement aux essais de traction des matériaux Ti-TiB et TA6V-TiB obtenus par un procédé de fonderie..... 86		
1.	Introduction	87
2.	Comportement aux essais de traction lente uniaxiale.....	87
2.1.	Mode opératoire	87
2.2.	Comportement en traction.....	89
2.2.a.	Le renforcement de la matrice de titane	89
2.2.b.	Le renforcement de la matrice d'alliage TA6V	91
2.2.c.	Discussion	92
i.	Matrice Ti.....	92
ii.	Matrice de TA6V	98
2.3.	Conclusion.....	99
3.	Etude des faciès de rupture	100
3.1.	Préambule.....	100
3.1.a.	Mode de déformation et faciès de rupture du titane α	100
i.	Glissement dans la structure hexagonale compact.....	100
ii.	Faciès de rupture associés	101
3.1.b.	Interface Ti(α) - TiB	102
3.2.	Résultats	104
3.2.a.	Matrice Ti et TA6V.....	104
3.2.b.	Modifications dues au TiB : matrice Ti	105
i.	Effet d'une aiguille.....	105
ii.	Effet de deux aiguilles.....	111
3.2.c.	Modifications dues au TiB : matrice TA6V.....	115
4.	Conclusion.....	115
Conclusion générale.....		117
Références.....		121
Liste des figures.....		126
Liste des tableaux		129
Annexe 1: Caractéristiques des matières premières		130
Annexe 2: Structure cristallographique de TiB.....		131
Annexe 3: Incorporation du bore au niveau industriel.....		132
Annexe 4: Principe du profilomètre optique		138

Introduction générale

Le titane et ses alliages sont des métaux présentant de nombreuses propriétés très intéressantes : résistance mécanique spécifique élevée, bonne résistance à la corrosion ...

Cependant ces alliages souffrent de deux problèmes majeurs :

- faible rigidité
- propriétés mécaniques médiocres à hautes et moyennes températures

Ces inconvénients se retrouvent dans la plupart des métaux. Pour ces raisons, est apparue l'idée de renforcer les métaux par une seconde phase céramique sous forme fibreuse : le renfort. Une telle association forme un matériau composite à matrice métallique (CMM). Les CMM combinent les propriétés de l'alliage métallique et de la phase céramique.

Les premiers développements datent des années 1960 et de la production de filaments de bore qui initialement renforçaient des alliages d'aluminium [1]. Très vite, les alliages de titane ont été envisagés comme matrice pour ces filaments. Cependant en raison de l'apparition, après un séjour prolongé en température, d'une très large zone réactionnelle à l'interface bore/titane, ces matériaux voient leurs propriétés mécaniques rapidement chuter.

Le carbure de silicium (SiC), est moins réactif avec le titane que le bore. Ses propriétés mécaniques restent très élevées jusqu'à hautes températures. Le SiC est introduit dans le titane sous forme de mono-filaments obtenus par CVD. Cependant, le SiC et le titane ne sont pas compatibles. Ce système a fait l'objet de nombreuses études dont celle de S. Gorsse [2]. Ce dernier a mis en évidence et analysé les problèmes posés par le renforcement du titane par le carbure de silicium. Il existe deux problèmes majeurs.

Le premier problème est l'instabilité chimique du couple Ti-SiC. Le diagramme de phases Ti-Si-C à 1100°C montre que le couple Ti-SiC n'est pas en équilibre thermodynamique. Ce faisant, ce système va inexorablement évoluer vers son état stable $Ti + TiC_{0,6} + Ti_3Si$. L'apparition de composés fragiles à l'interface fibre/matrice entraîne aussi la chute des propriétés mécaniques [3].

Le second est l'instabilité thermomécanique, en effet les coefficients de dilatation thermique (CDT) du SiC ($4\text{-}5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) et du titane ($8,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) étant différents et les températures d'élaboration élevées (900°C), il apparaît au cours du refroidissement, des contraintes mécaniques. Il en résulte un cisaillement de la zone interfaciale suivi de sa décohésion. Cette dernière entraîne l'abaissement de la contrainte à rupture du matériau composite.

Suite à ce constat, plusieurs solutions sont envisageables : (i) intercaler entre le filament et la matrice des couches de composés servant à limiter l'interaction fibre/matrice (Cette solution, onéreuse, n'offre qu'un ralentissement de la formation de la zone réactionnelle à l'interface), (ii) sélectionner une nouvelle phase renforçante en adéquation avec la matrice de titane. Cette deuxième solution repose sur trois critères :

- un critère chimique basé sur l'équilibre thermodynamique entre la matrice et la phase renforçante, le but étant d'avoir deux composés en équilibre,
- un critère mécanique correspondant à la sélection d'une phase renforçante aux propriétés mécaniques supérieures à la matrice,
- un critère thermomécanique reposant sur la minimisation de la différence de CDT entre la matrice et la phase renforçante.

Cette sélection a été effectuée par S. Gorsse. Ce dernier a montré que le monoborure de titane (TiB) est un excellent candidat pour le renforcement du titane. Cependant, ce composé présente le handicap de ne pas exister à l'état naturel et d'être très difficilement synthétisable autrement que dans une matrice de titane. Pour ces raisons, S. Gorsse a choisi de renforcer le titane par précipitation "in situ" de TiB.

Il est reconnu que l'amélioration des propriétés mécaniques finales d'un CMM dépend :

1. des propriétés mécaniques du renfort,
2. de la fraction volumique du renfort,
3. de la taille du renfort,
4. de la morphologie du renfort,
5. de la distribution du renfort,
6. de la nature de l'interface renfort/matrice.

Si l'on met de côté le premier et le deuxième point, on peut dire que les points 3 à 6 sont souvent bien meilleurs dans le cas d'un composite à précipitation "in situ" que dans celui des CMM classiques où l'on force le renfort à co-exister avec la matrice.

La morphologie du renfort, qui peut être décrite comme le rapport (élancement longueur/diamètre) est facilement maîtrisable dans le cas des CMM classiques. Par contre ce n'est pas le cas pour les composites à précipitation "in situ".

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du programme européen NEWTIRAL [4] (new titanium reinforced alloy) dont la finalité est la réalisation d'un démonstrateur en alliage de titane renforcé par précipitation "in situ" de TiB par un procédé de fonderie. Le cahier des charges comporte deux volets : un premier concernant la réalisation du matériau qui ne doit pas engendrer un trop grand nombre de modifications par rapport à l'élaboration de pièce en alliage de titane Ti-6Al-4V (TA6V ou Ti64) et un deuxième volet concernant les propriétés mécaniques du matériau renforcé. L'objectif est un gain sur la résistance mécanique du matériau (> 10 % des propriétés du TA6V), tout en conservant un certain niveau de ductilité (déformation à la rupture > 5%)

Ce mémoire est organisé de la façon suivante :

Le chapitre I fait une synthèse des alliages renforcés par une précipitation "in situ" d'un renfort, il positionne ce travail dans le contexte international et le situe par rapport aux travaux effectués ces dix dernières années.

Le chapitre II traite du contrôle de la morphologie des précipités de TiB. Ce point est important puisqu'il représente une des difficultés majeures de la précipitation "in situ".

Les chapitres III et IV concernent respectivement l'élaboration du matériau Ti-TiB par un procédé de fonderie classique et l'étude de son comportement en traction uniaxiale.

Chapitre I : Etat des connaissances sur les composites "in situ".

1.Introduction

Les composites dits "in situ" résultent de la précipitation du renfort lors de l'élaboration du matériau composite. Pour obtenir la précipitation, la matrice devra réagir avec un ou plusieurs composés sources. Ces composés sont généralement sous une forme pulvérulente et la précipitation peut avoir lieu lorsque la matrice est en phase solide ou liquide. Cette précipitation implique un équilibre chimique entre la matrice et le renfort. Pour garder la dénomination de matériau composite, il faut que le mécanisme de renforcement conduise à un transfert de propriétés (limite d'élasticité, résistance à la rupture, module d'Young) du renfort vers la matrice.

Quand le renfort est discontinu, l'efficacité du renforcement augmente avec l'orientation du renfort ainsi qu'avec son élanement (l/d). On admet que cet élanement commence à jouer un rôle prépondérant quand le rapport (l/d) est supérieur à 10 [5], le diamètre du renfort étant quant à lui micronique.

Le mode de formation du renfort, le renforcement par transfert de propriétés ainsi que la taille micronique des renforts font de ces composites à précipitation "in situ" des matériaux différents à la fois des CMM classiques où le renfort est obtenu "ex situ" et différents des alliages à durcissement structural pour lesquels le précipité est de taille nanométrique. Dans le premier cas, l'augmentation des propriétés mécaniques se fait par un partage des propriétés entre renfort et matrice et dans le second cas l'amélioration se fait par un blocage des dislocations au contact des précipités intermétalliques.

Le point commun avec les alliages à durcissement structural peut se faire au niveau de l'interface précipité - matrice où il n'y pas de composés de réaction et par une plus ou moins grande cohérence cristalline entre précipités et matrice.

2.Les composites "in situ"

2.1. Les composites de solidification

Ces matériaux ont été obtenus il y a trente ans environ par solidification dirigée d'une solution liquide de composition eutectique. Le diagramme d'équilibre pseudo binaire entre le nickel (Ni) et le carbure de tantale (TaC), montre que le Ni et le carbure de tantale forme un

équilibre pseudo binaire (le même équilibre est observé avec le cobalt). De plus le TaC possède des propriétés mécaniques élevées jusqu'à des températures importantes. Il peut donc servir au renforcement d'une matrice de nickel (ou cobalt) en vue d'une utilisation à haute température. Le TaC possède une structure cubique de type chlorure de sodium (NaCl). L'élaboration du TaC permet l'obtention de particules sphériques ayant des diamètres de l'ordre de 10 μm . Une solution pour palier ce problème est la solidification dirigée. Il est possible d'obtenir des fibres continues de TaC dans une matrice base Ni (Fig.I.1) à condition que la composition soit proche de l'eutectique et que la solidification soit dirigée par un gradient thermique.



**Figure I.1: Fibres de TaC dans une matrice base Ni
(COTAC 74) [6]**

De telles propriétés morphologiques entraînent un gain spectaculaire au niveau des propriétés mécaniques et plus particulièrement de la résistance au fluage (Tab.I.1). De nombreux systèmes, similaires au système Ni-TaC, ont été étudiés durant la même période, les plus connus sont les systèmes Co-TaC [6], Fe-Fe₂B [7] ou encore Nb-Nb₃Si [8].

Température °C	Contrainte (MPa)	Durée de vie (heures)		
		COTAC 74	IN 100	DS 200
900	220	2600	800	2400
950	130	13000	1100	2500
1040	90	3028	160	250
1080	60	> 4000	160	150

Tableau I.1: Résultats de fluage longue durée d'un composite de solidification base Ni (COTAC 74) et de superalliages base Ni [6].

L'absence de contrôle dans la fraction volumique ainsi que la difficulté à élaborer ces matériaux, ont fait que ces composites ont progressivement été abandonnés au profit des composites à matrice métallique à précipitation "in situ".

Il existe un nombre important de matériaux obtenus par précipitation "in situ". La variété des procédés d'élaboration est elle aussi importante. Nous avons choisi d'établir une classification selon la matrice en montrant que dans bien des cas le but recherché n'est pas seulement l'obtention d'un matériau aux propriétés "composites" mais aussi l'amélioration d'une combinaison matériau -procédé déjà existante.

2.2. Le renforcement de quelques alliages ferreux et non ferreux

De nombreux composés précipitent naturellement dans l'aluminium. Le tableau I.2 indique quelques matériaux "in situ" base aluminium ainsi que de la morphologie et la structure cristallographique des renforts associés.

Il est à noter que l'élaboration de ces matériaux se fait toujours par voie liquide et ceci en raison de la faible température de fusion des alliages considérés et de la faible réactivité à l'état solide.

L'alliage hypersilicié (Al-20% mas. Si) par exemple largement utilisé depuis très longtemps pour la réalisation de pièces de fonderie notamment dans l'automobile est un exemple d'alliage à précipitation "in situ" dont les propriétés mécaniques sont très proches de celles des composites à matrice métallique tels que les composites $\text{SiC}_{\text{particulaire}}/\text{Aluminium}$.

Le diborure d'aluminium (AlB_2), de structure hexagonal, précipite sous forme d'aiguilles très élancées ($l/d \sim 20-60$ pour une longueur de 80 - 180 μm) [9]. Dans le cas du diborure de titane TiB_2 , de même structure avec des paramètres de maille proches, on pourrait s'attendre à obtenir des précipités de morphologie similaire. Or ce n'est pas le cas. La précipitation du TiB_2 s'effectue généralement par une méthode dénommée "Flux assisted synthesis" ou "reaction cast" [10]. Dans cette technique, un mélange de sels (K_2TiF_6 , KBF_4) libère le bore et

le titane dans l'aluminium liquide à des températures de l'ordre de 800°C. Des techniques similaires sont utilisées pour l'obtention de TiB dans l'aluminium [11].

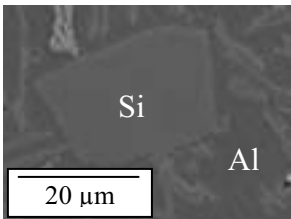

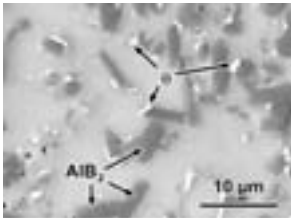
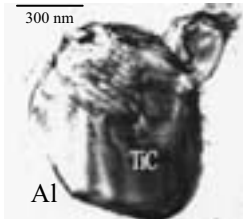
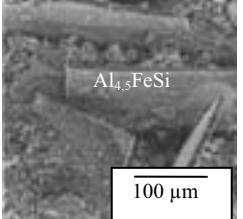
Système	Morphologie et structure cristallographique		Réf.
Al-Si	Particules cubiques de Si Cubique		
Al-TiB ₂	Particules sphériques (<1μm) (TiB ₂) Hexagonale compact		[12]
Al-AlB ₂	Aiguilles (AlB ₂) Hexagonale compact		[9]
Al-Al ₂ O ₃	Particules sphériques (<1μm) (Al ₂ O ₃) Hexagonale compact	-	[13]
Al-TiC	Particules sphériques (<1μm) (TiC) Cubique simple		[14]
Al-Al _{4,5} SiFe	plaquette		[15]

Tableau I.2: Les différents systèmes "in-situ" basés sur l'aluminium

Les particules d'alumine (Al_2O_3) peuvent être obtenues par réduction d'oxyde de cuivre pour des températures supérieures à 700°C [13]. Une autre méthode consiste à réduire l'oxyde de titane TiO_2 dans l'aluminium liquide en présence de bore. De cette façon, on obtient la co-précipitation de TiB_2 et d' Al_2O_3 [16].

Dans le cas des CMM Al/TiC, l'incorporation des particules de TiC s'effectue par co-projection des particules de TiC et des gouttelettes d'aluminium. Les inconvénients majeurs de cette technique sont une perte importante de renfort et une très mauvaise distribution du renfort dans le CMM. Dans le cas où le TiC précipite directement dans l'aluminium liquide à partir de carbone et de titane [14], les précipités seront assez petits pour permettre la projection de gouttelettes. De cette façon, sont évitées les pertes de renforts et une mauvaise distribution de ces derniers.

Le TiC peut être obtenu en faisant buller du méthane (CH_4) dans une solution liquide d'aluminium contenant du titane ou encore par réaction entre des poudres de Ti et C dans l'aluminium liquide. La fraction volumique de TiC est fixée par la quantité initiale de titane dans l'aluminium. Ces composites sont élaborés à des températures comprises entre 700 et 900°C .

Il est intéressant de noter que les renforts les plus réfractaires précipitent sous forme de très fines particules sphériques et ceci quelle que soit leur structure cristallographique. A l'opposé, les composés les moins réfractaires, précipitent sous forme de particules de grandes dimensions dont la morphologie est souvent liée à leur structure cristallographique.

Dans le cas d'alliages à bas point de fusion comme l'aluminium la précipitation de renfort comme AlB_2 (structure hexagonale) permet l'obtention d'aiguilles. Par contre dans le cas du TiB_2 de même structure il n'est pas possible d'obtenir d'aiguilles mais des particules. Les diagrammes d'équilibre de phases Al-B et Al- TiB_2 sont représentés à la figure I.2. Les variations de morphologie observées peuvent être expliquées par des différences de mécanismes de germination/croissance. En effet dans le cas de TiB_2 , le bore et le titane sont libérés simultanément par leurs sources respectives, dans l'aluminium liquide aux alentours de 900°C . A ces températures, et pour des fractions volumiques de $\text{TiB}_2 > 1\%$, l'intervalle de solidification est supposé important, le liquide Al (Ti, B) est alors dans un état de surfusion très important. Dans ces conditions de surfusion, le rayon critique des germes de TiB_2 est

faible et leur densité est importante. Le système se trouve en régime de germination, qui associé à une croissance aisée du TiB_2 , épuise le liquide en bore et en Ti. Le liquide contient alors une fine dispersion de germes de TiB_2 , de morphologie sphérique et de taille inférieure au micron, mais ne contient plus assez de bore et de Ti en solution pour permettre la croissance des germes.

Dans le cas d' AlB_2 , la surfusion est beaucoup moins importante, la germination n'épuise donc pas totalement le bore en solution dans l'aluminium. Le bore restant en solution peut donc participer à la croissance des germes d' AlB_2 , en leurs permettant d'acquérir une morphologie aciculaire.

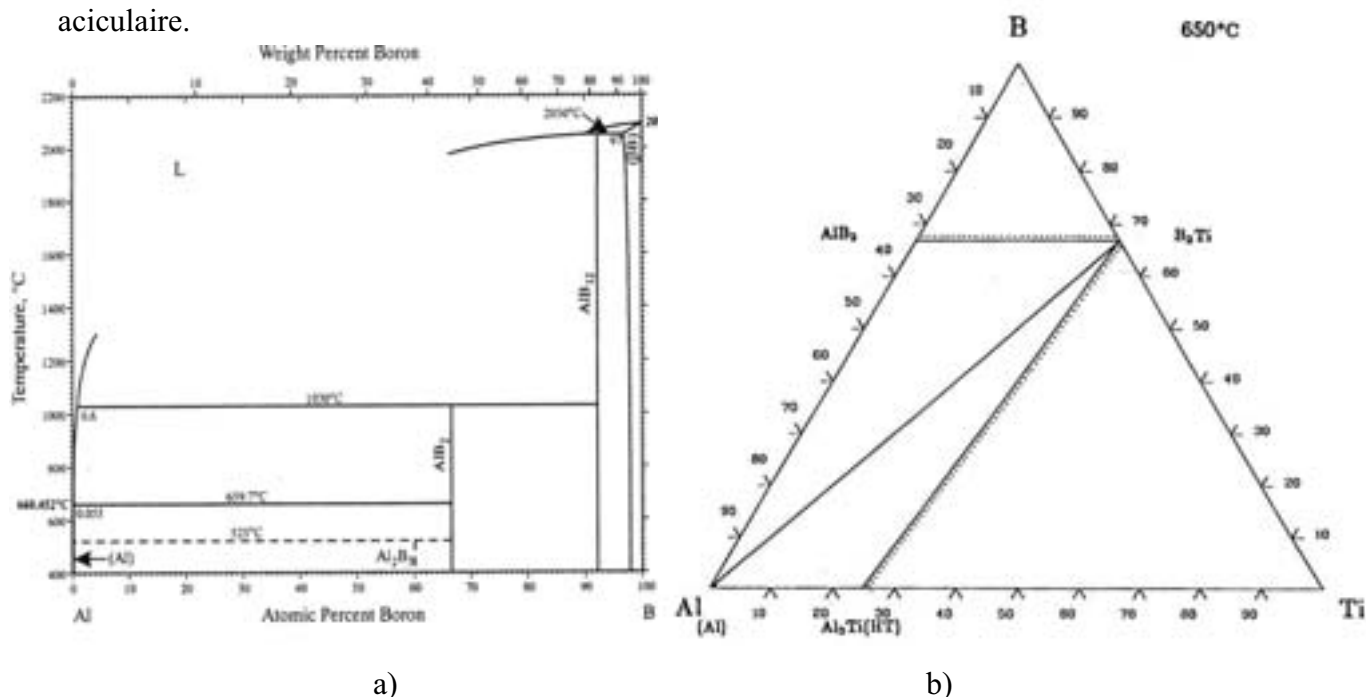


Figure I.2: Diagramme d'équilibre de phase du système a) Al-B, b) Al-TiB₂

Il est donc possible d'établir une classification des systèmes et des procédés. Pour les composites dont la température d'élaboration est très inférieure à la température de fusion du renfort, et si la croissance du renfort est rapide, alors ce dernier aura préférentiellement une morphologie sphérique et une taille de l'ordre du micromètre. Les systèmes Al-TiB₂ et Al-TiC illustrent bien ces faits. A l'inverse, lorsque la température d'élaboration du composite est proche de la température de fusion du renfort alors celui-ci précipitera avec une morphologie découlant de sa structure cristalline : aiguilles pour TiB et AlB₂, cubique pour TiC. Les systèmes illustrant ces faits sont Ti-TiB (fibreuse), Ti-TiC (cubique) ou encore Al-AlB₂ (fibreuse).

Dans le cas du magnésium, le TiC semble être le seul candidat à avoir été étudié [17].

Le tableau I.3 permet de comparer les propriétés mécaniques en traction pour une matrice d'aluminium renforcée dans une proportion de 20% en volume de renfort. Le gain en traction est relativement important quelle que soit la méthode et le renfort. Cependant, on observe un gain plus important dans le cas d'une précipitation "in situ", ce gain est principalement dû aux fortes liaisons interfaciales existant entre la matrice et le renfort. Grâce à ces liaisons, le transfert de charge de la matrice aux renforts va être optimum. Par contre la déformation à la rupture diminue de façon très importante dans le cas d'une précipitation "in situ".

Matériau	R _m (MPa)	R _e (MPa)	A _r (%)	élaboration	Réf.
Al	90	64	21	Fonderie	[12]
Al/TiB ₂ ex situ	166	121	16	Rhéomoulage	[12]
Al/TiB ₂ in situ	334	235	7	Rhéomoulage	[12]
Al/(10,5 %Al ₂ O ₃ +9,5%TiB ₂) in situ	353	320	6	Rhéomoulage	[16]

Tableau I.3: Propriétés mécaniques en traction pour différents composites base aluminium avec 20 % en volume de renfort.

Par alliages lourds, nous considérons les métaux comme le cuivre, le fer, le cobalt ou le nickel. Ces métaux ont la particularité de posséder un point de fusion supérieur à 1000°C.

Le cuivre est utilisé comme électrode pour l'usinage par électro-érosion. Cependant les durées de vie sont généralement courtes. L'ajout d'une phase céramique permet de limiter l'érosion des électrodes de cuivre. L'étude du diagramme d'équilibre ternaire Cu-Ti-B (Fig.I.3-a) montre que le couple Cu-TiB₂ est en équilibre thermodynamique et que le TiB₂ précipite naturellement dans le cuivre. Cette précipitation peut être obtenue par frittage réactif d'un mélange adéquate de poudres de Cu, Ti et de B. La fusion, puis mise en solution, du mélange Ti-Cu-B permet après solidification l'obtention d'une fine dispersion de TiB₂ [18]. Les précipités obtenus ont une taille voisine du micron et une morphologie oblongue (Fig.I.3-b).

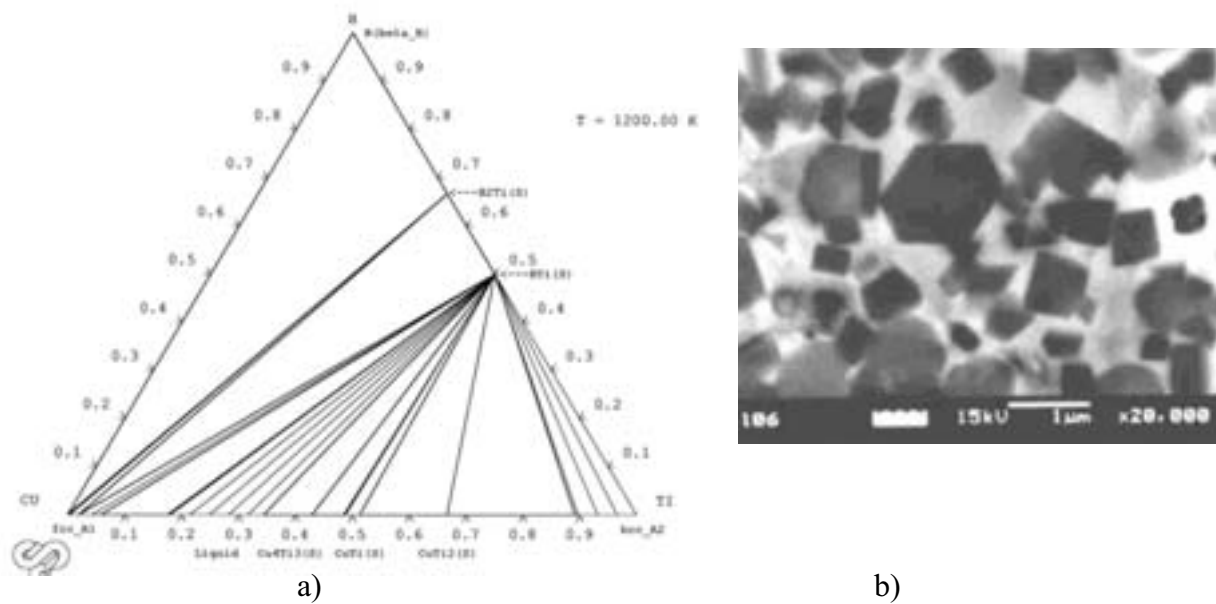


Figure I.3: a) diagramme d'équilibre ternaire Cu-Ti-B [19], b) précipités de TiB_2 au sein d'une matrice de Cu [18].

Dans le cas des alliages fer-carbone, il est intéressant de voir que la présence d'élément d'alliage comme le silicium ou le magnésium permet d'éviter la formation du carbure de fer mais favorise la précipitation filiforme ou particulière du graphite.

2.3. Les matrices intermétalliques.

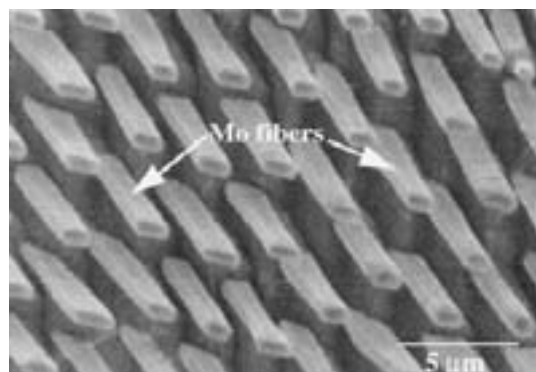
Les intermétalliques NiAl offrent des propriétés très intéressantes pour des applications dans le domaine aéronautique. La recherche d'un composé en équilibre chimique avec la matrice, a abouti au TiB_2 . Ce renfort, en plus d'être un bon candidat pour augmenter les propriétés de la matrice, offre l'intérêt de pouvoir être incorporé soit directement dans la matrice sous forme de TiB_2 , soit par précipitation "in situ" à partir de poudres de titane et de bore. L'expérience a montré qu'une incorporation directe du TiB_2 se soldait par : (i) une mauvaise répartition du renfort, (ii) une interface renfort/matrice incohérente et (iii) un choix extrêmement limité dans la taille des renforts puisque ce choix dépend des tailles disponibles commercialement. L'ensemble de ces caractéristiques offre un matériau aux propriétés intéressantes mais non optimisées. La deuxième solution est de faire précipiter le TiB_2 directement à partir d'un mélange de poudres (Ni+Al+Ti+B) compactées à chaud à 1500°C [20, 21]. Cette technique permet de s'affranchir des inconvénients mentionnés précédemment. A titre de comparaison le tableau I.4 montre les propriétés mécaniques de NiAl/ TiB_2 "in situ" et de NiAl/ TiB_2 "ex

situ". Ces résultats ont été expliqués par une meilleure qualité de l'interface NiAl/TiB₂ lors de la précipitation "in situ" du TiB₂.

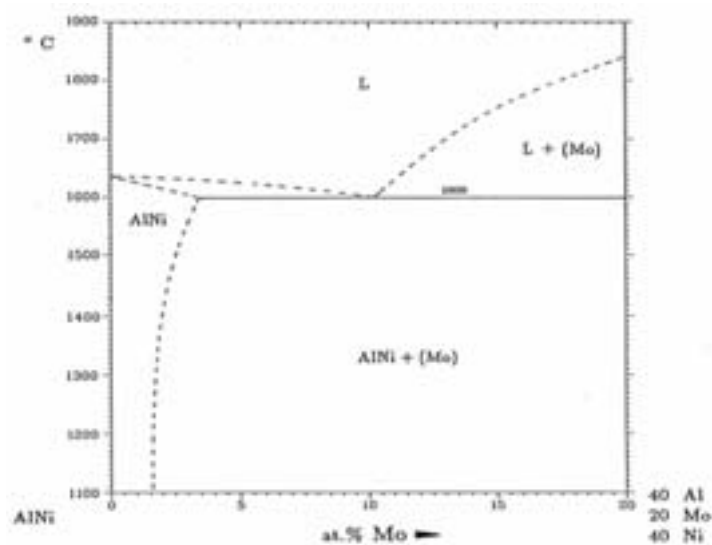
Matériau	R _m (MPa)	R _c (MPa)	A _r (%)
NiAl	1050	465	10,5
NiAl/TiB ₂ "ex situ"	1200	560	10
NiAl/TiB ₂ "in situ"	2045	1409	11,8

Tableau I.4: Propriétés mécaniques en compression pour des composites NiAl/20%Vol. TiB₂ d'après [20].

Dans certain cas, il peut être souhaitable d'augmenter la ténacité de la matrice intermétallique. La précipitation de molybdène dans NiAl peut permettre d'atteindre une meilleure résistance à la fissuration et une meilleure ductilité à température ambiante [22-24]. La figure I.4 représente la microstructure d'un alliage NiAl-10Mo (% massique) ainsi que le diagramme d'équilibre de phases associées.



a)



b)

Figure I.4: a) Microstructure d'un alliage "in situ" NiAl-10Mo (masse) obtenu par solidification dirigée d'après [24], b) diagramme d'équilibre de phase associé.

Le tableau I.5 regroupe quelques valeurs de ténacité en fonction de la phase ductile et du procédé d'élaboration.

Matériau	K_{IC} (MPa \sqrt{m})
NiAl solidification dirigée	5
NiAl – 9Mo solidification dirigée	15,2
NiAl – 9Mo Mdp	12,3
NiAl – 40V solidification dirigée	30,7
NiAl – 34Cr (Mo) solidification dirigée	21

Tableau I.5: Ténacité des matériaux NiAl-(%massique) phase ductile [24].

3. Le renforcement du titane ou de ses alliages : les composites Ti/TiB et les alliages renforcés

L'observation du couple de diffusion B/Ti, réalisée par J. Thébault en 1977 [25] et R. Pailler [26] en 1979, montre une zone de réaction biphasée à l'interface avec de longs cristaux filiformes de TiB qui se développent dans la matrice à partir d'une zone de morphologie homogène de TiB_2 (Fig.I.5). Plus récemment S. Gorsse (1999) a montré qu'un certain nombre de composés et particulièrement le TiB étaient intéressants pour renforcer le titane. Pour identifier ces composés, il s'est basé sur des critères thermodynamiques, thermomécaniques, ainsi que sur les propriétés mécaniques

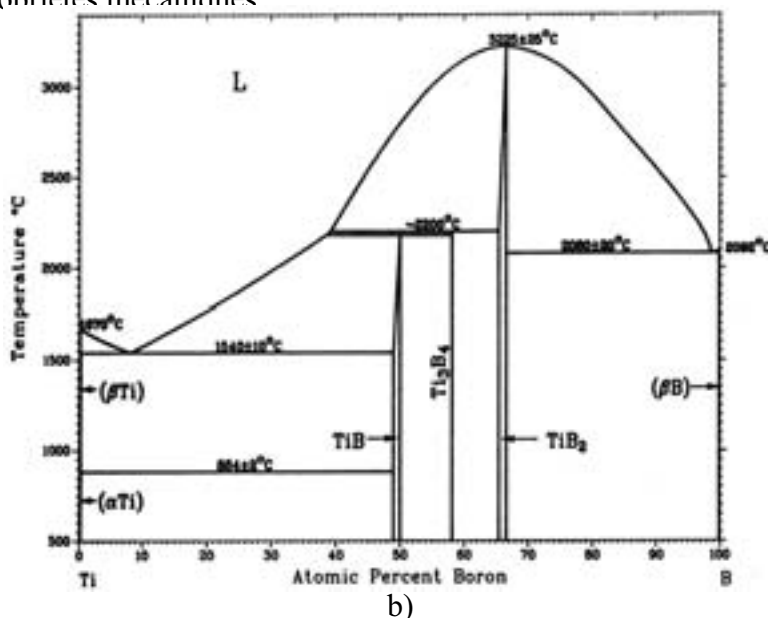
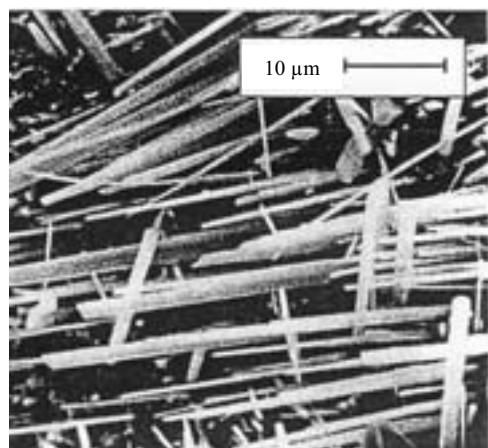


Figure I.5: a) Zone réactionnelle bore –titane [26] b) diagramme binaire Ti-B.

Le tableau I.6 regroupe un certain nombre de composés dont l'étude par S. Gorsse a montré qu'ils satisfont aux critères précédemment énoncés.

	densité	Module d'Young (GPa)	Module Spécifique (GPa)	CDT ($10^{-6} \cdot K^{-1}$)	Structure	Morphologie
TiN	5,21	250	48	9,35	cubique	cubique
TiO ₂	4,25	205	48	7,14	orthorhombique	aciculaire
Ti ₃ Al	4,2	144	34	-	hexagonale	-
Ti ₃ Si	4,35	156	36	-	tetragonale	aciculaire
TiB	4,5	550	122	8,6	orthorhombique	aciculaire
TiC	4,91	450	92	7,4-8,8	cubique	cubique
Ti	4,52	100	22	8,5	HC/CC	-

Tableau I.6: Propriétés de quelques éléments susceptibles de renforcer le titane.

En comparaison avec ces différents composés, le TiB apparaît comme le candidat idéal pour le renforcement du titane. En plus d'être en équilibre avec le titane, le TiB possède une rigidité spécifique élevée, un coefficient de dilatation thermique proche de celui du titane et une structure cristalline lui conférant une morphologie aciculaire (annexe 2) améliorant le renforcement par transfert de charge.

Le TiB n'existe pas à l'état naturel et n'est que difficilement synthétisable seul. Pour ces raisons, une élaboration "in situ" est souhaitable pour les matériaux titane-TiB.

3.1. Historiques des matériaux composite "in situ" titane

Si les composites SiC/Ti sont étudiés depuis plus de trente ans, l'intérêt pour les composites, à matrice de titane, renforcés par une précipitation "in situ" du renfort se manifeste depuis une dizaine d'années seulement. Ceci explique le nombre relativement important de travaux menés ces dernières années. Une grande partie des études concernent les procédés par voie solide (Métallurgie des poudres, Mdp). Plus récemment, les procédés de fonderie ont été envisagés (fig.I.6).

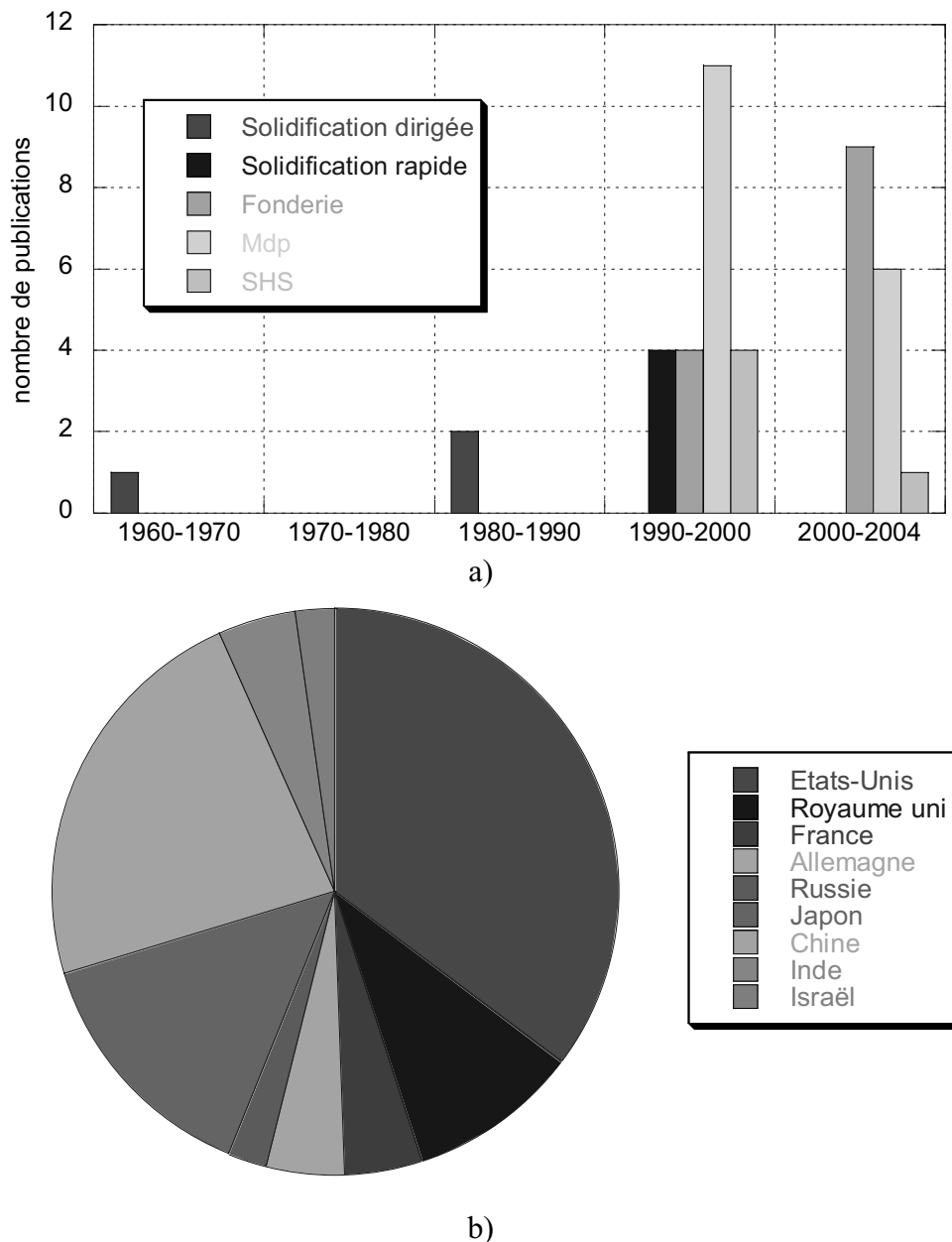


Figure I.6: a) Nombre de publication en fonction des années et des procédés utilisés, b) répartition selon le pays d'origine.

3.1.a. Solidification dirigée

De même que pour les autres matériaux "in situ", les premiers essais mettant en jeu une matrice de titane furent menés à l'aide de techniques de solidification dirigée. A ce titre on peut mentionner les composites de solidification Ti-TiB [27] ou Ti-Ti₅Si₃ [7, 27]. La figure I.7 représente une micrographie d'alliage Ti-Ti₅Si₃ obtenu par une technique de solidification dirigée. On peut remarquer l'alignement parfait des cristaux de Ti₅Si₃ dans la matrice de Ti.

Une telle orientation est particulièrement intéressante pour les propriétés mécaniques dans la direction de croissance des cristaux de Ti_5Si_3 .

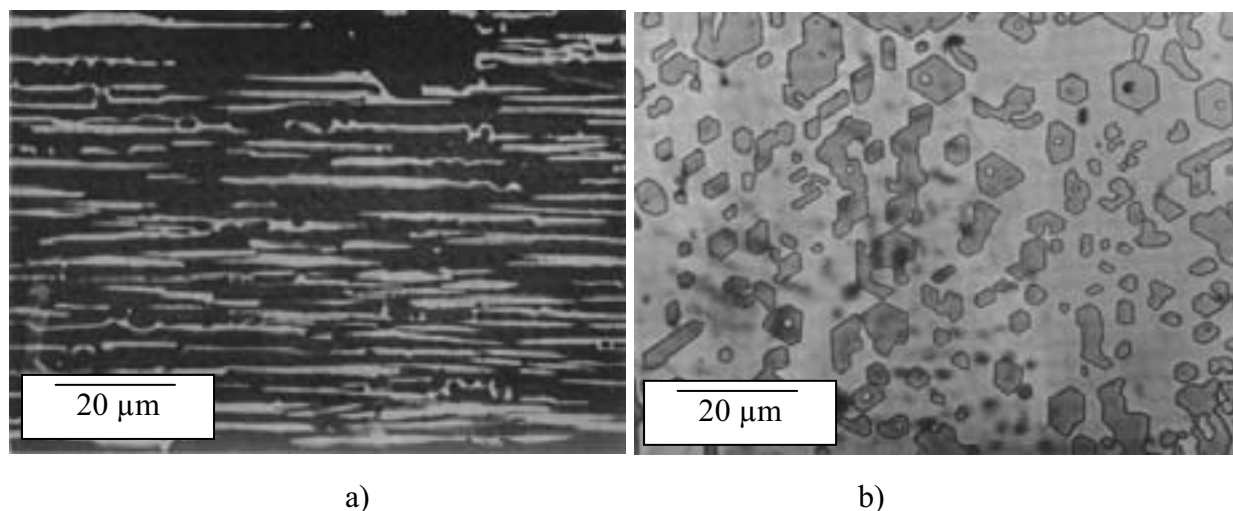


Figure I.7: Alliage eutectique traité par fusion en zone flottante a) coupe longitudinale, b) coupe transversale, d'après [7].

Cependant, l'utilisation de ce type de procédé, imposant une fraction volumique en renfort limitée, fut rapidement abandonnée.

3.1.b. Solidification rapide

Ces procédés mettent en fusion un mélange titane bore, par exemple, suivi d'un refroidissement ultra rapide (10^6 K.s^{-1}) soit par atomisation (obtention de poudres [28, 29]) soit par trempe sur roue (obtention de rubans [30]). Ces procédés possèdent l'avantage de donner lieu à une microstructure fine et ceci pour une gamme de teneur en renfort très variable. La figure I.8 représente la microstructure d'un composite Ti-40%Vol. TiB. Les précipités de TiB ont un diamètre inférieur au micron et des longueurs comprises entre 5 et 10 μm .

Pour de faibles fractions volumiques de TiB, il est possible de sursaturer la matrice de titane en bore (solubilité limite supposée du bore dans Ti-bêta à $1540^\circ\text{C} \sim 1\% \text{ At.}$ [31]) [30] à la solidification puis d'effectuer un traitement thermique pour précipiter le renfort. Un traitement de consolidation des poudres atomisées à moyenne température (i.e $< 700^\circ\text{C}$) permet d'obtenir la précipitation de cristaux de TiB équiaxes de faibles dimensions (100 nm) entraînant des mécanismes de durcissement de type Orowan. Fan et Al. [32] ont étudié l'influence de l'yttrium sur la précipitation de TiB par un procédé de solidification rapide.

L'yttrium réagit avec l'oxygène présent dans le titane liquide pour former de l'yttrine (Y_2O_3) stable dans le titane liquide.

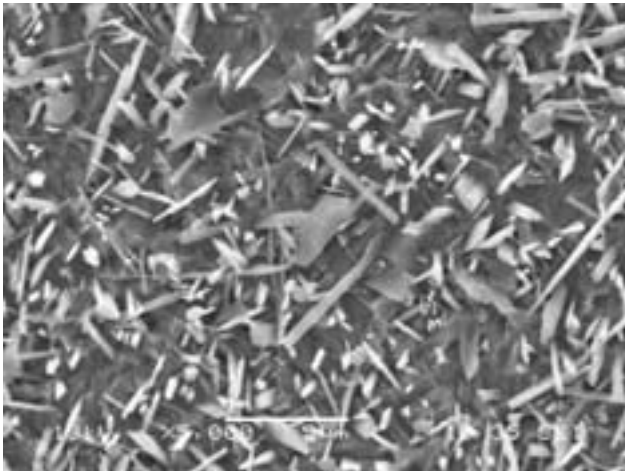


Figure I.8: Microstructure de composite Ti-40%Vol. TiB.

3.1.c. La métallurgie des poudres (Mdp)

Les premières études concernant l'obtention de composites "in situ" base titane par frittage réactif datent du milieu des années 1990. Ces techniques sont simples, peu coûteuses, et permettent l'obtention d'une fine dispersion de renforts à travers la matrice. Dans l'état actuel de la recherche sur les alliages renforcés par des whiskers de TiB, la Mdp apparaît comme la méthode la plus aboutie pour leur fabrication. Les raisons de cette avancée sont que les modifications à apporter pour incorporer du TiB à un alliage de titane sont minimales par rapport à la Mdp des alliages de titane.

Le choix des poudres de titane de départ est important car celui-ci peut avoir une influence sur les procédés d'élaboration. En effet, les poudres atomisées, du fait de leur morphologie sphérique, se prêtent très mal à une étape de consolidation à froid et nécessiteront plutôt une compaction à chaud. L'addition de bore se fait en mélangeant une poudre, source de bore, aux poudres de titane. Cette étape de mélange existait déjà avant le TiB puisque lors de la fabrication, par exemple d'un alliage Ti-6Al-4V (TA6V : 6% masse d'aluminium, 4% masse de vanadium), à partir d'une poudre de Ti, il est nécessaire de mélanger aussi un alliage de type Al-40V. Cette méthode, appelée mélange de poudres élémentaires (B.E : blended elemental) est souvent préférée du fait du surcoût engendré par l'utilisation de poudres pré-alliées atomisées. En ce qui concerne l'obtention finale de cristaux de TiB, l'influence de la nature (taille et composition) de la source de bore est encore mal connue.

Des études menées par Gorsse et Al. [33] ont mis en évidence l'influence de la taille initiale de la source de bore. Pour des particules de source de bore de grandes dimensions, il apparaît des agglomérats d'aiguilles (Fig.I.9), préjudiciables aux propriétés mécaniques. La formation de ces agrégats est la conséquence de la faible solubilité du bore dans le titane, qui entraîne rapidement un arrêt du flux de bore à longue distance. Par conséquent, un nombre important d'aiguilles de TiB précipitent au voisinage de la source de bore. Cette dernière disparaît peu à peu pour laisser place à l'agrégat de TiB. En diminuant la taille des particules de la source de bore, le nombre d'aiguilles précipitant à partir de ces dernières diminue, et le nombre et la taille des agrégats décroissent également. De plus il s'avère plus judicieux d'utiliser comme source de bore le TiB_2 plutôt que le bore. En effet, en raison d'une grande différence entre les flux d'atomes de bore et de titane à l'interface Ti/B, la précipitation du TiB à partir du bore entraîne aussi la formation de porosités (effet Kirkendal).

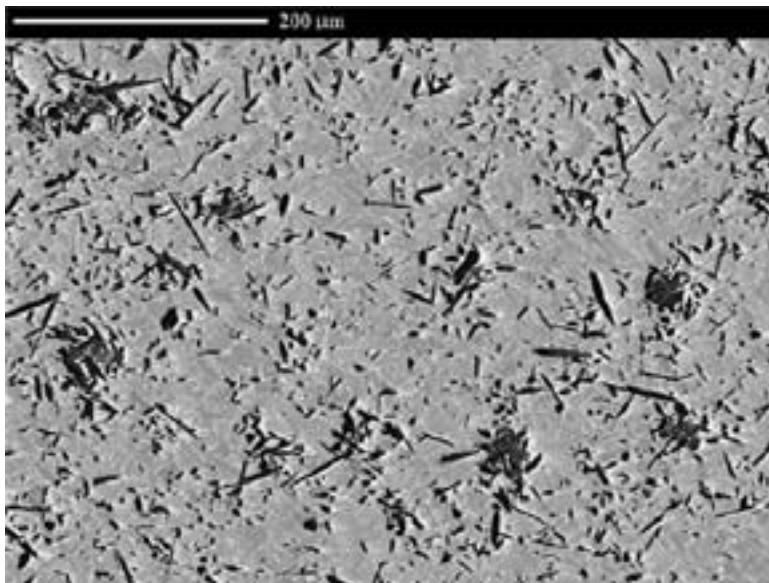


Figure I.9: Cluster de TiB dans une matrice TA6V [34].

Après la sélection et le mélange des poudres, vient l'étape de la consolidation du mélange pulvérulent. Cette étape peut prendre plusieurs formes, (1) une consolidation sous contrainte à chaud et sous atmosphère [35], (2) une consolidation à froid suivie du frittage libre, suivi d'un cycle de compaction isostatique à chaud [36, 37].

Dans le cas (1), la consolidation à chaud permettant l'obtention d'une matrice dense n'est pas suffisante pour achever la transformation de tout le bore en TiB, il est donc nécessaire d'effectuer un recuit supplémentaire dont les conditions ont une certaine influence sur la morphologie du TiB [33] (ce recuit de plusieurs heures est effectué au-dessus de $1100^{\circ}C$).

Dans le cas (2) la transformation du TiB se fait pendant le frittage libre mais l'alliage n'est pas dense. Sa densification se fait durant l'étape de compaction isostatique à chaud.

La méthode (2) est mieux adaptée à l'utilisation de source de bore générant de la porosité (i.e. le bore), dans le cas contraire la méthode (1) est mieux adaptée.

La mise en forme par un traitement secondaire a été testée avec succès sur de nombreux alliages renforcés par des cristaux de TiB [28, 38]. Les expériences ont toutes été menées à chaud. Il en résulte une perte d'isotropie des TiB ce qui peut être avantageux en fonction des applications visées. La présence de TiB permet de travailler à des températures proches de celles de la fusion de l'alliage sans pour autant constater une croissance granulaire importante [38, 39]. Cette amélioration vient du blocage de la croissance granulaire des grains bêta, à haute température par les particules de TiB [35].

Si la présence de précipités rigides limite la déformation à chaud, la stabilité microstructurale du matériau permet également de travailler à plus haute température. Les procédés de formage secondaire entraînent une forte orientation des aiguilles de TiB comme par exemple pour un alliage TA6V/20% Vol. TiB on observe (i) un alignement complet des aiguilles de TiB dans le sens d'extrusion et (ii) une diminution de la taille des grains α et β (Fig.I.10). Cependant, ces procédés, en cassant les aiguilles, diminuent par la même occasion leur élanement [34].

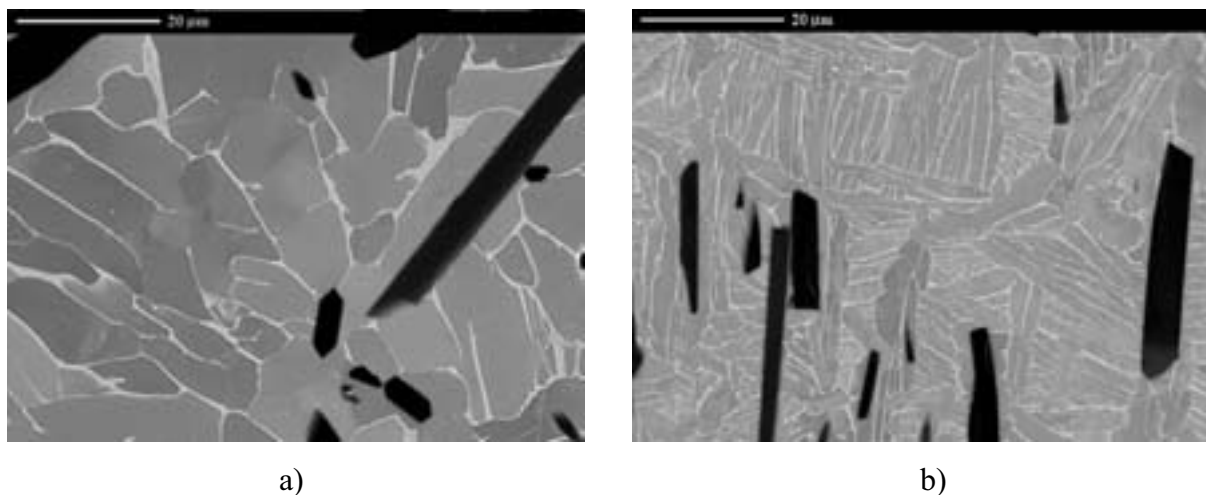


Figure I.10: Micrographies (MEB) d'un alliage TA6V/20% Vol. TiB a) avant extrusion b) après extrusion (13:1) à 1300°C, d'après [34].

Par un procédé de type compaction à froid–frittage libre-extrusion, la société Dynamet technology [40] a commercialisé le premier alliage TA6V renforcé par précipitation "in situ" de TiB (20 % Vol.). Les premières applications concernent les canaux d'alimentation en métal liquide pour la fonderie de l'aluminium. Dans ce cas, l'avantage du TiB est la diminution de l'érosion par l'aluminium liquide, ce dernier étant extrêmement corrosif. D'autres applications reposant sur les propriétés de frottement sont envisagées comme les lames de couteaux ou encore les patins de hockey sur glace.

Récemment, la société Toyota, grâce aux travaux de Saïto [38, 39, 41] a mis sur le marché des véhicules de tourisme, équipés de soupapes d'échappement et d'engrenages réalisés en alliage bêta Ti-4,3Fe-7Mo-1,4Al-1,4V renforcé par 20 % en volume de TiB. Les raisons de ce choix résident principalement dans la recherche d'une diminution du frottement et une amélioration du formage à chaud.

3.1.d. Les procédés de fonderie

Les techniques utilisées pour fondre le titane sont la fusion par arc électrique [42], par induction [43] ou par plasma [44] dans un creuset en cuivre refroidi (skull melting). Dans le cas où le moulage est effectué, celui-ci se fait soit dans un moule en cuivre, soit dans un moule en céramique par des techniques de cire perdue.

L'incorporation du bore, qui est détaillée au chapitre III de ce mémoire, ne pose pas de problème particulier. Les aiguilles de TiB précipitent au moment de la solidification et peuvent se classer en deux populations : (i) les aiguilles primaires qui présentent une morphologie grossière. Ces aiguilles précipitent uniquement pour des compositions hypereutectiques comprises entre 7 et 50 % atomique de bore (dans ce cas la fraction volumique de TiB est supérieure à 10,3 %), et (ii) les aiguilles proeutectiques, de morphologie plus fine, sont localisées aux anciens joints de grain bêta pour des fractions volumiques allant de 0 à 7 % atomique de bore (domaine hypoeutectique) et entre les aiguilles primaires pour des fractions volumiques supérieures [45].

Il est observé une réduction de la taille des grains et principalement des anciens grains bêta pour des matériaux obtenus par fonderie avec des fractions volumiques correspondant au domaine hypoeutectique [46]. Dans ce domaine, l'ajout progressif de bore entraîne la diminution de l'intervalle de solidification, ce qui conduit à un temps de précipitation des grains bêta plus court réduisant ainsi leur taille.

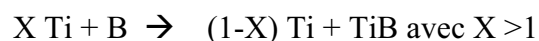
Si la fonderie est un procédé peu coûteux, l'utilisation de source de bore comme le bore ou encore le TiB_2 , peut engendrer un surcoût non négligeable. Dans ce cas, l'alternative pour obtenir TiB peut être d'utiliser l'oxyde de bore B_2O_3 plus économique, en présence d'éléments plus réducteurs que Ti comme Nd et Y se décompose pour former TiB. L'oxygène réagit avec Nd et Y sans contaminer la matrice de Ti environnante [47-49].

La réalisation d'alliages Ti/TiB par des procédés classiques de fonderie, tout comme dans le cas de la métallurgie des poudres, ne semble pas engendrer de modifications importantes des procédés d'élaborations.

3.1.e. Autocombustion

Les réactions de précipitation "in situ" sont généralement très exothermiques. Cette énergie peut être mise à contribution pour entretenir la réaction. Ce type de réaction est appelé autocombustion ou SHS (Self High temperature Synthesis) ou CAS (Combustion assisted Synthesis).

La réaction est initiée en un point de l'échantillon par un apport rapide et important d'énergie. Au cours de la réaction, la zone concernée va fournir une quantité d'énergie aux zones voisines dans lesquelles la réaction de synthèse va s'auto-propager de proche en proche sur tout l'échantillon. Cette technique est applicable que si l'on ne s'écarte pas de l'équilibre de la réaction chimique, par exemple :



Pour $X = 1$, TiB est le seul produit de la réaction, l'autocombustion est totale. Quand X augmente, la fraction volumique de TiB dans le matériau final diminue et les produits de réaction sont TiB et Ti. Le titane en excès ne fournit pas d'énergie au système mais en consomme. Ce faisant, la réaction d'autocombustion est difficile à maintenir. Pour cette raison, il existe souvent une fraction volumique minimale de renfort, en dessous de laquelle la réaction d'autocombustion ne se fait pas. Cette fraction volumique minimale se situe entre 60 et 80 % Vol. [50-52] (dans le cas des systèmes Ti/B ou Ti/C) et les matériaux ainsi obtenus sont de type "cermet".

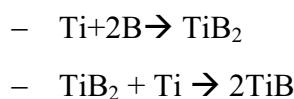
D'une manière générale, les réactions d'autocombustion sont limitées par les transports de masse et d'énergie. Le paramètre important dans ce genre de réaction est la température maximale atteinte par le système au cours de la réaction, T_{ad} [53] (Température adiabatique) que l'on obtient en supposant le système adiabatique.

	Ti	B	TiB	TiC	TiN
T_{ad} (K)	-	-	3350	3210	4900
T_f (K)	1933	2360	2500	3210	3560

Tableau I.7: Propriétés de quelques composés élaborés par SHS d'après [54]

Les réactions d'autocombustion mettent en jeu des processus complexes (transport d'énergie et de masse) et il est difficile de déterminer des critères d'existence. Le tableau I.7 regroupe un certain nombre de composés et leur T_{ad} d'après Merzhanov. La température maximale atteinte au cours de la réaction est très importante et souvent bien supérieure aux températures de fusion des réactifs.

En raison des fractions volumiques importantes rencontrées dans ce type de matériau, les microstructures sont complètement différentes de celles obtenues par les autres procédés (Mdp, fonderie et atomisation). En effet, les précipités de TiB prennent une forme oblongue, de facteur de forme moyen faible ($l/d \sim 2-5$) par rapport à ceux observés pour les autres techniques d'élaboration. Les systèmes étudiés sont les cermets Ti/TiB, Ti/TiC et Ti/TiN. Dans le cas du cermet Ti/TiB, le système de départ est généralement Ti + B car deux réactions exothermiques sont nécessaires pour obtenir TiB à partir de Ti et de B. Ces réactions sont :



Si le B est remplacé par TiB_2 , il n'y a plus qu'une réaction génératrice d'énergie, et le risque d'arrêt de la réaction est important. Les procédés d'autocombustion sont intéressants sur un plan économique car ils sont extrêmement rapides (1 mn. pour la transformation complète d'une pastille de 3 grammes). Malgré tout, les procédés étant encore mal contrôlés il est très difficile actuellement d'obtenir des matériaux denses.

Dans le cadre du programme européen NEWTIRAL [4], Mme Garcia de Cortazar, ingénieur au centre Inasmet et étudiante en thèse à l'université Bordeaux 1 travaille sur l'amélioration

de ce procédé en vue d'obtenir des composites cermets Ti/TiB de bonne qualité métallurgique. Ce travail fera l'objet d'une soutenance de thèse en 2005.

3.1.f. Conclusion

La précipitation "in situ" de TiB dans une matrice de titane peut se faire par un certain nombre de méthodes assez différentes les unes des autres. Cependant, il existe très peu d'études sur l'influence de la méthode d'élaboration sur le matériau et plus particulièrement sur le TiB. Or, il est reconnu que dans un matériau renforcé par des fibres courtes, deux paramètres vont avoir une influence extrêmement importante à savoir :

- le diamètre du renfort
- l'élanement du renfort

Le tableau I.8 présente une synthèse des différentes morphologies du TiB en fonction du procédé d'élaboration.

Procédé	Morphologie	Alliages étudiés	Commentaires
Solidification dirigée	Cristaux continus de diamètre voisin du micron	Titane	Elaboration longue et coûteuse
Solidification rapide	Aiguilles courtes ($l \sim 10 \mu\text{m}$) et de faible diamètre ($d < 1 \mu\text{m}$)	Titane et TA6V	Coalescence rapide des précipités de TiB en température
Mdp	Large gamme d'aiguilles $l \sim 15 - 30 \mu\text{m}$ $d \sim 3 - 5 \mu\text{m}$	Alliage α , β , et $\alpha + \beta$	De nombreuses études sont disponibles Procédé au niveau industriel
Fonderie	Aiguilles proeutectiques Aiguilles primaires	Alliage α , β , et $\alpha + \beta$	Peu d'information sur le couplage fonderie TiB Morphologie des aiguilles prometteuse
SHS	Particules oblongues	Uniquement Ti	Fraction volumique de TiB $> 60\%$, présence de porosités

Tableau I.8: Synthèse sur les morphologies de TiB

3.2. Propriétés mécaniques des composites Ti (ou alliage)-TiB

3.2.a. Propriétés mécaniques en traction

De nombreuses études ont été réalisées dans ce domaine. Il semble intéressant ici de classer les résultats obtenus en fonction du mode d'élaboration du matériau. En effet, il existe des différences non négligeables selon que le matériau est élaboré par Mdp, par atomisation ou encore par fonderie.

i. Mdp

Les matériaux élaborés par la métallurgie des poudres présentent généralement des whiskers de TiB présentant un faible élanement.

Le tableau I.9 résume les propriétés mécaniques en traction pour différents matériaux obtenus en Mdp. La rigidité (E) est augmentée au-delà de 10 % en volume de TiB, cela se fait au détriment de la déformation à la rupture (A_r) et de la contrainte à la rupture (R_m) du matériau. En outre, l'alignement des TiB dans le sens de traction diminue la fragilité du composite.

Matériau	E (GPa)	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A _r (%)	Elaboration	Ref.
TA6V / 20%Vol.TiB	145	-	1018	0,1	1100°C,3h,	- [34]
TA6V / 20%Vol.TiB	168	1180	1215	0,5	100Mpa	Extrusion [34]
TA6V / 40%Vol.TiB	210	-	864	0	1300°C,6h	13:1 [34]
TA6V / 0,6%Vol.TiB	-	1000	1100	6,2	500°C,2h,150 MPa	[35]
TA6V / 3%Vol.TiB	-	1050	1150	3,5	850°C,2h,150Mpa	[35]
TA6V / 6%Vol.TiB	-	-	1080	0,1	1050°C,2h	[35]
TA6V / 10%Vol.TiB	128	1000	1110	2,5	Compaction à froid, 1300°C, 16h	[37]
TA6V	110	890	960	17	Atomisation / extrusion	[28]
Ti-6,8Mo-4,2Fe-1,4Al-1,4V / 30 % Vol. TiB	-	-	1700	1	Compression à froid	[38]
Ti-6,8Mo-4,2Fe-1,4Al-1,4V / 10 % Vol. TiB	-	-	1380	6	Frittage HIP	[38]

Tableau I.9: Propriétés en traction de quelques composites obtenus par Mdp.

Les propriétés mécaniques du TA6V résultent d'un équilibre entre les propriétés des phases α et β . La présence de bore est susceptible de modifier cet équilibre, ce dernier étant supposé alphagène. Cette modification entraîne une chute des propriétés mécaniques pour les fortes teneurs en bore. L'utilisation d'une matrice monophasée α ou β semble être mieux adaptée pour renforcement par TiB [38].

Matériau	E (GPa)	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A _r (%)	élaboration
TA6V+5,5 % Vol. TiB	127	1200	1312	5	
TA6V+8,5 % Vol. TiB	140	1130	1300	6,7	
TA6V+10,5 % Vol. TiB	136	1200	1360	3,3	Atomisation Extrusion (9:1)
TA6V+13,5 % Vol. TiB	144	1315	1470	3,1	
TA6V	110	890	960	17	

Tableau I.10: Propriétés mécaniques en traction des composites base TA6V avec alignement des renforts [28].

Matériau	E(GPa)	R _e (MPa)	R _m (MPa)	A _r (%)	Elaboration	Ref.	
TA6V+3%Vol.TiB	130	1030	1150	15	extrusion	[43]	
Ti-62222 ¹ +5%Vol.TiB	130	1200	1280	3,2		[55]	
TA6V	110	880	940	8	Fusion		
Ti	100	275	350	17		HIP	
Ti-3%Vol.TiB			780	10			[46]

Tableau I.11: Propriétés mécaniques en traction d'alliages de fonderie renforcés par TiB.

ii. Atomisation

Les matériaux élaborés par atomisation, ou d'une manière générale par des procédés de solidification rapide, possèdent des whiskers de TiB de faibles dimensions. Si la consolidation du matériau s'effectue dans des conditions peu sévères (courte durée, moyenne température) la taille des renforts est peu modifiée. Soboyejo et Al. [56] montrent qu'avec cette technique il est possible d'augmenter les propriétés mécaniques en traction du TA6V sans pour autant éliminer toute déformation plastique. En modifiant la composition initiale de l'alliage (Ti-7,5Al-4V, renforcement du caractère α) et avec 3% Vol. de TiB la contrainte maximale passe

¹ Ti-6Al-2Cr-2Mo-2Sn-2Zr

de 980 MPa à 1140 MPa tout en conservant 3,5 % de déformation à la rupture. Le tableau I.10 rassemble les propriétés mécaniques obtenues pour des composites base TA6V extrudés avec une amélioration dans le sens d'extrusion par un effet combiné de l'orientation du renfort et de la diminution de la taille des grains de la matrice [28].

iii. Fonderie

Les propriétés mécaniques des produits de fonderie sont inférieures à celles des matériaux usinés ou obtenus par déformation plastique. Cependant, les rares études sur l'obtention de composites Ti/TiB par fonderie tendent à montrer que le couplage TiB-fonderie est prometteur. Le tableau I.11 rassemble les propriétés pour différents alliages. La plus forte augmentation des propriétés mécaniques est constatée pour une matrice de Ti et pour des fractions volumiques faibles (<5%Vol. TiB).

La fonderie semble la méthode la plus adaptée pour le renforcement du titane par précipitation "in situ" de TiB. Les matériaux obtenus présentent une augmentation de la résistance (R_e et R_m) tout en conservant un minimum de ductilité. Toutefois la rigidité du matériau n'augmente que très peu.

3.2.b. Propriétés en Fatigue

Seuls des matériaux extrudés ont été testés. La présence de TiB apparaît bénéfique pour les propriétés en fatigue. Un matériau Ti64/10%Vol. TiB obtenu par Mdp [57] dépasse les 10^7 cycles à 600 MPa. Les fissures semblent être initiées par le clivage des cristaux de TiB [58, 59]. Lorsqu'une fissure rencontre une particule de TiB, cette fissure peut soit entraîner le clivage de cette dernière soit entraîner la décohésion de l'interface Ti/TiB.

Dans certain cas, la fissure peut-être déviée le long de l'aiguille de TiB. Cette déviation n'est observée que pour des aiguilles grossières (faible élancement). La présence de TiB est responsable de l'augmentation des propriétés en fatigue des composites Ti-TiB, mais ces mêmes TiB sont aussi à l'origine de la fissuration du composite.

3.2.c. Propriétés en fluage

Une étude préliminaire, menée par Zhu et Al. [60], sur le comportement au fluage à haute température de composites TA6V-TiB préparés par Mdp a montré que la résistance au fluage était deux fois plus importante que celle de la matrice de TA6V. L'influence de la température et de la contrainte sur la résistance au fluage est similaire avec TiB et sans TiB, ce qui conduit les auteurs à expliquer l'amélioration de la résistance au fluage par le transfert de charge de la matrice vers les précipités de TiB. Dans cette étude, la rupture du matériau semble être provoquée par la décohésion de l'interface Ti/TiB et par le clivage de TiB.

L'étude du fluage secondaire de Ti-TiB [61, 62] montre également une diminution du taux de fluage secondaire en présence de TiB par rapport au titane seul. Cette amélioration est expliquée par le transfert de charge et l'interaction entre dislocations et précipités de TiB. Le mécanisme de fluage est contrôlé par le mouvement des dislocations (montée).

3.2.d. Propriétés tribologiques

Les alliages de titane sont reconnus pour posséder de faibles propriétés tribologiques. L'ajout d'une seconde phase, plus dure que le titane, permet de réduire de façon significative le coefficient de frottement du composite par rapport au Ti pur. Ce coefficient diminue de 30 % entre Ti pur et Ti/32%Vol.TiB [63]. De plus, dans cette même étude il est montré que par rapport à un matériau composite ex situ (i.e Ti/TiC) la forte liaison existant entre le renfort et la matrice limite l'arrachage des particules pendant le frottement.

4. Conclusion et discussion

La première condition pour réaliser un matériau à précipitation "in situ" est de trouver un système matrice – renfort. La sélection de ce système se fait sur la base de critère thermodynamique afin de dégager tous les renforts en équilibre chimique avec une matrice donnée. Il faut de plus trouver un composé source capable de former le renfort. Par exemple, il est plus facile d'élaborer un matériau Al-AlB₂ où la source est le bore, qu'un matériau Al-AlN, avec du diazote. La sélection se fera également sur les propriétés physiques et mécaniques du renfort.

Il semble de plus que pour une élaboration par voie liquide, l'écart entre la température de fusion de la matrice (proche de la température d'élaboration du composite) et la température de fusion du renfort ait une influence sur la morphologie de la phase renforçante. En effet, si l'on suppose la croissance du renfort rapide, pour un écart important, les précipités ont une morphologie sphérique et un diamètre $< 1 \mu\text{m}$ (Al-TiB₂). A l'opposé, la morphologie du renfort est liée à sa structure cristallographique et sa taille est de l'ordre de quelque dizaine de microns.

La recherche d'un renfort sous forme filiforme obtenu par précipitation "in situ" passe par l'étude des méthodes d'élaboration permettant de favoriser la croissance dans une direction privilégiée du renfort. La solidification dirigée d'alliage de composition eutectique permet d'obtenir ces morphologies. L'écart à l'eutectique, qui s'accompagne de l'augmentation de l'intervalle de solidification se traduit par la perte de la morphologie filiforme.

Ce chapitre a permis de montrer l'état des connaissances sur le système Ti/TiB. Si la métallurgie des poudres a été bien étudiée, il semble que la voie liquide soit prometteuse. Il reste à définir les conditions d'élaboration, le choix de la source de bore, la fraction volumique de TiB..., afin de réaliser des matériaux en tenant compte du contexte technico-économique actuel et présentant une bonne qualité métallurgique et des propriétés en adéquation avec le cahier des charges fixé dans le cadre de ce projet.

Chapitre II : Etude de la morphologie des précipités de TiB en fonction du procédé d'élaboration.

1.Introduction

Comme cela a été dit dans la première partie de cette étude, le point faible des composites "in situ" est le contrôle de la morphologie de la phase obtenue lors de la précipitation. C'est d'ailleurs un point qui est peu traité. Or la morphologie revêt un intérêt tout particulier pour le transfert de charge ou pour les concentrations de contraintes. Dans le cas du renforcement du titane par TiB, les modèles basés sur le transfert de charge prédisent, comme on le verra dans le chapitre VI, une augmentation des propriétés mécaniques élastiques avec l'augmentation du facteur de forme l/d des précipités de TiB. De plus, il existe une tendance générale des whiskers dont la résistance mécanique présente la particularité d'augmenter de façon très importante lorsque leur diamètre devient inférieur à une valeur critique (Fig.II.2) [64].

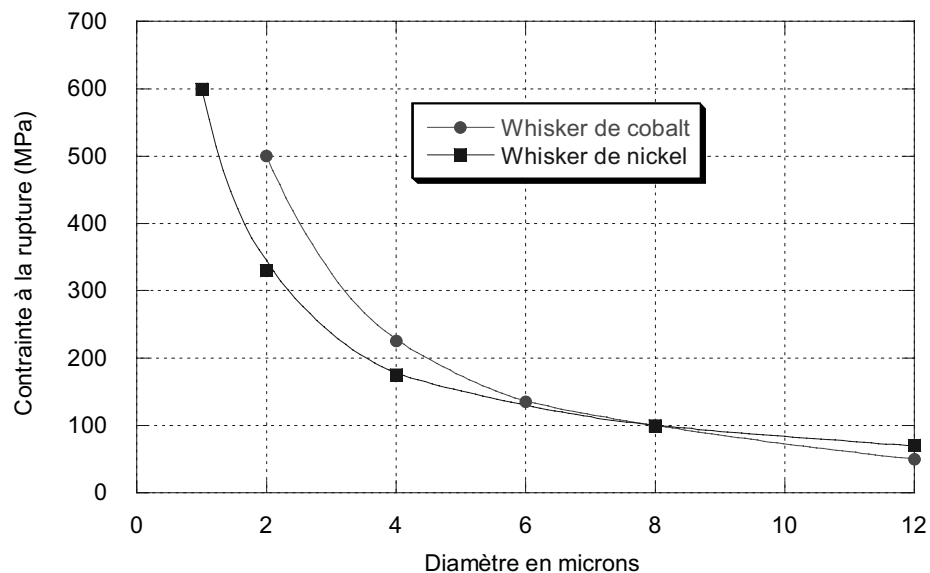


Figure II.1: Variation de la contrainte à la rupture de fibres en fonction de leurs diamètres [64].

Nous proposons d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur la morphologie du TiB. Par conditions d'élaboration, nous entendons le procédé, les traitements thermiques et la fraction volumique de TiB.

2.Cas de la métallurgie des poudres

2.1. Généralités

La métallurgie des poudres (Mdp) regroupe l'ensemble des procédés thermo-mécaniques permettant d'obtenir, à partir de poudres, un matériau dense. La Mdp est la méthode la plus

aboutie dans la fabrication des composites in situ Ti-TiB. Les raisons de cette avancé sont les faibles modifications à apporter pour incorporer du TiB par rapport à la métallurgie des poudres des alliages de titane. La figure II.2 représente les différentes étapes d'élaboration du titane allié par mdp. Par ce procédé, la société Dynamet Technology [40] réalise et commercialise le premier composite TA6V-TiB, pour la réalisation de systèmes de coulée, destiné à la fonderie de l'aluminium. De nombreuses études sont disponibles. Cependant peu d'entre elles [2, 33] abordent le contrôle de la morphologie des précipités de TiB. Nous avons alors élaboré des matériaux par ce procédé et analysé les différentes morphologies de TiB.

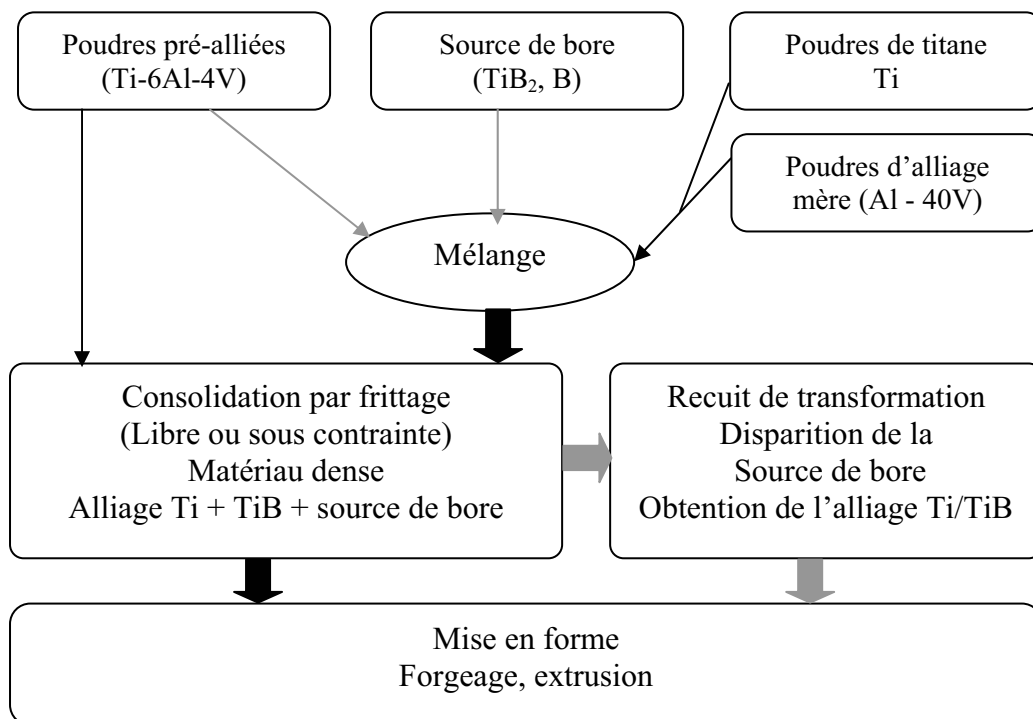


Figure II.2: Synoptique de fabrication d'alliage de titane par Mdp. Les flèches claires marquent les modifications dues à l'ajout de bore.

2.2. Mode opératoire

Les mélanges sont réalisés à l'aide de poudres pré-alliées d'alliage de titane (TA6V) et de poudres de source de bore (TiB_2), de diborure de vanadium (VB_2) ou de bore pur. Les caractéristiques des poudres sont répertoriées dans l'annexe 1. Les poudres sont mélangées dans un dispositif de type Turbula. Les poudres ainsi mélangées sont consolidées par compression unidirectionnelle à chaud (2h, 900°C , 100MPa, 10^{-5} - 10^{-6} mbar). Les traitements thermiques sont effectués à 1100°C dans des ampoules en quartz scellées sous vide primaire. Les trois paramètres expérimentaux étudiés dans ce paragraphe sont donc (i) la source de bore, (ii) la fraction volumique de TiB et (iii) la durée du traitement thermique à 1100°C . Bien

que le bore ait les caractéristiques des éléments alphagènes (C, N, O) il n'a, à notre connaissance, jamais été montré que ce dernier soit alphagène ou bêtagène. La solubilité du bore dans le titane est faible et semble supérieure dans la variété β [31]. Dans le cas de l'alliage TA6V, la température de transition β/α - β se situe vers 1000°C (Fig.II.3)

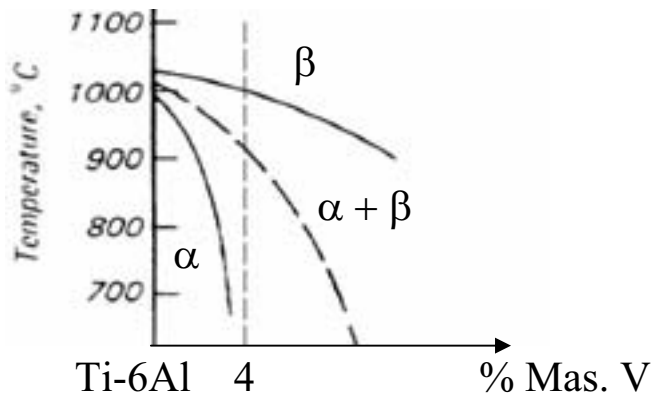


Figure II.3: Stabilité des phases α et β pour l'alliage TA6V.

La température de 1100°C est choisie pour favoriser la diffusion du bore à longue distance. Le tableau II.1 regroupe les différents paramètres ainsi que leurs gammes d'utilisation.

Variable	Gammes d'utilisation
Source de bore	TiB ₂ , VB ₂ , bore pur
Durée du traitement thermique à 1100°C	0 à 200 heures
Fraction volumique de TiB	1 à 80 %

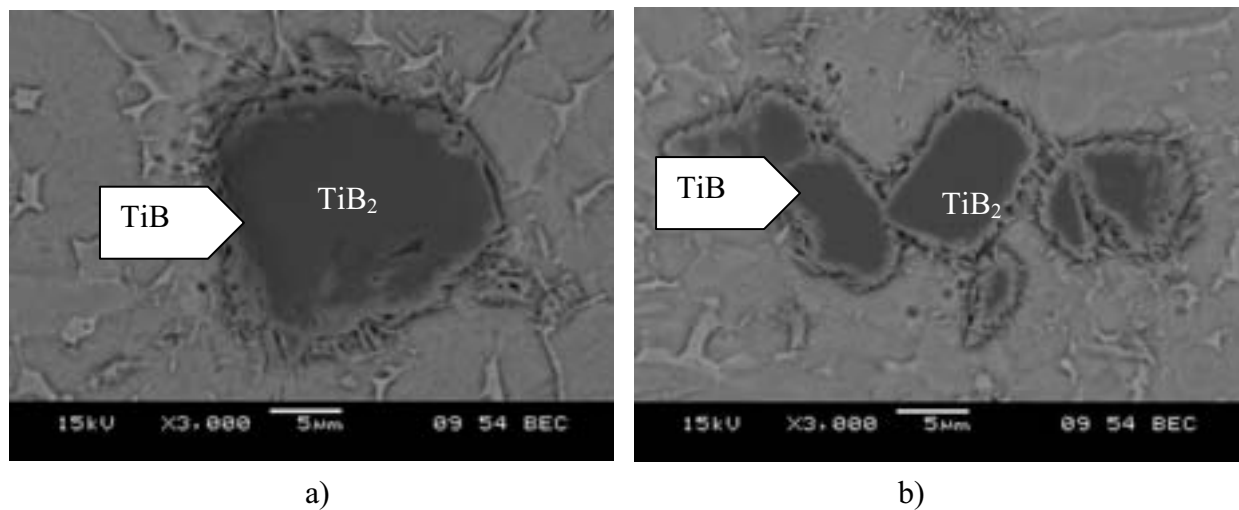
Tableau II.1: Paramètres mis en jeux lors de cette étude.

2.3. Résultats

2.3.a. Influence du traitement thermique

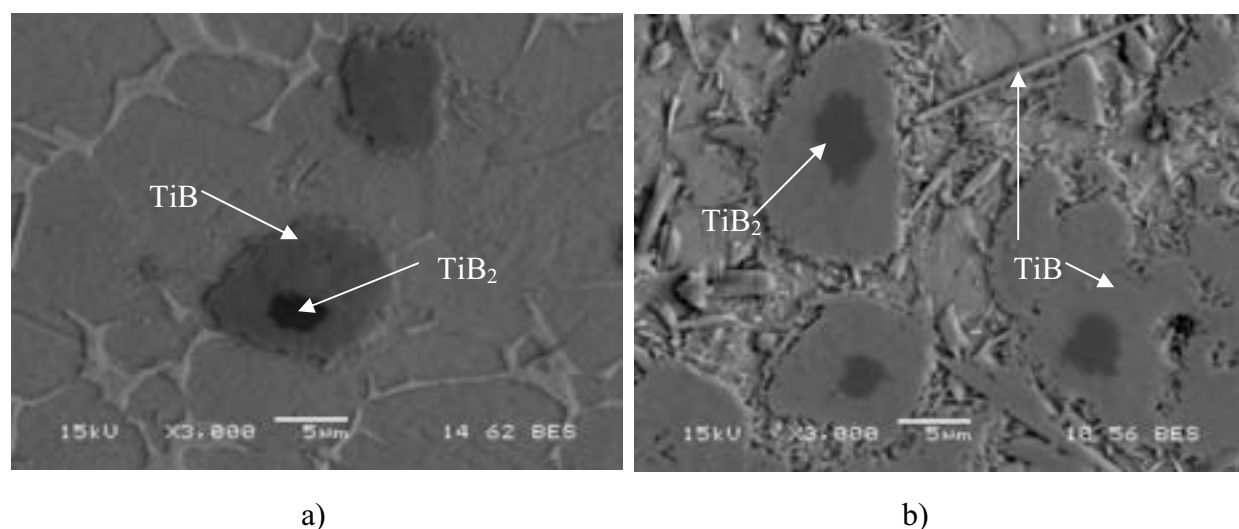
i. Aspects phénoménologiques

La figure II.4 montre des particules de TiB₂ dans les conditions de pressage à chaud pour deux fractions volumiques différentes. Une fine épaisseur de TiB entoure le TiB₂. L'épaisseur de cette couche est d'environ 1 μ m, quelle que soit la fraction volumique de TiB. Cette couche continue est assez fine pour pouvoir supposer que la transformation du TiB ne commence qu'avec le recuit à 1100°C.



**Figure II.4: Particules de TiB_2 dans les conditions de pressage à chaud a) 5% Vol. TiB
b) 40 % Vol. TiB.**

Après un recuit de 4 heures à $1100^\circ C$, les premières aiguilles de TiB apparaissent. Ces dernières sont principalement situées autour des particules de TiB_2 . Pour les fractions volumiques les plus faibles (1,2 % Vol.) la totalité du TiB_2 a réagit pour former du TiB. La plupart du TiB n'est pas sous forme d'aiguilles mais sous forme de blocs denses entourant le TiB_2 , s'il n'a pas réagit. La précipitation en aiguille commence à partir du TiB dense sous forme de blocs. Les aiguilles de TiB s'éloignent progressivement de la source de bore, c'est-à-dire le TiB_2 . La figure II.5 illustre les différentes morphologies observées pour 4 heures de recuit.



**Figure II.5: Microstructure (MEB) pour 4 heures de recuit a) 5% Vol. TiB
b) 40 % Vol. TiB.**

Lorsque l'on augmente le temps de recuit, on observe : (i) la disparition progressive du TiB_2 qui se transforme en TiB dense, (ii) la disparition du TiB dense au profit du TiB sous forme aciculaire.

Pour des recuits très longs (>100 h), le TiB se trouve sous forme d'aiguilles de taille et de distribution homogène, sauf dans le cas du matériau à 80 % Vol. de TiB où il reste encore sous sa forme dense.

La figure 6 montre la microstructure du matériau à 80 % Vol. de TiB pour différents temps de recuit à $1100^\circ C$. Pour 36 heures de recuit (Fig.II.6-a), le TiB se trouve sous sa forme dense et peu d'aiguilles sont observables. Il reste encore du TiB_2 n'ayant pas réagi. Pour 200 heures de recuit (Fig.II.6-b), le TiB_2 a complètement réagi mais il reste encore une proportion non négligeable de TiB dense. Pour 80%Vol. de TiB , des porosités n'ayant pas été fermées par l'étape de compaction à chaud sont observées. Ces porosités sont le siège de la précipitation de très fines aiguilles de TiB ($l/d > 100$ et $d < 50$ nm).

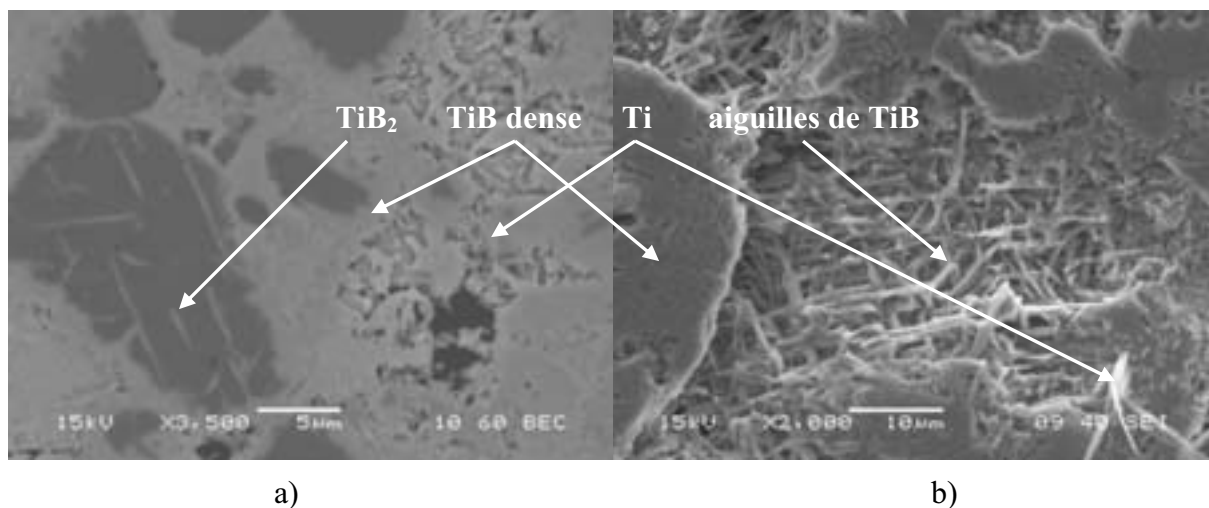


Figure II.6: Microstructure pour 80 % Vol. TiB et a) 36 heures de recuit à $1100^\circ C$, b) 200 heures de recuit à $1100^\circ C$.

ii. Interprétation

La figure II.7 représente l'écart à la stœchiométrie du pourcentage atomique de bore dans le Ti , TiB et TiB_2 . La composition (%At.) à la stœchiométrie est considérée comme étant égale à 0 pour Ti , 50 pour TiB et 66,6 pour TiB_2 .

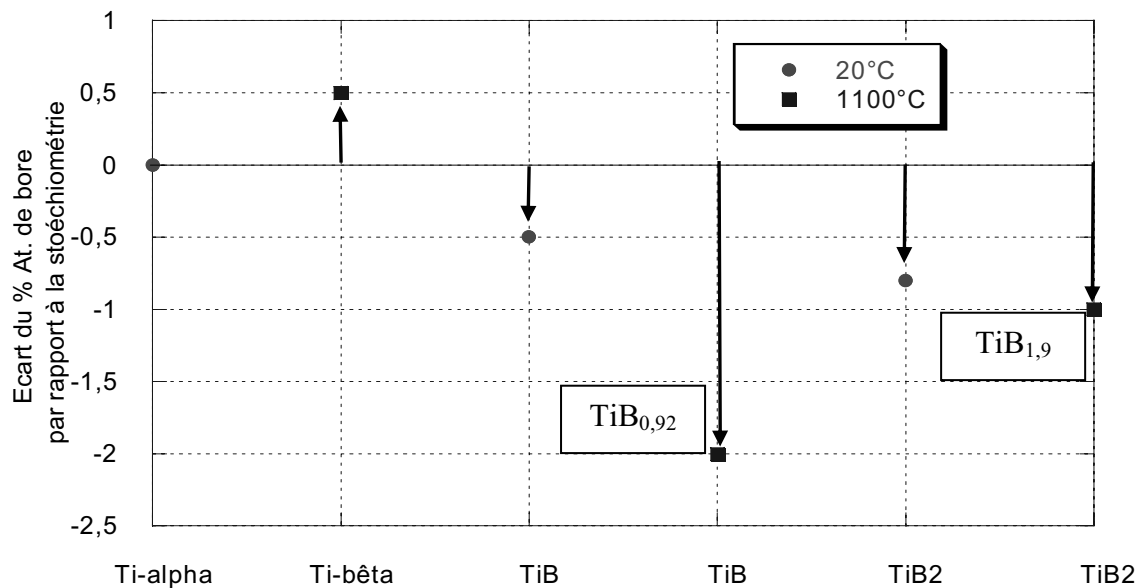


Figure II.7: Variation de la concentration en bore dans Ti, TiB, TiB₂ à 20°C et 1100°C d'après [31]

Il est possible d'établir un schéma de précipitation du TiB à partir de TiB₂. Ce schéma se décompose en trois étapes:

Une première étape correspondant à la formation, à la surface des particules de TiB₂, d'une couche concentrique et dense de TiB. La formation de cette couche est la conséquence de la faible solubilité du bore dans le Ti. En raison de cette faible solubilité, le flux de bore à longue distance s'arrête rapidement, entraînant la formation de cette couche concentrique et dense de TiB.

Une seconde étape qui correspond à la transformation du TiB dense en aiguilles de TiB. TiB₂ et TiB présentent un domaine de composition qui correspond à une sous-stoechiométrie du bore. Ce déficit en bore va être favorable à des flux importants de bore à travers TiB₂ et surtout TiB. Dans TiB, le flux de bore se fait préférentiellement suivant l'axe [010] [25]. Cette direction préférentielle du flux de bore entraîne la croissance d'aiguilles à la surface de la couche concentrique et dense de TiB.

La croissance des aiguilles continue, entraînant un éloignement progressif de ces dernières. L'approvisionnement en bore se fait par (i) consommation du TiB dense et par (ii) absorption des petites aiguilles par les plus grosses.

La figure II.8 représente les différentes étapes de la précipitation du TiB à partir de TiB_2 . Ces étapes se déroulent sur trois périodes. La première correspond à la présence de TiB_2 , de TiB dense et aciculaire. La deuxième période est l'intervalle de temps pendant lequel sont présents uniquement du TiB dense et aciculaire. La troisième et dernière période, correspond à un matériau ne comportant que du TiB sous forme aciculaire. Le tableau II.2 représente la chronologie de ces différentes périodes en fonction de la teneur en TiB.

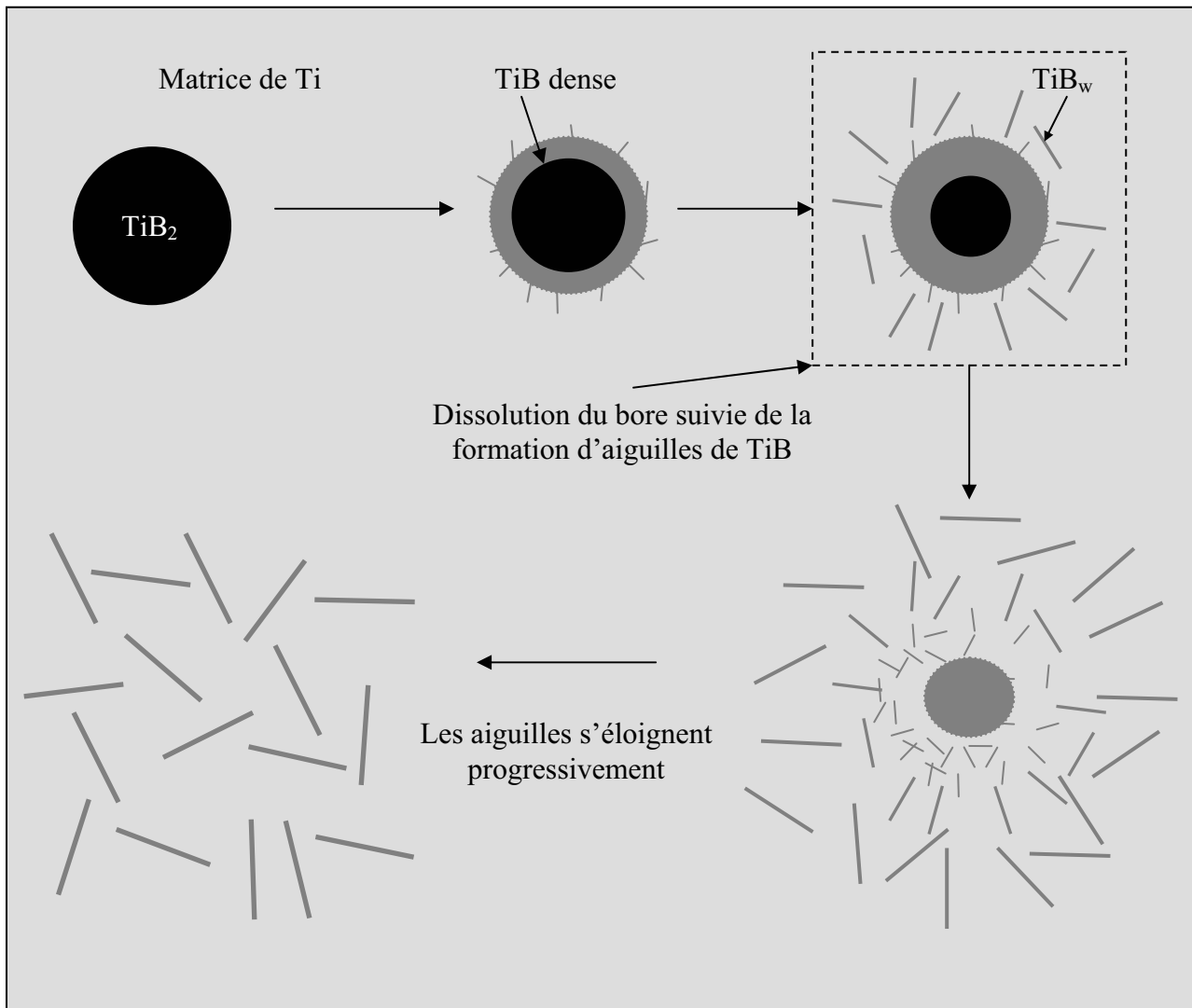


Figure II.8: Précipitation du TiB à partir de particules de TiB_2

On constate que plus la teneur en TiB est importante plus la transformation $\text{TiB}_2 \rightarrow \text{TiB}$ est étalée dans le temps. Ceci traduit le fait qu'une augmentation de la densité d'aiguilles ralentit leurs croissances. La croissance du TiB est la résultante d'un apport en bore provenant du

TiB₂. La limitation de la croissance des TiB limite le flux de bore, ce qui entraîne un ralentissement de la dissolution de TiB₂.

Vf TiB	Compression		Durée du traitement thermique à 1100°C			
	à chaud	4 h	12 h	36 h	100 h	200 h
1 %	Période 1	Période 2	Période 3			
2 %	Période 1	Période 2	Période 3			
5 %	Période 1		Période 2	Période 3		
10 %	Période 1		Période 2	Période 3		
20 %	Période 1		Période 2		Période 3	
40 %	Période 1			Période 2		Période 3
80 %	Période 1				Période 2	

Tableau II.2: Chronologie des différentes périodes menant à une dispersion d'aiguilles de TiB au sein d'une matrice de TA6V

En ce qui concerne la microstructure de la matrice, bien que le traitement thermique soit effectué dans le domaine β , on constate que : (i) la microstructure est composée, lorsque l'on est en présence de TiB, de grains α équiaxes avec la présence de phase β aux joints des grains α , alors que cette microstructure est composée d'aiguilles de phase α avec la phase β aux joints des grains α en absence de bore. (ii) la taille de la microstructure varie peu avec le recuit alors que sans TiB on observe une croissance importante de celle-ci. Cette faible évolution est due au blocage des joints de grains par les TiB, ces observations ont été aussi faites par Saïto [38] et Goddfrey [35]. La figure II.9 montre le blocage de la croissance granulaire d'un alliage TA6V en présence de TiB.

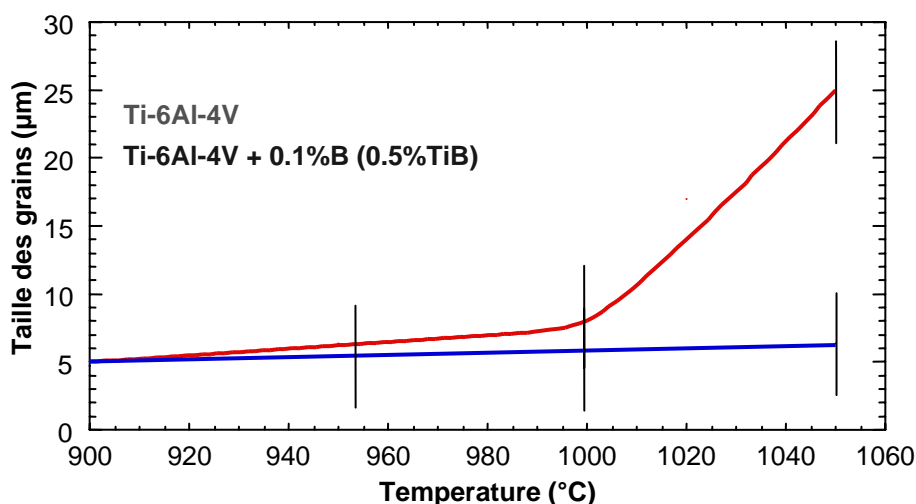


Figure II.9: Influence du TiB sur la croissance granulaire d'un alliage TA6V [35]

2.3.b. Influence de la fraction volumique

Dans cette section les matériaux sont toujours élaborés par compression à chaud d'un mélange de poudres pré-alliées de TA6V et de poudres de TiB₂. La fraction volumique varie de 0 à 80 % en volume de TiB. La durée des recuits couvre une plage allant de 0 à 200 heures. Pour chaque temps de recuit, la longueur et le facteur de forme d'une population d'aiguilles représentatives (100 aiguilles, sauf pour 1 et 2 % Vol. TiB où une trentaine d'aiguilles sont considérées) sont mesurés pour déterminer une valeur moyenne.

La figure II.10 représente l'évolution du facteur de forme en fonction du recuit, pour 7 fractions de TiB. A 4 heures de recuit, les valeurs sont comprises entre 9 et 18, quelle que soit la fraction de TiB. Ces mesures correspondent aux premières aiguilles de TiB se formant à partir du TiB dense. Dans cet état, la matrice n'est pas saturée en TiB, la fraction de TiB n'a donc pas d'influence sur sa morphologie.

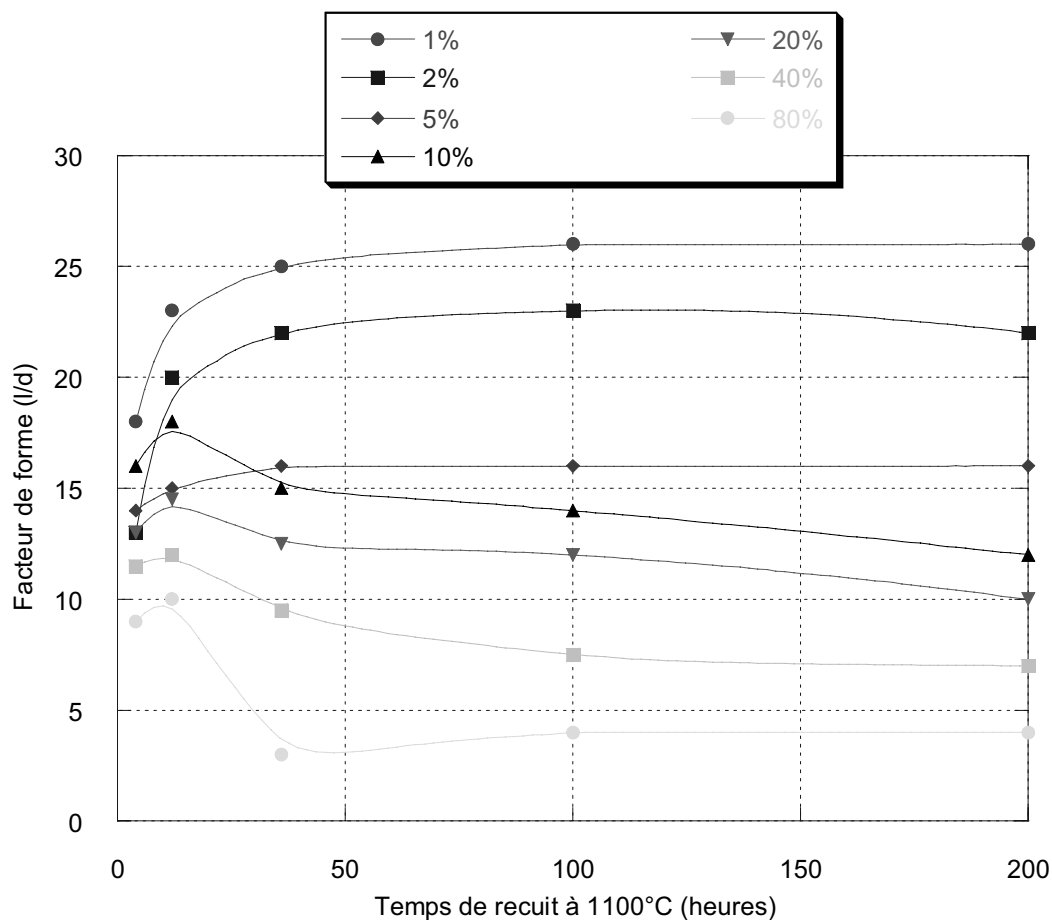


Figure II.10: Evolution du facteur de forme des aiguilles de TiB en fonction du temps de recuit pour différentes fractions volumiques de TiB.

Pour 12 heures de recuit, le facteur de forme augmente toujours. L'augmentation est d'autant plus grande que la fraction de TiB est faible. Cette augmentation correspond principalement à une augmentation de la longueur des aiguilles (Fig.II.11), c'est-à-dire à la croissance selon l'axe [010] du TiB.

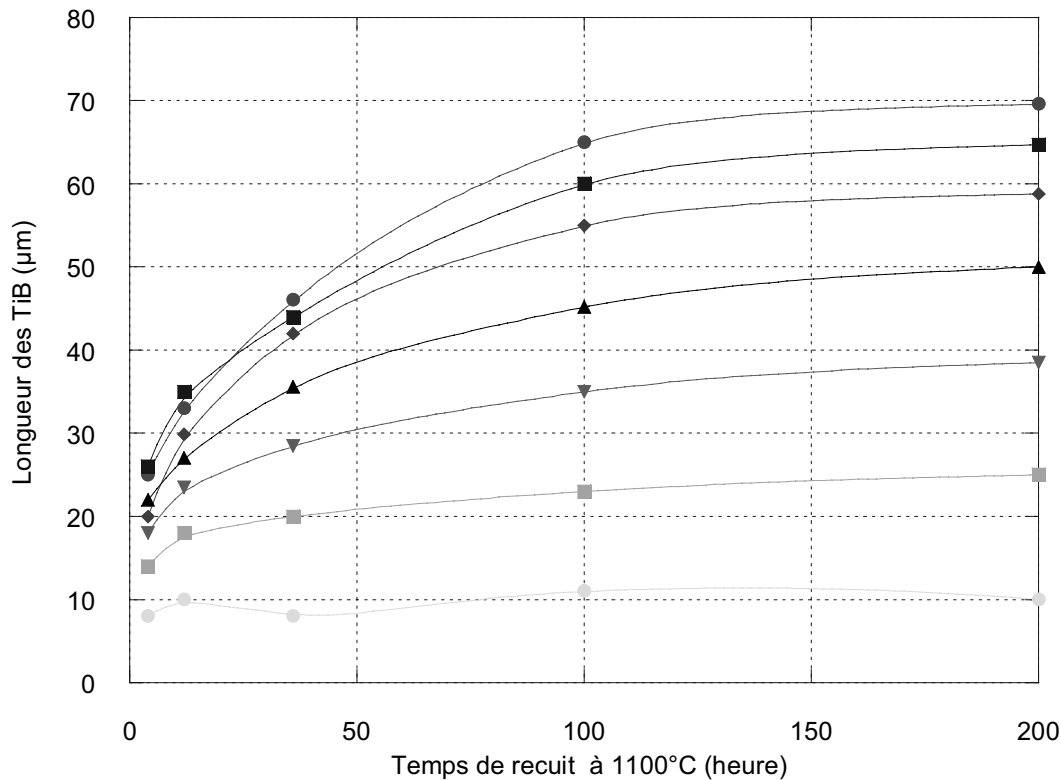


Figure II.11: Evolution de la longueur des aiguilles de TiB en fonction du temps de recuit pour différentes fractions volumiques de TiB.

Pour 36 heures de recuit, deux comportements sont à distinguer. Le premier, pour les fractions volumiques inférieures à 10% où il y a une augmentation plus faible du facteur de forme que celle observée précédemment. Ceci traduit l'existence d'une valeur limite pour le facteur de forme. Le deuxième comportement, pour les fractions de TiB plus importantes, correspond à une diminution du facteur de forme. Cette diminution, correspond à une augmentation du diamètre, c'est à une croissance selon les axes [100] et [001] du cristal de TiB.

Pour des temps de recuit plus importants, 100 et 200 heures, le facteur de forme tend vers une limite qui dépend de la fraction volumique. En ce qui concerne la longueur, et par conséquent le diamètre le même comportement est observé. Il semble qu'il existe une forte relation entre la morphologie du TiB et sa quantité. Pour une fraction volumique donnée, il existe une morphologie (l , l/d) d'équilibre précise.

Les représentations du facteur de forme et de la longueur des aiguilles obtenues pour 200 heures de recuit en fonction du taux de TiB sont données à la figure II.12. La diminution de la longueur est plus progressive que celle du facteur de forme.

L'effet composite, qui augmente avec le facteur de forme se fait ressentir pour les faibles fractions volumiques de TiB, ce qui est contradictoire car les propriétés mécaniques augmentent généralement avec la teneur en renfort.

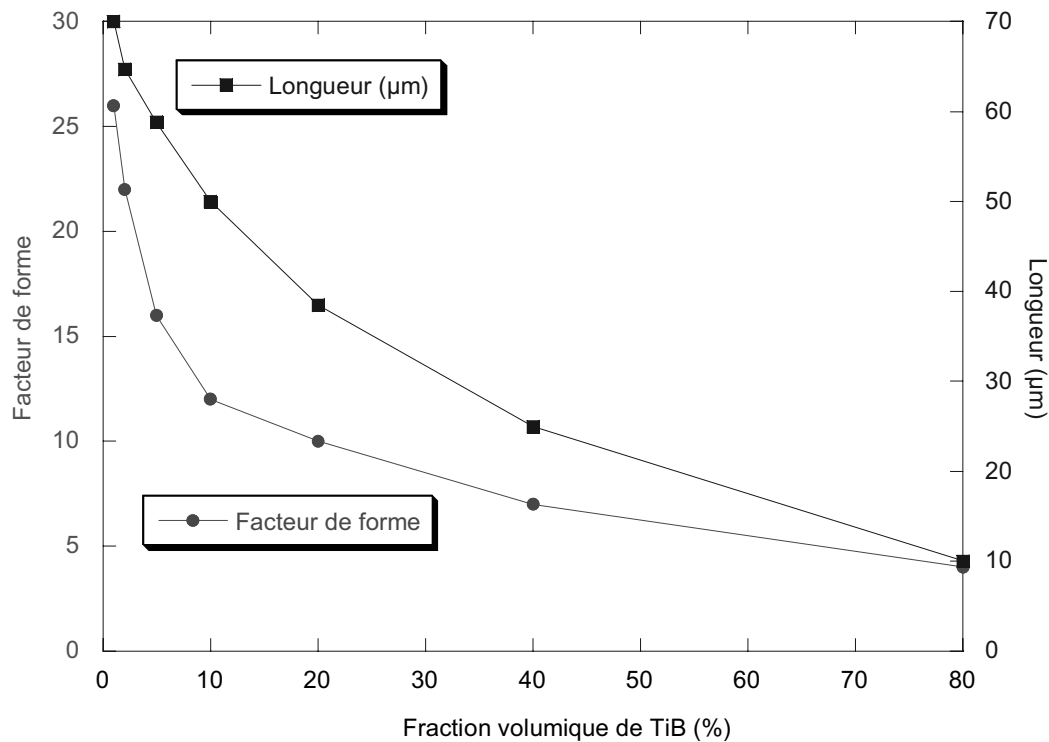


Figure II.12: Facteurs de forme et longueur mesurés pour 200 heures de recuit en fonction de la fraction volumique de TiB.

2.3.c. Influence de la source de bore

Trois sources de bore autres que TiB_2 ont été utilisées pour l'obtention de TiB: le diborure de vanadium (VB_2) et le bore sous deux granulométries différentes. Les caractéristiques de ces poudres sont présentées en annexe1. En comparaison avec TiB_2 , il se forme d'abord une couche de TiB_2 à la surface de la source de bore. Ensuite le procédé menant à la formation de TiB aciculaire est le même : formation d'une couche de TiB dense autour du TiB_2 et (ii) précipitation d'aiguilles de TiB dans la matrice

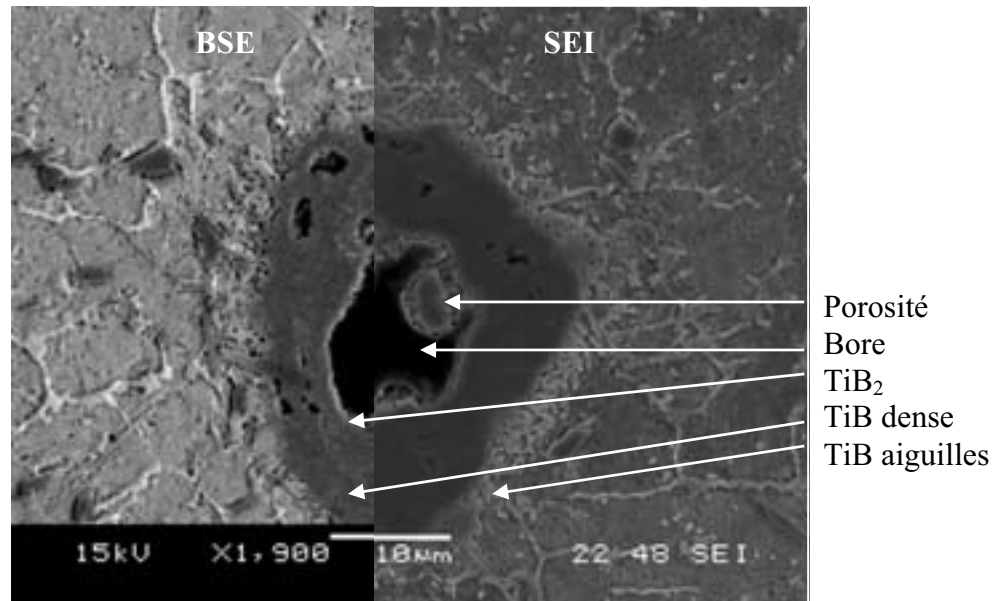


Figure II.13: Particule de bore après 4 heures de recuit à 1100°C, pour une fraction volumique finale de TiB de 1%.

L'emploi de ces poudres de bore pur ou de VB_2 comme source de bore entraîne la formation de porosités (Fig. II.13). En effet, en raison d'un déséquilibre au niveau des flux d'atomes de Ti et de B, il apparaît un flux de lacunes, en direction du bore [25, 26, 33].

La figure II.14 montre l'évolution du facteur de forme en fonction du recuit pour différentes sources de bore et pour une fraction volumique de TiB de 1%. Les résultats obtenus à partir de TiB_2 sont inclus à titre comparatif. Pour des temps de recuit suffisamment longs, les courbes tendent vers la même valeur. Le facteur de forme dépend dans ce cas uniquement de la fraction volumique de TiB et non de la source de bore.

La figure II.15 représente les variations de la longueur des aiguilles de TiB en fonction du temps de recuit pour différentes sources de bore et pour différentes fractions de TiB. Il apparaît nettement que la longueur des aiguilles de TiB dépend de la source de bore utilisée. Cette dépendance provient de la quantité de bore libérée par les différentes sources de bore. On ne peut pas considérer que chaque particule de source de bore va donner naissance à une aiguille, mais si l'on suppose que l'on se trouve dans un régime où la croissance selon l'axe [010] est privilégié, alors tant que l'alimentation en bore ne fait pas défaut, la longueur des aiguilles continue d'augmenter. Suivant cette démarche, les particules de bore de 1 μm devraient donner des aiguilles de très petites dimensions. Or les aiguilles obtenues sont certes

de petites dimensions mais d'un ordre de grandeur comparable aux autres aiguilles obtenues avec les autres sources de bore. Ceci s'explique par l'agglomération des poudres de bore au cours du mélange. Les poudres se mettent sous forme de clusters de dimensions voisines de $10\ \mu\text{m}$ (Fig II.16).

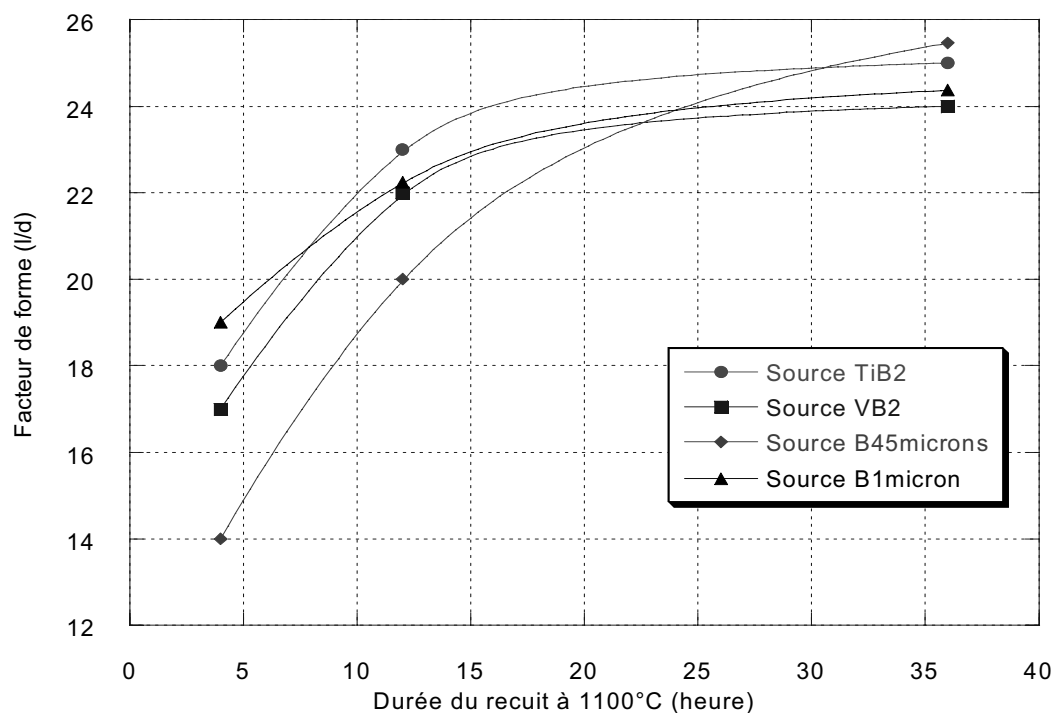


Figure II.14: Evolution du facteur de forme en fonction du recuit pour différentes sources de bore et pour une fraction volumique de TiB de 1%.

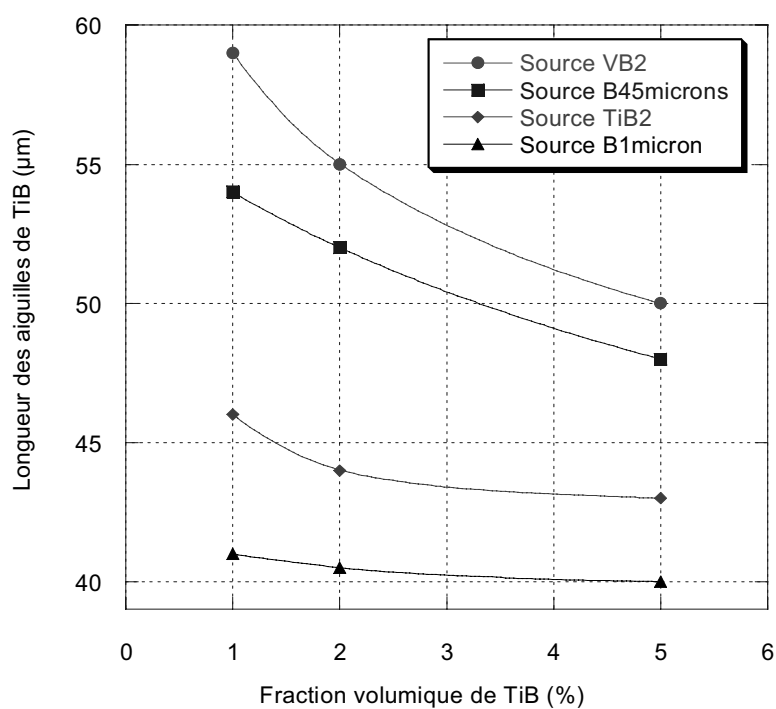
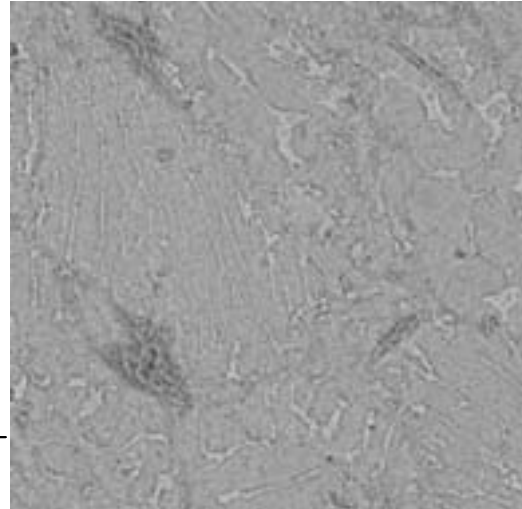


Figure II.15: Evolution de la longueur des aiguilles de TiB en fonction du recuit pour différentes sources de bore et différentes fractions volumiques.

Figure II.16: Cluster de bore formé au cours du mélange (TA6V-bore 1 μ m compressé à chaud)

10 μ m



La quantité de bore initiale, c'est-à-dire la quantité disponible pour chaque source de bore influe sur la longueur des aiguilles de TiB pour des fractions volumiques comprises entre 0-5%. L'écart observé entre ces différentes valeurs diminue quand la fraction volumique de TiB augmente.

2.4. Conclusion et discussion

Du point de vue de la croissance du TiB on peut distinguer deux composantes : la croissance suivant [010] qui a une incidence sur la longueur des aiguilles et la croissance suivant [100] et [001] qui a une incidence sur le diamètre des aiguilles. Les facteurs limitant la croissance suivant [010] sont l'alimentation en bore, c'est le facteur approvisionnement, et le gêne procuré par la présence d'une autre aiguille de TiB, c'est le facteur stérique. Le facteur stérique est influant quelle que soit la fraction volumique de TiB, ce qui explique une diminution progressive de la longueur des aiguilles avec l'augmentation du taux de TiB. Si la croissance suivant [010] diminue, il y a une tendance à favoriser une croissance selon [100] et [001]. Pour conserver un élancement important il est souhaitable que l'alimentation en bore cesse au moment où l'on bascule du mode de croissance suivant [010] au mode de croissance suivant [100] et [001]. Pour ces raisons, des particules de sources de bore de fortes dimensions pour les faibles fractions de TiB sont nécessaires à l'obtention d'aiguilles élancées. A l'opposé, pour des fractions plus élevées, la taille des poudres de source de bore doit être faible car c'est le facteur stérique qui sera prépondérant. Dans ce cas, des tailles de poudres trop importantes conduiront à des agrégats de TiB [2].

3. Cas de la solidification rapide : atomisation

3.1. Description de la méthode

Ce type de procédé correspond à la fusion du matériau suivie d'un refroidissement extrêmement rapide. L'intérêt d'une telle méthode réside dans la microstructure associée. Le refroidissement rapide ($\sim 10^6 \text{ K.s}^{-1}$) va donner lieu à une structure particulièrement fine mais généralement hors équilibre à l'image des poudres atomisées de TA6V présentant une structure martensitique. Cette technique est donc intéressante pour l'obtention de précipités de TiB de petites dimensions.

Les objets obtenus par cette technique sont de faibles dimensions car il est difficile de maintenir un taux de refroidissement important sur des matériaux massifs. Cette méthode permet l'obtention de poudres (Atomisation) [28] ou de rubans (melt spinning) [30]. Les poudres ou rubans sont ensuite consolidés pour former un matériau dense.

Les études mentionnées concernent des fractions volumiques faibles, généralement en dessous de 10 % en volume de TiB. Les cristaux de TiB obtenus ont un diamètre faible, $< 1 \mu\text{m}$, mais malheureusement avec un faible facteur de forme ~ 10 . Les précipités sont répartis de façon homogène dans la matrice de titane et ne présentent pas de relation d'orientation entre eux.

Il ressort donc que le principal avantage de la solidification rapide est aussi un inconvénient dans la mesure où l'on recherche des whiskers de fort élancement. En effet si la solidification rapide provoque la germination de précipités de faibles diamètres elle limite aussi leur croissance dans le même temps.

Les poudres ou rubans atomisés sont ensuite consolidés dans des conditions peu sévères pour limiter l'évolution de la microstructure.

3.2. Résultats

Les poudres de cette étude sont réalisées par atomisation par centrifugation. Ces poudres sont élaborées par la société QinetiQ basée en Angleterre. La fraction volumique de TiB est de 40 %. La figure II.17 montre la morphologie des poudres ainsi que leur microstructure.

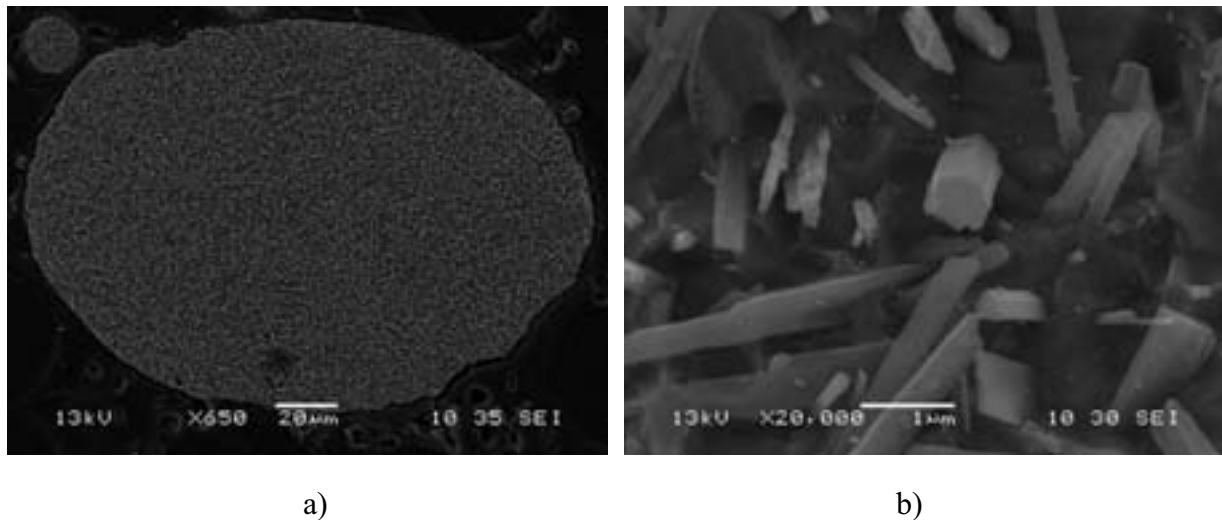


Figure II.17: Poudres atomisées d'alliage Ti-40%Vol.TiB a) morphologie et b) microstructure.

Ces poudres subissent un traitement identique à celui décrit dans la section 2. La figure II.18 représente l'évolution de la longueur en fonction du recuit. A titre de comparaison les valeurs mesurées pour le matériau TA6V-40%Vol. TiB, obtenu par Mdp, sont insérées dans le graphique.

3.3. Discussion

Par ce procédé, la fraction volumique ne semble pas avoir d'influence sur la morphologie des précipités de TiB. Dans tous les cas, le TiB précipite sous forme d'aiguilles ($1 \times 10 \mu\text{m}$) uniformément réparties dans la matrice. Cependant, un traitement thermique prolongé va entraîner la coalescence de ces dernières. Avec le maintien en température, la morphologie des aiguilles augmente et tend vers une valeur limite proche de la valeur limite obtenue, pour la même fraction volumique de TiB (40 %), en métallurgie des poudres classiques (§ 2).

La solidification rapide provoque la précipitation de TiB sous une morphologie instable. La croissance du TiB peut être assimilée à la croissance granulaire, les grosses aiguilles absorbent les plus fines. Le TiB est la source de bore comme l'était le TiB_2 dans le paragraphe précédent. Cependant, d'un point de vue chimique, TiB est stable dans le titane. La force motrice de la réaction chimique est beaucoup plus importante que celle due aux tensions superficielles aux interfaces Ti/TiB (plusieurs dizaines de KJ comparées à quelques J). En absence de réactions chimiques, l'évolution du système est moins rapide. Pour cette raison, l'évolution de la morphologie est plus rapide dans le cas où le système de départ est Ti- TiB_2 que pour un système de départ Ti-TiB.

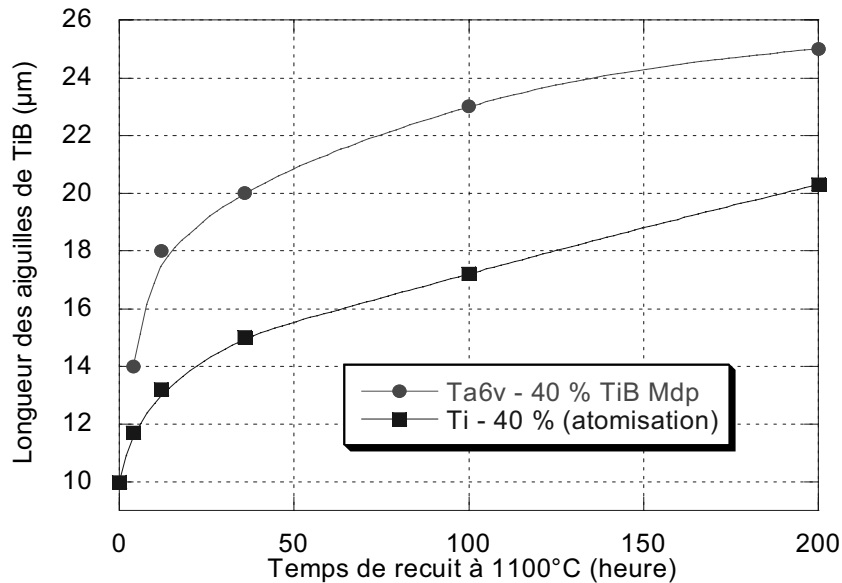


Figure II.18: Comparaison de l'évolution de la longueur de TiB en fonction du recuit à 1100° C entre un matériau obtenu par Mdp et son équivalent obtenu par atomisation.

4. Cas de la fonderie classique

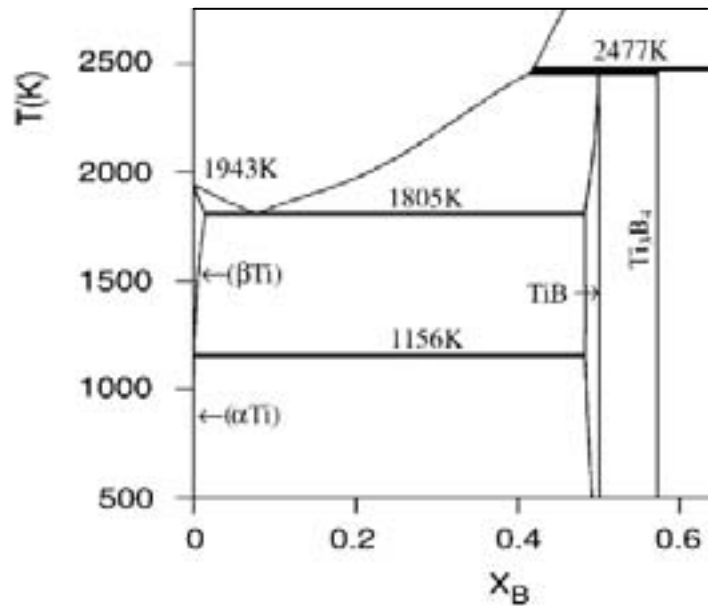
4.1. Préambule

Les techniques utilisées sont la fusion par (1) arc électrique, par (2) induction ou par (3) plasma dans un creuset en cuivre généralement refroidi (skull melting). Dans le cas où le moulage est effectué, celui-ci se fait soit dans un moule en cuivre, ce qui limite la pollution par le moule, soit dans un moule en céramique par des techniques de cire perdue. Les problèmes d'incorporation ne seront pas traités ici. Nous considérons que notre système de départ est une solution liquide de bore dans le titane.

4.2. Ajout de bore : chemin de solidification.

L'observation du diagramme d'équilibre binaire Ti-B entre 0 et 50 % atomique de bore (Fig.II.19) révèle deux domaines pour lesquels les morphologies seront différentes. Le premier domaine, dénommé hypoeutectique, correspondant à une composition en bore allant de 0 à 7 % atomique. Le deuxième domaine, hypereutectique, correspond aux fractions atomiques de bore allant de 7 % à 100%.

Figure II.19: Diagramme d'équilibre du système Ti-TiB d'après [31].



4.2.a. Composition hypoeutectique

Nous supposons que le système est composé de bore totalement dissous dans le titane liquide avant de commencer un refroidissement. Dans le domaine hypoeutectique, correspondant aux faibles teneurs en bore, au passage du liquidus des cristaux de phase β du titane commencent à précipiter. La solubilité du bore dans le titane α est supposée nulle, alors que la phase β atteint presque 1% At. de bore à la température de l'eutectique ($1805 \pm 10\text{K}$). Au cours de la croissance de la phase β , une grande partie du bore est rejetée en avant du front de solidification (coefficient de partage $k = 0.14$). La phase liquide voit sa composition évoluer vers la composition de l'eutectique.

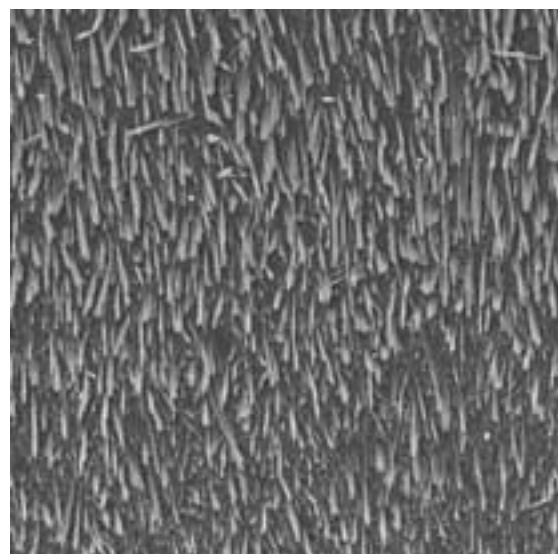


Figure II.20: Aiguilles de TiB proeutectiques (alliage Ti-TiB de composition eutectique).

Lorsque la température, approche de la température de l'eutectique, le système se compose de cristaux de phase β entourés d'une solution liquide de composition eutectique. Au passage de la température eutectique cette phase liquide précipite pour former un mélange de cristaux de TiB extrêmement fins (Fig.II.20) et de titane de variété β . Les aiguilles de TiB proviennent de l'eutectique d'où leur appellation "proeutectique".

La température continue sa descente et lorsque que celle-ci atteint la température de la transformation allotropique α - β du titane, la phase α du titane précipite à partir des grains β . Les aiguilles de TiB sont localisées aux joints de grains de la phase β primaire, issus de la solidification. Ces grains n'existent plus à température ambiante, donc les aiguilles de TiB forment un réseau lié à la taille des grains primaires de β . Cette taille est très importante car la microstructure dépend des grains primaires de la phase β .

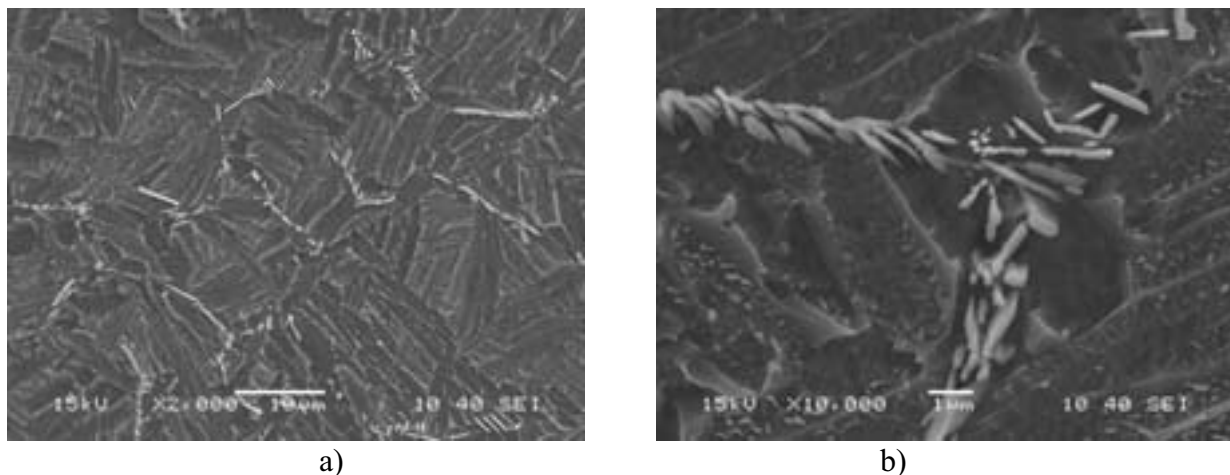


Figure II.21: a) microstructure d'un alliage TA6V-5% Vol. TiB (hypo-eutectique), b) zone proeutectique.

Pour la matrice de titane pur, la microstructure est composée d'aiguilles de phase α . Dans le cas de l'alliage TA6V, il en est de même, à l'exception de la présence de phase β aux joints de grains α .

La figure II.21-a représente le réseau de cristaux de TiB localisés aux joints de grains de la phase β primaire. Les aiguilles de TiB se trouvent au centre de la zone provenant de la solidification du liquide eutectique (fig.II.21-b). Dans ce domaine de composition, les aiguilles ont des diamètres très faibles (0,3-1 μm). La longueur des aiguilles de TiB diminue avec l'augmentation de la teneur en bore, ce qui entraîne une diminution du facteur de forme (Fig.II.22). Les mesures ont été effectuées sur des pièces d'épaisseurs différentes, comme il

sera montré au chapitre III l'épaisseur d'une pièce coulée est importante pour sa microstructure. Dans le cas du TiB, le facteur de forme augmente avec l'épaisseur de la pièce.

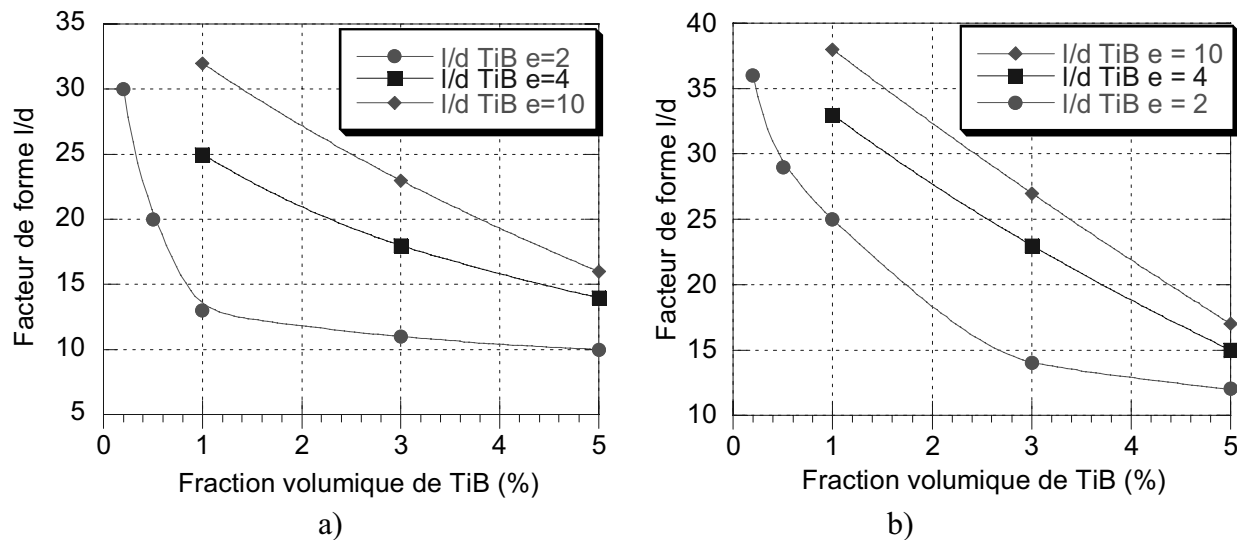


Figure II.22: Evolution du facteur de forme de TiB en fonction de l'épaisseur de la pièce coulée et la fraction volumique de TiB pour une matrice a) Ti b) TA6V.

4.2.b. Composition hypereutectique

Les compositions hypereutectiques correspondent aux fractions volumiques de TiB allant de 10,3 à 100 % en volume. Dans ce domaine, le passage du liquidus est marqué par le début de la précipitation des cristaux de TiB ou aiguilles primaires de TiB. La croissance de ces cristaux intervient le long de l'intervalle de solidification. La solution liquide entourant ces cristaux voit sa composition s'appauvrir en bore pour tendre vers la composition eutectique. Au solidus, une solution de composition eutectique précipite entre les aiguilles primaires de TiB. La figure II.23 montre la microstructure d'alliage à 20 % en volume de TiB. Les aiguilles primaires de TiB sont entourées du constituant eutectique dont les aiguilles possèdent une morphologie identique à celle rencontrée dans le domaine hypoeutectique.

Les aiguilles primaires sont de grandes dimensions et présentent de nombreuses irrégularités morphologiques. Ces irrégularités sont potentiellement des sites de concentration de contraintes, pouvant être très préjudiciables aux propriétés mécaniques. Une telle morphologie n'est pas souhaitable. Les caractéristiques morphologiques des aiguilles obtenues pour 20 % en volume de TiB avec une matrice TA6V sont regroupées dans le tableau II.3.

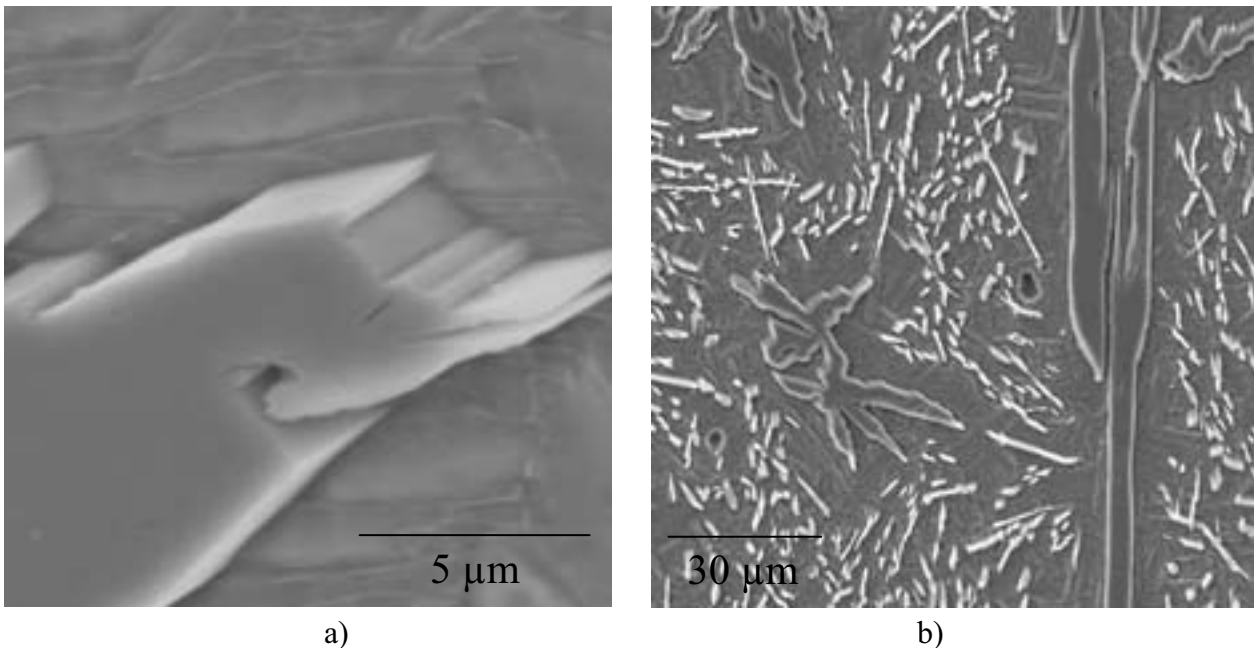


Figure II.23: a) Morphologie des aiguilles de TiB primaire b) microstructure associant aiguilles primaires et aiguilles proeutectiques.

	Longueur	Facteur de forme l/d
Aiguilles proeutectiques	26 μm	25
Aiguilles primaires	180 μm	12

Tableau II.3: Morphologie des aiguilles obtenues pour TA6V-20%Vol. TiB.

4.3. Influence du traitement thermique

Seules les compositions hypoeutectiques ont été étudiées. Le recuit est opéré à 1100°C sous vide. Les durées de recuit s'échelonnent de 4 à 36 heures.

Les différents traitements thermiques sont énumérés ci-dessous :

condition 1	930°C / 2 h
condition 2	930°C / 2 h + 1100°C / 4 h
condition 3	930°C / 2 h + 1100°C / 12 h
condition 4	930°C / 2 h + 1100°C / 36 h

La condition 1 simule un cycle de Compaction Isostatique à Chaud (CIC) mais sans application de pression. L'observation des microstructures après recuit montre que les

aiguilles de TiB n'évoluent pas. Cette observation est intéressante dans la mesure où la proximité des aiguilles pouvait laisser supposer une coalescence lors du recuit.

Si la morphologie des aiguilles de TiB ne semble pas évoluer, les aiguilles de phase α se transforme en grains α équiaxes (Fig. II.24)

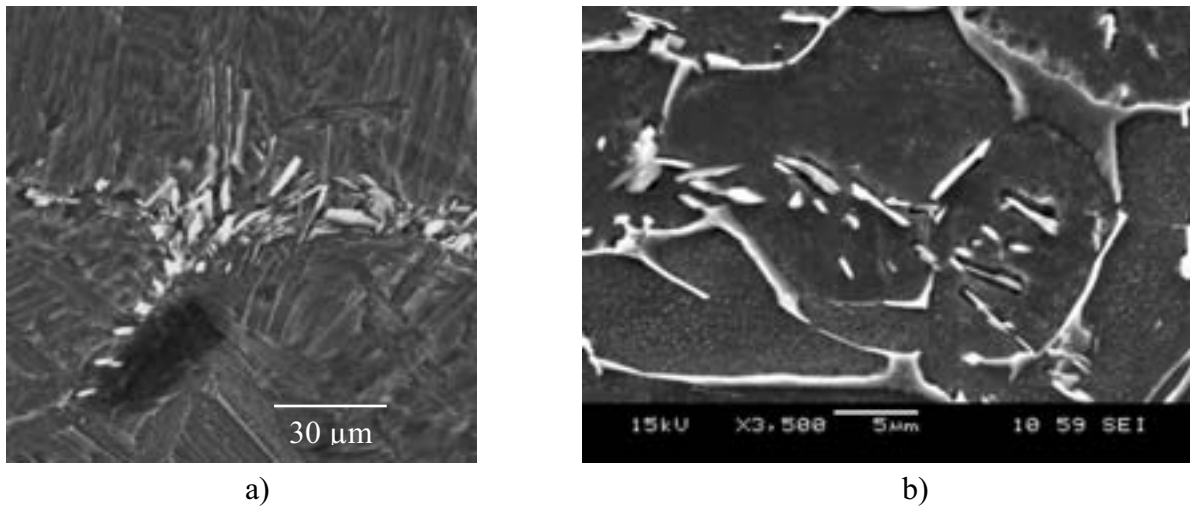


Figure II.24: Microstructure de l'alliage TA6V/5%Vol. TiB, a) condition 1, b) condition 2.

Les aiguilles de TiB forment toujours un réseau marquant la position des anciens joints de grains de la phase β primaire. Après recuit, on observe la même évolution de la matrice que par Mdp sans que le facteur de forme et la longueur des aiguilles de TiB ne soient modifiés. En absence de TiB, après recuit, la matrice est totalement aciculaire. Au regard de ces résultats et de ceux obtenus par Mdp, le TiB favorise une morphologie équiaxe pour la phase α du Ti.

Cette transformation est d'autant plus intéressante qu'une morphologie équiaxe est reconnue comme étant plus ductile qu'une morphologie aciculaire [65]. La figure II.25 montre l'évolution de la microstructure en fonction de la teneur en bore et du temps de recuit.

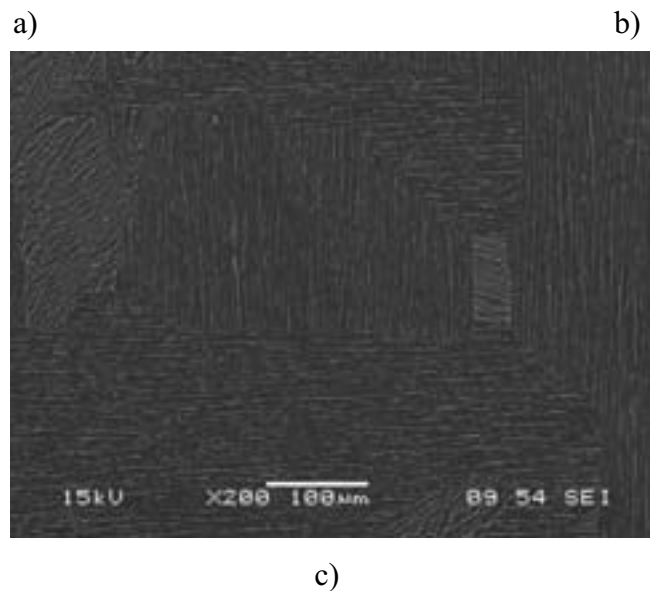
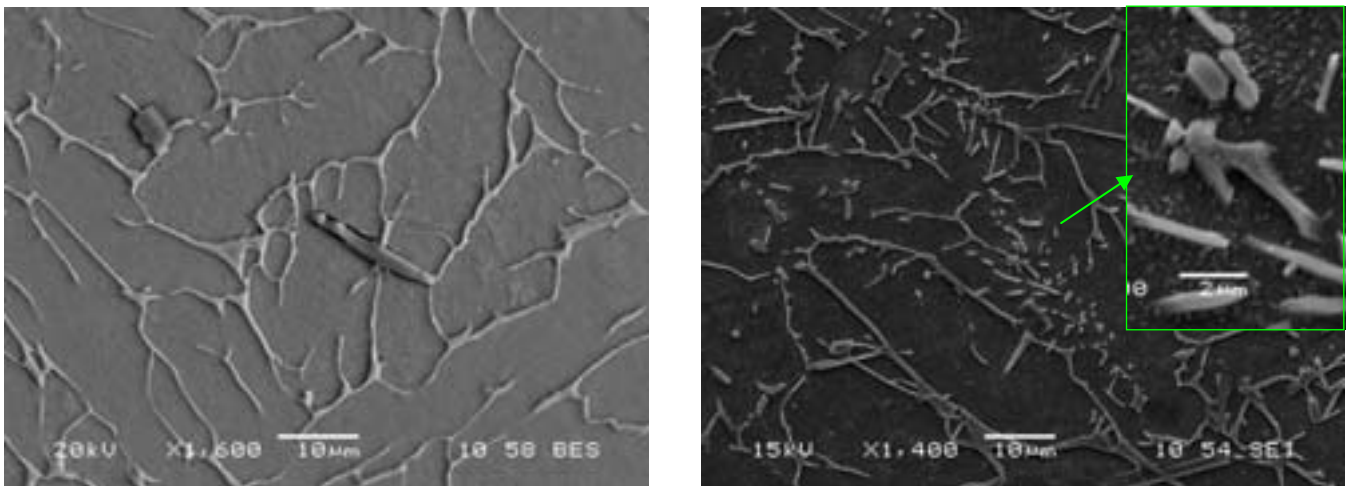


Figure II.25: a) TA6V/1%Vol. TiB condition 4, b) TA6V/5%Vol. TiB condition 4, c) TA6V condition 4

4.4. Conclusion et discussion

La fonderie permet l'obtention de deux types d'aiguilles: proeutectique ou primaire. Les aiguilles primaires ont une morphologie grossière. Les aiguilles proeutectiques de morphologie fine, ont un diamètre généralement $< 1\mu\text{m}$. Le facteur de forme diminue avec l'augmentation de la fraction volumique de TiB mais reste similaire voire supérieure à ceux observés par Mdp. Pour les compositions hypoeutectiques, la morphologie des aiguilles est inchangée après différents recuits à 1100°C alors que la matrice passe d'une morphologie

aciculaire à équiaxe. La fonderie permet l'obtention d'aiguilles de plus petit diamètre et de facteur forme similaire à celles obtenues par Mdp. De plus cette méthode offre la possibilité de contrôler la morphologie de la matrice.

5. Autres procédés

Plusieurs méthodes d'élaboration de cristaux de TiB ont été étudiées d'un point de vue de la morphologie du TiB. Le but de ce paragraphe est de présenter succinctement la méthode d'autocombustion et celle dérivée du VLS (vapor liquid synthesis)

5.1. Autocombustion

Des poudres de titane et de bore sont mélangées et compressées à froid sous 600 MPa pour obtenir des pastilles ($\phi = 10$; $h = 20$; mm) présentant au final 80 % Vol. de TiB. La réaction est initiée à l'aide d'un arc électrique. Les microstructures associées à de telles conditions d'élaboration sont présentées à la figure II.26.

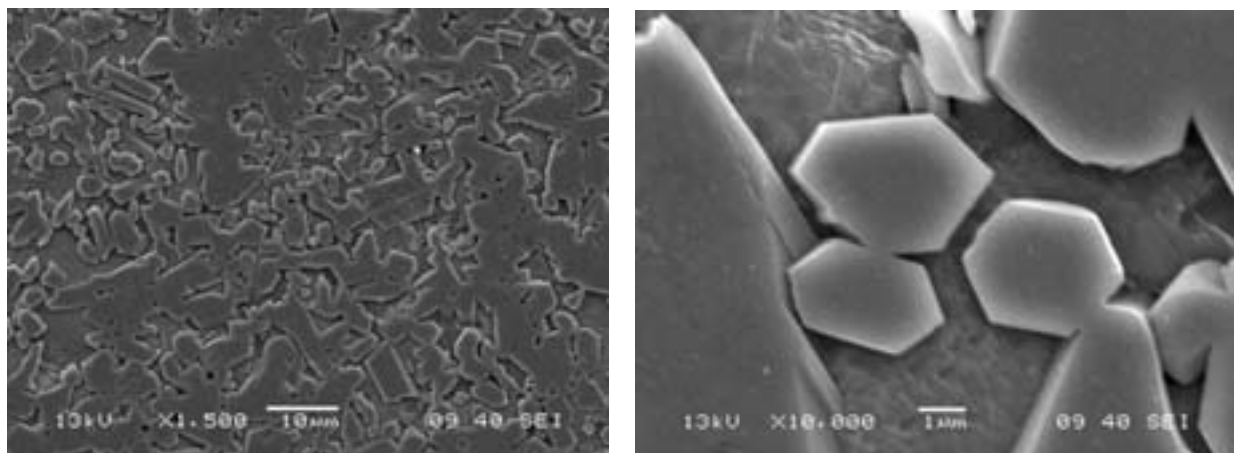


Figure II.26: Microstructure de matériau Ti-80%Vol. TiB obtenus par autocombustion.

L'intégralité du bore a réagi pour former du TiB. La morphologie du TiB est la suivante : diamètre compris entre 1 et 5 μm , longueur comprise entre 10 et 15 μm , ce qui offre des facteurs de forme allant de 3 à 10. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues pour les mêmes teneurs en bore mais par métallurgie des poudres classique. Cette augmentation du facteur de forme correspond à une diminution du diamètre pour une longueur invariante. La diminution du diamètre peut être associée à une augmentation du taux

de germination. La faible longueur des précipités est la conséquence d'une gêne mutuelle des aiguilles entre elles lors de leurs croissances.

5.2. Méthode dérivée du VLS

S. Gorsse [2] a montré qu'il était possible d'obtenir des aiguilles de TiB présentant un très fort élanement ($l/d > 100-1000$) tout en ayant un diamètre $< 1 \mu\text{m}$. Même si ces aiguilles ne sont pas a proprement parlé élaborées "in situ", elles possèdent une morphologie prometteuse en ce qui concerne les propriétés mécaniques.

Sur les matériaux à 80 % en volume de TiB élaborés par Mdp, nous avons observé des aiguilles similaires à celles obtenues en VLS. Ces aiguilles se situent dans les porosités non éliminées lors de l'étape de compression à chaud. Suite à ce constat, nous avons élaboré des pastilles Ti-TiB₂ à 80 %Vol. de TiB par compression à froid. Ces pastilles subissent par la suite un recuit de 200 h à 1100°C. L'intégralité de la pastille a alors réagi pour former TiB. Deux populations d'aiguilles sont ainsi observées. Ces populations ont un diamètre moyen inférieur à 1 μm mais ont des longueurs différentes. On distingue une première population avec $l \sim 5-10 \mu\text{m}$ et une deuxième population avec $l \sim 40-50 \mu\text{m}$. La figure II.27 représente de telles aiguilles. Les aiguilles les plus longues sont localisées à l'extérieur des pastilles. L'intérêt de cette méthode est l'obtention de particules libres de TiB, qui peuvent être utilisées pour renforcer d'autres métaux (Al, Mg).

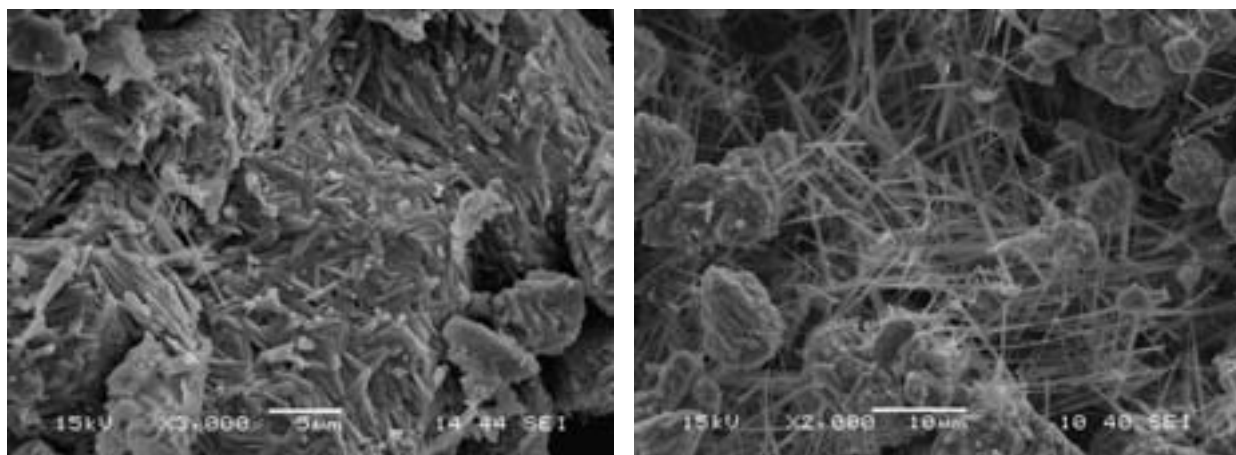


Figure II.27: Aiguilles obtenues par frittage naturel a) centre de la pastille, b) extérieur de la pastille.

5.3. Discussion

Ces exemples montrent l'importance de l'environnement, au moment de la croissance de l'aiguille, sur sa morphologie. Dans le cas de l'autocombustion, chaque cristal de TiB se trouve rapidement entouré d'autres cristaux de TiB qui vont limiter sa croissance suivant [010], la croissance suivant [001] et [100] étant moins affectée par les proches voisins. Dans le cas du frittage naturel ou des méthodes VLS, l'aiguille n'a aucune contrainte extérieure, on observe une croissance très importante suivant [010] alors que la croissance radiale suivant [100] et [001] est très faible.

6. Conclusion

Nous avons pu constater qu'il est possible d'obtenir une large variété de morphologies pour le TiB si celui-ci est obtenu par précipitation "in situ" dans le titane. Des observations faites, il est possible de dire que la morphologie stable du TiB correspond à un fort élanement. Nous avons pu voir que si la croissance s'effectue dans un milieu dégagé de toutes contraintes extérieures comme un environnement dense, d'autres aiguilles de TiB ou l'alimentation en bore, les aiguilles obtenues présentent un facteur de forme compris entre 100 et 1000. La présence d'une contrainte extérieure entraîne une chute du facteur de forme. Le milieu dans lequel la croissance s'effectue est une contrainte puisque la croissance dans une phase liquide apporte un élanement supérieur à une croissance en phase solide, à fraction de bore équivalente.

Dans le cas de la Mdp, les autres aiguilles apparaissent comme limitant la croissance selon [010], limitant donc la longueur. Si la source de bore est encore présente, la croissance radiale selon [100] et [001], devient importante. L'augmentation de la teneur en bore entraîne une diminution importante du facteur de forme dans le cas de la Mdp. Cette diminution est également observée pour la fonderie. Cependant, dans le cas de la fonderie cette diminution est la conséquence de longueurs d'aiguilles plus faibles, sans que le diamètre ne varie.

La germination est importante puisque c'est elle qui contrôle le diamètre des aiguilles de TiB. Dans le cas de l'atomisation, la surfusion entraîne une germination excessive qui se traduit par des aiguilles de diamètre $< 1\mu\text{m}$. Cependant, cette germination entraîne la consommation rapide du bore, qui couplée à une solidification rapide, limite fortement la croissance selon [010]. Les aiguilles obtenues ne sont donc pas élanées. Le même cheminement s'applique au procédé d'auto combustion. En effet ce procédé est très violent, puisque il comporte une

montée en température ($20 \rightarrow \sim 1600^\circ\text{C}$) très rapide suivie d'une descente à l'air libre. Ce cycle entraîne l'apparition de nombreux germes. C'est pour cette raison que les précipités de TiB obtenus par autocombustion, ont un diamètre inférieur à leurs équivalents Mdp.

Finalement, du point de vue de la morphologie du TiB, la fonderie classique semble être la plus intéressante du moins jusqu'à 10%Vol. TiB. La morphologie obtenue doit permettre d'atteindre un bon transfert de charge sur le TiB. Le choix de cette méthode pour satisfaire le cahier des charges mentionné en introduction s'avère donc judicieux. Les chapitres suivants concernent uniquement les matériaux obtenus par fonderie et traitent respectivement de la mise en œuvre d'un procédé de fonderie classique pour la réalisation du matériau Ti-TiB et du comportement mécanique de tels matériaux. Le tableau II-4 regroupe les différentes caractéristiques morphologiques du TiB en fonction du procédé d'élaboration.

Procédés	Morphologie du TiB	Commentaires
SHS	$d \sim 1-5\mu\text{m}$, $l \sim 10-15\mu\text{m}$, $l/d \sim 3-10$	Teneur en TiB élevée Pas de déformation plastique
Atomisation	$d \sim 1\mu\text{m}$, $l \sim 5-10\mu\text{m}$, $l/d \sim 10$	Morphologie instable en température Ductile à T_{ambiante} même pour les forts V_{fTiB}
VLS	$d \sim 1\mu\text{m}$, $l \sim 100-1000\mu\text{m}$, $l/d \sim 100-1000$	Nécessite une étape supplémentaire pour l'incorporer à la matrice, pollution aux interfaces
Mdp	$d \sim 2-4\mu\text{m}$, $l \sim 70-10\mu\text{m}$, $l/d \sim 25-5$	Equilibre morphologique long à atteindre (traitement thermique long) forte dépendance du Vf
Fonderie	TiB pro eutectique $d \sim 1\mu\text{m}$, $l \sim 40-10\mu\text{m}$, $l/d \sim 40-10$ TiB primaire $d \sim 20\mu\text{m}$, $l \sim 200\mu\text{m}$, $l/d \sim 10$	Seules les aiguilles proeutectiques sont intéressantes : $V_{\text{fTiB}} = 0-10\%$

Tableau II.4: Récapitulatif des morphologies de TiB rencontrées dans ce chapitre.

Chapitre III : Elaboration du matériau Ti/TiB par un procédé classique de fonderie : moulage en cire perdue et fusion à l'arc.

1.Introduction

Comme cela a été mentionné en introduction, ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet européen [4]. L'objectif de ce projet est la réalisation, par des techniques de fonderie classique, d'un démonstrateur pour l'aéronautique en alliage de titane renforcé par précipitation interne de TiB. Au cours du chapitre II, il a été montré qu'un procédé de fonderie permettait l'obtention d'aiguilles de TiB avec un rapport longueur sur diamètre très important tout en conservant un diamètre de l'ordre du micromètre. De telles caractéristiques morphologiques doivent permettre d'atteindre un niveau de renforcement optimum. Le choix d'un procédé de fonderie semble s'avérer judicieux. Cependant, la fonderie du titane présente de nombreuses difficultés, et si le gain sur les propriétés mécaniques dû au TiB est important, la compatibilité avec le procédé d'élaboration est tout aussi cruciale. Il existe trois points en particulier qui seront traités dans ce chapitre :

- la microstructure de la matrice de titane en présence de TiB,
- l'interaction entre le moule et la pièce moulée et notamment le rôle du bore dans cette interaction,
- le comportement à l'usinage chimique en présence de TiB.

Ces aspects seront étudiés pour une fraction volumique de TiB allant de 0 à 5 % en volume et pour une matrice de titane et d'alliage TA6V.

2.Fonderie du titane : art et technique

Le fondeur industriel impliqué dans ce programme est la société SETTAS basée en Belgique (Jumet). Cette société opère à l'aide d'un four à arc et réalise ses pièces par moulage à la cire perdue. Dans un souci de cohérence les échantillons réalisés au laboratoire le seront par des techniques similaires, à la seule différence du remplissage qui se fait au laboratoire, par gravité dans un moule en dépression par rapport à la chambre alors que le procédé Settas utilise la force centrifuge.

2.1. Généralités.

La température de fusion élevée et la forte réactivité vis-à-vis de l'oxygène ou de l'azote rendent les opérations de fusion et de moulage du titane délicates. En effet, les propriétés du titane et de ses alliages dépendent fortement du taux d'impuretés. L'oxygène, qui est

l'élément le plus préjudiciable, est un alphasène et entraîne un durcissement de la phase α , qui s'accompagne d'une diminution importante de la ductilité [66].

2.1.a. Fusion.

Les appareillages de fusion doivent apporter une quantité d'énergie considérable. Les méthodes couramment utilisées pour fondre le titane sont :

- la fusion à l'arc,
- la fusion par induction,
- la fusion par faisceau d'électrons.

La première méthode est la plus utilisée et notamment celle utilisée par la société SETTAS. On distingue deux variantes. Les fours à électrode consommable, où l'électrode fournit l'énergie et la matière fusible (procédé utilisé par Settass). Ces fours sont généralement utilisés pour la fusion de grosses quantités. Les fours à électrode non consommable où l'électrode n'apporte que l'énergie nécessaire à la fusion (procédé utilisé au laboratoire). Ces fours sont largement utilisés pour la fusion de petites quantités, pour la refusion de chutes ou de parties recyclées.

2.1.b. Moulage

Le titane étant un matériau onéreux, la réalisation de pièces nécessite l'utilisation de techniques de moulage performantes. Dans la fonderie du titane on distingue deux techniques.

i. Moulage en sable graphité

Les premiers essais de moulage du titane furent menés à l'aide de moules usinés directement dans des blocs de graphite dense. Si aujourd'hui cette technique est abandonnée, le graphite est toujours utilisé. L'industrie chimique utilise du titane pour ses installations contenant des produits corrosifs. La principale propriété recherchée est la résistance à la corrosion, tout en maintenant un coût de fabrication relativement peu élevé. Dans ces conditions, un moulage en sable classique est suffisant. Le graphite, mélangé au sable de fonderie, permet un refroidissement suffisamment important pour limiter les réactions moule-métal à hautes températures. Cette méthode est communément appelée "rammed graphite" car le sable graphité est consolidé pour former les différentes parties du moule à l'aide d'un fouloir pneumatique.

ii. Moulage en cire perdue

Ce procédé, dit aussi "moulage de précision", était déjà connu dans les temps très anciens pour le moulage d'alliages non ferreux (statues, objets religieux...). Cette technique est appréciée pour la finesse des détails pouvant être reproduits. C'est la technique largement employée pour la réalisation de bronze d'art. Aujourd'hui, cette technique est très utilisée pour la prothèse dentaire, l'aéronautique ou encore la bijouterie. Cette méthode est décrite en détail au § 2.2 de ce chapitre.

L'inconvénient majeur de cette technique est la pollution par le moule. Plusieurs facteurs sont à prendre en compte :

- le titane est extrêmement avide d'oxygène,
- la température du titane au moment de la coulée est de l'ordre de 1800-1900°C,
- le moule est constitué d'oxydes réfractaires à faible conductivité thermique.

Inévitablement, la surface externe de la pièce moulée présentera un taux élevé d'oxygène. La présence d'oxygène sera marquée par des aiguilles grossières de titane alpha. La pièce possède donc une enveloppe constituée de phase alpha riche en oxygène appelée " α -case". Cette couche est préjudiciable et interdit pratiquement tous les traitements thermiques après coulée. Il est donc impératif d'éliminer cette couche. Pour les pièces de grandes dimensions l'élimination de l'" α -case" s'effectue par usinage chimique dans une solution d'acide fluorhydrique et nitrique (réactif de Kroll).

Des études sur le comportement thermodynamique de certains oxydes vis-à-vis du titane ont montré que les oxydes d'yttrium, de thorium et de calcium sont les plus stables. Cependant l'utilisation de ces composés comme constituants du moule rencontre quelques difficultés comme le prix élevé de l'oxyde d'yttrium, la radiotoxicité de l'oxyde de thorium ou encore l'hydrolyse de CaO en Ca(OH)₂.

2.1.c. Coulée et finition

Les alliages de titane possèdent une bonne coulabilité en raison d'un faible intervalle de solidification. En raison de sa faible densité, la pression métallostatique du titane liquide est faible ce qui ne facilite pas l'imprégnation du moule. La température ne doit pas être trop élevée pour limiter la pollution par l'oxygène du moule.

Pour ces deux raisons la coulée s'effectue par centrifugation ou par dépression dans un moule à des températures allant de l'ambiante à 700°C en fonction de la taille de la pièce à mouler.

La finition des pièces moulées en titane nécessite l'élimination de l'" α -case" par usinage chimique. Les différentes épaisseurs sont obtenues par usinage chimique dans un bain fluoronitrique. Les pièces subissent ensuite un compactage isostatique à chaud (CIC) pour éliminer les porosités résultant de la solidification du métal.

2.2. Appareillage utilisé pour cette étude

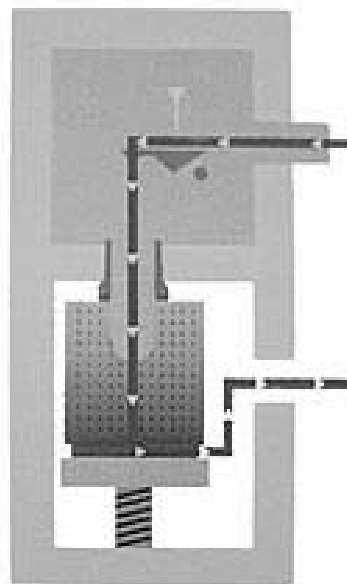
L'appareil utilisé pour cette étude est une fondeuse double chambre Cyclarc II (fig.III.1-a) fabriqué par J.Morita corporation société basée au Japon et la technique de moulage est la cire perdue.

2.2.a. Présentation générale

Ce dispositif est une fondeuse à arc (électrode non consommable en tungstène). Ce dispositif est destiné aux laboratoires de prothèses dentaires et possède une capacité de 30 grammes.



a)



b)

Figure III.1: a) vue générale de la Cyclarc II b) chambre de fusion

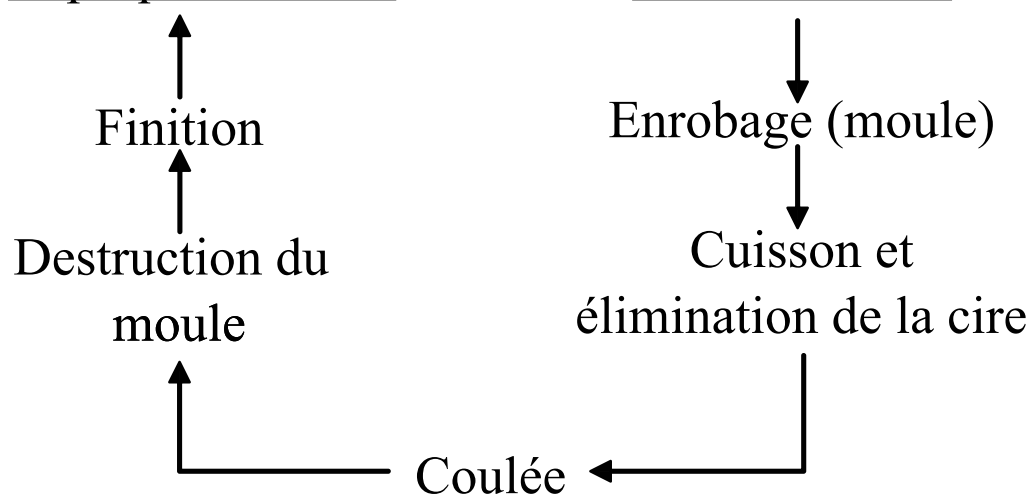
2.2.b. Moulagei. Confection du mouleOriginalMouleRéplique en titaneModèle en cire

Figure III.2: Etapes nécessaires à la réalisation d'un moule par cire perdue.

La technique de moulage utilisée dans ce travail est la technique de moulage de précision à la cire perdue. Les principales étapes de ce procédé sont les suivantes :

- confection d'un moule (permanent) pour modèles reproduisant la pièce à couler. Ce moule est réalisé en silicone (faible cadence).
- les modèles sont réalisés par coulée d'une cire synthétique dans le moule réalisé à l'étape 1.
- le système d'alimentation en métal liquide est monté sur le modèle en cire
- l'ensemble est ensuite enrobé par le revêtement céramique sous forme de barbotine, Le revêtement céramique est basé sur le système $MgO-Al_2O_3$. Le moule subit un cycle de cuisson le menant à $930^{\circ}C$, suivit d'un refroidissement jusqu'à $650^{\circ}C$. Pendant ce cycle, la cire est évacuée.
- le moule est introduit dans la chambre de coulée à $650^{\circ}C$ pour y recevoir le métal liquide. La coulée est effectuée à $650^{\circ}C$ car cette température offre un bon compromis entre le bon remplissage du moule par le titane et une faible pollution par le moule.

Après la coulée, le moule subit une trempe à l'eau de façon à limiter la formation de l'" α -case". La figure III.2 représente les différentes étapes de la réalisation du moule par la technique de la cire perdue.

ii. Coulée

La composition du revêtement et le cycle de cuisson sont choisis de telle façon, qu'après la cuisson, il subsiste un certain niveau de porosité au travers de l'épaisseur du moule. Cette porosité permet l'existence d'un gradient de dépression à travers les parois du moule.

Pendant la fusion, la chambre de fusion est en surpression d'argon par rapport à la chambre de coulée. C'est-à-dire que l'extérieur du moule est en dépression et que l'intérieur du moule, qui communique avec la chambre de fusion, est en surpression. La séparation entre ces deux volumes est réalisée par l'épaisseur du moule (Fig.III.1-b) qui, étant poreuse, laisse passer un flux gazeux. Au moment de la coulée, cette dépression force le métal liquide à remplir les cavités du moule. Ce système de coulée est connu sous l'appellation coulée par pression - dépression.

2.2.c. Réalisation des éprouvettes

i. Incorporation du bore

L'incorporation du bore est délicate. L'idée la plus simple est la réalisation de pastilles d'alliage Ti/TiB par Mdp, et de réaliser la fusion à partir de ces pastilles [67]. Si cette solution est intéressante pour la fusion de petite quantité, elle devient rapidement difficilement réalisable pour la fusion de quantités importantes. Pour cette raison, de nombreux auteurs se sont plutôt orientés vers un système de dilution (titane sans bore + charge à haute teneur en bore) [46, 68, 69].

Le défaut majeur d'une solution de dilution est l'apport d'énergie, en plus de l'énergie nécessaire à la fusion du titane, servant à la dissolution de la source de bore. De plus ces techniques nécessitent des temps de fusion assez longs pour garantir l'homogénéité du mélange.

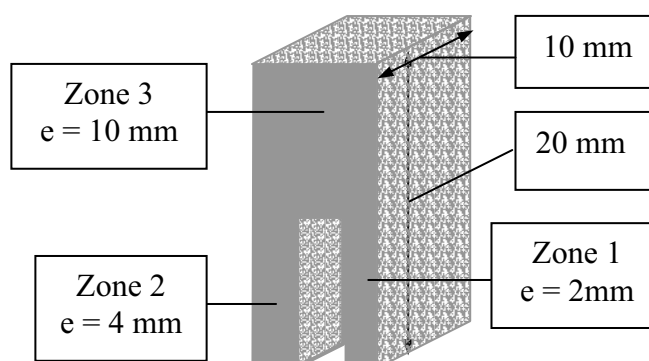
Le dispositif Cyclarc II, ne permet pas de réaliser des fusions de durée supérieure à 80 secondes. De plus, la fusion du titane, nécessite l'utilisation de la puissance maximale du four. Des essais menés au laboratoire ont montré qu'il n'était pas possible, sur le four Cyclarc II, d'utiliser une technique de dilution. La méthode retenue au laboratoire est donc une méthode sans dilution, la méthode avec dilution n'étant pas pour autant abandonnée (annexe 3).

Le bore est incorporé de la manière suivante : des mélanges de poudres de titane ou d'alliage TA6V, et de diborure de titane sont réalisés pour obtenir des fractions volumiques de TiB allant de 0,2 à 5 %. Ces poudres sont ensuite consolidées par compression à chaud (2h, 100 MPa, 900°C, 10^{-5} - 10^{-6} mbar). Les plots ainsi obtenus sont fondus. Cette méthode, même si elle présente de nombreuses étapes, offre l'avantage de contrôler rigoureusement la fraction volumique de TiB.

ii. Géométrie

L'éprouvette, dénommée U, comporte trois zones d'épaisseurs différentes : 2, 4 et 10 mm (Fig.III.3). L'étude de la microstructure, de l'" α -case", et l'étude de l'influence de l'épaisseur de la pièce sur la microstructure seront réalisées sur ce type d'éprouvette.

Figure III.3: Géométrie U.



3. Evolution de la matrice

3.1. Titane et alliage.

3.1.a. Titane.

Le titane pur coulé, présente une microstructure grossière, composée d'aiguilles de phase α (Fig.III.4-a). Après la solidification complète du liquide, le matériau possède peu de microporosités, ce qui se traduit par une compacité proche de 100 %. Après solidification, le refroidissement se déroule en deux temps. Le premier temps correspond au refroidissement dans la machine, c'est-à-dire un refroidissement assez lent dans le domaine β du titane. Le second temps correspondant à la trempe à l'eau. Cette trempe à l'eau intervient vraisemblablement après la transformation $\beta \rightarrow \alpha$ (882°C). La trempe intervenant juste après la transformation $\alpha-\beta$, celle-ci n'affecte pas la microstructure et n'entraîne pas un affinement de celle-ci.

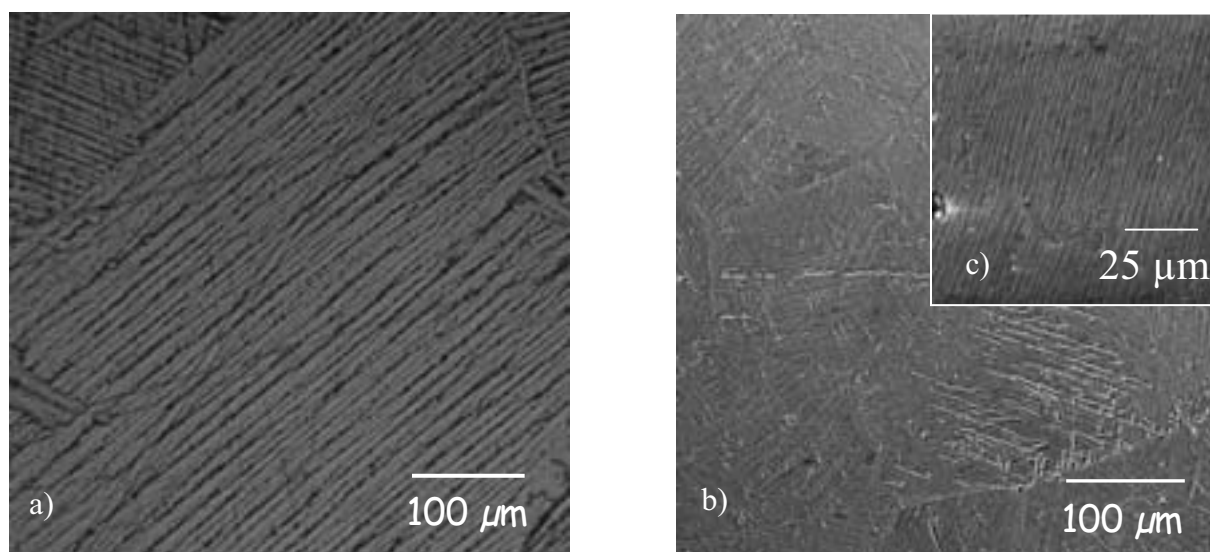


Figure III.4: Microstructure du a) titane brute de coulée b) Ti-6Al-4V brute de coulée c) après recuit.

3.1.b. TA6V.

Dans le cas de cet alliage, on maintient la phase β à plus basse température que dans le cas du titane pur. De plus le vanadium possède un coefficient de diffusion très faible dans la phase β du titane. L'ensemble de ces différences entraîne, lors de la trempe, la transformation de la phase β en martensite (Fig.III.4-b). Cette microstructure évolue en aiguilles de phase α avec présence de phase β aux joints de grains après recuit de 2h à 930°C (Fig.III.4-c).

3.2. **Impact du TiB.**

3.2.a. Influence de la fraction volumique.

Les figures III.5 et III.6 montrent l'évolution de la taille des grains primaires de titane β , ainsi que l'évolution de la taille des aiguilles de phase α en fonction du taux de TiB pour une matrice de Ti. La taille des grains de β primaire diminue fortement avec l'augmentation de la fraction volumique de TiB. La phase α précipite directement de la phase β . L'affinement de la phase β entraîne un affinement de la phase α . Cependant, dans le cas des aiguilles α , seule la longueur diminue, le diamètre reste inchangé avec l'addition de TiB. Il en résulte une diminution du facteur de forme des aiguilles de TiB et de phase α .

La diminution de la taille des grains β primaires s'explique par (i) la réduction de l'intervalle de solidification et par (ii) la présence de TiB aux joints de grains. Dans le cas du titane, l'addition de bore fait apparaître un intervalle de solidification. Cet intervalle correspond à la période de croissance des grains β à partir de la phase liquide. La diminution de cet intervalle entraîne un affinement de la taille des grains β . Mais la raison principale de la diminution de la taille des grains est le blocage des joints de grains par la présence de TiB. La microstructure grossière des alliages titane de fonderie est principalement due à la croissance exagérée de la phase β au cours du refroidissement après solidification. L'ajout de bore entraîne un net affinement de la microstructure dès 1% Vol. de TiB. De 1 à 5 % Vol. de TiB la diminution de la taille des grains est principalement due à la réduction de l'intervalle de solidification.

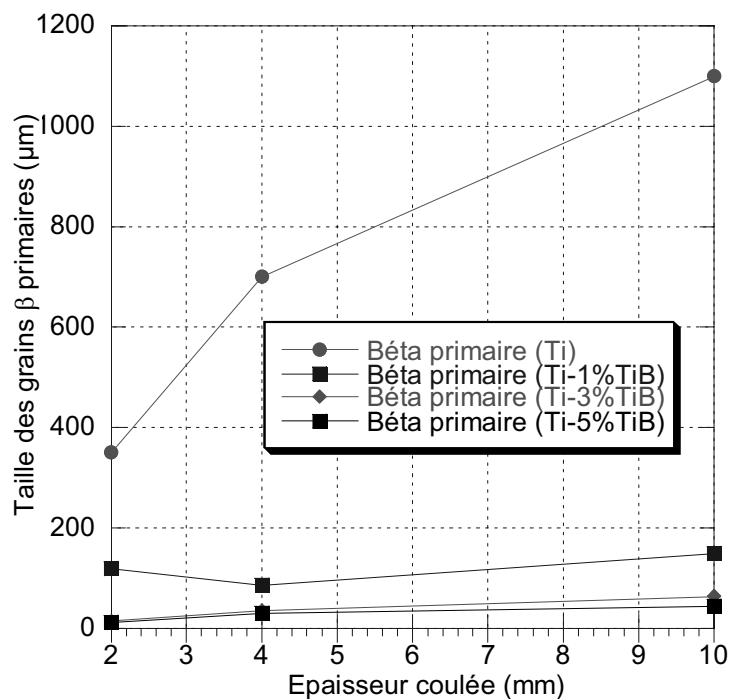


Figure III.5: Evolution des grains β primaires du titane en fonction de l'épaisseur coulée pour différentes teneurs en TiB.

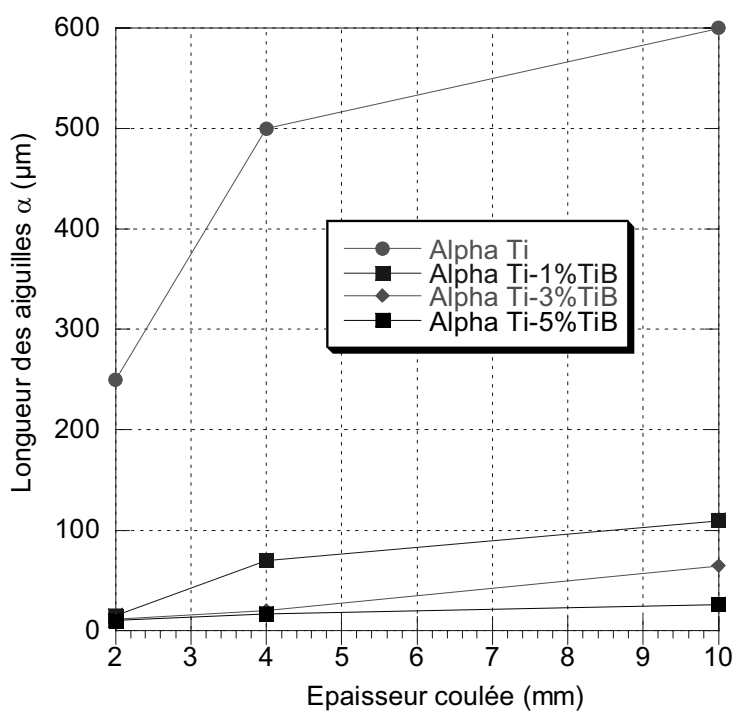


Figure III.6: Evolution des aiguilles α du titane en fonction de l'épaisseur coulée pour différentes teneurs en TiB.

L'affinement de la microstructure est plus progressif pour l'alliage TA6V que pour le titane (Fig.III.7). Cette différence de comportement peut s'expliquer par une température de solidus plus élevée aux faibles teneurs en bore pour TA6V que pour le Ti. Les températures de solidus tendent à s'égaliser lorsque que la teneur en bore augmente, ce qui explique que les tailles de grains soient très proches (environ 40 μm) à 5%Vol. de TiB quelque soit la matrice.

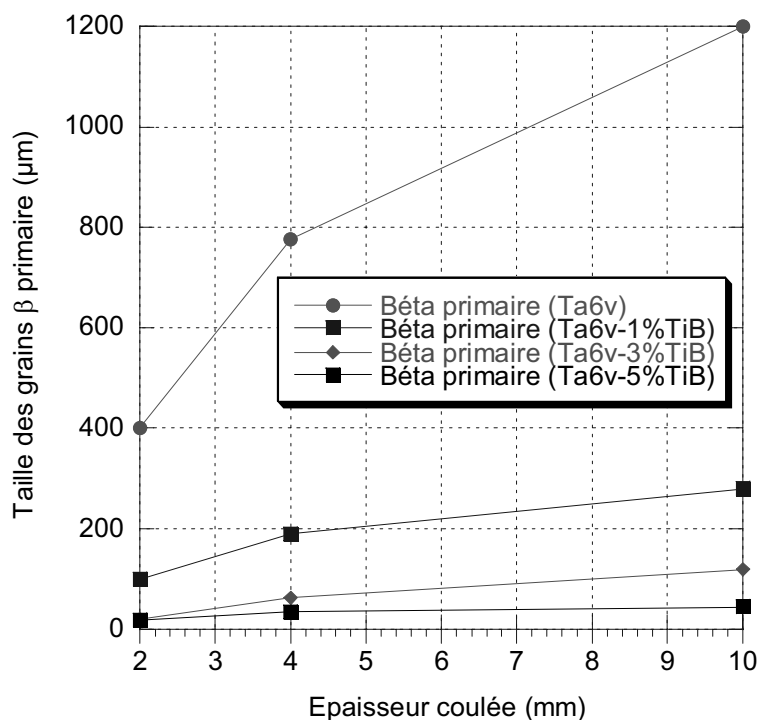


Figure III.7: Evolution des grains β primaires pour Ti et TA6V en fonction de l'épaisseur coulée pour différentes teneurs en TiB.

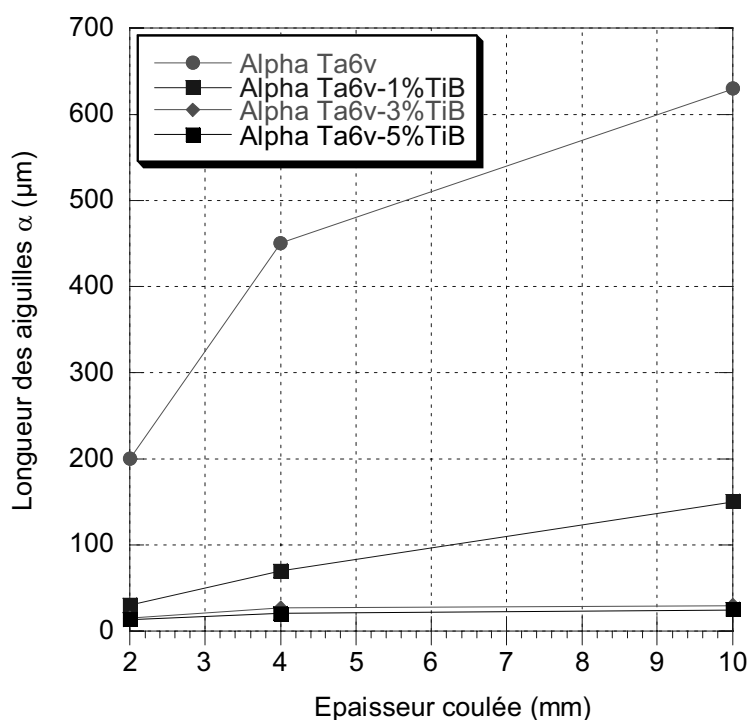


Figure III.8: Evolution des aiguilles α de TA6V en fonction de l'épaisseur coulée pour différentes teneurs en TiB.

3.2.b. Influence de l'épaisseur de la pièce moulée.

Des différences de tailles de grains au sein d'une même pièce sont une source de rupture prématurée. En fonderie ces variations de tailles de grains sont souvent rencontrées. Lorsqu'une pièce présentant de fortes variations d'épaisseurs est réalisée, les zones les plus épaisses ont une vitesse de refroidissement très inférieure à celles rencontrées dans les zones

de plus faibles épaisseurs. Ceci est particulièrement marqué pour le titane ou ses alliages qui ont une faible conductivité thermique ($\lambda \sim 14$ W/mK pour Ti contre ~ 340 W/mK pour Cu et ~ 10 W/mK pour Al_2O_3).

Les figures III.5, III.6, III.7 et III.8 montrent que la présence de bore diminue fortement les variations de tailles de grains et ceci quelle que soit l'épaisseur de la pièce moulée.

La croissance granulaire s'effectue principalement dans le domaine β à haute température au moment du refroidissement, la présence de TiB aux joints de grains β limite fortement celle-ci. La croissance granulaire se fait donc principalement dans l'intervalle de solidification. Celui-ci tend à diminuer pour le titane ce qui limite l'influence de la vitesse de refroidissement et donc l'influence de l'épaisseur.

3.3. Conclusion.

L'impact du TiB sur la microstructure d'un alliage de fonderie a été étudié dans le domaine de composition 0-5 % en volume de TiB et il a été montré que :

- le TiB précipite sous forme d'aiguilles très élancées,
- le TiB est localisé aux anciens joints des grains de phase β primaire,
- la microstructure est composée d'aiguilles de phase α avec éventuellement la présence de phase β aux joints de grains α dans de cas de l'alliage TA6V,
- la présence de TiB entraîne un affinement important de la microstructure,
- cet affinement est plus efficace pour une matrice Ti que pour une matrice TA6V.

L'affinement de la microstructure observé en présence de TiB, est un avantage majeur si l'on considère qu'une microstructure grossière est le point faible des matériaux obtenus par un procédé de fonderie.

4. Interaction moule métal

Le titane est un "getter" pour de nombreux éléments de petite taille comme l'oxygène, l'azote, le carbone ou encore l'hydrogène. Ces éléments fragilisent le titane. Parmi ces éléments, l'oxygène est le plus préjudiciable. La réactivité du titane, à hautes et moyennes températures, vis-à-vis de ces éléments rend difficile les différentes étapes mises en jeu dans son élaboration. Cela est particulièrement vrai pour la fonderie car le risque de pollution par l'oxygène est d'autant plus important que les températures de fusion des alliages de titane

sont supérieures à 1700°C. Si l'on suppose que l'atmosphère de fusion est contrôlée de façon à limiter la présence d'oxygène, il existe néanmoins une autre source d'oxygène qui ne peut difficilement être éliminée : le moule en céramique. De cette pollution, apparaît en surface la couche appelée " α -case".

4.1. Formation de l' α -case

Dans la technique de moulage en cire perdue, le moule est constitué d'oxydes. La sélection, des oxydes constituant le moule, est basée sur leur stabilité face au titane liquide. C'est donc des oxydes très réfractaires et de stabilité chimique équivalente ou supérieure au dioxyde de titane. Il existe donc peu de candidats. Les oxydes les plus utilisés sont dans la partie basse du diagramme d'Ellingham à savoir : l'alumine (Al_2O_3), la magnésite (MgO) ou encore la zirconite (ZrO_2). Ces composés ne sont pas totalement inertes vis-à-vis du titane et la tendance actuelle est le développement de nouveaux réfractaires à base de CaO [70], Y_2O_3 [71].

Lors de la coulée, le titane liquide porté à une température proche de 2000°C est déversé dans le moule. Le titane va réagir avec les éléments constituant le moule. L'oxygène du moule va diffuser vers le titane, formant une enveloppe, solidaire avec la pièce et riche en oxygène.

L'oxygène est un élément alphagène, c'est-à-dire qu'il augmente la stabilité en température de la phase α du titane. Lors du refroidissement, les zones riches en oxygène verront en premier l'apparition de la phase α qui restera un temps plus important à haute température, par rapport aux zones saines où la phase α n'apparaît que plus tard au cours du refroidissement. Ce prolongement du maintien en température entraîne un grossissement granulaire important (Fig.III.9).

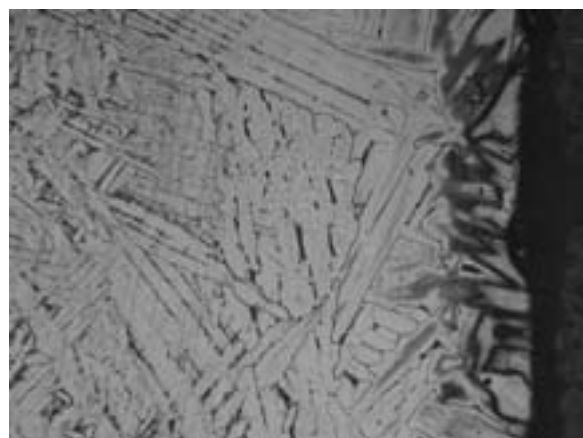


Figure III.9: Micrographie optique de la zone extérieure d'une pièce de fonderie en titane

200 μm

4.2. Influence du TiB sur l'" α -case"

4.2.a. Etude de la microstructure.

La figure III.10 représente la microstructure de l'" α -case" en fonction de la fraction volumique de TiB pour une matrice de TA6V.

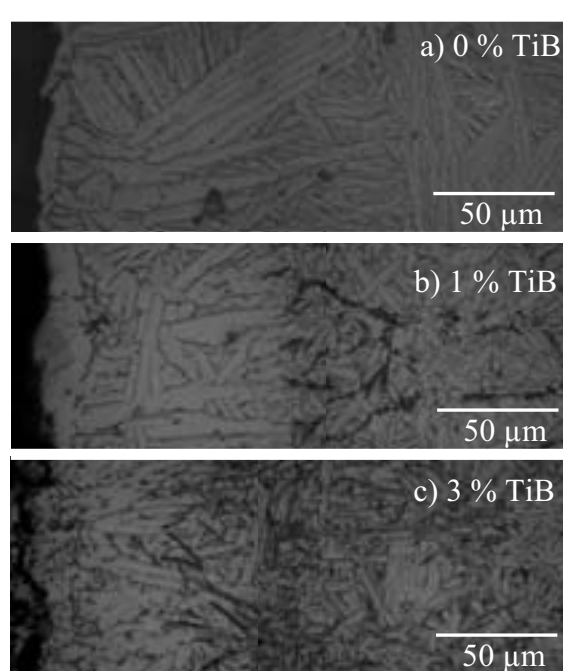


Figure III.10: Microstructure de l'" α -case" pour différents matériaux. a) TA6V, b) TA6V/1%TiB, c) TA6V/3%TiB.

L'observation de ces micrographies optiques montre l'existence de plusieurs zones distinctes. Dans le cas de la matrice de TA6V, seules deux zones sont observées : une première, du côté du moule, de microstructure grossière correspondant à l'" α -case" et une seconde zone qui correspond au matériau sain. Le passage d'une zone à l'autre est progressif.

Dans le cas de 1%Vol. de TiB, il apparaît toujours deux zones : une zone de microstructure grossière dans laquelle aucun précipité de TiB n'est observé et une zone de microstructure plus fine dans laquelle se trouvent des précipités de TiB. La limite entre ces deux zones est bien marquée.

Dans le cas de 3%Vol. de TiB, il apparaît trois zones. La première, qui correspond à l'extérieur de la pièce, de microstructure grossière avec des précipités de petites dimensions. La deuxième ne présente aucun précipité mais possède toujours une microstructure grossière et la troisième est de microstructure plus fine dans laquelle se trouvent des précipités de TiB.

Les différentes zones observées sous la surface des échantillons sont représentées sur le schéma de la figure III.11. Dans le cas des alliages TA6V-TiB nous ne savons pas si la fin de l' α -case correspond avec le début de précipitation du TiB.

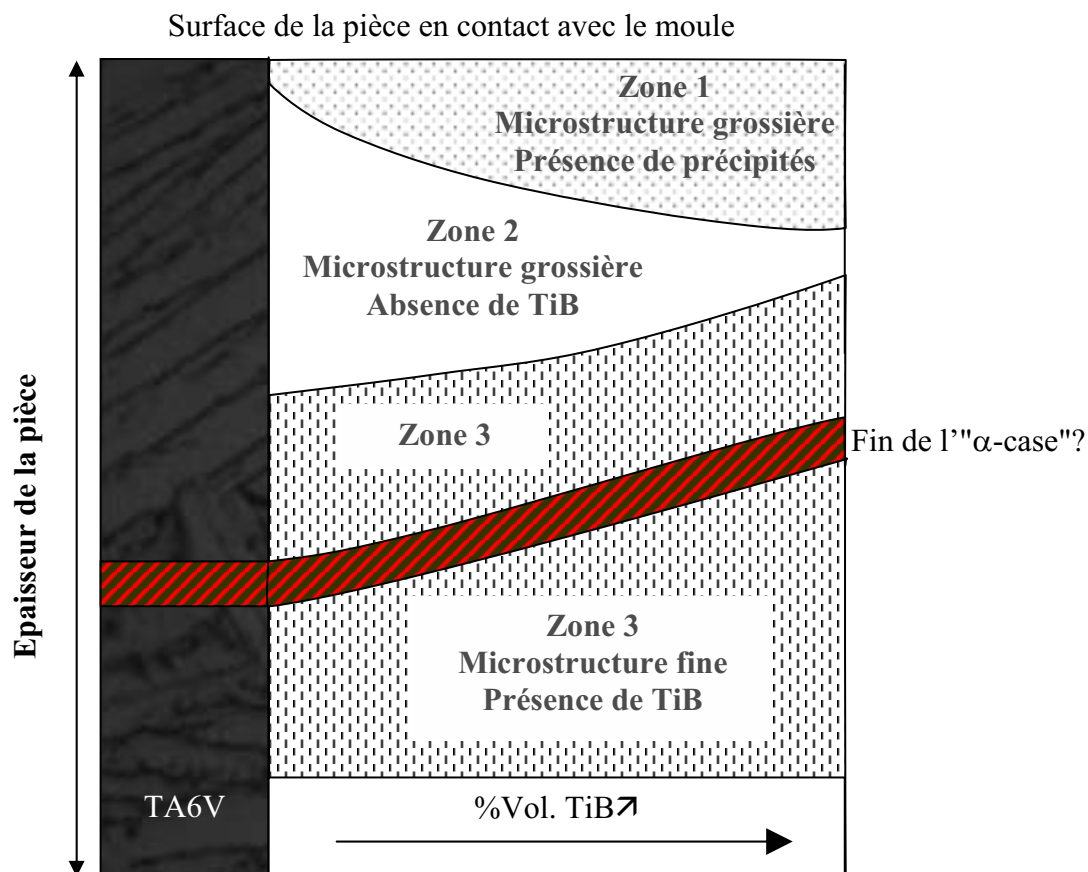


Figure III.11: Description des différentes zones constituant l' α -case".

Une analyse en BSE-EDS de la zone extérieure montre la présence de petits précipités contenant du magnésium, du bore, du titane et de l'oxygène. Ces précipités se situent quelques μm sous la surface. La présence de bore est aussi détectée à la surface, entre la pièce et le revêtement céramique (fig.III.12).

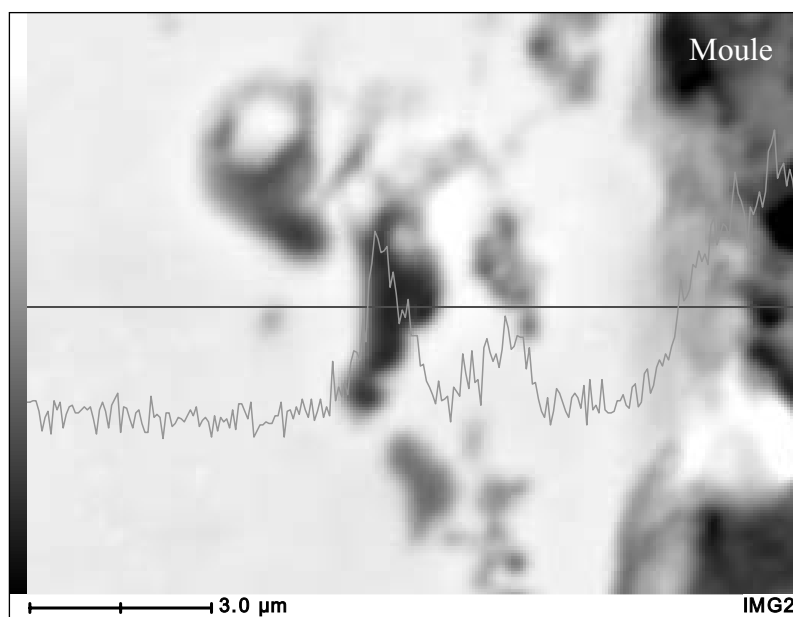


Figure III.12: Image BSE de la surface et signal du bore le long de la ligne rouge (TA6V-5%Vol. TiB).

Il semble qu'en même temps que l'oxygène diffuse vers la pièce le bore diffuse vers la surface pour réagir avec le magnésium, le titane et l'oxygène pour former vraisemblablement des borates mixtes de titane et de magnésium. La migration du bore vers la surface entraîne une plus grande cohérence entre le moule et la pièce moulée. La diffusion du bore vers la surface entraîne la formation de la zone sans TiB. Cette zone est d'autant plus mince que le taux de TiB est important. Cet amincissement est certainement dû à la saturation du revêtement en bore.

4.2.b. Filiation de dureté

i. Obtention des valeurs

Les valeurs sont obtenues sur les éprouvettes U. Seule la zone de plus forte épaisseur ($e = 10$ mm) est étudiée. Les empreintes sont effectuées tous les 40 μm sur deux lignes différentes sous une charge de 200 gr à l'aide d'un microduromètre Vickers Durimet (Leitz) .Les empreintes sont effectuées sur une surface polie jusqu'au grade 4000 et non attaquée.

ii. Résultats

Les figures III.13 et III.14 représentent l'évolution de la microdureté en fonction de la distance depuis la surface de l'échantillon pour différentes fractions volumiques de TiB et pour les deux matrices de titane et d'alliage TA6V.

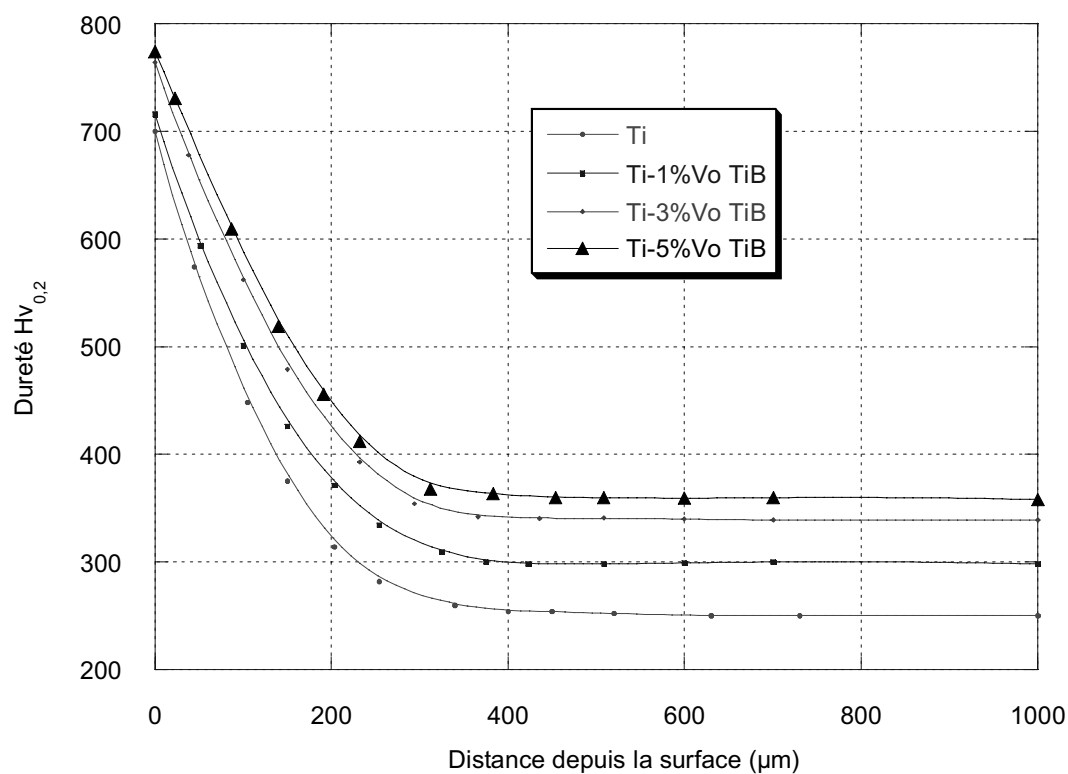


Figure III.13: Evolution de la dureté du matériau en fonction de la distance depuis la surface et de la fraction volumique de TiB pour une matrice de titane.

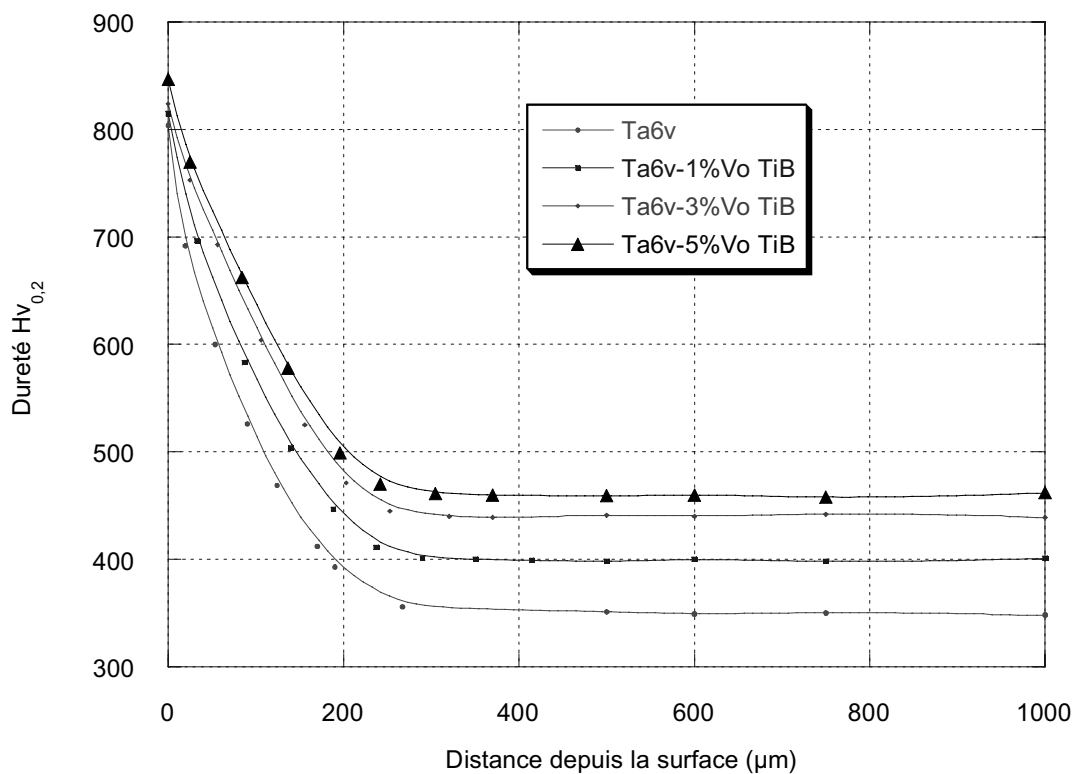


Figure III.14: Evolution de la dureté du matériau en fonction de la distance depuis la surface et de la fraction volumique de TiB pour une matrice TA6V.

L'évolution de la dureté montre une légère diminution de l'épaisseur de l' α -case avec le TiB. La dureté évolue vers un palier dont la valeur augmente avec la concentration en TiB. Il semble donc que le début de précipitation du TiB ne coïncide pas avec la fin de l' α -case". Cette mesure de dureté peut servir pour déterminer l'épaisseur de matière à enlever par attaque chimique. Quelles que soient la matrice et la teneur en TiB, cette épaisseur est voisine de 300 μm .

4.3. Dissolution de l' α -case".

L'élimination de l' α -case" s'effectue par dissolution en milieu acide (usinage chimique). Cette dissolution s'effectue dans un bain fluoro-nitrique (HF , HNO_3 , H_2O) généralement à la température de 60°C pour augmenter les cinétiques de dissolution. Les essais sont menés à la température de 23°C dans une solution ayant la composition suivante (en volume) : 13 HNO_3 , 2 HF , 85 H_2O , avec une légère agitation.

La préparation des échantillons est décrite à la figure III.15. Seule la face ayant été en contact avec le moule n'est pas recouverte par la résine. Les échantillons sont pesés avant l'attaque et après l'attaque. La surface en contact avec le bain est connue. La valeur obtenue est une masse par unité de temps et par unité de surface.

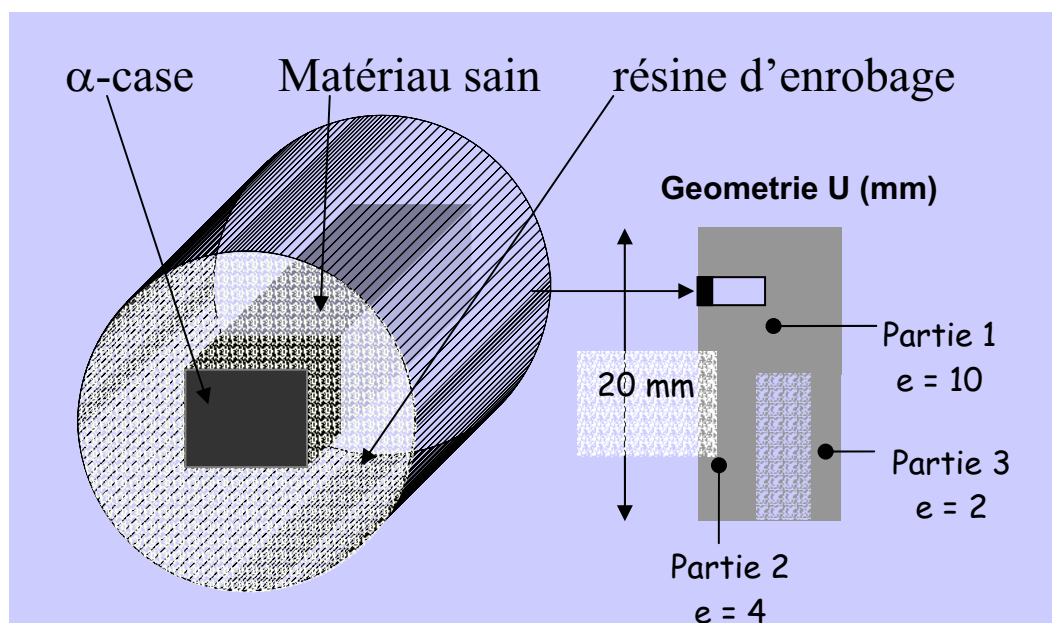


Figure III.15: Préparation des échantillons pour la dissolution de l' α -case".

La figure III.16 représente les valeurs des pertes de masse rapportées à la surface, en fonction du temps d'attaque pour une matrice de TA6V. Il est difficile d'exprimer l'épaisseur dissoute en fonction du temps. En effet, la densité du matériau variant avec la concentration en oxygène, il est difficile de remonter aux épaisseurs.

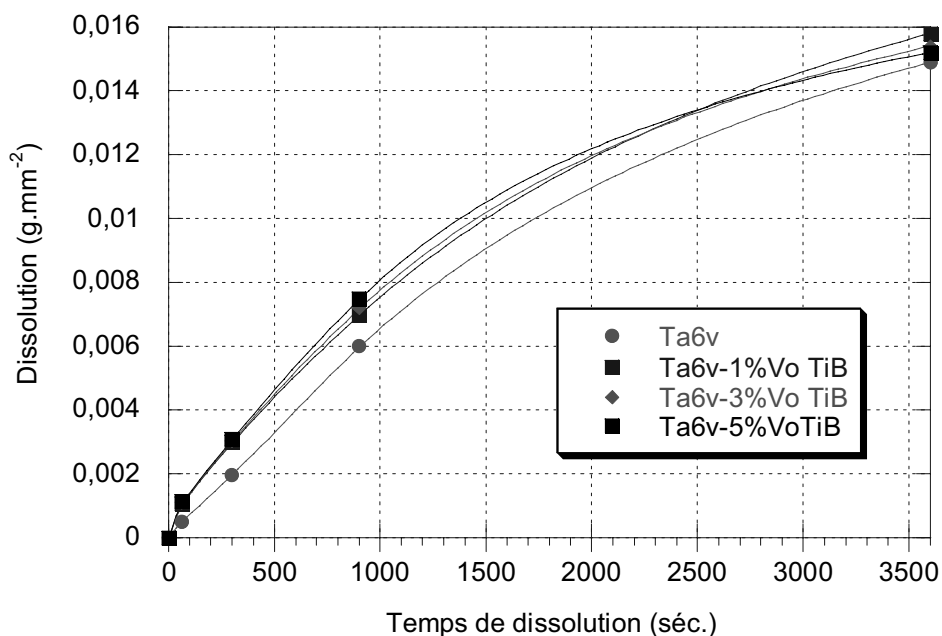
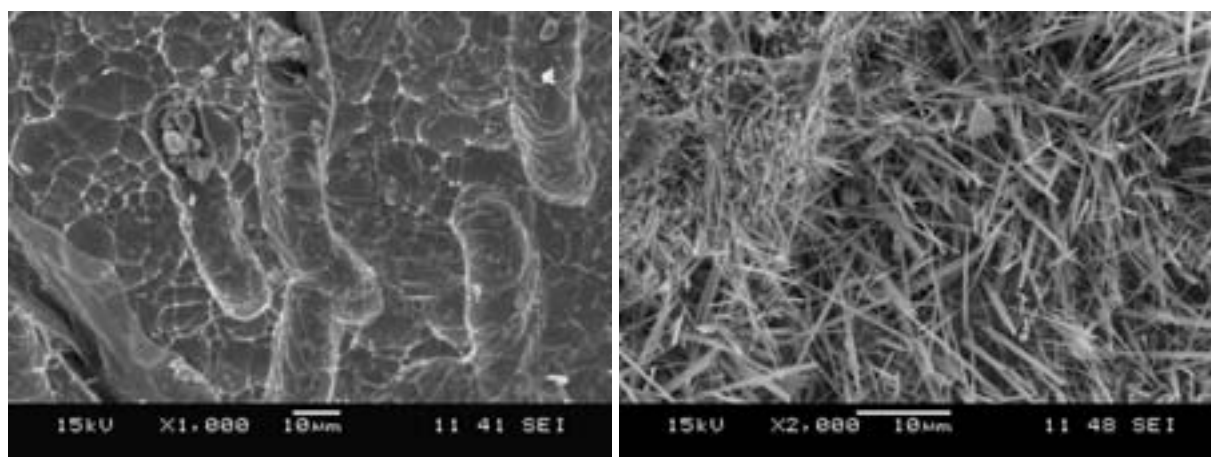


Figure III.16: Représentation de l'épaisseur dissoute en fonction du temps pour différentes fractions volumiques de TiB.



a)

b)

Figure III.17: a) dissolution importante autour de précipités b) enchevêtrement de TiB à la surface

L'observation au MEB montre pour des temps courts une dissolution importante de la matrice autour des précipités (Fig.III.17-a) et pour des temps longs la formation d'une couche de TiB à la surface du métal (Fig.III.17-b).

4.4. Conclusion

La présence de bore dans le bain liquide ne semble pas affecter la pénétration de l'oxygène dans la pièce. Il en résulte une faible modification de la couche d'" α -case". L'épaisseur de l'" α -case" diminue légèrement avec la présence de bore. Au moment de la solidification, la diffusion de l'oxygène du moule s'accompagne d'une migration du bore vers le moule. L'ensemble de ces phénomènes se traduit par l'apparition de plusieurs zones distinctes en partant de la surface. Il y a tout d'abord une zone présentant de fins précipités riches en bore, ensuite vient une zone composée uniquement de titane sans bore. Ensuite une troisième zone, qui commence par la précipitation du TiB et qui se termine avec la fin de l'" α -case".

La présence de bore augmente la cohésion du moule sur la pièce ce qui nécessite dans un premier temps une élimination mécanique du moule. L'élimination de l'" α -case" par usinage chimique ne montre pas de modification significative par rapport à la matrice TA6V.

5.Dissolution de l'alliage.

Comme cela a été expliqué au paragraphe 3, les pièces réalisées par fonderie peuvent présenter de fortes variations de tailles de grains en relation avec de fortes variations d'épaisseurs. En fonderie du titane l'obtention de pièces avec plusieurs épaisseurs se fait par usinage chimique de pièces présentant peu de variations d'épaisseur.

Si l'ajout de TiB permet de réduire l'influence de l'épaisseur de la pièce moulée sur la microstructure, il n'en demeure pas moins une certaine influence pour les faibles fractions volumiques de TiB. Il est donc intéressant d'étudier la dissolution de l'alliage Ti/TiB en milieu fluoro-nitrique.

5.1. Préparation et analyse des surfaces

De façon à s'affranchir de l'influence de l'état de surface sur la cinétique de dissolution toutes les surfaces avant attaque sont polies sur papier SiC jusqu'au grade 4000 puis sur un drap

imbibé d'une suspension d'oxyde. Les surfaces après attaque sont analysées par microscopie électronique à balayage et par profilométrie optique.

Avant l'attaque, une partie de la surface des échantillons est masquée à l'aide de résine. A l'issue de l'attaque, les masques en résine sont éliminés dans l'acétone. On mesure alors directement l'épaisseur dissoute par rapport à une ligne de base (annexe 4). Cette ligne de base est la surface masquée. La même opération est effectuée pour chaque épaisseur de paroi.

5.2. Résultats

5.2.a. Comportement du titane pur et de l'alliage TA6V

La figure III.18 représente l'évolution de l'épaisseur dissoute en fonction du temps de dissolution pour les différentes parties de l'éprouvette U. Les attaques ont été réalisées dans un bain de 200 ml. Les bains acides sont préparés dans l'heure précédente l'attaque et ne servent qu'une seule fois. De cette façon, les problèmes de vieillissement sont évités.

D'après le diagramme de Pourbaix du titane, l'espèce stable, dans le bain utilisé pour la dissolution, est le l'ion Ti^{4+} . Le titane est donc dans un régime de dissolution selon le mécanisme suivant :



La présence d'ions F^- en solution entraîne la formation d'un complexe (F^-, Ti^{4+}). La formation de ce complexe accélère la dissolution du titane [72, 73].

Pour les temps courts de dissolution, l'évolution est quasi linéaire. Pour des temps plus long, la vitesse de dissolution diminue légèrement. Cette diminution est attribuée à une augmentation de la concentration en ion Ti^{4+} qui a pour conséquence un ralentissement progressif de la dissolution en déplaçant l'équilibre de la réaction 1 [74].

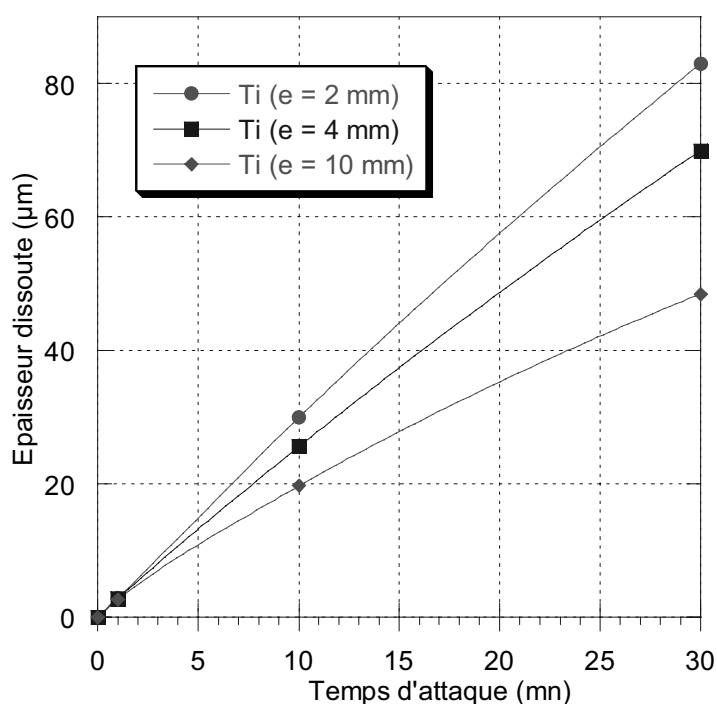


Figure III.18: Dissolution en fonction du temps et de l'épaisseur pour le titane

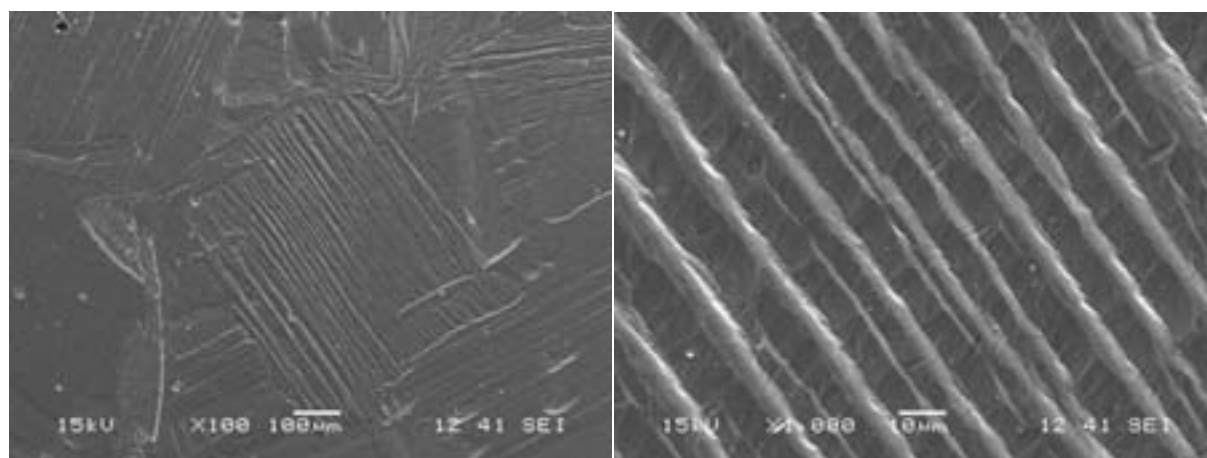


Figure III.19: Faciès de dissolution du titane pour 600 sèc. de dissolution (30 μm dissous).

On constate que l'épaisseur dissoute augmente quand l'épaisseur de la pièce coulée diminue, c'est-à-dire quand la taille des grains β et α diminue. Sur une surface donnée, si la taille des grains diminue, la longueur de joint de grains par unité d'aire augmente. On peut considérer que la dissolution est plus rapide aux joints de grains, en augmentant le nombre de ces derniers, on augmente donc la cinétique de dissolution. La figure III.19 montre les surfaces de dissolution du Ti pur. La microstructure du Ti est révélée par une dissolution préférentielle des joints de grains.

5.2.b. Comportement en présence de TiB

i. Influence de la fraction volumique.

Dans le cas des alliages sans TiB, les faces attaquées sont brillantes et laissent apparaître les grains β primaires. En présence de TiB, les faces attaquées sont recouvertes d'un dépôt sombre. Ce dépôt est d'autant plus sombre que la fraction volumique est élevée et il semble même avoir une évolution de ce dépôt en fonction de l'épaisseur de la pièce. En effet, pour l'alliage Ti/3% Vol. TiB systématiquement la partie de plus faible épaisseur est plus sombre que le reste de l'échantillon. Cette différence de coloration doit vraisemblablement exister sur les autres fractions volumiques mais n'est pas observable en raison soit d'une épaisseur trop faible pour une fraction volumique de 1%, soit une trop forte épaisseur dans le cas d'une fraction volumique de 5%. Ce dépôt est facilement éliminé par simple passage au bain à ultrasons.

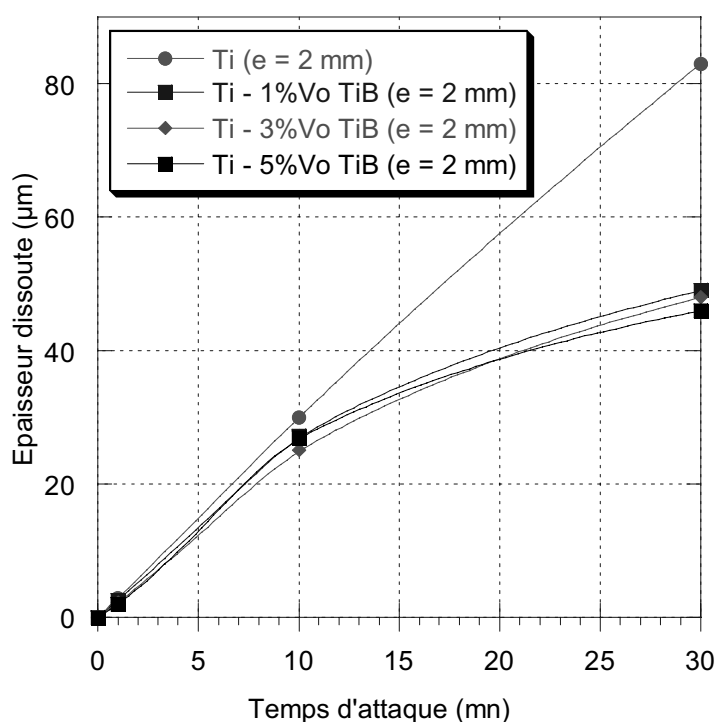


Figure III.20: Evolution de l'épaisseur dissoute pour une pièce d'épaisseur 2 mm en fonction du temps et de la fraction volumique de TiB

La figure III.20 représente l'évolution de l'épaisseur dissoute pour une pièce d'épaisseur 2 mm en fonction du temps et de la fraction volumique de TiB. Si pour des temps de dissolution courts il n'existe pas de différence entre les différents matériaux, pour des temps plus longs la dissolution est plus importante dans le cas du Ti seul. Le même comportement est observé pour une matrice de TA6V et pour les autres épaisseurs (4 et 10 mm). L'étude des faciès de dissolution des matériaux avec TiB ne montre pas de différences avec les matrices seules, si

ce n'est la présence de TiB. Il ne semble pas y avoir d'effet accélérateur de l'attaque par la présence de TiB (fig.III.21).

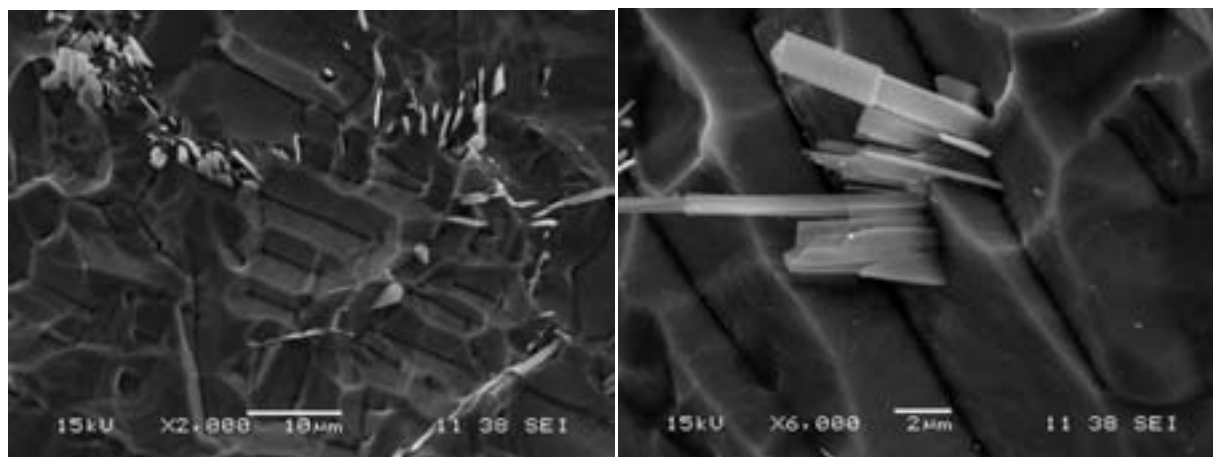


Figure III.21: Faciès de dissolution de d'alliage Ti-1%TiB pour 600 sec. de dissolution (~30 μm dissous).

Il semble donc que le TiB influe sur la dissolution du matériau uniquement à travers la couche qu'il forme en surface. Cette couche limitant la dissolution.

ii. Influence de la taille des grains

Si l'on suppose que le TiB n'a pas d'influence sur le comportement à la dissolution du matériau final, il est intéressant de noter que l'addition de bore permet d'obtenir toute une gamme de tailles de grains allant de 20 μm à 1200 μm en ce qui concerne les grains β primaires.

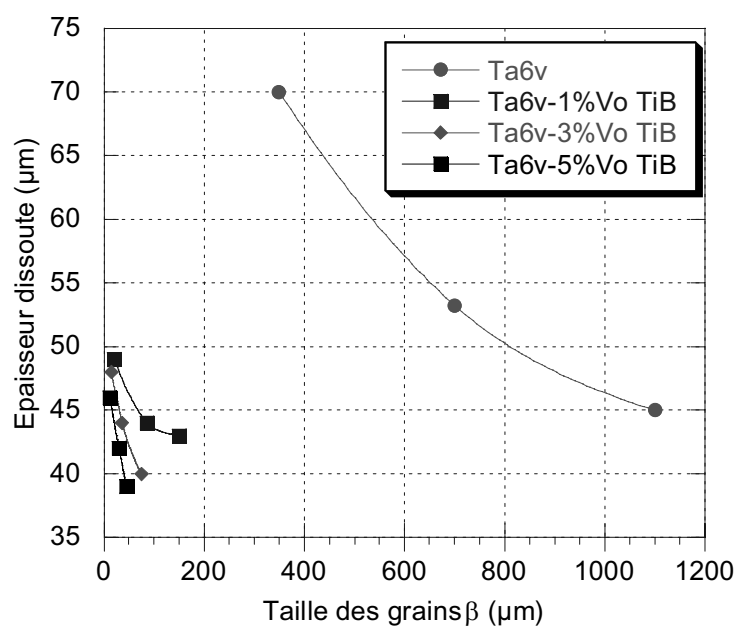


Figure III.22: Evolution de l'épaisseur dissoute en fonction de la taille des grains β primaires, pour 30 mn de dissolution.

L'expression de l'épaisseur dissoute en fonction de la taille des grains montre bien que même si le TiB entraîne une diminution de la taille des grains qui devrait se traduire par une augmentation de la cinétique de dissolution, l'apparition d'un dépôt à la surface engendre l'effet inverse, c'est-à-dire diminue la cinétique de dissolution (Fig.III.22).

iii. Etude du dépôt de surface

Dans le cas des alliages avec du TiB, la dissolution laisse apparaître une coloration noire qui est rapidement éliminée par passage au bain à ultrasons. Cette coloration noire est due à la présence, en surface, d'un dépôt. Ce dépôt correspond aux aiguilles de TiB non dissoutes qui restent enchevêtrées à la surface (Fig.III.23-a). La figure III.23-b montre une surface après dissolution sur laquelle un ruban adhésif a été appliqué puis enlevé. La partie à droite de la ligne pointillée correspond à la surface en contact avec le ruban adhésif. Les aiguilles de TiB sont restées sur le ruban adhésif, laissant apparaître la surface du métal.

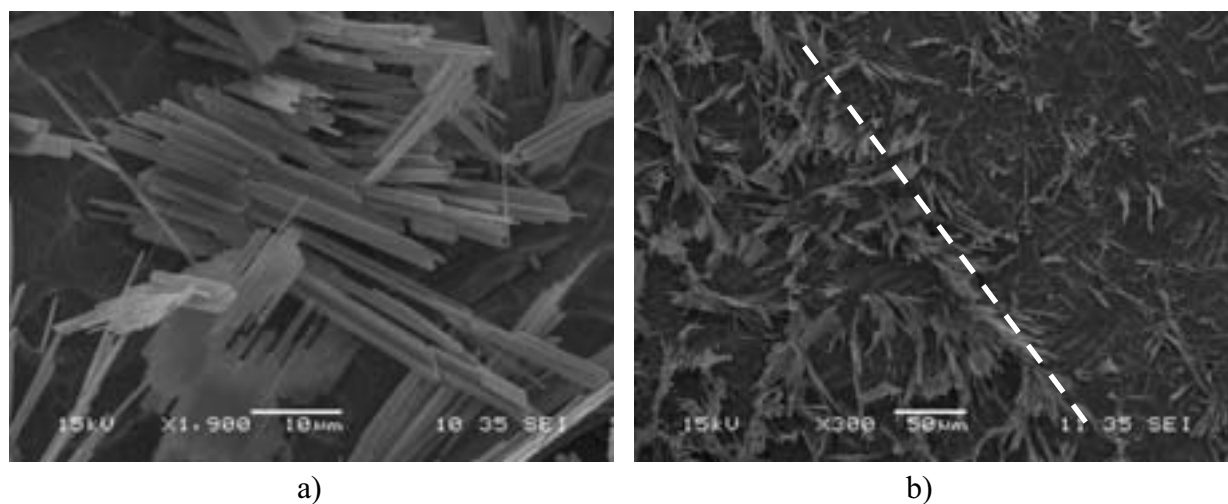


Figure III.23: Structure de la couche de TiB à la surface du métal après dissolution (Ti-3%Vol. TiB, e = 10 mm et t = 30 mn.

La présence de TiB n'entraîne pas de modification en ce qui concerne le comportement intrinsèque d'alliage titane bore à la dissolution. Cependant, le TiB n'est pas attaqué lors de la dissolution. Pendant la dissolution, une fois la matrice dissoute, les aiguilles de TiB ne partent pas dans la solution. Ces aiguilles restent à la surface et forment un dépôt dont la porosité diminue lorsque la fraction volumique de TiB augmente. Ce dépôt va ralentir l'homogénéisation de la concentration de la solution à proximité de la surface du métal. Ce ralentissement sera d'autant plus important que le dépôt sera dense, c'est-à-dire lorsque la

teneur en bore augmente. La concentration en ions Ti^{4+} augmente rapidement à proximité du métal ce qui limite sa dissolution.

5.3. Conclusion

Dans les conditions d'attaques chimiques utilisées dans cette étude, il ressort les points suivants:

- le TiB ne présente aucune dissolution,
- il n'y a pas de couplage significatif entre TiB et la matrice, la vitesse de dissolution n'étant pas plus importante en présence de TiB,
- l'enchevêtrement des aiguilles de TiB contribue à ralentir la cinétique de dissolution du matériau.

6. Conclusion

La faisabilité d'un composite "in situ" base titane (ou alliage) élaboré par un procédé de fonderie classique a été étudiée sur la base d'une comparaison avec le titane et l'alliage TA6V. Cette comparaison est basée sur plusieurs points importants de la fonderie :

- microstructure
- réaction moule métal
- dissolution

La présence de TiB entraîne un affinement important de la microstructure quelle que soit la matrice (Ti ou TA6V). Il n'a pas été constaté d'aggravation de la pollution de la pièce par le moule, cependant il semble que la présence de bore augmente la cohésion du moule avec la pièce, ce qui pose un problème pour l'étape d'usinage chimique. Ce problème est surmonté par une élimination mécanique des morceaux de moule restés adhérents à la surface de la pièce moulée. La dissolution de l'" α -case" ne semble pas poser de problèmes et des résultats similaires à ceux obtenus pour les matrices seules sont obtenus. En ce qui concerne la dissolution du matériau, le TiB, en restant à la surface du métal, limite considérablement la cinétique de dissolution.

D'une manière générale, la présence de TiB améliore la qualité du matériau de fonderie, même si sa présence augmente le nombre et la durée des étapes nécessaires à la réalisation des pièces de fonderie.

Il reste maintenant à déterminer l'impact du TiB sur les propriétés mécaniques du matériau.

Chapitre IV : Comportement aux essais de traction des matériaux Ti-TiB et TA6V-TiB obtenus par un procédé de fonderie

1. Introduction

Au cours des précédents chapitres, il a été montré que des aiguilles de TiB présentant un fort élanement peuvent être obtenues par précipitation "in-situ" dans une matrice de titane mise en forme par un procédé de fonderie classique. Outre le fait que ces aiguilles aient une morphologie très favorable au renforcement d'une matrice métallique, nous avons pu constater un affinement important de la microstructure pouvant lui aussi contribuer au renforcement du métal.

Si le chapitre III a montré que l'incorporation de TiB au titane par fonderie ne pose pas de problème particulier, il n'en reste pas moins, que les propriétés mécaniques du matériau sont un critère déterminant pour une application en aéronautique.

Dans un premier temps, le comportement aux essais de traction sera étudié dans le but de comprendre les mécanismes de renforcement. Dans un second temps, l'étude des faciès de rupture permettra de comprendre les mécanismes de rupture et de déformation mis en jeu pour les matériaux Ti-TiB et TA6V-TiB.

2. Comportement aux essais de traction lente uniaxiale

2.1. Mode opératoire

Les éprouvettes élaborées pour l'étude des propriétés mécaniques sont des éprouvettes à tige plates. La géométrie des éprouvettes de traction est présentée à la figure IV.1-a. Le dimensionnement de ces éprouvettes est directement lié à la quantité de titane fusible à l'aide du dispositif Cyclarc.

Les éprouvettes sont obtenues par moulage à la cire perdue. L'alimentation en métal est directe. La figure IV.1-b représente la géométrie de l'éprouvette avec sa masselotte ainsi qu'une éprouvette coulée. Par cette géométrie, il nous est possible de limiter la présence de porosités dans la pièce et ceci malgré une alimentation directe.

Après la coulée et refroidissement, les pièces sont extraites du moule par destruction de ce dernier. Les pièces sont sablées pour éliminer les résidus de moule, pour être ensuite décapées chimiquement dans une solution aqueuse HF-HNO₃. Par la suite les éprouvettes sont usinées pour obtenir leur forme définitive. Un traitement thermique à 930°C, 2 heures, est effectué.

Ce traitement se fait soit sous vide secondaire (10^{-5} - 10^{-6} mbar), soit sous une pression d'argon de 100 MPa (Compaction isostatique à chaud ou CIC, élimination des porosités).

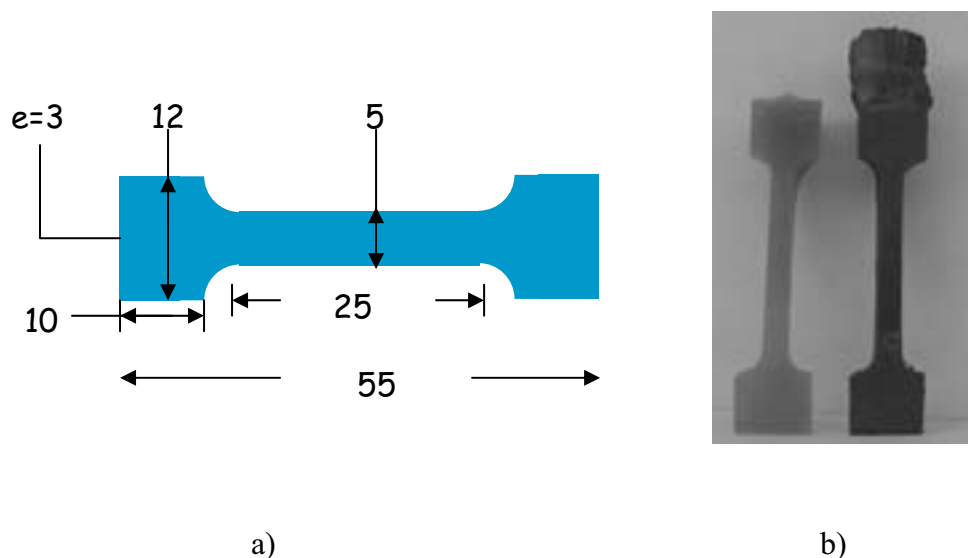


Figure IV.1: a) dimensions (mm) des éprouvettes utilisées durant cette étude b) modèle en cire et éprouvette après décochage du moule.

Les essais de traction sont réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO) sur un banc de traction Instron (cellule de force 10 KN). La vitesse de déplacement de la traverse est fixée à $0,2 \text{ mm.mn}^{-1}$. La déformation est suivie par vidéo extensométrie. Les résultats sont la moyenne d'au moins deux essais. Les courbes de traction obtenues permettent d'estimer la limite d'élasticité, la contrainte maximale et la déformation à la rupture. Le dispositif expérimental utilisé ne permettait pas de déterminer des valeurs significatives du module d'Young.

2.2. Comportement en traction

2.2.a. Le renforcement de la matrice de titane

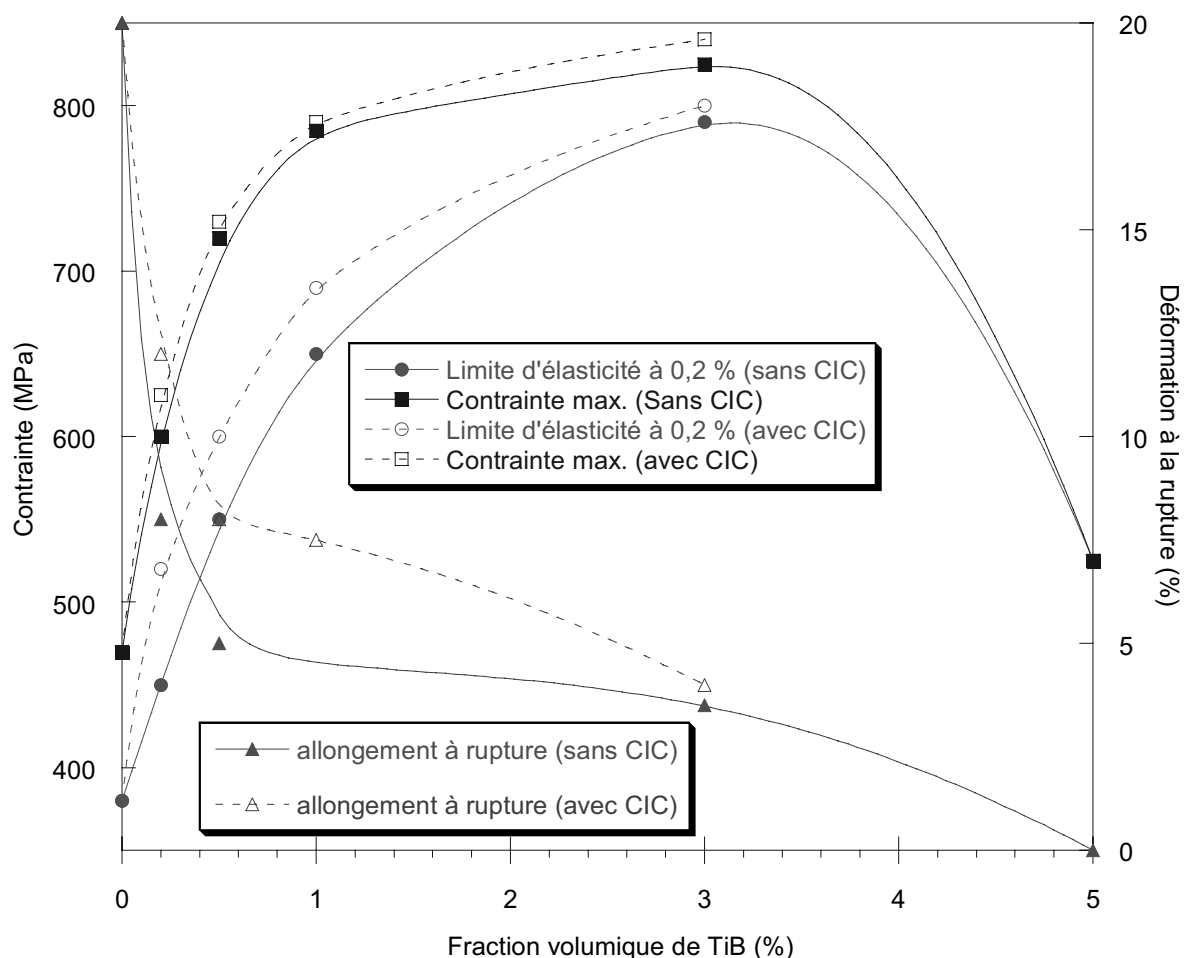


Figure IV.2: Propriétés mécaniques en traction en fonction de la teneur en TiB pour une matrice de titane. Limite d'élasticité, contrainte maximum, déformation à la rupture avec et sans CIC. (les courbes sont obtenues par simple lissage et servent simplement à différencier les ensembles de points)

Le graphique de la figure IV.2 représente l'évolution des propriétés mécaniques en traction, d'un matériau Ti-TiB, en fonction du taux de TiB. La présence de TiB entraîne une augmentation de la limite d'élasticité ainsi que la contrainte à rupture dans une gamme de 0 à 3 % Vol. TiB. Dans cet intervalle la déformation à la rupture décroît de façon continue. Les courbes de traction lente de la figure IV.3 illustrent ces tendances. Pour des fractions de TiB supérieures à 3%Vol., le matériau ne présente plus de déformation plastique macroscopique, la rupture se produit dans le domaine d'élasticité. Le caractère élastique linéaire parfaitement fragile du renfort domine. La résistance mécanique est pratiquement doublée avec 3%Vol. TiB mais chutent de 40% à 5%Vol. TiB.

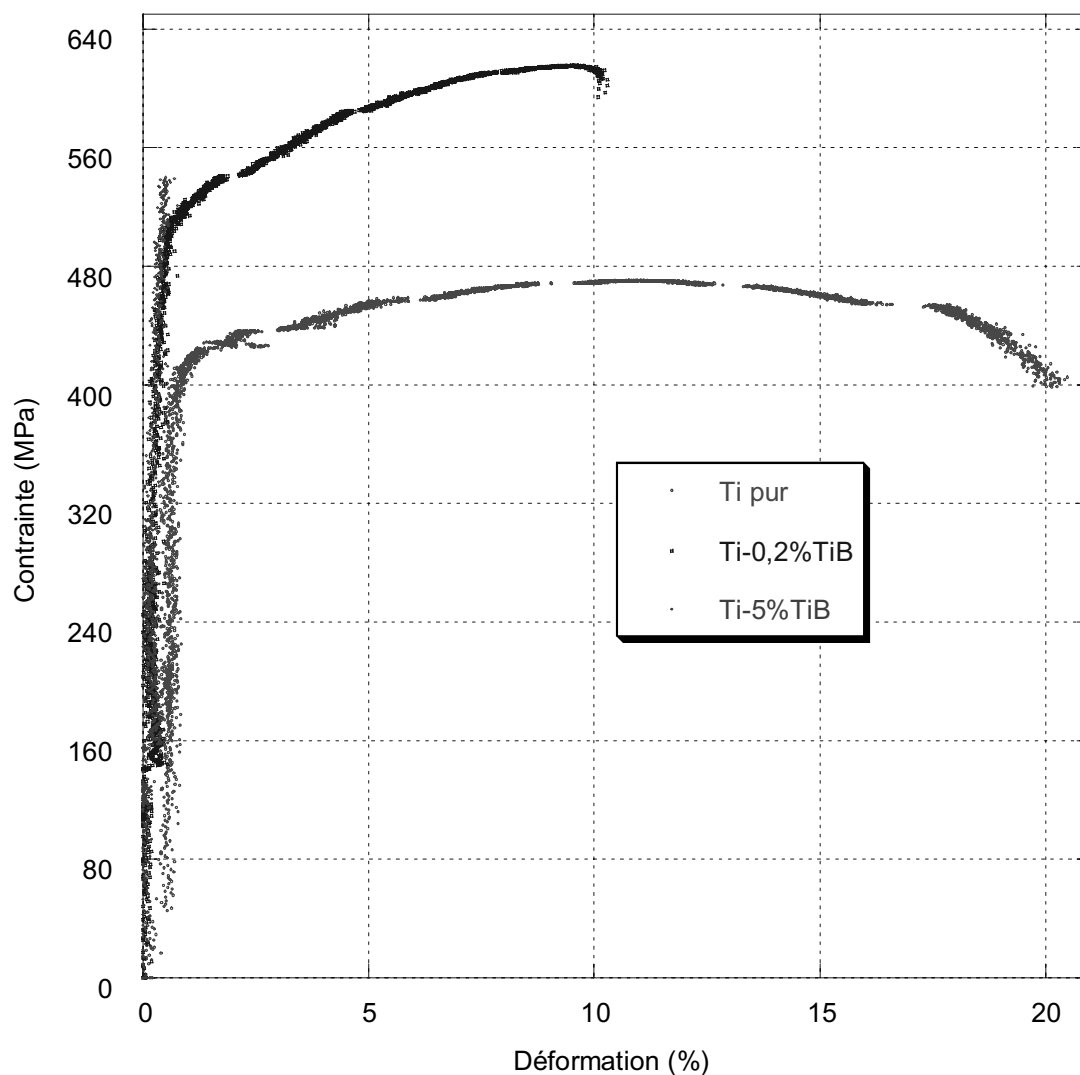


Figure IV.3: Courbe contrainte-déformation pour une matrice de titane renforcée par différentes fractions volumiques de TiB.

Le traitement de CIC, en éliminant complètement les microporosités, permet une légère amélioration du comportement mécanique. Cette amélioration est plus marquée pour les très faibles concentrations en bore. En effet, pour ces compositions l'intervalle de solidification est plus important, par rapport aux concentrations en bore plus élevées. Cela se traduit par la présence en plus grand nombre de microporosités. Sachant que le traitement CIC est intégré dans le procédé, il n'a pas été jugé utile dans cette étude de quantifier la morphologie et la distribution des microporosités.

2.2.b. Le renforcement de la matrice d'alliage TA6V

Le graphique de la figure IV.4 représente l'évolution des propriétés mécaniques du matériau TA6V-TiB en fonction de la teneur en TiB.

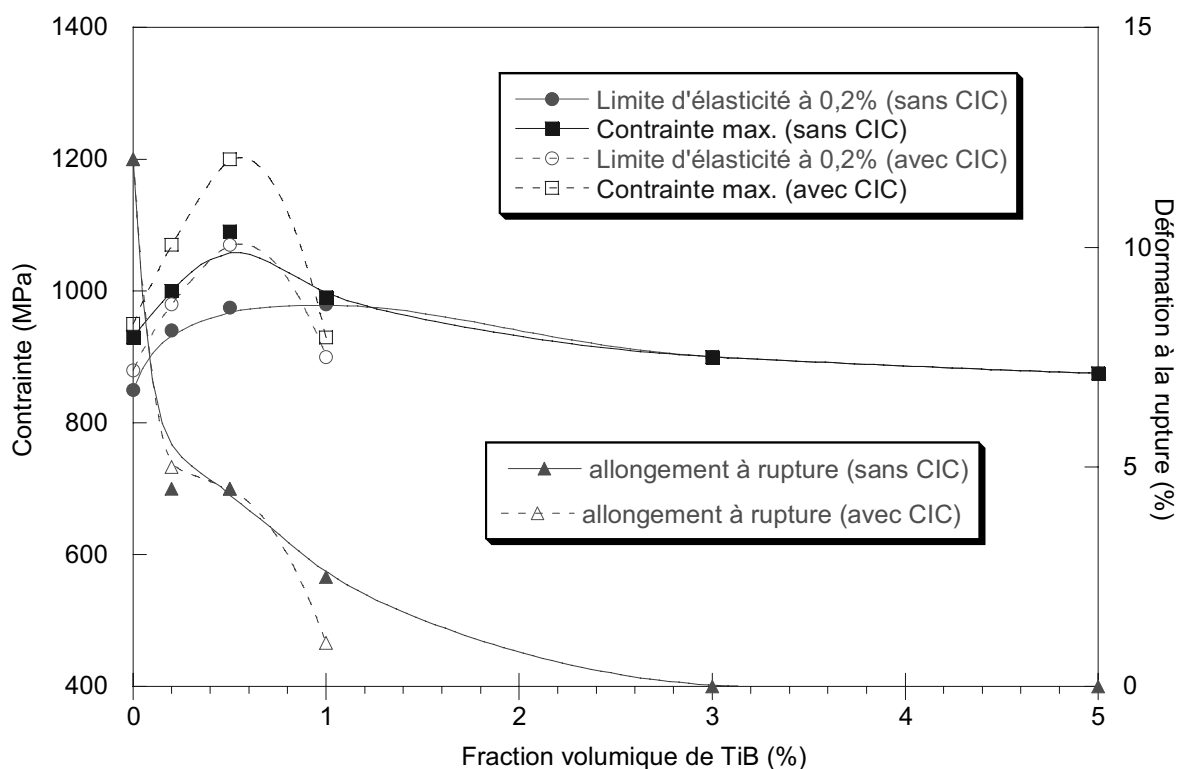


Figure IV.4: Propriétés mécaniques en traction en fonction de la teneur en TiB pour une matrice de TA6V. Limite d'élasticité, contrainte maximum, déformation à la rupture avec et sans CIC. (les courbes sont obtenues par simple lissage et servent simplement à différencier les ensembles de points)

Tout comme dans le cas des matériaux à matrice Ti, il apparaît deux régimes distincts. Le premier régime, dans lequel l'effet de renforcement se traduit par une augmentation de la résistance mécanique accompagnée d'une diminution de la ductilité du matériau. Le second régime est à caractère élastique fragile sans déformation plastique.

Une augmentation de la résistance est constatée avec le traitement de compaction. Cette augmentation est similaire pour des fractions volumiques de TiB allant de 0 à 0,5 %, ce qui traduit une faible variation de l'intervalle de solidification dans cette gamme.

La transition entre les deux régimes s'opère pour de plus faibles fractions de bore dans le cas de TA6V que dans celui de Ti.

La figure IV.5 représente le gain en propriétés mécaniques du matériau renforcé pour les deux matrices étudiées. Les compositions de 0,2 à 0,5 %Vo TiB, permettent un gain de la résistance supérieure à 10% tout en conservant au minimum 4,5 % (TA6V).

Il apparaît donc que l'effet positif du TiB sur les contraintes est plus marqué pour la matrice de Ti que pour la matrice de TA6V.

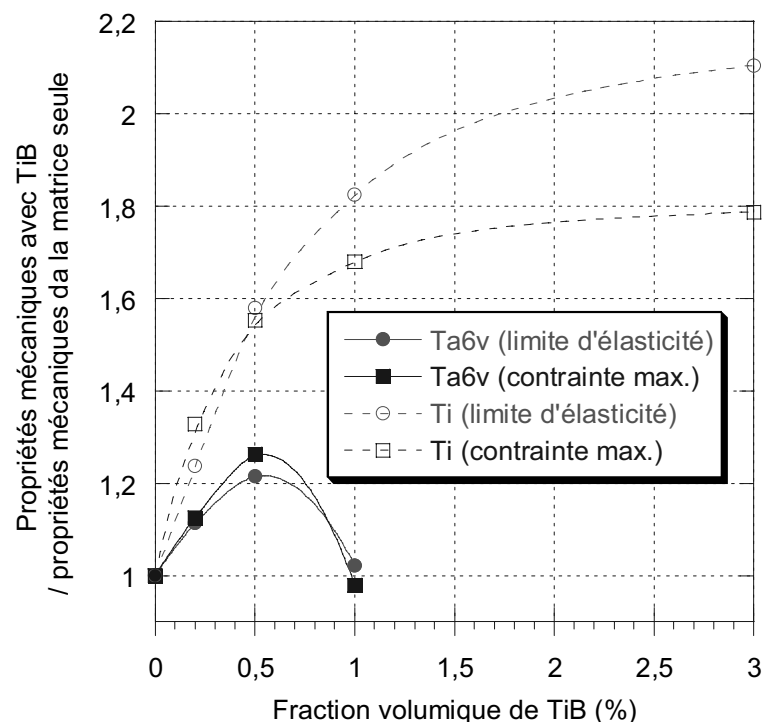


Figure IV.5: Evolution du rapport entre les propriétés mécaniques de la matrice renforcée et de celles de la matrice seule en fonction de la fraction volumique de TiB et pour une matrice de Ti et TA6V.

2.2.c. Discussion

Dans ce paragraphe nous allons tenter de comprendre le ou les modes de renforcement des matériaux Ti - TiB obtenus par fonderie. Seules les compositions présentant un certain niveau de déformation plastique, seront considérées, c'est-à-dire les compositions correspondant au régime ductile défini ci-dessus. La transition entre les régimes ductile et fragile sera abordée dans le paragraphe 3 de ce chapitre qui concerne la rupture du matériau.

i. Matrice Ti

Le domaine ductile de Ti-TiB est plus important que celui du TA6V-TiB. Dans ce matériau, deux phénomènes sont à considérer :

- la présence d'une phase rigide (TiB), $E \sim 500$ GPa [75] de comportement mécanique élastique fragile,
- la cohérence de l'interface Ti-TiB entraîne une grande adhérence entre Ti et TiB
- Un affinement important de la microstructure avec la présence de TiB.

Il est donc raisonnable de penser que le renforcement du matériau est composé d'un mécanisme de transfert de charge à l'interface matrice/renfort et d'un mécanisme de durcissement par les joints de grains.

La limite d'élasticité R_e augmente généralement lorsque la taille des grains diminue. Cet effet est convenablement décrit par la relation de Hall-Petch (1) qui relie la limite d'élasticité à la taille des grains.

$$R_e = R_e^0 + k.d^{-1/2} \quad (1)$$

La limite d'élasticité de l'alliage en fonction de la taille des grains est calculée en tenant compte de la concentration en oxygène (0,2%At.). Les valeurs de k et de R_e^0 (limite d'élasticité pour une taille de grain infinie) dépendent fortement de l'alliage considéré et pour un même alliage de l'évolution des impuretés (O, B, C, N, H). A titre d'exemple le graphique de la figure IV.6 présente l'évolution de la limite d'élasticité du Ti en fonction de la taille des grains et pour différentes teneurs en oxygène [65, 76-78].

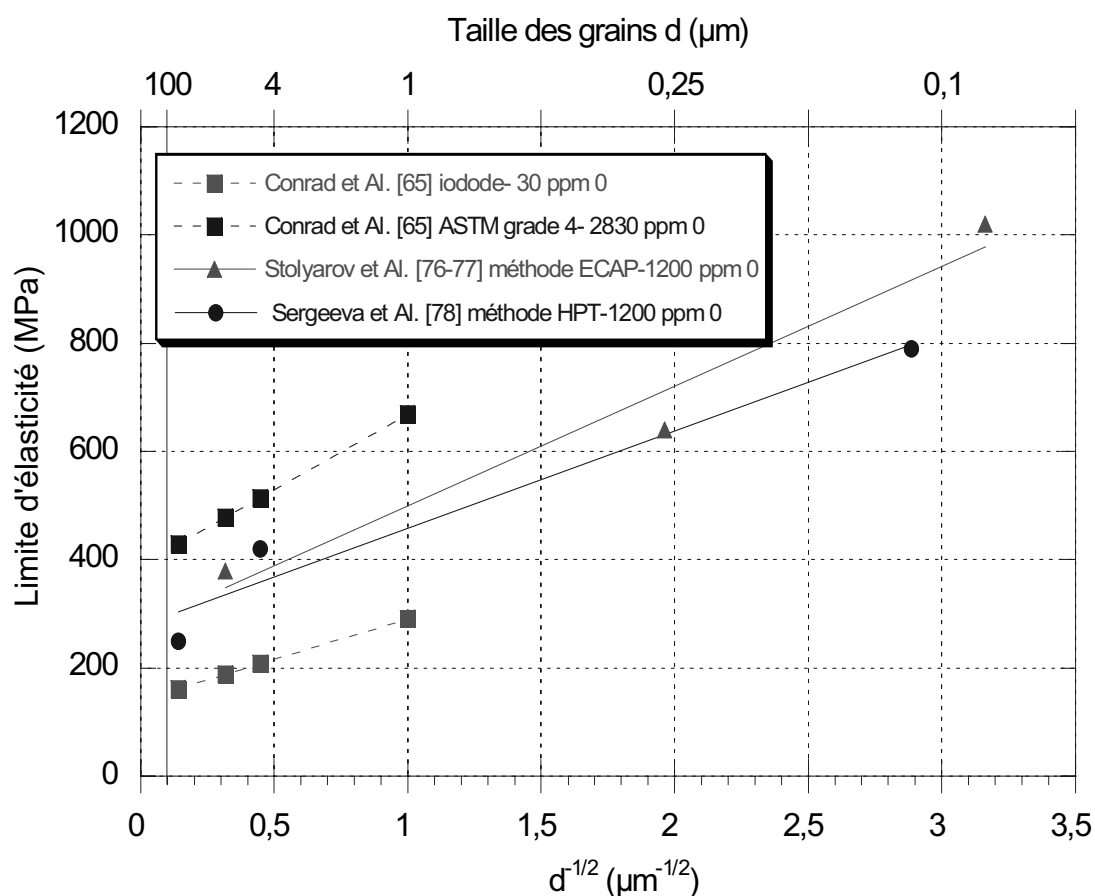


Figure IV.6: Variation de la limite d'élasticité du titane en fonction de tailles de grains.

La présence d'oxygène entraîne l'augmentation de R_e^0 ainsi que de k et ceci de façon non négligeable (Fig.IV.7).

La présence de TiB au sein d'une matrice de Ti entraîne une réduction importante de la longueur des aiguilles α (Fig.IV.8-a). Cette diminution de la taille des grains est accompagnée par une diminution du facteur de forme des aiguilles de TiB (Fig.IV.8-b).

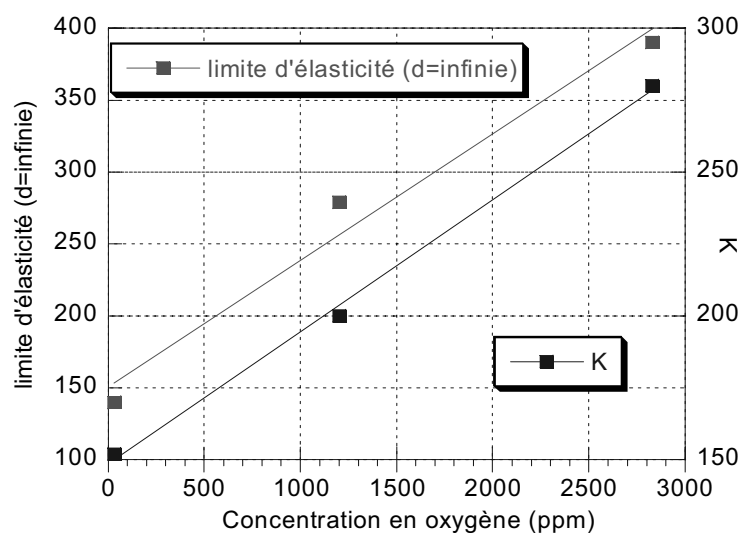


Figure IV.7: Evolution de la pente k et de l'ordonnée à l'origine R_e^0 du modèle de Hall-Patch pour le titane en fonction de la teneur en oxygène.

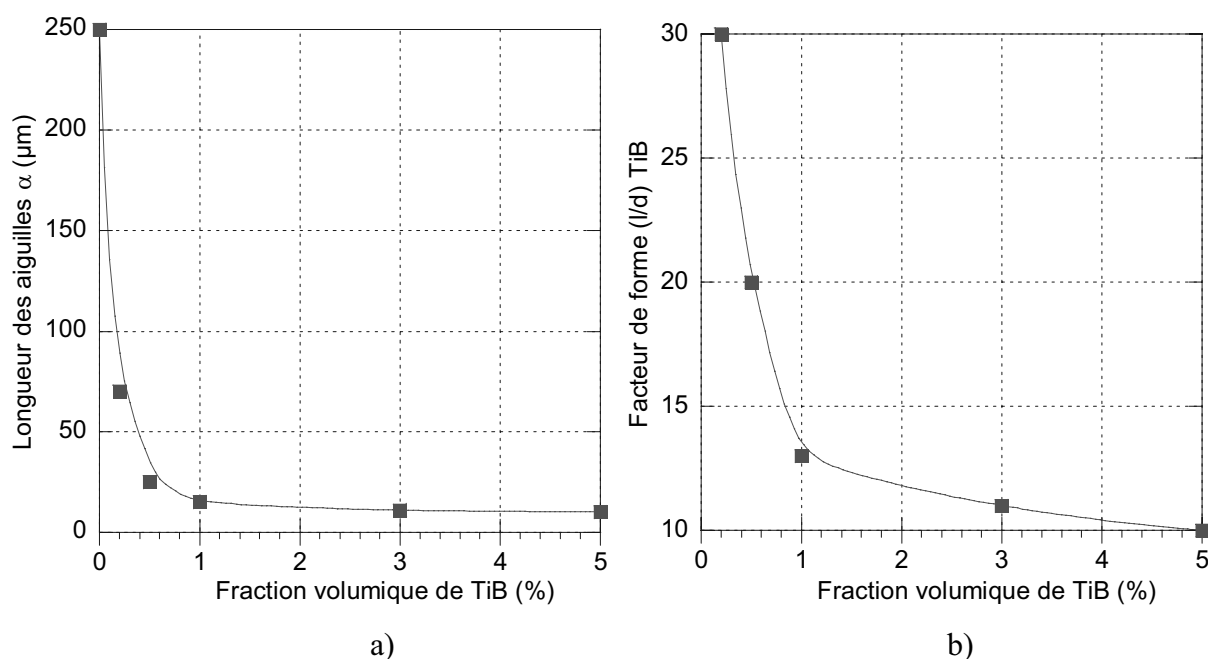


Figure IV.8: Evolution de a) la longueur des aiguilles α b) du facteur de forme de TiB, en fonction de la fraction volumique de TiB pour une matrice de titane. L'épaisseur coulée de la pièce étudiée est de 2 mm.

Nous proposons d'utiliser un modèle type transfert de charge couplé à un modèle type Hall - Petch pour expliquer l'évolution de la limite d'élasticité du matériau Ti-TiB. Un modèle type "shear lag", développé par Cox [79] puis modifié par Nardone et Prewo [80], est utilisé pour calculer la limite d'élasticité du matériau final :

$$R_{e,Ti-TiB} = R_{e,Ti} \cdot \left[0,5 \cdot V_{TiB}^f \cdot \left(2 + \frac{l}{d} \right) + (1 - V_{TiB}^f) \right]$$

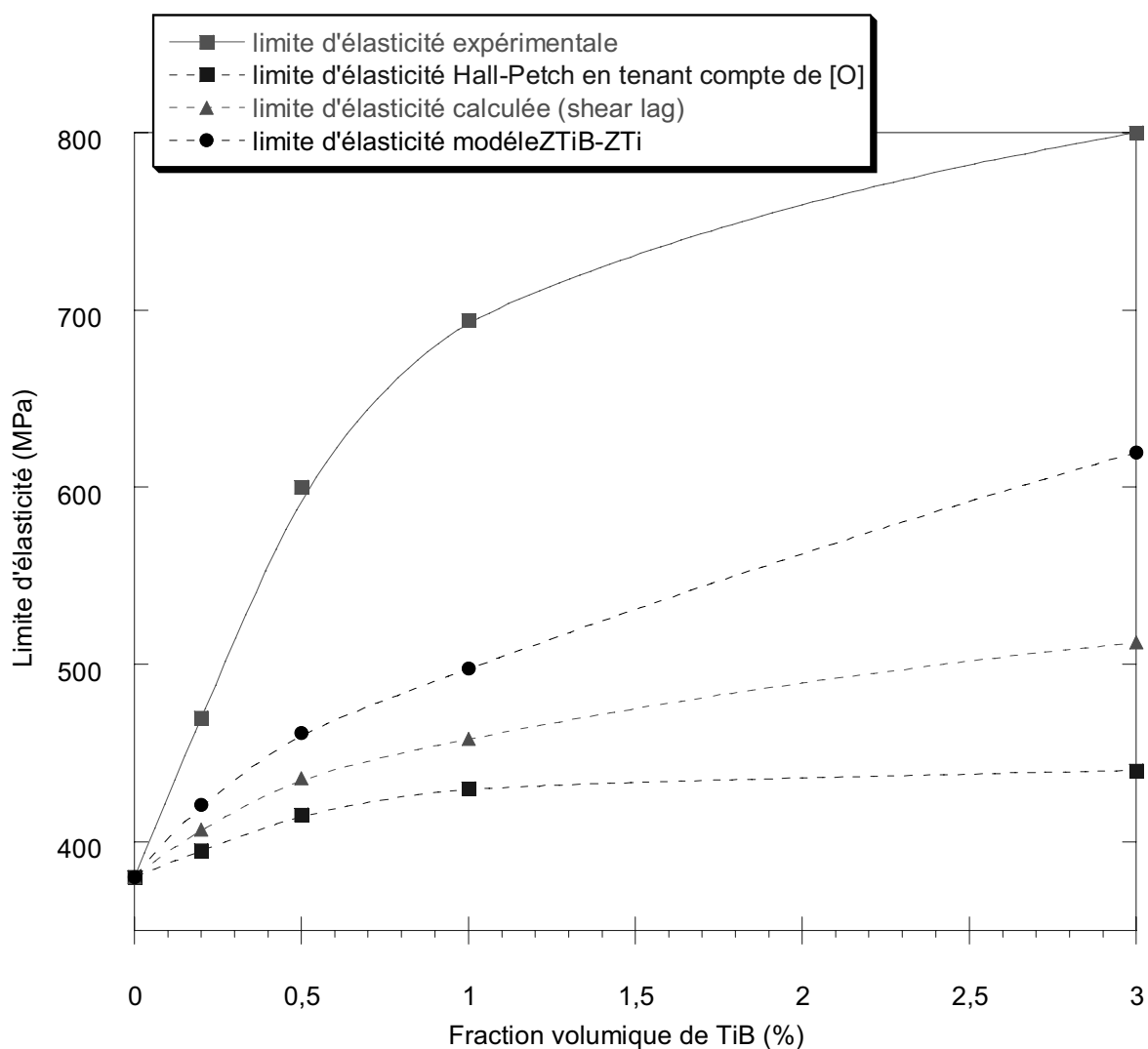


Figure IV.9: Evolution de la limite d'élasticité du matériau Ti-TiB en fonction de la teneur en TiB

La figure IV.9 représente l'évolution de la limite d'élasticité expérimentale (courbe rouge pleine) du matériau en fonction de la teneur en TiB. L'introduction de bore sous forme de TiB

entraîne un affinement important de la matrice de Ti. La courbe en pointillés bleus représente l'évolution de la limite d'élasticité d'une matrice de Ti contenant 0,2 % At. d'oxygène pour une taille de grains similaire à celle observée pour Ti -X%Vol. TiB. La courbe en pointillés verts représente la limite d'élasticité calculée du matériau Ti-TiB par la méthode du "shear lag". Dans l'expression utilisée, le facteur de forme des cristaux de TiB dépend de la fraction volumique, et la limite d'élasticité de la matrice est celle obtenue par Hall-Petch, cette valeur de la limite d'élasticité dépend de la fraction volumique de TiB à travers la taille des grains.

Les valeurs obtenues par ce modèle sont très éloignées des valeurs expérimentales. Les raisons de cet écart sont liées au fait que le modèle du "shear lag" est conçu pour des matériaux présentant une distribution homogène de particules. Or dans les matériaux obtenus par fonderie, les aiguilles de TiB sont localisées sur les anciens joints des grains β et de plus localement orientées. Il faut prendre en compte ces caractéristiques microstructurales dans la modélisation.

La microstructure est composée de zones composées d'aiguilles α , entourées par une zone, de composition eutectique. La figure IV.10 représente la configuration des grains d'aiguilles α entourés de zone eutectique.

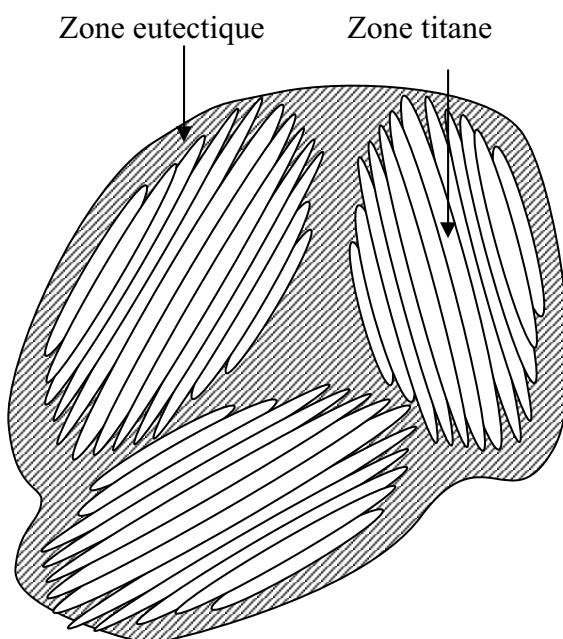


Figure IV.10: Grains d'aiguilles α entourés de zone eutectique.

Les différentes étapes considérées dans l'estimation de la limite d'élasticité du matériau sont :

- calcul de la limite d'élasticité de la zone de composition eutectique. La matrice de Ti dans cette zone possède une taille des grains voisine de 1 μm . Par la loi de Hall-Petch la limite d'élasticité est de 670 MPa. La fraction volumique de TiB dans la zone eutectique est égale à 10,3%. Le modèle du "shear lag" donne une valeur de limite d'élasticité pour cette zone. Cette valeur évolue en fonction de la fraction volumique de TiB via le rapport l/d . Dans cette zone, la faible taille des grains est en partie responsable de l'augmentation des propriétés mécaniques, l'autre partie étant due au transfert de charge.
- calcul de la limite d'élasticité de la zone Ti α . L'absence de TiB dans cette zone permet d'appliquer la loi de Hall-Petch.
- calcul par la loi des mélanges de la limite d'élasticité du matériau. Pour un matériau ayant un V_f donné de TiB, la fraction volumique correspondante de zone eutectique $V_{f,\text{eut}}$ est égale à $V_f X (100/10,3)$.

La courbe en pointillés noirs (Fig.IV.9) représente la limite d'élasticité du matériau Ti-TiB en utilisant cette méthode (modèle ZTi-ZTiB). Les résultats obtenus sont plus proches des résultats expérimentaux que par la simple application du modèle "shear lag". Il semble donc que la prise en compte de cette zone eutectique dans la modélisation mécanique du matériau soit nécessaire. Une analyse mécanique plus fine du modèle ZTi-ZTiB est cependant à envisager dans la perspective de prévoir par le calcul les valeurs expérimentales.

A titre de comparaison, la figure IV.11 représente l'évolution de la limite d'élasticité des alliages Al-XSi-0,5Mg. La fraction de silicium est comprise entre 0 et 13 % massique, c'est-à-dire qu'elle correspond aux compositions allant jusqu'à la composition eutectique (12,7 % mas.). La microstructure de ces alliages est composée de grains d'aluminium primaires entourés du constituant eutectique dans lequel le silicium a une forme aciculaire. Donc d'un point de vue microstructural, les alliages Al-Si et Ti-TiB sont similaires. Sur la figure IV-11 la limite d'élasticité calculée par le modèle du "shear lag" est elle aussi représentée. Les valeurs calculées sont très éloignées des valeurs expérimentales tout comme dans le cas du matériau Ti-TiB (Fig. IV.9). Le renforcement de l'aluminium en présence de Si est dû à des effets de taille des grains, et non à un effet de transfert de charge de l'aluminium sur le silicium. Les

valeurs de module d'Young expérimentales sont très faibles par rapport à celles obtenues par le modèle du "shear lag". On peut faire l'analogie avec l'alliage Ti-TiB pour lequel l'augmentation des propriétés mécaniques trouve son origine dans les changements de microstructure (effets métallurgiques) et non dans la présence d'une phase plus rigide que la matrice (effet composite), ceci d'autant plus que dans le cas du Ti/TiB la fraction volumique de TiB est inférieure à 3%.

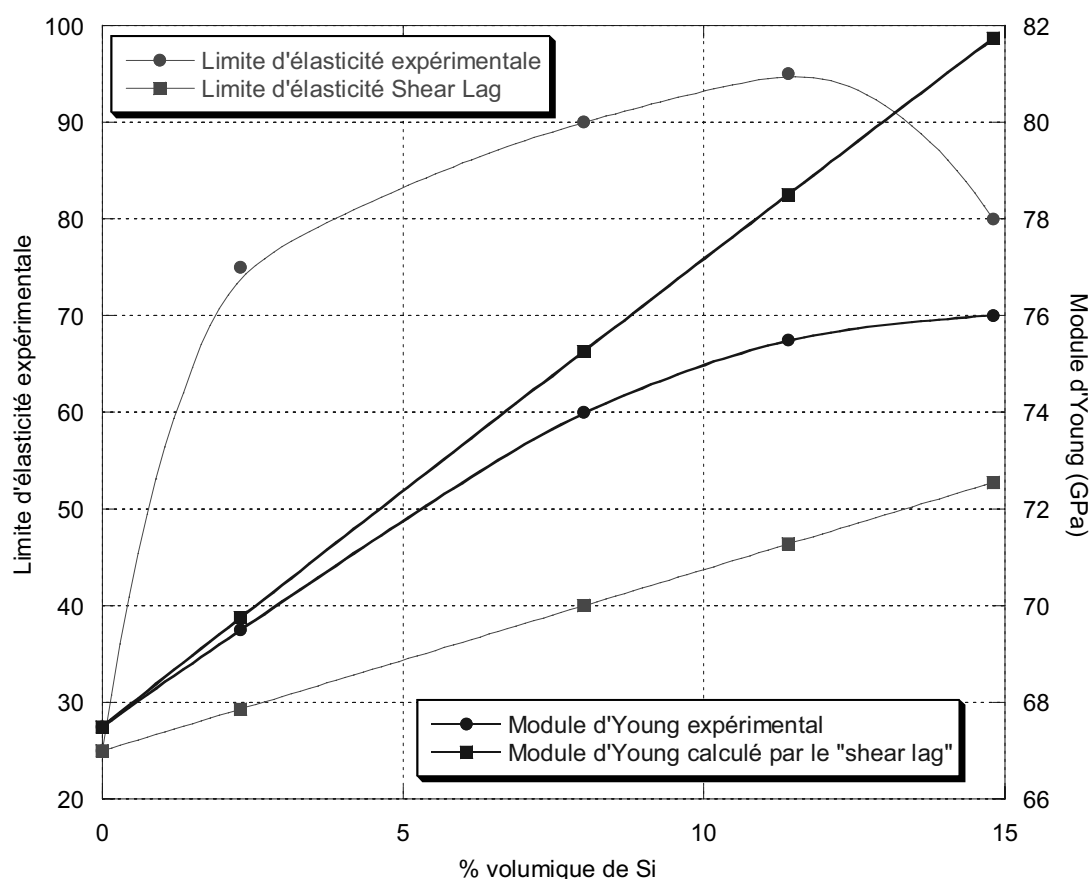


Figure IV.11: Evolution comparée des valeurs de la limite d'élasticité et du module d'Young expérimentales et calculées par le modèle du "shear lag" pour les alliages Al-Si.

ii. Matrice de TA6V

Le comportement d'une matrice TA6V en présence de TiB est très similaire à celui d'une matrice de titane non alliée : évolution de la microstructure, évolution du facteur de forme des TiB (fig.IV.12-a). Cependant, la transition entre le régime ductile et fragile se passe pour des fractions beaucoup plus faibles que dans le cas du titane. L'évolution de la limite d'élasticité est similaire au cas d'une matrice de titane (fig.IV.12-b).

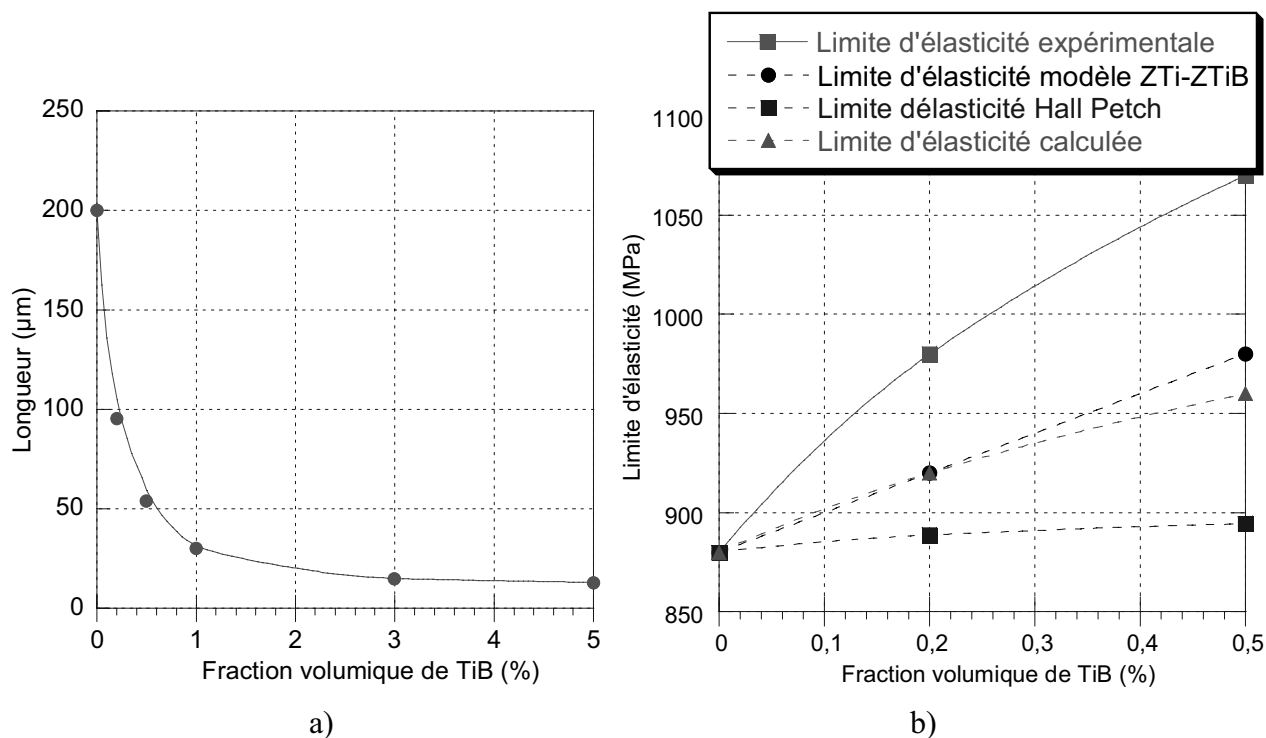


Figure IV.12: a) évolution de la taille de la phase α en fonction de la teneur en TiB, b) évolution de la limite d'élasticité en fonction de la fraction volumique.

2.3. Conclusion

L'étude du comportement mécanique des matériaux à matrice titane pur ou alliée renforcés par précipitation "in situ" de TiB révèle tout d'abord l'existence de deux domaines. Un premier dans lequel le matériau a un comportement élasto-plastique, correspondant aux faibles fractions volumiques de TiB. Le second domaine, pour les fractions volumiques plus importantes, dans lequel le matériau a un comportement élastique fragile. Dans le domaine élasto-plastique, les propriétés mécaniques augmentent de façon notable avec la fraction volumique de TiB. Cette augmentation s'accompagne d'une diminution de l'allongement à rupture. Il n'a pas été trouvé de modèle convenable pour expliquer l'évolution de la limite d'élasticité du matériau. En effet, le modèle du "shear lag", ne peut rendre compte des propriétés du matériau car ce modèle nécessite une distribution homogène de la phase renforçante dans la matrice ce qui n'est pas le cas dans le matériau de fonderie. Le renforcement est dû pour une part importante à l'affinement de la microstructure mais aussi à une composante transfert de charge via les zones de composition eutectique.

La transition entre ces deux régimes a lieu pour des teneurs en TiB plus faibles dans le cas d'une matrice de TA6V que pour une matrice Ti. L'étude des faciès de rupture doit permettre

d'apporter des éléments de réponse sur (i) les raisons de cette transition et (ii) la différence de comportement entre le titane et l'alliage TA6V.

3. Etude des faciès de rupture

3.1. Préambule

Nous allons dans ce paragraphe décrire l'aspect particulier des faciès de rupture obtenus sur les matériaux Ti-TiB. Avant de montrer les faciès de tels matériaux, il est nécessaire d'effectuer quelques rappels sur la rupture du titane et les faciès associés ainsi que sur la cristallographie du TiB et les relations cristallographiques existantes entre Ti et TiB.

3.1.a. Mode de déformation et faciès de rupture du titane α

i. Glissement dans la structure hexagonale compact

Les modes de glissement dans une structure cristalline sont définis tout d'abord par un plan de glissement, qui est généralement un plan dense et par une direction de glissement qui généralement possède un vecteur de Burger.

On distingue 5 systèmes de glissement principaux dans 4 plans de glissement dans les métaux de structure hexagonale (Fig.IV.13).

Ces systèmes de glissement sont :

- glissement basal
- glissement prismatique
- glissement pyramidal de 1^{ère} espèce
- glissement pyramidal de 2^{ème} espèce

Chaque métal possède un système de glissement principal (celui dont la scission critique est la plus faible). Dans le cas du titane et du zirconium, il s'agit du glissement prismatique. Les autres systèmes de glissement sont toujours des systèmes secondaires

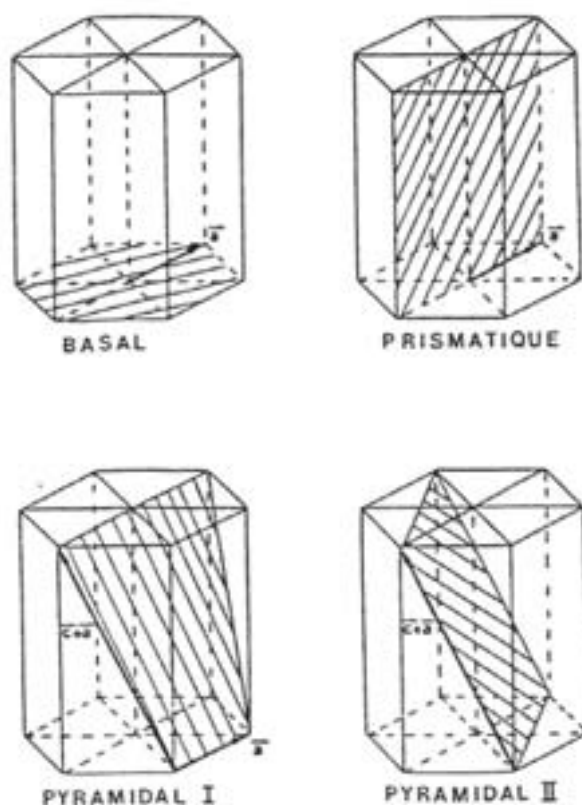


Figure IV.13: Représentation des différents modes de glissement dans le Ti- α .

ii. Faciès de rupture associés

Les faciès de rupture dont nous allons parler ont été pour la première fois observés pour des essais de corrosion sous contrainte d'alliage de titane en milieu aqueux halogéné, ou encore pour des alliages de zirconium dans le même milieu. Toutefois, ce type de faciès a pu être observé dans le cas de rupture purement mécanique d'alliage de titane. Cette rupture est transgranulaire et le faciès résultant se compose de zones de clivage qui sont raccordées entre elles par de grandes cannelures appelées "flûtes" par Aitchison et Cox [81]. On appelle système de flûtes un ensemble de flûtes contenues dans un même plan et parallèles entre elles. La formation des flûtes résulte d'une striction interne par glissement restreint au système $(10-10) \langle 11-20 \rangle$.

Paties et Al. [82] ont montré que lors d'essais de traction lente sur du titane pur de grade T60 et T40, les faciès de rupture associés étaient composés essentiellement de flûtes, avec une rupture finale à cupules. Ils ont montré que dans le cas du T60 (teneur en fer plus importante

qui conduit à la présence d'une seconde phase intermétallique aux joints de grains), les flûtes étaient plus longues et orientées que dans le cas du T40. Les auteurs ont attribué cette différence de comportement aux variations de la concentration en oxygène entre le T40 et le T60, mais nous verrons dans ce paragraphe que la présence de précipités intermétalliques aux joints de grains est sans doute aussi responsable de cette différence de comportement.

Dans cette même étude, il est montré qu'une forte texture cristallographique favorise l'apparition de flûtes sur la surface de rupture. La figure IV.14 représente le faciès de rupture de l'alliage T60 rompu à l'air.

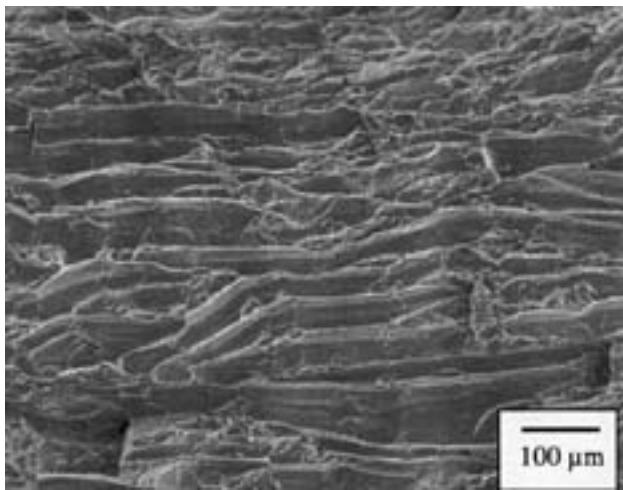


Figure IV.14: Faciès de rupture sur l'alliage T60, flûtes fortement allongées [82].

3.1.b. Interface Ti(α) - TiB

Le cristal de TiB possède une structure orthorhombique de type FeB (B27). Le TiB croît préférentiellement le long de l'axe [010] et possède donc une morphologie aciculaire. De nombreux auteurs ont étudié l'interface entre le TiB et le Ti- α . De ces études, il ressort trois relations d'orientations entre le TiB et le Ti- α . Ces trois relations sont représentées sur la figure IV.15.

Il est à noter que le TiB présente des défauts d'empilement (Fig. IV.16) dans les plans de la famille (100). Ces défauts correspondent à l'absence d'une couche, soit de bore, soit de titane. La présence de tels défauts peut entraîner le clivage des aiguilles de TiB.

Mode I	Mode II	Mode III
$[010]_{\text{TiB}} // [01-10]_{\text{Ti-}\alpha}$	$[010]_{\text{TiB}} // [11-20]_{\text{Ti-}\alpha}$	$[100]_{\text{TiB}} // [0001]_{\text{Ti-}\alpha}$
$[001]_{\text{TiB}} // [0001]_{\text{Ti-}\alpha}$	$[001]_{\text{TiB}} // [0001]_{\text{Ti-}\alpha}$	$[010]_{\text{TiB}} // [11-20]_{\text{Ti-}\alpha}$
		$(100)_{\text{TiB}} // (0002)_{\text{Ti-}\alpha}$

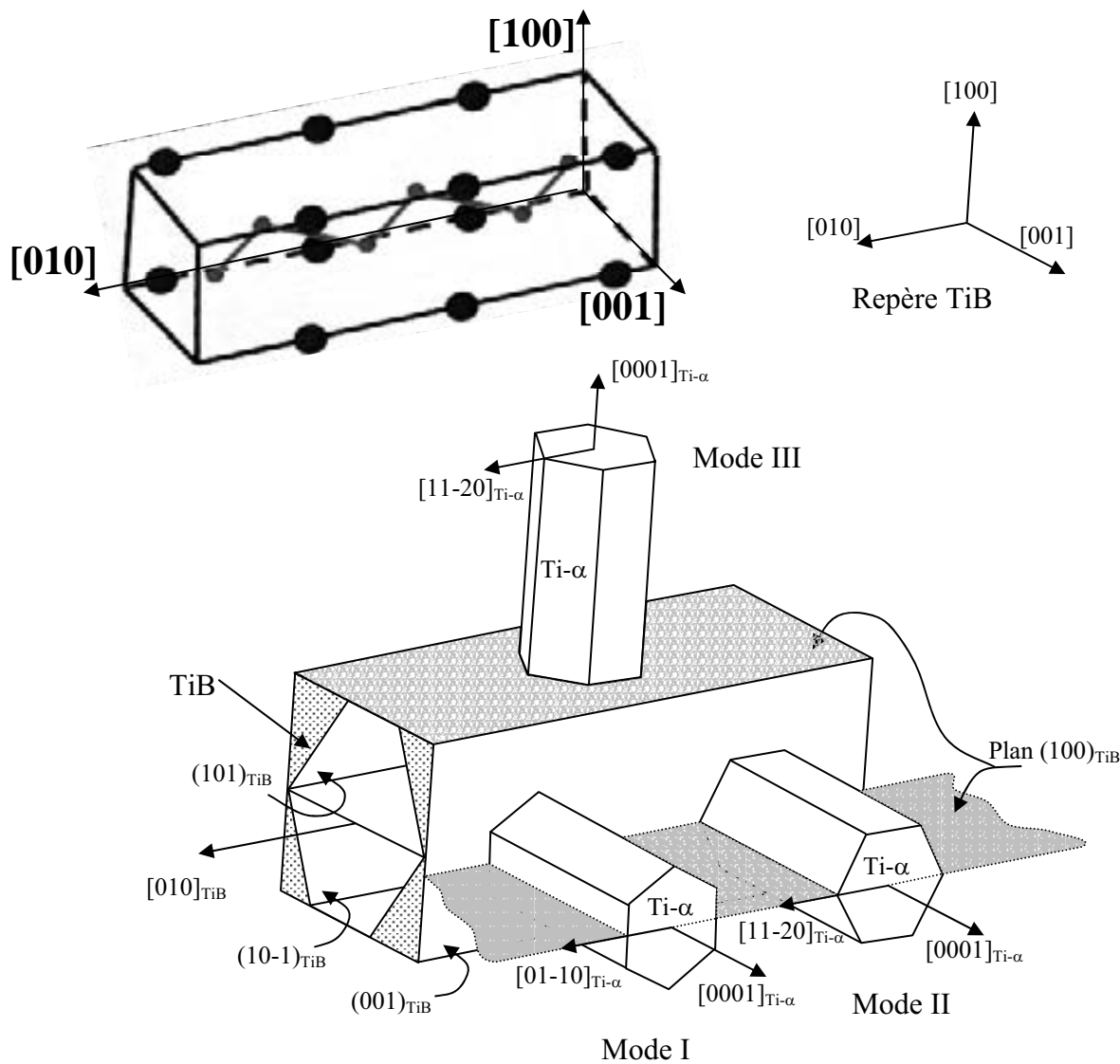


Figure IV.15: Relations d'orientation entre TiB et Ti- α . [83]

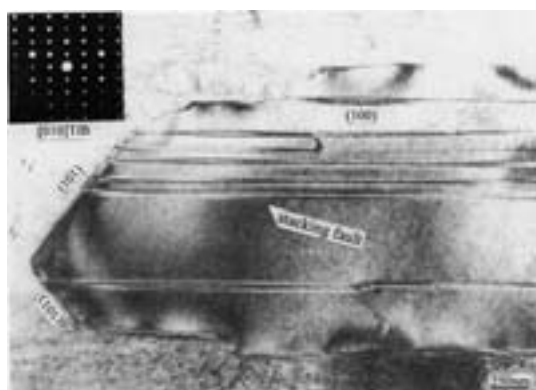


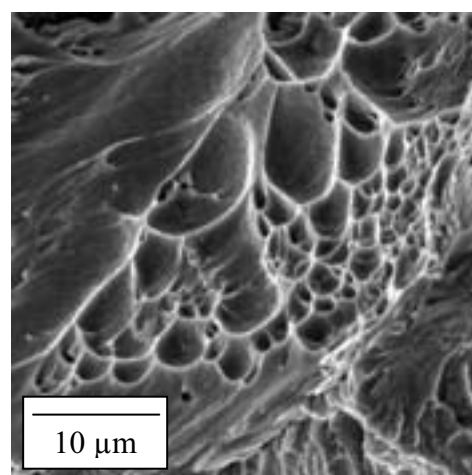
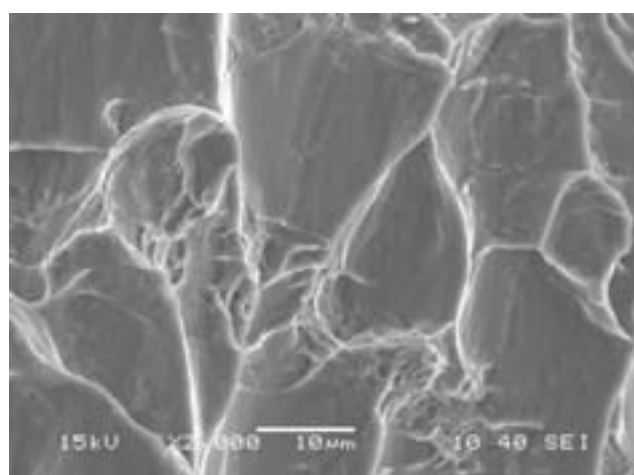
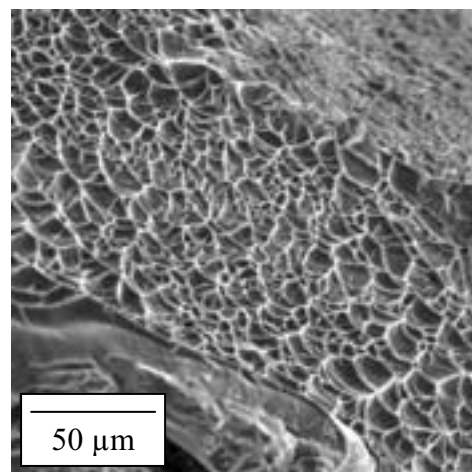
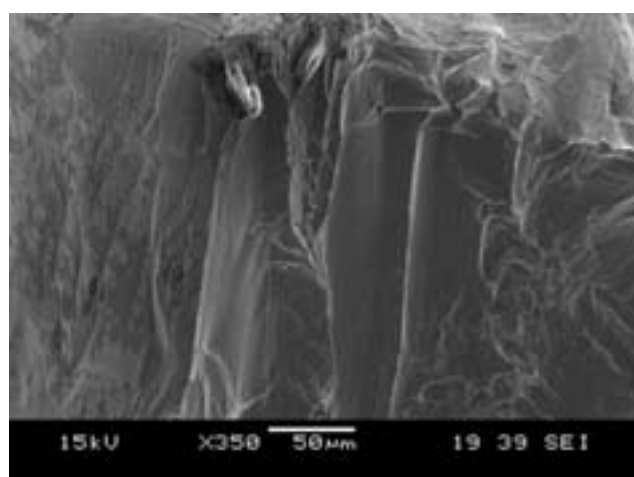
Figure IV.16: Cliché MET montrant les défauts d'empilement (macles) dans les plans (100) [83].

Le clivage du TiB peut avoir un effet catalyseur de la rupture de la matrice comme cela se passe avec une matrice sans TiB soumise à une corrosion sous contrainte.

3.2. Résultats

3.2.a. Matrice Ti et TA6V

Nous avons dit, dans le paragraphe précédent, que les morphologies de type flûte apparaissent généralement suite à des clivages. Pour le titane, dans des conditions particulières (corrosion sous contrainte) les zones de clivage sont nombreuses. Dans le cas d'une rupture purement mécanique (traction à l'air) ce phénomène est considérablement moins marqué dans la mesure où le titane ne possède qu'un seul plan de clivage ce qui limite donc la proportion de clivage.



a) Ti

b) TA6V

Figure IV.17: Faciès de rupture associés au a) Ti et b) TA6V.

La figure IV.17-a représente de tels faciès. Les flûtes sont de petites dimensions, peu orientées et les ligaments ductiles se rejoignent aux extrémités. Des cupules fines et peu profondes sont observées au niveau de la rupture finale.

Les faciès de rupture associés à l'alliage TA6V sont présentés sur la figure IV.17-b. Ces faciès sont composés de cupules fines et peu profondes semblables à celles observées dans les zones de rupture finale du titane.

3.2.b. Modifications dues au TiB : matrice Ti

i. Effet d'une aiguille

La présence de TiB engendre certainement de nombreuses modifications sur les faciès de rupture dans la mesure où les propriétés mécaniques se trouvent elles même modifiées. Peu d'études sont disponibles sur cet aspect et concernent souvent des matériaux extrudés, avec un alignement important des aiguilles de TiB dans le sens de la sollicitation.

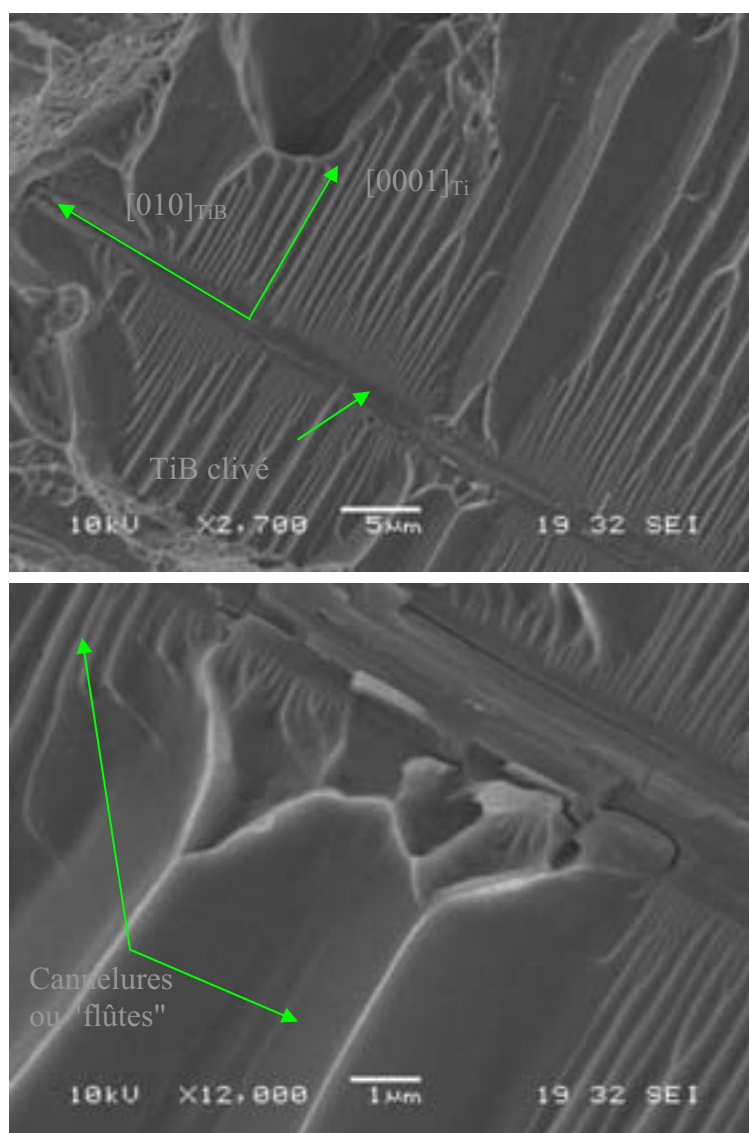


Figure IV.18: Morphologie de la surface de rupture autour d'un TiB clivé dans une matrice de titane.

Cependant, il ressort que les précipités de TiB se clivent de façon aisée suivant des plans parallèles à leur axe de croissance [010].

L'observation (Fig. IV.18) des faciès en présence de TiB révèle la présence de zones clivées. Autour du TiB apparaît une zone titane, extrêmement fine où l'on observe des ligaments ductiles fins et rapprochés. Les flûtes se trouvent entre les ligaments ductiles. En s'éloignant du cristal de TiB, on observe la coalescence des flûtes, signifiant que ces dernières prennent naissance à l'interface Ti-TiB et se propagent ensuite vers la matrice.

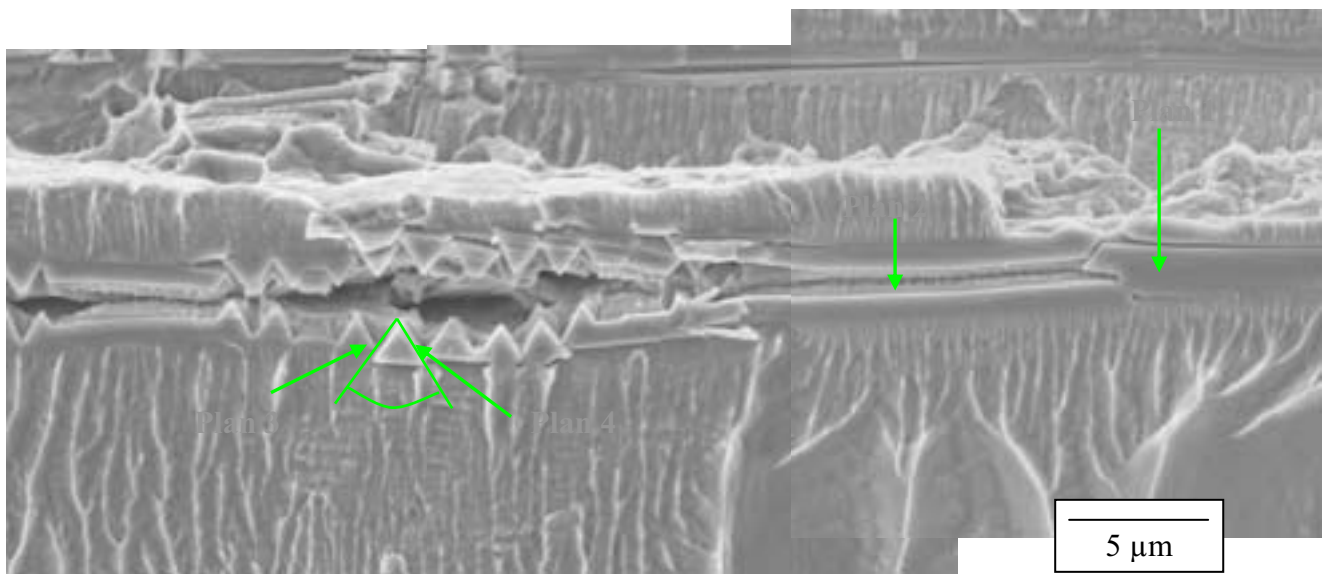


Figure IV.19: Cristal de TiB présentant plusieurs plans de clivage

Sur certaines zones, on observe (Fig. IV.19) des flûtes peu profondes, avec des ligaments ductiles, et beaucoup moins rectilignes que dans le cas précédent. En ce qui concerne le cristal de TiB, 4 plans de clivage sont observables.

Le premier plan semble être parallèle au plan moyen des flûtes. Les trois autres plans semblent, quant à eux, être perpendiculaires au premier plan et donc au plan moyen des flûtes. Ces 4 plans sont représentés sur la figure IV.19.

L'angle entre les plans 3 et 4 est de l'ordre de 67° . L'étude de la structure cristallographique de TiB révèle que seulement deux familles de plans réticulaires forment un angle proche de 67° . Ces deux familles sont les plans (0-1-1) et (01-1) formant un angle de $67,3^\circ$. Par ailleurs ces plans sont perpendiculaires aux plans (100), ce qui laisse supposer que le plan 1 correspond au plan (100). Le plan 2 correspond donc dans cette configuration au plan (001). La figure IV.20 représente les projections de la maille de TiB suivant [100] (Fig.IV.20-a) et suivant [010] (Fig.IV.20-b), les différents plans de clivage y sont représentés. Il est intéressant

de remarquer que la séquence d'empilement de ces plans est la même, c'est-à-dire TiTiBBTiTi (Ti désignant un plan constitué uniquement d'atome de Ti et B un plan constitué uniquement d'atome de B).

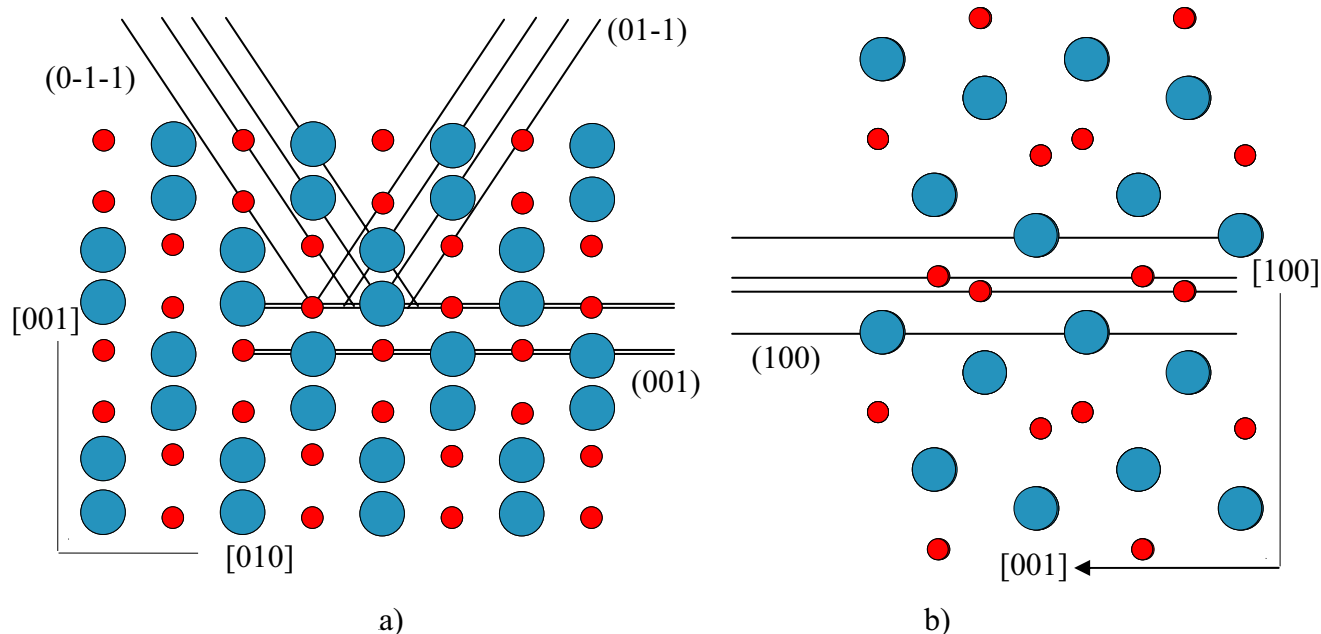


Figure IV.20: Projection de la maille du TiB suivant a) [100] b) [010].

Selon Lu et Al. [83], cette séquence d'empilement est à l'origine de la formation de défauts d'empilement (macles) dans les plans (100). Ces mêmes défauts étant une cause possible de clivage du cristal de TiB. Cependant il semble que si les macles sont la conséquence d'une séquence d'empilement particulière, elles ne sont pas la cause du clivage de TiB. En effet, la présence de macles dans les autres plans de clivage n'a, à notre connaissance, jamais été rapportée.

La présence de ces plans de clivage est la résultante de l'orientation locale du champ de contrainte. Mais dans tous les cas, le clivage des plans contenant la direction [010] du cristal de TiB génère un faciès de rupture composé de flûtes

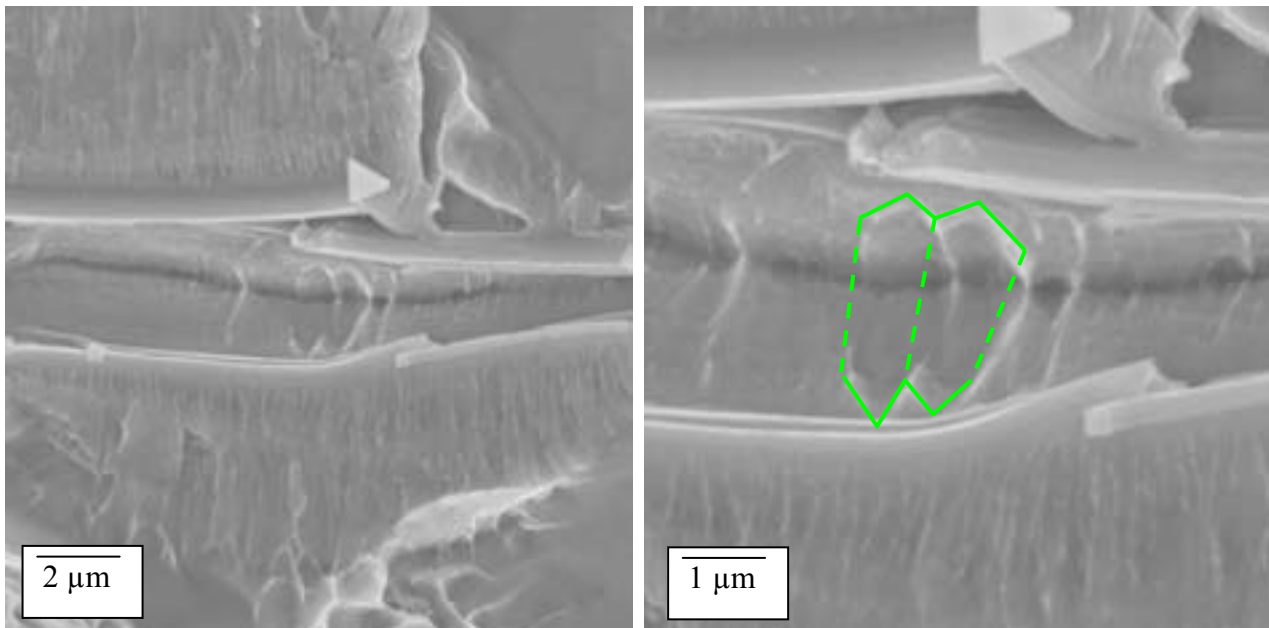


Figure IV.21: Clivage de TiB suivant le plan (001) avec présence de flûtes en section.

La figure IV.21 montre que le clivage du TiB selon (001) active, lui aussi, le mode de déformation $(10-10) \langle 11-20 \rangle$. Entre les deux parties clivées du TiB il est possible d'observer des cavités dont la section est proche d'un hexagone. Ces cavités sont en fait des flûtes vues en section. Si le plan de clivage de TiB est (001), alors ces flûtes correspondent à la déformation des cristaux de Ti- α dont la relation avec le TiB est décrite par le mode III.

De nombreux auteurs [84-86] relèvent que lors d'essais sur des éprouvettes entaillées fortement texturées, c'est-à-dire avec un alignement important des cellules hexagonales du Ti- α , le mode de glissement $(10-10) \langle 11-20 \rangle$, générant des faciès type flûte, est activé pour la propagation de fissures répondant aux critères suivants :

- direction de propagation [0001]
- plan de propagation (1-210) ou (10-10)

Le mode de glissement $(10-10) \langle 11-20 \rangle$ est le mode principal de déformation du Ti- α , c'est-à-dire qu'il est associé à une scission critique faible. Les facteurs d'intensité de contrainte critique (K_{Ic}) associés à ces modes de fissuration sont faibles (modes encadrés en pointillés) et pratiquement deux fois moins élevées que pour les autres modes de propagation de fissures (Fig. IV.22).

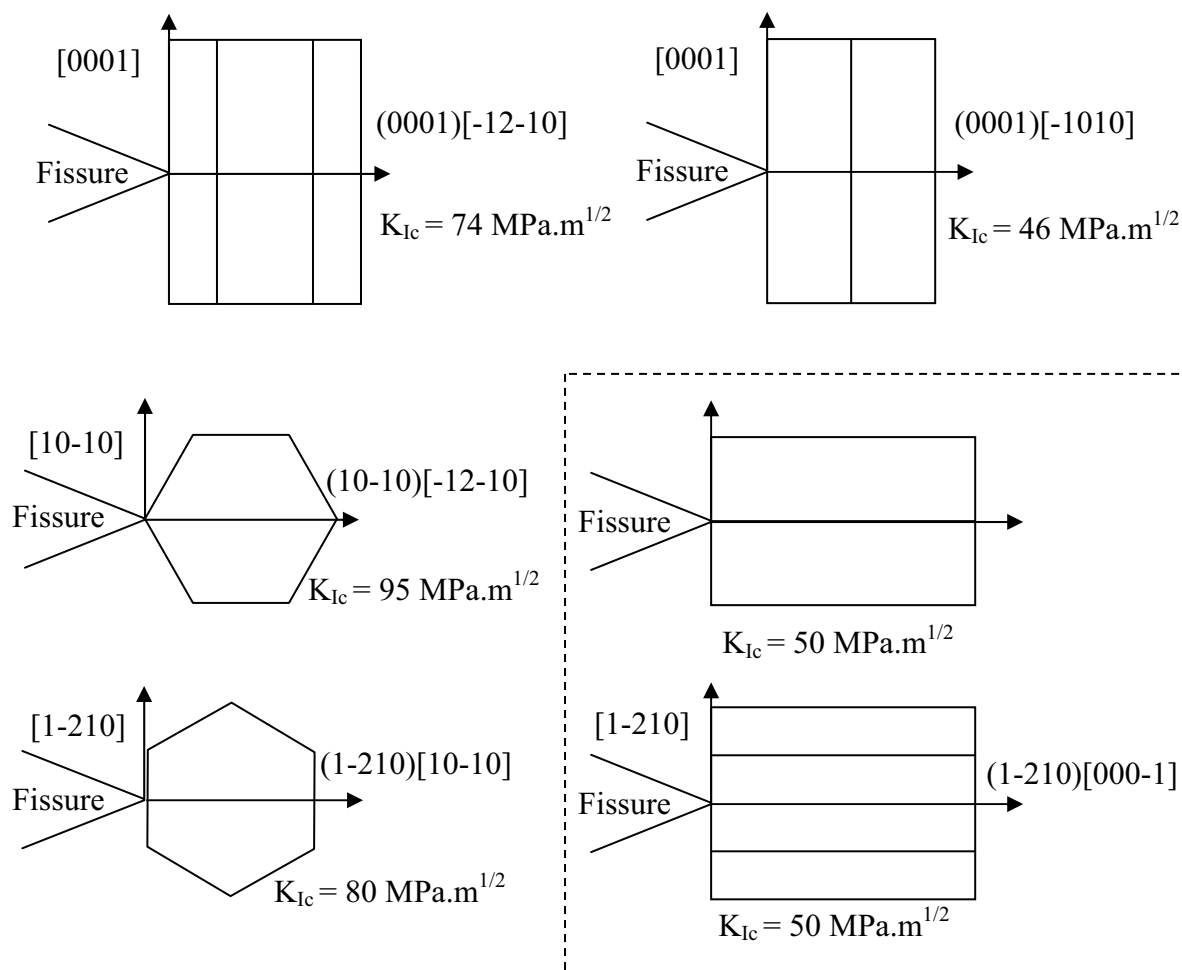


Figure IV.22: Mode de propagation de fissure par rapport à la cellule du Ti- α et les K_{Ic} associés d'après [84].

Il semblerait donc que la formation des flûtes soit fortement liée aux zones clivées. En effet l'apparition d'une zone clivée correspond en fait à la formation d'une entaille au sein du matériau. Il y a alors une augmentation locale du niveau de contrainte en bout d'entaille. L'activation du système de glissement (10-10) $\langle 11-20 \rangle$, et donc la formation de flûtes semble être la réponse du titane pour accommoder cette concentration de contrainte.

Dans le cas particulier de la corrosion sous contrainte (CSC), les systèmes de flûtes font souvent la jonction entre deux zones clivées, cependant, le clivage se produit essentiellement dans le plan de base ou suivant des plans proches du plan de base, par action du milieu extérieur. Les flûtes se forment ensuite de manière purement mécanique. La distance entre ces zones de clivage va entraîner deux morphologies de flûtes (Fig.IV.23).

Dans le cas où les zones de clivage sont proches, il y a un système de flûtes reliant ces deux zones. La croissance des flûtes se fera par glissement de faibles amplitudes et ces dernières seront étroites et peu profondes (Fig.IV.23-a).

Si les zones de clivages sont éloignées, deux systèmes de flûtes apparaissent à partir de chaque zone de clivage pour ensuite se rejoindre. La rupture en s'éloignant entraîne la coalescence des flûtes qui deviennent plus larges et plus profondes permettant des glissements de plus grandes amplitudes (Fig.IV.23-b).

Le second cas est plus propice à engendrer un certain niveau de déformation plastique.

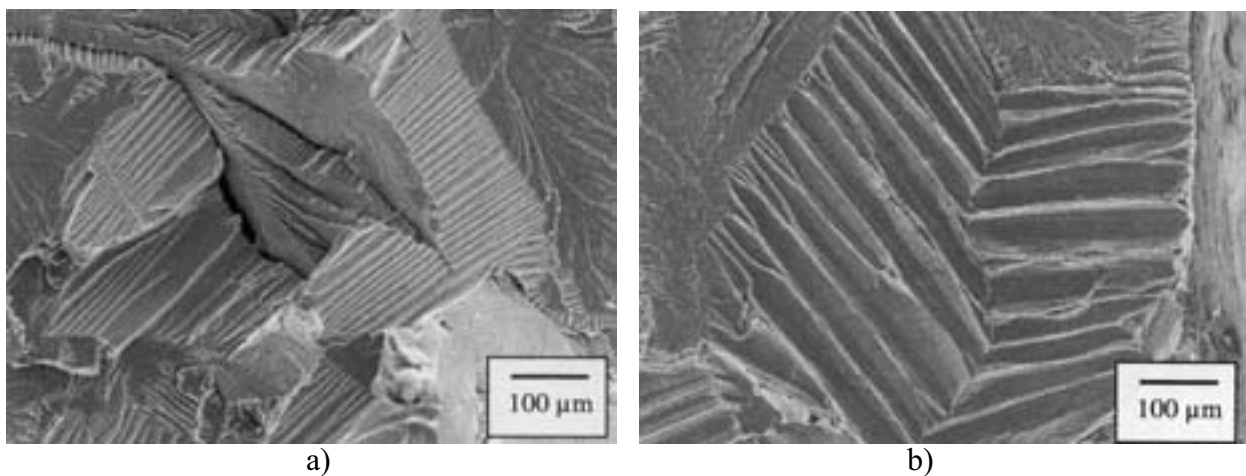


Figure IV.23: Jonction de zones clivées par formation de flûtes d'après [82]

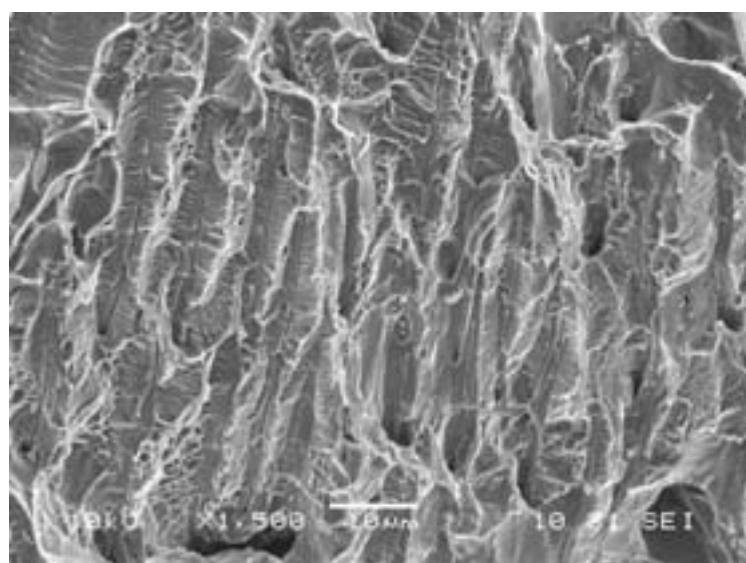
Certains plans cristallographiques du TiB, et plus particulièrement leurs séquences d'empilement, sont à l'origine du clivage du borure de titane. Ces surfaces clivées constituent des fissures à l'intérieur du matériau puisque l'interface entre Ti- α et TiB est cohérente. Les relations d'orientation entre Ti- α et TiB sont telles que les fissures sont aptes à se propager selon les modes suivants par rapport au Ti- α :

$$\begin{aligned} &(10-10)[0001] \\ &(1-210)[0001] \end{aligned}$$

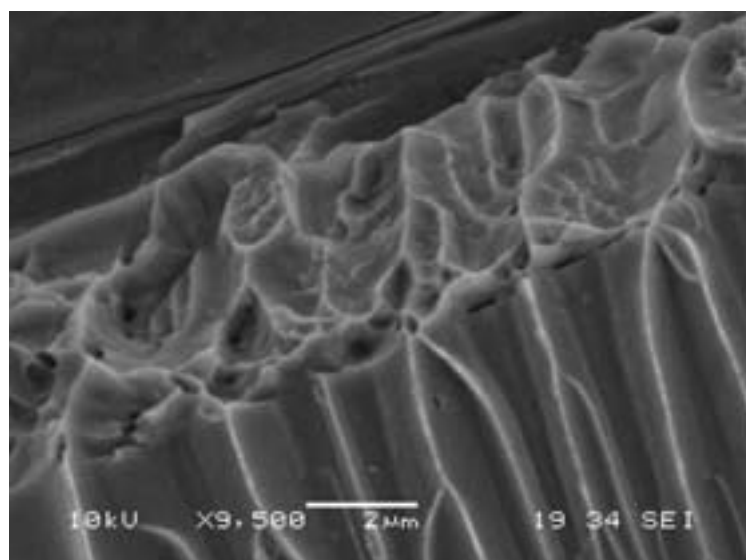
Ces modes de propagation de fissures sont associés au mode de glissement principal du titane. Il en résulte donc une ténacité faible dans cette configuration (modes de propagation encadrés en pointillés à la figure IV.22) et la fissure se propage rapidement.

ii. Effet de deux aiguilles

Dans ce paragraphe nous allons essayer de rendre compte de la transition ductile-fragile observée au cours des essais de traction. Pour ce faire nous allons étudier les zones des surfaces de rupture comprises entre deux aiguilles de TiB clivées. Les distances observées entre aiguilles de TiB clivées sont généralement de l'ordre de 5 à 10 μm . Ces distances sont largement supérieures aux distances entre deux aiguilles de TiB se succédant sur un ancien joint de grains de phase β primaire. La propagation d'une fissure initiée par le clivage de TiB ne se fait pas le long des anciens joints des grains de phase β primaire mais plutôt vers l'intérieur du grain.



a)



b)

Figure IV.24: Faciès de rupture pour Ti-0,2%Vol. TiB. Les systèmes de flûtes sont joints par une zone de cupules fines.

La figure IV.24-a et b représente un faciès de rupture associé à du titane renforcé par 0,2 % Vol. de TiB. Plusieurs cristaux de TiB clivés sont observables à la surface. Chaque aiguille est entourée de flûtes. Les plans de flûtes semblent être parallèles mais ne sont pas dans le même plan. La jonction entre chaque plan se fait par une zone très abrupte qui se compose de cupules fines et qui correspondent à la rupture finale. Le pontage des fissures initiées par le clivage de TiB est difficile. Ce type de morphologie (flûtes disjointes) est principalement observé pour de faibles fractions volumiques c'est-à-dire pour les fractions où le matériau présente une aptitude à la plasticité.

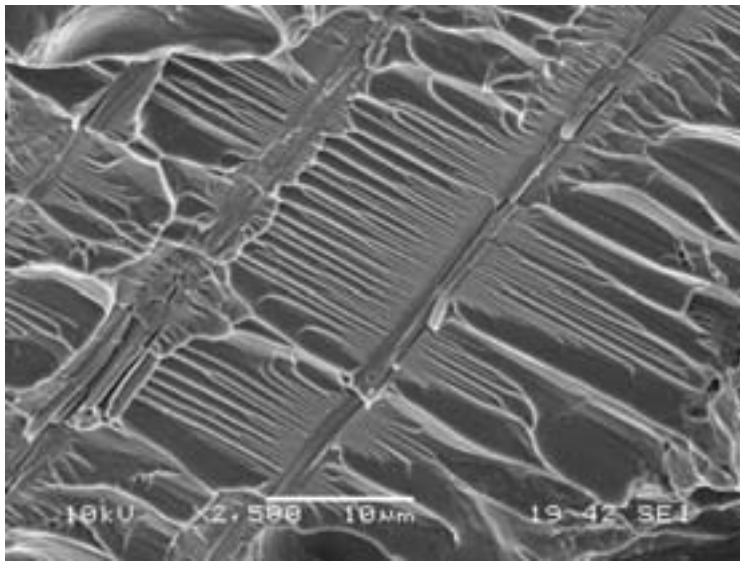


Figure IV.25: Systèmes de flûtes raccordés entre eux

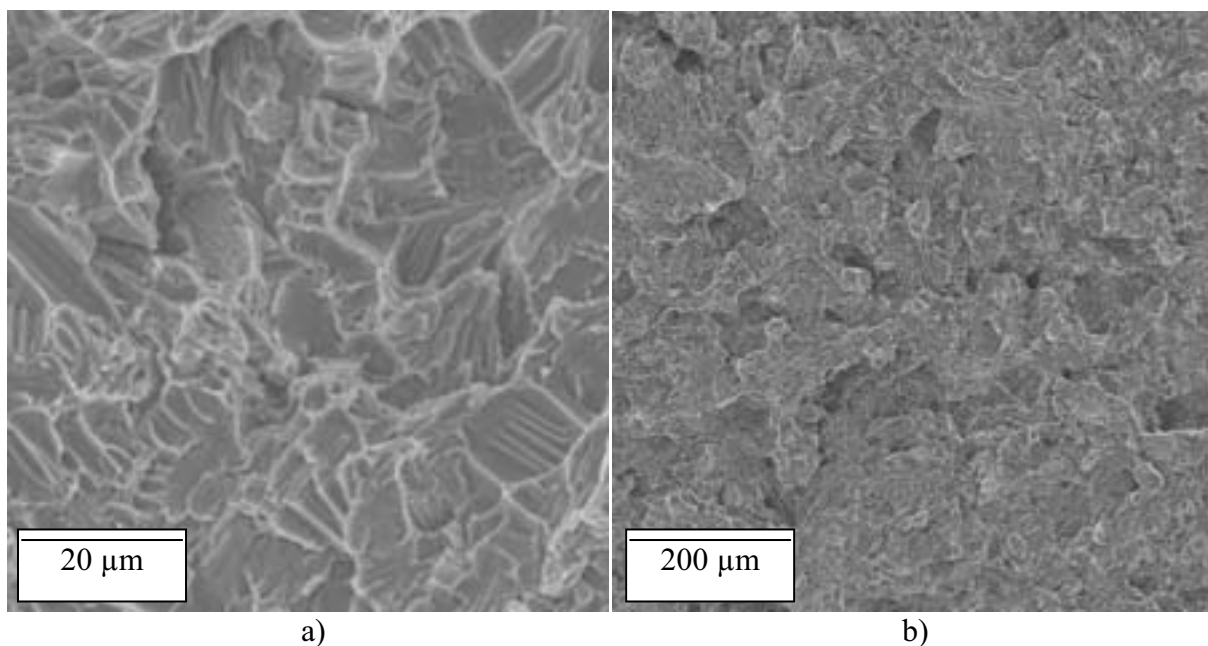


Figure IV.26: Faciès de rupture obtenu pour Ti-5%Vol. TiB. Cette composition a un comportement macroscopique quasi élastique fragile.

Pour des fractions volumiques plus importantes (Fig. IV.25), les systèmes de flûtes générées par le clivage de différentes aiguilles de TiB sont joints. Le pontage des fissures initiées par le clivage de TiB est aisé. Ce deuxième type de morphologie (flûtes jointes) est principalement observé pour des teneurs plus importantes que celles où prédominent les morphologies de type flûtes disjointes.

Pour les teneurs en TiB supérieures à la transition ductile fragile, à fort grandissement, les faciès ont une morphologie feuilletée avec la présence de quelques flûtes (Fig.IV.26-a). A plus faible grandissement, l'apparence du faciès est celle d'une rupture inter granulaire (Fig.IV.26-b). Le polissage, puis l'analyse des surfaces latérales révèle que la surface de rupture suit les aiguilles de TiB par les anciens joints de grains de la phase β primaire (Fig.IV.27).

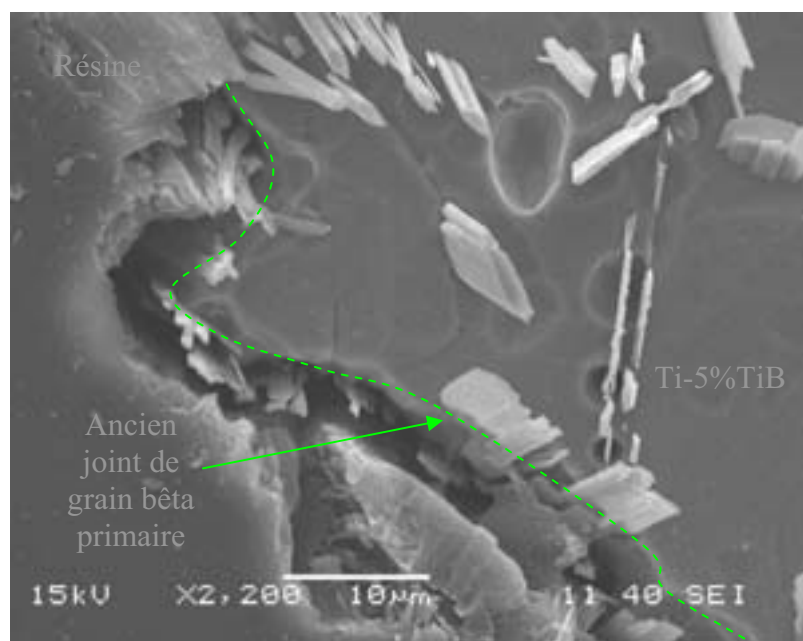


Figure IV.27: Propagation d'une fissure le long des anciens joints de grains de la phase β primaire.

La figure IV.28 schématise le passage d'une morphologie flûtes disjointes à une morphologie flûtes jointes. Ce passage semble être gouverné par le rayon de courbure des grains β primaires.

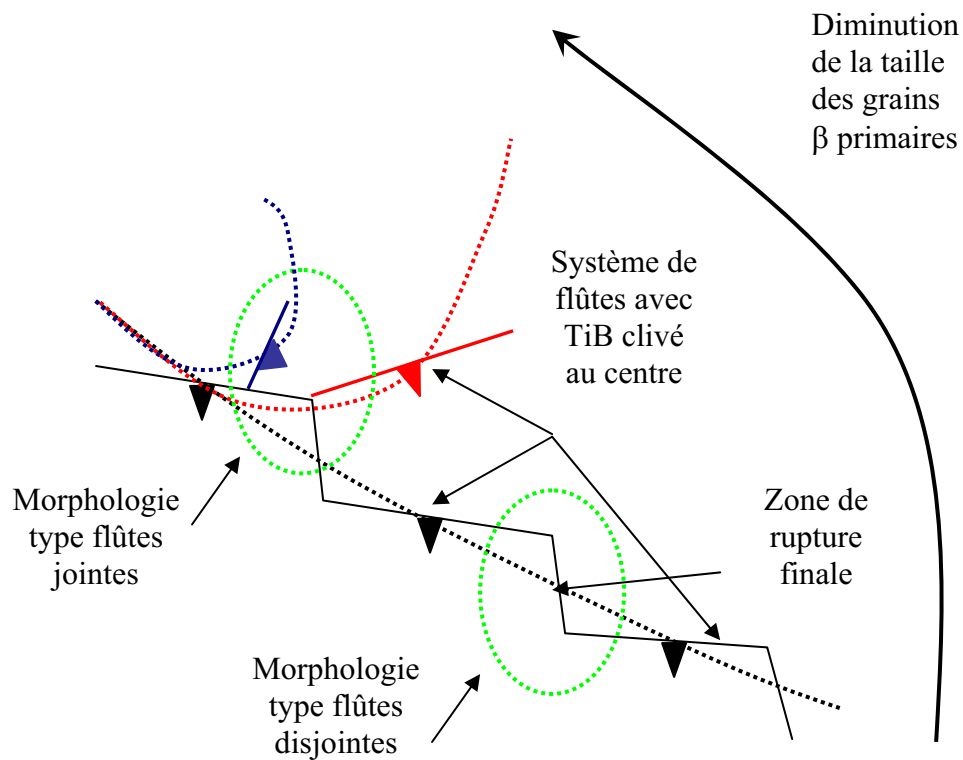


Figure IV.28: Modification de la jonction des systèmes de flûtes en fonction de la taille des grains β primaires, les anciens joints de grains de la phase β primaire sont marqués en pointillés.

Pour des faibles rayons de courbures (taille de grains importante), on observe une morphologie flûtes disjointes, favorable à la déformation. En diminuant le rayon de courbure des grains β primaires (diminution de leurs tailles) on passe à une morphologie flûtes jointes, moins favorable à la déformation. En diminuant encore le rayon de courbure on diminue la longueur des flûtes ce qui diminue encore la déformation du matériau. Donc, il semble que la taille des grains β primaires, en plus de la présence d'éléments fragiles, soit un facteur déterminant dans la transition ductile fragile. De plus, pour des fractions volumiques de TiB supérieures à 3%, la taille des grains β primaires n'évolue plus. Donc au-dessus de 3%, la densité de TiB sur les anciens joints des grains β primaires augmente de façon importante, ce qui entraîne un pontage rapide des fissures initiées par le clivage de TiB et donc un comportement de type fragile. Si cette hypothèse est juste, cela voudrait dire qu'en augmentant l'épaisseur de la pièce coulée on augmenterait la valeur de la transition ductile fragile (lorsque l'épaisseur coulée augmente il s'en suit une augmentation de la taille des grains pour une même fraction volumique de TiB, il est donc possible d'augmenter la fraction volumique de TiB sans pour autant passer dans le régime fragile).

3.2.c. Modifications dues au TiB : matrice TA6V

Dans le cas d'une matrice TA6V, les caractéristiques des fractographies sont très similaires à celles observées dans le cas d'une matrice de titane. Par contre, si jusqu'à 1 % Vol. de TiB, les faciès présentent les mêmes caractéristiques, pour des fractions plus importantes on observe des faciès proches de ceux observés pour le matériau Ti - 5%Vol. TiB.

Pour le TA6V la transition ductile fragile se situe environ à 1% en volume de TiB. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue pour le titane. A 1% en volume de TiB, ce dernier a toujours une influence sur la taille des grains β . La transition ductile fragile ne correspond pas à la stabilisation de la taille des grains primaires β . Le TA6V possède une limite d'élasticité deux fois supérieure à celle du titane pur. Le niveau de contrainte des cristaux de TiB est plus important dans le TA6V que dans le Ti, ce qui aggrave le clivage de ces derniers. Cette aggravation est sans doute la cause de la diminution de la fraction volumique de TiB de la transition ductile fragile lorsque l'on passe d'une matrice Ti à une matrice TA6V.

4. Conclusion

L'étude du comportement en traction d'alliages de titane (Ti et TA6V) renforcés par précipitation "in-situ" de TiB et élaborés par fonderie a montré une amélioration des propriétés mécaniques. Cette amélioration est principalement due à un affinement de la taille des grains par rapport aux alliages sans TiB. Cependant, il existe aussi une composante due au transfert de charge. Cette composante croît avec la fraction volumique de TiB.

L'étude des faciès de rupture de ces matériaux a mis en évidence la présence d'une morphologie de type flûte générée par le clivage des aiguilles de TiB. Il apparaît que le clivage du TiB, lors de la mise en charge, génère des fissures au sein du matériau. La localisation des aiguilles de TiB, l'augmentation de la fraction volumique de TiB facilite le pontage des fissures et précipitent la rupture du matériau. A partir d'une certaine teneur en TiB, le matériau possède un comportement macroscopiquement élastique fragile. La différence de comportement entre Ti et TA6V est liée à leurs résistances mécaniques respectives.

Si les cristaux de TiB sont indirectement responsables de l'amélioration du comportement mécanique des matériaux, ils sont en revanche directement responsables de la rupture du matériau.

Conclusion générale

Ce travail avait pour but de montrer la faisabilité du renforcement par précipitation "in situ" d'un alliage de titane élaboré par un procédé de fonderie classique, comme matériau de structure pour l'aéronautique.

Les matériaux composites à matrice titane classiques, souffrent de plusieurs défauts dont : (1) un coût prohibitif, (2) un manque de fiabilité et (3) un vieillissement prématuré en service. S. Gorsse [2] a proposé, en s'appuyant sur les faiblesses du composite base titane Ti-SiC, comme alternative, l'utilisation de monoborure de titane (TiB) pour le renforcement de matrices base titane. La précipitation du TiB s'effectue par réaction du titane avec un précurseur de bore (source de bore) pendant l'élaboration du composite.

La précipitation "in situ" offre de nombreux avantages. Cependant il est généralement difficile de contrôler la morphologie de la phase qui précipite. Or, dans le cas où l'on cherche à améliorer les propriétés mécaniques par des mécanismes de transfert de charge, de la matrice vers le renfort, la morphologie du renfort est un paramètre crucial. L'étude a donc consisté dans un premier temps, à analyser l'influence des paramètres expérimentaux (procédé d'élaboration, traitement thermique, précurseur de bore et teneur en TiB) sur la morphologie de TiB.

Dans le cas de la métallurgie des poudres, les caractéristiques des aiguilles évoluent avec le traitement thermique, ces valeurs n'évoluent plus pour des temps de traitement à 1100°C supérieur à 100 h. Dans ces conditions, l'élancement des aiguilles ne dépend plus que de la fraction volumique de TiB. Pour des fractions volumiques de TiB < 5%, il est possible de contrôler la longueur des aiguilles (sans pour autant modifier leurs élancements) en jouant sur la quantité de bore amenée par le précurseur de bore.

Dans le cas de l'atomisation de poudres (procédé de solidification rapide) la morphologie des aiguilles est très similaire quelle que soit la teneur en bore. Les précipités ont un faible diamètre (0,5-1 μ m) et des longueurs moyennes (5-10 μ m). Un maintien prolongé en température a pour effet d'entraîner rapidement la coalescence des aiguilles de TiB. La morphologie des aiguilles se rapproche de celle observée en Mdp (à teneur en bore équivalente).

Les procédés d'autocombustion nécessitent de forte teneur en TiB, les précipités obtenus sont de formes oblongues avec des diamètres de l'ordre de 1 à 5 μm et des facteurs de forme compris entre 3 et 10.

Les procédés de type VLS, offrent les élancements les plus importants ($l/d \sim 50-1000$) tout en gardant un diamètre inférieur au micron. Toutefois, l'incorporation des whiskers de TiB ainsi obtenus à une matrice métallique peut entraîner (i) une diminution du facteur de forme (ii) un risque sanitaire [87] pour le manipulateur dû à la morphologie très aciculaire du renfort et (iii) une diminution de la force de l'interface par la présence d'impuretés à la surface des particules de TiB.

La fonderie offre deux populations d'aiguilles : proeutectique et primaire. Les aiguilles primaires ont une morphologie grossière et précipitent pour des teneurs en TiB supérieures à 10,3% Vol.. Les aiguilles proeutectiques ont un élancement important, i.e 20-35, pour des diamètres généralement de l'ordre du micron. Cette morphologie évolue peu, même après un traitement thermique. Compte tenu du cahier des charges, ces résultats confortent le choix d'un procédé de fonderie. Les fractions volumiques de TiB retenues sont comprises entre 0 et 10 %.

La fonderie du titane est intéressante en raison de la possibilité d'obtenir des formes complexes tout en conservant un prix de revient faible par rapport à un procédé comme la Mdp. Par contre, les pièces de fonderie possèdent (1) une microstructure grossière, (2) de fortes hétérogénéités de taille des grains, (3) une couche externe riche en oxygène et (4) des porosités nécessitant un cycle de compactage à chaud. Il a été montré que la présence de TiB diminuait de manière importante la taille des grains primaires de phase β ce qui entraîne une diminution importante de la longueur des aiguilles de phase α du Ti. Dans un procédé de fonderie, les pièces d'épaisseurs différentes, présentent des dispersions au niveau de la taille des grains. L'affinement général de la microstructure provoque une diminution de l'influence de l'épaisseur coulée. Le TiB a un effet très bénéfique sur la microstructure. Si la présence de TiB n'entraîne pas de modification de l'épaisseur de la zone polluée par les constituants du moule, elle exerce un effet néfaste sur la dissolution de cette dernière. En effet, lors de la dissolution de l'alliage (sain ou pollué) le TiB n'est pas attaqué et reste donc à la surface de l'échantillon. Cet enchevêtrement d'aiguilles forme un réseau poreux qui limite les échanges surface/solution.

Si le couplage précipitation "in situ" de TiB/fonderie du titane est bénéfique pour le procédé mais aussi pour la morphologie des précipités de TiB, il n'en reste pas moins que le critère déterminant en vue d'une application industrielle est le comportement mécanique du matériau. La présence de TiB dans un titane de fonderie est bénéfique puisqu'il a été observé, lors de l'augmentation du taux de TiB, une augmentation des propriétés mécaniques tout en conservant un minimum de ductilité dans un premier temps (régime ductile) suivie d'une chute de ces dernières pour des teneurs en TiB plus importantes (régime fragile). L'augmentation des propriétés mécaniques est principalement due à l'affinement important de la microstructure. La transition entre ces deux régimes se produit pour de plus fortes teneurs en TiB dans le cas d'une matrice Ti que dans le cas d'une matrice TA6V. L'étude des faciès de rupture associés a permis de déterminer l'origine de la transition entre les deux régimes observés. En effet, la rupture des matériaux, quelle que soit la matrice considérée, est initiée par le clivage du TiB selon certains plans. La rupture est d'autant plus rapide que le pontage entre aiguilles clivées est rapide. Le pontage est d'autant plus rapide que :

- le nombre d'aiguilles est grand (augmentation du Vf),
- le nombre d'aiguilles clivées est grand (limite d'élasticité élevée de la matrice).

L'augmentation des propriétés mécaniques est indirectement liée à la présence du TiB, par contre, le TiB et plus particulièrement certaines spécificités cristallographiques de ce dernier sont directement responsables de la rupture du matériau.

L'ensemble des résultats de cette thèse confirme l'intérêt porté aux matériaux Ti-TiB.

L'étude du comportement mécanique des matériaux de fonderie a permis de mettre en évidence les points forts et les points faibles de ces matériaux ce qui permet de dégager un certain nombre de perspectives quant à l'avenir de ces derniers.

1. Il a été montré que la rupture est initiée par le clivage des aiguilles de TiB. Le clivage se produit dans des plans présentant la même séquence d'empilement dont certains présentent des macles. Ces macles ont pour but d'accommoder les différences de structures cristallines entre Ti et TiB. En jouant sur les éléments d'additions, il pourrait être possible de modifier les paramètres de mailles du Ti et du TiB pour éviter, ou limiter la formation de macles.

2. Le clivage apparaît dans les aiguilles dont l'axe [010] est plus ou moins perpendiculaire au sens de sollicitation. En alignant les aiguilles de TiB, par extrusion, il est possible de limiter

l'endommagement prématuré du matériau si celui-ci est sollicité parallèlement au sens d'orientation des aiguilles de TiB.

3. L'influence du TiB sur le comportement mécanique est indirecte puisque l'augmentation des propriétés est essentiellement due à un affinement de la microstructure. Donc, partant de ce constat deux aspects sont envisageables :

- la sélection d'un composé qui se comporte de la même façon que TiB, mais qui soit plus souple que TiB et donc moins apte au clivage que ce dernier. Dans cette optique, les siliciures de titane riche en titane, initialement écartés en raison de leurs faibles rigidités spécifiques, entraînent un affinement important de la microstructure de la pièce coulée. La figure CG-1 représente la microstructure d'un alliage Ti-Ti₃Si, le chemin de solidification est similaire à celui du Ti-TiB, et la présence de précipités aux anciens joints de grains de la phase Ti-β primaire. Cette solution est déjà en cours d'étude pour les matrices TiAl [88].

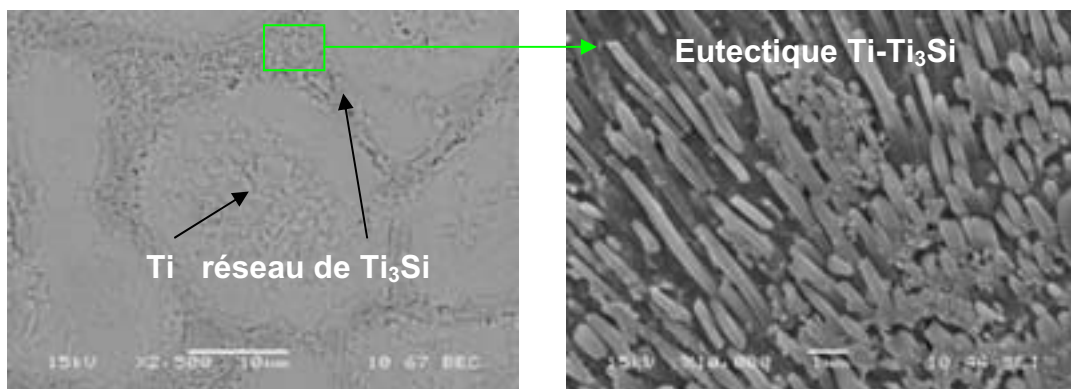


Figure CG-1 : Alliage Ti-Ti₃Si brut de fonderie (MEB).

- Une diminution de la taille des grains entraîne une augmentation de la ductilité. En ajoutant à une matrice très rigide mais peu ductile (TiAl [89], Ti-6Al) suffisamment de TiB pour entraîner une diminution de la taille des grains sans pour autant augmenter la résistance mécanique il est possible de réaliser des matériaux à hautes propriétés mécaniques tout en conservant un minimum de ductilité à température ambiante.

L'idée d'origine de ce travail était d'incorporer un renfort à une matrice de Ti dans le but de la renforcer par des mécanismes de transfert de charges couramment rencontrés dans les matériaux composites. Finalement, nous avons pu constater que le gain en propriétés était majoritairement dû à un effet sur la microstructure de l'alliage. Ces nouveaux matériaux dont l'architecture est proche d'un matériau composite et le mode de renforcement correspond à celui d'un alliage métallique pourrait être appelés : "**alliances composites**".

Références

1. F.D. Forest, J.L.C. *Development and application of high matrix strength aluminium-boron.* in *Materials Engineering Congress.* 1969.
2. Gorsse, S., *De nouvelles approches sur les matériaux composites à matrice de titane.* 1999, Université Bordeaux I: Bordeaux.
3. Petitcorps, Y.L., *Caractérisations physico-chimique et mécanique de filaments CVD de carbure de silicium ou de bore: application aux matériaux composites 1D SiC/Ti-6Al-4V.*, in *Thèse de l'université Bordeaux I (n°22).* 1985.
4. GRD2-2000-30405, P.E.G., *High Performance and Competitive New Titanium Reinforced Alloys For Aeronautic applications (NEWTIRAL).* 2001-2004.
5. Z. Y. Ma, J.B., Y. X. Lu, M. Luo and Y. X. Gao, *Quench strengthening mechanism of AL-SiC composites.* Scripta Metall, 1993. **29**(2): p. 225-229.
6. J.F Stohr, T.K., *Problèmes métallurgiques posés par la mise au point et le développement de composites de solidification destinés à la réalisation d'aubes de turbines.*, in *Introduction aux matériaux composites*, R. Naslain, Editor. 1979, Editions du CNRS. p. 263-313.
7. Quenisset, J.M., *UNE nouvelle méthode de contrôle de la fusion en zone flottante. Application à la cristallogénèse et à l'élaboration de composite in situ.* 1980, Thèse de l'université Bordeaux I (N°651).
8. B.P. Bewlay, H.A.L., M.R. Jackson, W.J. Reeder, J.A. Sutliff, *Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys.* Mater. Sci. Eng. A, 1995. **192-193**: p. 534-543.
9. Suarez, O.M., *Precipitation hardening of a novel aluminium matrix composite.* Mater. Characterization, 2003. **49**: p. 187-191.
10. S. Lakshmi, L.L., M. Gupta, *In situ preparation of TiB₂ reinforced Al based composites.* Journam of Materials Processing Technology, 1998. **73**: p. 160-166.
11. Y. Chen, D.D.L.C., *In situ Al-TiB composite obtained by stir casting.* J. Mater. Sci., 1996. **31**: p. 311-315.
12. A.K. Kuruvilla, K.S.P., V.V. Bhanuprasad, Y.R. Mahajan, *Microstructure- property correlation in Al/TiB₂ composites.* Scripta Metall, 1990. **24**(5): p. 873-878.
13. T. Fan, D.Z., G. Yang, T. Shibayanagi, M. Naka, *Fabrication of in situ Al₂O₃/Al composite via remelting.* J. Mater. Proc. Tech., 2003. **142**: p. 556-561.
14. B. Yang, F.W., J.S. Zhang, *Microstructural characterization of in situ TiC/Al and TiC/Al-20Si-5Fe-3Cu-1Mg composites prepared by spray deposition.* Acta Mater., 2003. **51**: p. 4977-4989.
15. Y. Le Petitcorps, L.A., G. Salviat, S. Matar, K. Imielinska, *The concept and the fabrication of a novel composite alloy.* non publié.
16. Z.Y. Ma, S.C.T., Mater. Trans. A, 1997. **28**: p. 1931.
17. H.Y. Wang, Q.C.J., X.L. Li, J.G. Wang, Q.F. Guan, H.Q. Liang, *In situ synthesis of TiC from nanopowders in a molten magnesium alloys.* Mater. Res. Bull., 2003. **38**: p. 1387-1392.
18. C.C. Leong, L.L., J.Y.H. Fuh, Y.S. Wong, *In-Situ formation of copper matrix composites by laser sintering.* Mater. Sci. Eng., 2002. **338**(A): p. 81-88.
19. Chevalier, P.Y., *Etude thermodynamique de l'obtention du monoborure de titane TiB a partir d'un solvant liquide.* 1998, Thermodata: Grenoble. p. 18.
20. J.T. Guo, Z.P.X., *Investigation of NiAl-TiB₂ in situ composite.* J. Mater. Res., 1997. **12**(4): p. 1083-1090.
21. T. Cheng, H.M.F., *High temperature x-ray diffraction investigation of nickel-rich NiAl and NiAl---TiB₂.* Scripta Mater., 1994. **42**(4): p. 1399-1405.

22. S. Milenkovic, R.C., *Growth morphology of the NiAl-V in situ composites*. J. Mater. Proc. Tech., 2003.
23. S.M. Pickard, H.Z., A.K. Ghosh, *Interface shear properties and toughness of NiAl/Mo laminates*. Acta Metall, 1997. **45**(10): p. 4333-4350.
24. S.M. Joslin, X.F.C., B.F. Olivier, R.D. Noche, *Fracture behaviour of directionally solidified NiAl-Mo and NiAl-V eutectics*. Mater. Sci. Eng. A, 1995. **196**: p. 9-18.
25. Thébault, J., *Vapodéposition chimique du bore. Application à l'étude des interactions fibre-matrice dans les matériaux composites à base titane et de fibre de bore*. 1977, Université Bordeaux 1.
26. Pailler, R., *Les matériaux composites fibres de bore-titane. Essai de corrélation entre interactions chimiques fibres-matrice et caractéristiques mécaniques*. 1979, Thèse de l'université Bordeaux I (n°616).
27. F.W. Crossman, A.S.Y., *Unidirectionally solidified Ti-TiB and Ti-Ti₅Si₃ eutectic composites*. Metall. Trans., 1971. **2**: p. 1545-1555.
28. C.F. Yolton, J.H.M. *Evaluation of a discontinuously reinforced Ti-6Al-4V composite*. in *Titanium'95 : science and technology*. 1995. Saint Petersburg, Russie.
29. S. Rangajaran, P.B.A., W.O. Soboyejo, *Microstructure development and fracture of in situ reinforced Ti-8.5Al-1B-1Si*. Scripta Mater., 1996. **35**(2): p. 239-245.
30. Z. Fan, A.P.M., *Microstructural evolution in rapidly solidified Ti-7.5Mn-0.5 B alloys*. Acta Mater., 1996. **44**(1): p. 93-110.
31. X. Ma, C.L., Z. Du, W. Zhang, *Thermodynamic assessment of the Ti-B system*. J. Alloys Comp., 2004. **370**: p. 149-158.
32. Z. Fan, A.P.M., L. Chandrasekaran, C.M. Ward Close, *Microstructural investigation of a rapidly solidified Ti-6Al-4V-1B-0.5Y*. J. Mater. Sci., 1995. **30**: p. 1653-1660.
33. S. Gorsse, J.P.C., Y. Lepetitcorps, *In situ preparation of titanium based composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique*. Comp. Part A, 1998. **29A**: p. 1229-1234.
34. S. Gorsse, D.B.M., *Mechanical properties of Ti-6Al-4V/TiB composites with randomly oriented and aligned TiB reinforcements*. Acta Mater., 2003. **51**(9): p. 2427-2442.
35. T.M.T. Godfrey, A.W., P.S. Goodwin, K. Bagnall, C.M. Ward-Close, *Microstructure and tensile properties of mechanically alloyed Ti-6Al-4V with boron additions*. Mater. Sci. Eng. A, 2000. **282**: p. 240-250.
36. M. Kobayashi, K.F., S. Susuki, C. Ouchi, *Manufacturing process and mechanical properties of fine TiB dispersed Ti-6Al-4V alloy composites obtained by reaction sintering*. Mater. Sci. Eng. A, 1998. **243**: p. 279-284.
37. Z. Fan, H.J.N., A.P. Miodownik, T. Saito, B. Cantor, *Microstructure and mechanical properties of in situ Ti/TiB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method*. Key Eng. Mater., 1997. **127-131**: p. 423-430.
38. T. Saito, H.T., T. Furuta. *Hot Workability and mechanical properties of a TiB particle reinforced PM beta titanium matrix composite*. in *Titanium 95 : science and technology*. 1995. Saint Petersburg, Russie.
39. T. Saito, H.T., T. Furuta, *Thermomechanical properties of P/M beta titanium metal matrix composite*. Mater. Sci. Eng. A, 1998. **243**: p. 273-278.
40. Dynamet Technology, I., <http://www.dynamettechnology.com>. 2004, Webmaster@DynametTechnology.com.
41. T. Saito, T.F., H. Takamiya. *Sintering behaviour and thermal stability of a TiB particle reinforced PM beta titanium matrix composite*. in *Titanium'95 : Science and Technology*. 1995. Saint Petersburg, Russie.

42. W.J. Lu, D.Z., X.N. Zhang, R.J. Wu, T. Sakata, H.Mori, *Microstructure and tensile properties of in situ (TiB+TiC)/Ti6242 (TiB:TiC=1:1) composites prepared by common casting technique*. Mater. Sci. Eng. A, 2001. **311**: p. 142-150.
43. T.S. Srivatsan, W.O.S., R.J. Lederich, *Tensile deformation and fracture behaviour of a titanium alloy metal matrix composite*. Comp. Part A, 1997. **28A**: p. 365-376.
44. W.O. Soboyejo, R.J.L., S.M.L. Sastry, *Mechanical behaviour of damage tolerant TiB whisker-reinforced in situ titanium matrix composites*. Acta Metall. Mater., 1994. **42(8)**: p. 2579-2591.
45. W.J. Lu, D.Z., R.J. Wu, H.Mori, *Solidification paths and reinforcement morphologies in melt processed (TiB+TiC)/Ti in situ composites*. Metall. Mater. Trans. A, 2002. **33 A**: p. 3055-3063.
46. J. Zhu, A.K., T. Yamada, W. Shi, K. Naganuma, *Influence of boron addition on microstructure and mechanical properties of dental cast titanium alloys*. Mater. Sci. Eng. A, 2003. **339**: p. 53-62.
47. K. Geng, W.L., D. Zhang, T. Sakata, H. Mori, *Tensile properties of in situ synthesized titanium matrix composites reinforced by TiB and Nd₂O₃ at elevated temperature*. Mater. Design, 2003. **24**.
48. K. Geng, W.L., Z. Yang D. Zhang, *In situ preparation of titanium matrix composites reinforced by TiB and Nd₂O₃*. Mater. Letters, 2003. **57**: p. 4054-4057.
49. K. Geng, W.L., D. Zhang, *Microstructure and tensile properties of in situ synthesized (TiB+Y₂O₃)/Ti composites at elevated temperature*. Mater. Sci. Eng. A, 2003: p. 1-7.
50. Z. Xinghong, X.Q., H. Jiecai, V.L. Kvanin, *Self propagating high temperature combustion synthesis of TiB/Ti composites*. Mater. Sci. Eng. A, 2003. **348**: p. 41-46.
51. M. Cirakoglu, B.B., S.B. Bhaduri, *Combustion synthesis processing of functionally graded materials in the Ti-B binary system*. J. Alloys Comp., 2002. **347**: p. 259-265.
52. M. Cirakoglu, G.L.W., S.B. Bhaduri, *Controlled combustion synthesis in the Ti-B system with ZrB₂ addition*. Mater. Sci. Eng. A, 2000. **282**: p. 223-231.
53. J. Subrahmanyam, M.V., *Review Self propagating High temperature Synthesis*. J. Mater. Sci., 1992. **27**: p. 6249-6273.
54. Merzhanov, A.G., *Combustion and Plasma Synthesis of High Temperature Materials*, ed. J.B.H. Z.A. Munir. 1990, New York: VCH.
55. S. Dubey, Y.L., R.J. Lederich, W.O. Soboyejo. *Engineering of damage tolerant in situ titanium matrix composites*. in *1999 ASME International Mechanical Engineering Congres & Exhibition*. 1996. Atlanta, USA.
56. W.O. Soboyejo, R.J.L., T.S. Srivatsan, K. Reece, *Mechanical properties of damage tolerant TiB whisker reinforced in situ titanium matrix composites*, in *Intrinsic and extrinsic fracture mechanism in inorganic composite systems*, M.a.M.S. The minerals, Editor. 1995. p. 167-182.
57. Saito, T., *A cost effective P/M Titanium matrix composite for automotile use*. Adv. Perf. Mater., 1995. **2**: p. 121-144.
58. W.O. Soboyejo, W.S., T.S. Srivatsan, *An investigation of fatigue crack nucleation and growth in a Ti-6Al-4V/TiB in situ composite*. Mechanics Mater., 2004. **36**: p. 141-159.
59. S. Dubey, Y.L., K. Reece, W.O. Soboyejo, R.J. Lederich, *Fatigue crack growth in an in situ titanium matrix composite*. Mater. Sci. Eng. A, 1999. **266**: p. 303-309.
60. Y.T. Zhu, G.Z., A. Manthiram, Z. Eliezer, *Strength analysis of random short fibre reinforced metal matrix composite materials*. J. Mater. Sci., 1994. **29**: p. 6281-6286.
61. K.Kawabata, E.S., K. Kuribayashi, *Composite weakening and strengthening of Ti/TiB(W) composites during steady-state creep at high temperature in the b-matrix region*. Scripta Mater., 2004. **50**: p. 523-527.

62. K.Kawabata, E.S., K. Kuribayashi, *High temperature deformation with diffusionnal and plastic accomodation in Ti/TiB whisker reinforce in situ composite*. Acta Mater., 2003. **51**: p. 1909-1922.
63. D.E Alman, J.A.H., *The abrasive wear of sintered titanium matrix ceramic particle reinforced composites*. Wear, 1999. **225-229**: p. 629-639.
64. Herzog, R.L.M.J.A., *Whisker Technology*, ed. A.P. Lewitt. 1970: Wiley Interscience.
65. H. Conrad, R.J., *The science, Technology and application of Titanium*, ed. J.a. Promise. 1970: Pergamon Press.
66. W.L. Finlay, J.A.S., *Effects of three interstitial solutes (N, O and C) on the mechanical properties of high purity alpha titanium*. J. of Metals, 1950. **188**: p. 277-285.
67. H.T. Tsang, C.G.C., C.Y. Ma, *Effect of volume fraction of reinforcement on tensile and creep properties of in situ TiB/Ti MMC*. Scripta Mater., 1997. **37**(9): p. 1359-1365.
68. E. Zhang, S.Z., B. Wang, *Preparation and microstructure of particle reinforced titanium matrix alloys*. J. Mater. Proc. Tech., 2002. **125-126**: p. 103-109.
69. X. Zhang, W.L., D. Zhang, R. Wu, *In situ technique for synthetizing (TiB+TiC)/Ti composites*. Scripta Mater., 1999. **41**(1): p. 39-46.
70. Streiff, E., *Contribution à l'étude métallurgique du moulage de précision de petites pièces en titane et en Ti-6Al-4V*. 1997, INSA Rennes (n°D97-09).
71. R.L. Saha, T.K.N., R.D.K. Misra, K.T. Jacob, *On the evaluation of stability of rare earth oxydes as face coats for investment casting of titanium*. Metall. Trans. B, 1990. **21**: p. 559-568.
72. W. Wilhelmsen, A.P.G., *The influence of hydrofluoric acid and fluoride ion of the corrosion and passive behaviour of titanium*. Electrochem. Acta, 1987. **32**(10): p. 1469-1474.
73. Kelly, J.J., *The influence of fluoride ions on the passive dissolution of titanium*. Electrochem. Acta, 1979. **24**(12): p. 1273-1282.
74. E.M.M. Sutter, G.J.G.-G., *The behaviour of titanium in nitric-hydrofluoric acid solutions*. Corrosion Sci., 1990. **30**(4-5): p. 461-476.
75. S. Gorsse, Y.L., S. Matar, F. Rebillat, *Investigation of the Young's modulus of TiB needles in situ produced in titanium matrix composite*. Mater. Sci. Eng. A, 2003. **340**: p. 80-87.
76. V.V. Stolyarov, Y.T.Z., I.V. Alexandrov, T.C. Lowe, R.Z. Valiev, *Influence of ECAP routes on the microstructure and properties of pure Ti*. Mater. Sci. Eng. A, 2001. **299**: p. 59-67.
77. V.V. Stolyarov, Y.T.Z., T.C. Lowe, R.Z. Valiev, *Microstructure and properties of pure Ti processed by ECAP and cold extrusion*. Mater. Sci. Eng. A, 2001. **303**: p. 82-89.
78. A.V. Sergueeva, V.V.S., R.Z. Valiev, A.K. Mukherjee, *Advanced mechanical properties of pure titanium with ultra fine grained structure*. Scripta Mater., 2001. **45**: p. 747-752.
79. Cox, H.L., Br. J. Appl. Phys. , 1952. **3**: p. 72-80.
80. V.C. Nardonne, K.W.P., *On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminium composites*. Scripta Mater., 1986. **20**: p. 43-48.
81. I. Aitchison, B.C., Corrosion, 1972. **28**: p. 83-87.
82. Patiès, H., *Etude expérimentale du comportement en fluage et corrosion sous contrainte d'un titane non allié de grade 4. Application a un cas d'endommagement en service*, in Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, Institut Nationl polytechnique de Grenoble. 2002: Grenoble.

-
83. W.J. Lu, D.Z., X. Zhang, R.J. Wu, T. Sakata, H.Mori, *Microstructural characterization of TiB in in situ synthesized titanium matrix composites prepared by common casting technique*. J. Alloys Comp., 2002. **327**: p. 240-247.
 84. Bowen, A.W., *The influence of crystallographic orientation on the fracture toughness of strongly textured Ti-6Al-4V*. Acta Metall, 1978. **26**: p. 1423-1433.
 85. Bowen, A.W. *The preference for <11-20> slip in alpha based titanium alloys*. in *Sixth world conference on titanium*. 1988. France.
 86. R.M. Tchorzewski, W.B.H., *Anisotropy of fracture toughness in textured titanium Ti-6Al-4V alloy*. Metall. Trans. A, 1978. **9**: p. 1113-1124.
 87. Penel, H.P., Science et vie, 1997. **956**.
 88. K.P. Rao, J.B.Z., *Characterization and mechanical properties of in situ synthesized Ti₅Si₃/TiAl composites*. Mater. Sci. Eng. A, 2003. **356**: p. 208-218.
 89. Hu, D., *Effect of composition on grain refinement in TiAl-based alloys*. Intermetallics, 2001. **9**: p. 1037-1043.

Liste des figures

Figure I.1: Fibres de TaC dans une matrice base Ni (COTAC 74) [6]	6
Figure I.2: Diagramme d'équilibre de phase du système a) Al-B, b) Al-TiB ₂	10
Figure I.3: a) diagramme d'équilibre ternaire Cu-Ti-B [19], b) précipités de TiB ₂ au sein d'une matrice de Cu [18].	12
a) Microstructure d'un alliage "in situ" NiAl-10Mo (masse) obtenu par solidification dirigée d'après [24], b) diagramme d'équilibre de phase associé.	13
Figure I.5: a) Zone réactionnelle bore –titane [26] b) diagramme binaire Ti-B.	14
Figure I.6: a) Nombre de publication en fonction des années et des procédés utilisés, b) répartition selon le pays d'origine.	16
Figure I.7: Alliage eutectique traité par fusion en zone flottante a) coupe longitudinale, b) coupe transversale, d'après [7].	17
Figure I.8: Microstructure de composite Ti-40%Vol. TiB.	18
Figure I.9: Cluster de TiB dans une matrice TA6V [34].	19
Figure I.10: Micrographies (MEB) d'un alliage TA6V/20% Vol. TiB a) avant extrusion b) après extrusion (13:1) à 1300°C, d'après [34].	20
Figure II.1: Variation de la contrainte à la rupture de fibres en fonction de leurs diamètres [64].	31
Figure II.2: Synoptique de fabrication d'alliage de titane par Mdp. Les flèches claires marquent les modifications dues à l'ajout de bore.	32
Figure II.3: Stabilité des phases α et β pour l'alliage TA6V.	33
Figure II.4: Particules de TiB ₂ dans les conditions de pressage à chaud a) 5% Vol. TiB b) 40 % Vol. TiB.	34
Figure II.5: Microstructure (MEB) pour 4 heures de recuit a) 5% Vol. TiB b) 40 % Vol. TiB.	34
Figure II.6: Microstructure pour 80 % Vol. TiB et a) 36 heures de recuit à 1100°C, b) 200 heures de recuit à 1100°C.	35
Figure II.7: Variation de la concentration en bore dans Ti, TiB, TiB ₂ à 20°C et 1100°C d'après [31]	36
Figure II.8: Précipitation du TiB à partir de particules de TiB ₂	37
Figure II.9: Influence du TiB sur la croissance granulaire d'un alliage TA6V [35]	38
Figure II.10: Evolution du facteur de forme des aiguilles de TiB en fonction du temps de recuit pour différentes fractions volumiques de TiB.	39
Figure II.11: Evolution de la longueur des aiguilles de TiB en fonction du temps de recuit pour différentes fractions volumiques de TiB.	40
Figure II.12: Facteurs de forme et longueur mesurés pour 200 heures de recuit en fonction de la fraction volumique de TiB.	41
Figure II.13: Particule de bore après 4 heures de recuit à 1100°C, pour une fraction volumique finale de TiB de 1%.	42
Figure II.14: Evolution du facteur de forme en fonction du recuit pour différentes sources de bore et pour une fraction volumique de TiB de 1%.	43
Figure II.15: Evolution de la longueur des aiguilles de TiB en fonction du recuit pour différentes sources de bore et différentes fractions volumiques.	43
Figure II.16: Cluster de bore formé au cours du mélange (TA6V-bore 1 μ m compressé à chaud)	44
Figure II.17: Poudres atomisées d'alliage Ti-40%Vol.TiB a) morphologie et b) microstructure.	46

Figure II.18: Comparaison de l'évolution de la longueur de TiB en fonction du recuit à 1100° C entre un matériau obtenu par Mdp et son équivalent obtenu par atomisation.	47
Figure II.19: Diagramme d'équilibre du système Ti-TiB d'après [31].	48
Figure II.20: Aiguilles de TiB proeutectiques (alliage Ti-TiB de composition eutectique).	48
Figure II.21: a) microstructure d'un alliage TA6V-5% Vol. TiB (hypo-eutectique), b) zone proeutectique.	49
Figure II.22: Evolution du facteur de forme de TiB en fonction de l'épaisseur de la pièce coulée e et la fraction volumique de TiB pour une matrice a) Ti b) TA6V.	50
Figure II.23: a) Morphologie des aiguilles de TiB primaire b) microstructure associant aiguilles primaires et aiguilles proeutectiques.	51
Figure II.24: Microstructure de l'alliage TA6V/5%Vol. TiB, a) condition 1, b) condition 2.	52
Figure II.25: a) TA6V/1%Vol. TiB condition 4, b) TA6V/5%Vol. TiB condition 4, c) TA6V condition 4	53
Figure II.26: Microstructure de matériau Ti-80%Vol. TiB obtenus par autocombustion.	54
Figure II.27: Aiguilles obtenues par frittage naturel a) centre de la pastille, b) extérieur de la pastille.	55
Figure III.1: a) vue générale de la Cyclarc II b) chambre de fusion	62
Figure III.2: Etapes nécessaires à la réalisation d'un moule par cire perdue.	63
Figure III.3: Géométrie U.	66
Figure III.4: Microstructure du a) titane brute de coulée b) Ti-6Al-4V brute de coulée c) après recuit.	66
Figure III.5: Evolution des grains β primaires du titane en fonction de l'épaisseur coulée pour différents teneurs en TiB.	68
Figure III.6: Evolution des aiguilles α du titane en fonction de l'épaisseur coulée pour différents teneurs en TiB.	68
Figure III.7: Evolution des grains β primaires pour Ti et TA6V en fonction de l'épaisseur coulée pour différents teneurs en TiB.	69
Figure III.8: Evolution des aiguilles α de TA6V en fonction de l'épaisseur coulée pour différents teneurs en TiB.	69
Figure III.9: Micrographie optique de la zone extérieure d'une pièce de fonderie en titane	71
Figure III.10: Microstructure de l'" α -case" pour différents matériaux. a) TA6V, b) TA6V/1%TiB, c) TA6V/3%TiB.	72
Figure III.11: Description des différentes zones constituant l'" α -case".	73
Figure III.12: Image BSE de la surface et signal du bore le long de la ligne rouge (TA6V-5%Vol. TiB).	74
Figure III.13: Evolution de la dureté du matériau en fonction de la distance depuis la surface et de la fraction volumique de TiB pour une matrice de titane.	75
Figure III.14: Evolution de la dureté du matériau en fonction de la distance depuis la surface et de la fraction volumique de TiB pour une matrice TA6V.	75
Figure III.15: Préparation des échantillons pour la dissolution de l'" α -case".	76
Figure III.16: Représentation de l'épaisseur dissoute en fonction du temps pour différentes fractions volumiques de TiB.	77
Figure III.17: a) dissolution importante autour de précipités b) enchevêtrement de TiB à la surface	77
Figure III.18: Dissolution en fonction du temps et de l'épaisseur pour le titane	80
Figure III.19: Faciès de dissolution du titane pour 600 sèc. de dissolution (30 μ m dissous).	80
Figure III.20: Evolution de l'épaisseur dissoute pour une pièce d'épaisseur 2 mm en fonction du temps et de la fraction volumique de TiB	81

Figure III.21: Faciès de dissolution de d'alliage Ti-1%TiB pour 600 sec. de dissolution (~30 μm dissous).	82
Figure III.22: Evolution de l'épaisseur dissoute en fonction de la taille des grains β primaires, pour 30 mn de dissolution.	82
Figure III.23: Structure de la couche de TiB à la surface du métal après dissolution (Ti-3%Vol. TiB, $e = 10 \text{ mm}$ et $t = 30 \text{ mn}$).	83
Figure IV.1: a) dimensions (mm) des éprouvettes utilisées durant cette étude b) modèle en cire et éprouvette après décochage du moule.	88
Figure IV.2: Propriétés mécaniques en traction en fonction de la teneur en TiB pour une matrice de titane. Limite d'élasticité, contrainte maximum, déformation à la rupture avec et sans CIC. (les courbes sont obtenues par simple lissage et servent simplement à différencier les ensembles de points)	89
Figure IV.3: Courbe contrainte-déformation pour une matrice de titane renforcée par différentes fractions volumiques de TiB.	90
Figure IV.4: Propriétés mécaniques en traction en fonction de la teneur en TiB pour une matrice de TA6V. Limite d'élasticité, contrainte maximum, déformation à la rupture avec et sans CIC. (les courbes sont obtenues par simple lissage et servent simplement à différencier les ensembles de points)	91
Figure IV.5: Evolution du rapport entre les propriétés mécaniques de la matrice renforcée et de celles de la matrice seule en fonction de la fraction volumique de TiB et pour une matrice de Ti et TA6V.	92
Figure IV.6: Variation de la limite d'élasticité du titane en fonction de tailles de grains.	93
Figure IV.7: Evolution de la pente k et de l'ordonnée à l'origine R_e^0 du modèle de Hall-Patch pour le titane en fonction de la teneur en oxygène.	94
Figure IV.8: Evolution de a) la longueur des aiguilles α b) du facteur de forme de TiB, en fonction de la fraction volumique de TiB pour une matrice de titane. L'épaisseur coulée de la pièce étudiée est de 2 mm.	94
Figure IV.9: Evolution de la limite d'élasticité du matériau Ti-TiB en fonction de la taille des grains	95
Figure IV.10: Grains d'aiguilles α entourés de zone eutectique.	96
Figure IV.11: Evolution comparée des valeurs de la limite d'élasticité et du module d'Young expérimentales et calculées par le modèle du "shear lag" pour les alliages Al-Si.	98
Figure IV.12: a) évolution de la taille de la phase α en fonction de la teneur en TiB, b) évolution de la limite d'élasticité en fonction de la fraction volumique.	99
Figure IV.13: Représentation des différents modes de glissement dans le Ti- α .	101
Figure IV.14: Faciès de rupture sur l'alliage T60, flûtes fortement allongées [82].	102
Figure IV.15: Relations d'orientation entre TiB et Ti- α . [83]	103
Figure IV.16: Cliché MET montrant les défauts d'empilement (macles) dans les plans (100) [83].	103
Figure IV.17: Faciès de rupture associés au a) Ti et b) TA6V.	104
Figure IV.18: Morphologie de la surface de rupture autour d'un TiB clivé dans une matrice de titane.	105
Figure IV.19: Cristal de TiB présentant plusieurs plans de clivage	106
Figure IV.20: Projection de la maille du TiB suivant a) [100] b) [010].	107
Figure IV.21: Clivage de TiB suivant le plan (001) avec présence de flûtes en section.	108
Figure IV.22: Mode de propagation de fissure par rapport à la cellule du Ti- α et les K_{Ic} associés d'après [84].	109
Figure IV.23: Jonction de zones clivées par formation de flûtes d'après [82]	110
Figure IV.24: Faciès de rupture pour Ti-0,2%Vol. TiB. Les systèmes de flûtes sont joints par une zone de cupules fines.	111

<i>Figure IV.25: Systèmes de flûtes raccordés entre eux</i>	112
<i>Figure IV.26: Faciès de rupture obtenu pour Ti-5%Vol. TiB. Cette composition a un comportement macroscopique quasi élastique fragile.</i>	112
<i>Figure IV.27: Propagation d'une fissure le long des anciens joints de grains de la phase β primaire.</i>	113
<i>Figure IV.28: Modification de la jonction des systèmes de flûtes en fonction de la taille des grains β primaires, les anciens joints de grains de la phase β primaire sont marqués en pointillés.</i>	114

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1: Résultats de fluage longue durée d'un composite de solidification base Ni (COTAC 74) et de superalliages base Ni [6].</i>	6
<i>Tableau I.2: Les différents systèmes "in-situ" basés sur l'aluminium</i>	8
<i>Tableau I.3: Propriétés mécaniques en traction pour différents composites base aluminium avec 20 % en volume de renfort.</i>	11
<i>Tableau I.4: Propriétés mécaniques en compression pour des composites NiAl/20%Vol. TiB₂ d'après [20].</i>	13
<i>Tableau I.5: Ténacité des matériaux NiAl-(%massique) phase ductile [24].</i>	14
<i>Tableau I.6: Propriétés de quelques éléments susceptibles de renforcer le titane.</i>	15
<i>Tableau I.7: Propriétés de quelques composés élaborés par SHS d'après [54]</i>	23
<i>Tableau I.8: Synthèse sur les morphologies de TiB</i>	24
<i>Tableau I.9: Propriétés en traction de quelques composites obtenus par Mdp.</i>	25
<i>Tableau I.10: Propriétés mécaniques en traction des composites base TA6V avec alignement des renforts [28].</i>	26
<i>Tableau I.11: Propriétés mécaniques en traction d'alliages de fonderie renforcés par TiB.</i>	26
<i>Tableau II.1: Paramètres mis en jeux lors de cette étude.</i>	33
<i>Tableau II.2: Chronologie des différentes périodes menant à une dispersion d'aiguilles de TiB au sein d'une matrice de TA6V</i>	38
<i>Tableau II.3: Morphologie des aiguilles obtenues pour TA6V-20%Vol. TiB.</i>	51
<i>Tableau II.4: Récapitulatif des morphologies de TiB rencontrées dans ce chapitre.</i>	57

Annexe 1 : Caractéristiques des matières premières

	B	C	N	O	Fe	Al	V	Ti	Taille (µm)
TA6V barreau	-	-	-	0,17	-	5,2	3,2	91,43	-
Ti barreau	-	0,12	200 (ppm)	0,33	0,13	-	-	99,42	-
Ti Poudre	-	-	-	<0,2	-	-	-	>99,8	134
TA6V poudre	-	0,08	104 (ppm)	0,1	0,104	6,7	3,9	91,4	125
TiB ₂ poudre	30,5	500 (ppm)	2800 (ppm)	7500 (ppm)	310 (ppm)	-	-	68,4	45
TiB ₂ plaque	30,6	-	-	0,4	-	-	-	69	-
VB ₂ poudre	31,6	-	-	0,12	-	-	68,28	-	45
Bore amorphe	99,92	-	-	0,08	-	-	-	-	2,3
Bore cristallin	99,9	-	-	0,1	-	-	-	-	45
TA6V (TiB) fonderie	-	-	-	0,18	-	6,3	3,9	Balance	-
Ti (TiB) fonderie	-	-	-	0,16	-	-	-	Balance	-
TA6V (TiB) Mdp	-	-	-	0,1	-	6,6	4	Balance	-

La composition chimique (% massique) est déterminée par microsonde Auger , la distribution de taille par granulométrie laser .

Annexe 2: Structure cristallographique de TiB

Le monoborure de titane précipite sous forme d'aiguilles. Ces aiguilles sont orientées suivant l'axe $[010]$ de la cellule B27. Le bore forme une chaîne en zigzag (fig.A2) parallèle à l'axe $[010]$. Chaque atome de bore (rouge) se trouve au centre d'un prisme trigonal d'atome de titane (bleu).

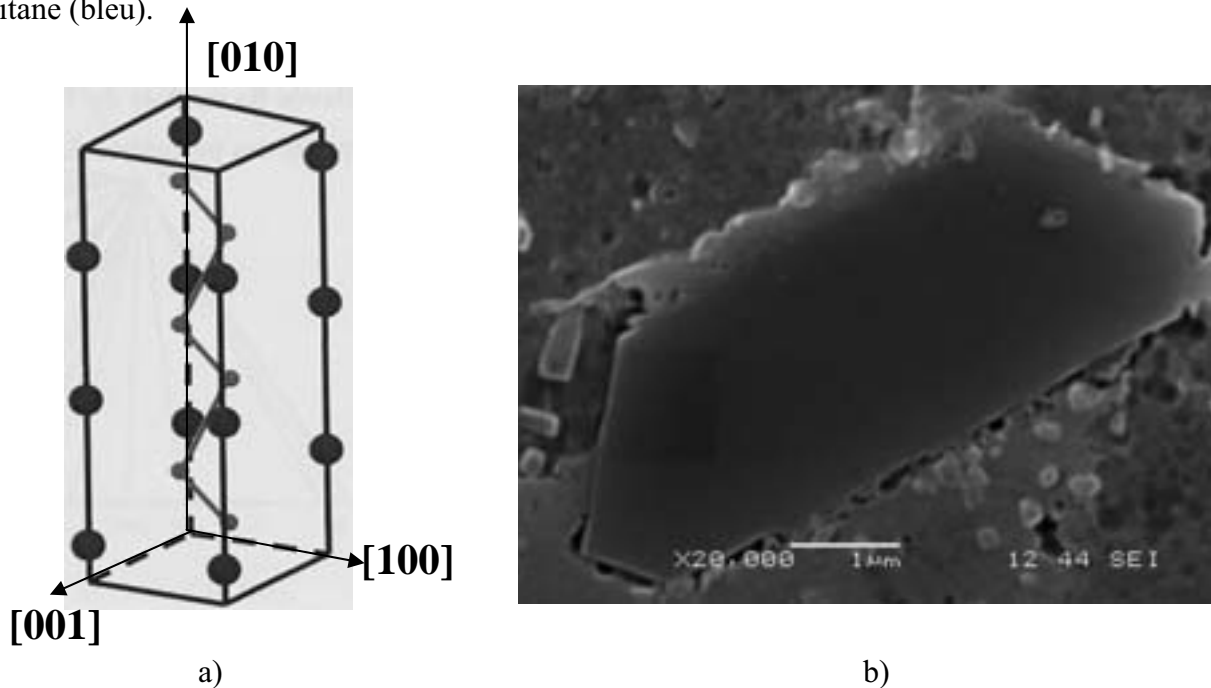


Figure A2 : a) cellule du TiB, b) Micrographie (MEB) montrant les plans prononcés formant l'interface.

Lu et Al. ont élaboré par fonderie des alliages Ti/TiB/TiC. Une grande partie de leur étude est essentiellement orientée sur la cristallographie du TiB et les relations d'orientation existant entre le titane et le TiB.

L'analyse des clichés de diffraction montre que les plans cristallographiques (faces externes) sont toujours du type (100) , (101) et $(10-1)$, l'angle théorique entre le premier et le dernier plan est de $126,7^\circ$. Cette étude a permis de mettre en évidence des fautes d'empilement dans les plans (100) . L'interface du TiB fait ressortir des plans très prononcés qui sont les plans compacts (100) et $(10-1)$.

Les relations d'orientation ont été mises en évidence et sont présentées au chapitre IV de ce mémoire (Fig.IV.14).

Annexe 3: Incorporation du bore au niveau industriel

Comme cela a déjà été mentionné dans ce manuscrit, ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet européen [4] dont la finalité est la réalisation, par fonderie, de pièces en alliage TA6V-TiB pour l'aéronautique. Les pièces à réaliser rentrent dans la réalisation du mât de support de réacteur. Ce sont donc des pièces qui doivent avoir un haut niveau de sécurité. La sécurité de ces pièces est assurée, par des propriétés mécaniques élevées mais surtout par un niveau de déformation plastique suffisamment élevé pour pouvoir détecter l'endommagement du matériau avant sa rupture.

Les chapitres III et IV ont montré qu'il était possible d'atteindre les objectifs fixés (Introduction générale) à l'échelle du laboratoire. Les essais au laboratoire ont été effectués sur des quantités de l'ordre d'une trentaine de grammes. A l'échelle industrielle, les essais de coulée se feront sur une quantité de 400 à 1000 Kg. Il y a donc un changement d'échelle considérable, sachant que les méthodes utilisées par l'industriel et par le laboratoire diffèrent légèrement.

Les essais sont réalisés par la société Settas Doncaster basée à Jumet Charleroi (Belgique). Cette société possède un four d'une capacité de 1 tonne environ. De ce fait, elle se positionne comme le plus gros fondeur de titane d'Europe.

Fusion

A la différence du laboratoire, la fusion sera réalisée à l'aide d'une électrode consommable sous vide mais toujours dans un creuset en cuivre qui cette fois est refroidie à l'eau compte tenu des quantités de titane fondues. La matière fusible est directement amenée par l'électrode dont la composition est celle de l'alliage désiré. Toute modification de la composition de l'alliage coulé se fait en modifiant la composition de l'électrode. Le temps de maintien du titane en phase liquide oscille entre 20 et 30 minutes. Par rapport au procédé laboratoire, le creuset doit être protégé lors de l'initiation de l'arc électrique. Un lit de chutes de titane est disposé au fond du creuset dans le but de diviser au maximum l'arc électrique au moment de son initiation. De cette façon, le risque de percer le creuset est faible. De plus, il est important de prendre en compte la masse de titane formant le skull, c'est-à-dire la croûte de titane solide entre le creuset refroidi et le bain de titane liquide. La masse du skull avoisine les 200 Kg.

Moulage

Une fois la quantité voulue de titane à l'état liquide dans le creuset, celui-ci bascule pour verser le liquide dans le moule placé en contrebas. Les moules sont réalisés par la technique de la cire perdue. Les modèles en cire sont montés autour du système d'alimentation, lui-même en cire et forme ainsi la grappe. La grappe est enrobée de plusieurs couches de réfractaire qui forme ensuite une carapace. Les espaces vides sont comblés par du sable graphité. L'ensemble ainsi obtenu est mis en rotation sur lui-même avant la coulée. Le métal est introduit dans la partie centrale du moule, la force centrifuge résultant de la rotation du moule aide au remplissage du moule par le métal liquide. L'influence de la force centrifuge a été étudiée par Mme Garcia de Cortazar. Cette dernière a montré que l'application d'une force centrifuge au moment de la solidification n'avait pas d'influence sur la morphologie et la distribution des aiguilles de TiB.

Principe de dilution

A l'échelle du laboratoire, l'addition de bore est réalisée avant la fusion. Des pastilles de TA6V/TiB, à la fraction volumique désirée de TiB, sont élaborées par métallurgie des poudres. Ces pastilles sont ensuite fondues. Si cette méthode est aisée et pratique pour une étude de laboratoire, elle ne l'est pas dans le cas de la fusion de plusieurs centaines de Kg, où il faudrait réaliser la totalité de l'électrode en TA6V-TiB. L'inconvénient majeur de cette méthode étant son prix. En effet, l'élaboration de cette électrode par Mdp reste très coûteuse par rapport à une élaboration par refusion sous vide (VAR), il faut tenir compte du prix et de la disponibilité des poudres de départ et le coût de la mise en forme.

TA6V, pièce massive	30 € / Kg
Poudres atomisées TA6V	200 € / Kg
Compactage à chaud	1500 € / pièce (ou cycle)

Prix de l'alliage TA6V et de l'étape de compaction.

Dans le cas des alliages Ti-0,5Pd le problème est identique aux alliages TA6V-TiB. L'élaboration de cet alliage (Ti-0,5Pd) par fonderie consiste à venir souder sur une électrode de titane des pastilles contenant une forte proportion de palladium. Ces pastilles sont réalisées par simple compaction à froid d'un mélange pulvérulent de Ti et de Pd. Cette méthode consiste à la dilution d'une charge (ou alliage mère) contenant une forte proportion de Pd.

Dans le cas du TiB, la méthode retenue est de réaliser une charge riche en bore et de la dissoudre dans le bain de TA6V. Il reste maintenant à définir la nature de la charge.

Systeme de dilution

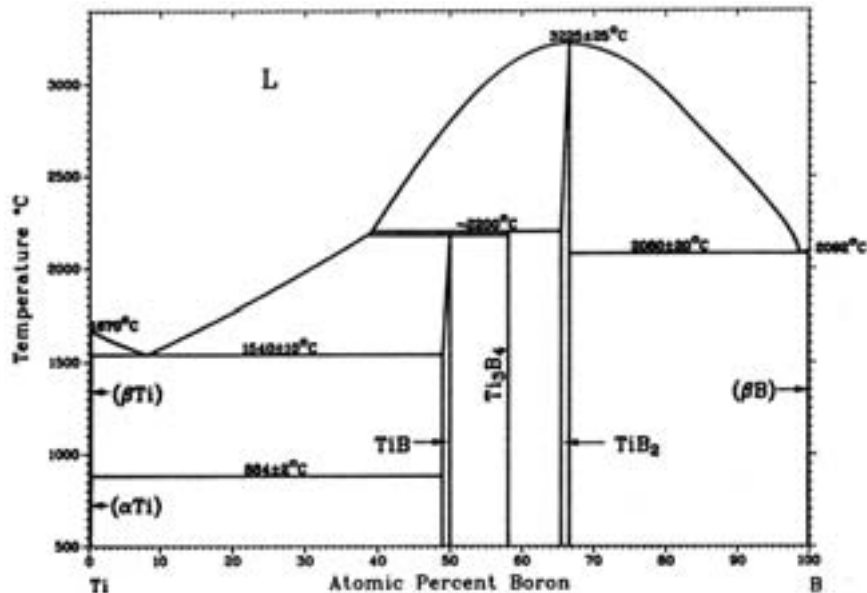


Figure A3.1 :
Diagramme d'équilibre
de phase Ti-B

La lecture du diagramme (Fig.A3.1) ci-dessus fait ressortir trois composés, le bore, le TiB_2 , et le TiB , susceptibles de servir de source de bore. Dans le choix de la source de bore, trois paramètres sont à considérer :

- la quantité de bore amenée, par rapport à la masse totale de la charge source de bore. cette valeur est maximal pour le bore et diminue lorsque l'on passe au TiB_2 puis au TiB . Dans le cas du TiB , il n'est pas possible de l'obtenir soit sous forme de poudre, soit sous forme de blocs. Pour cette raison, l'incorporation du bore à partir de TiB se fera sous la forme d'un composite TA6V-TiB. Pour une charge de type TA6V-TiB la quantité de bore dépend de la fraction volumique de TiB de la charge. De plus, si la quantité de bore amenée est importante, le temps nécessaire à homogénéiser la concentration en bore à travers le bain de titane liquide sera lui aussi important.
- la température de fusion du composé, qui doit être la plus proche possible de celle du titane pour faciliter sa dissolution.
- la réaction conduisant à la dissolution du bore. Dans le cas du TiB , il n'y a pas de réaction, celui-ci se dissout directement dans le bain de titane liquide. Pour TiB_2 , la dissolution du bore passe par la formation de TiB entre TiB_2 et le bain de titane liquide. Pour le bore, la formation de TiB_2 puis de TiB est nécessaire avant de dissoudre le bore dans le bain liquide.

Deux configurations sont testées, la dissolution d'un bloc de source de bore (Fig.A3.2.a) ou la dissolution d'une pastille, obtenue par compression à froid d'un mélange pulvérulent de poudres de TA6V et de poudres de source de bore (Fig.A3.2-b). Dans chacun de ces deux cas le creuset ne bascule pas, la répartition du TiB peut être étudié directement dans le liquide solidifié avant la coulée. Dans le cas de TiB, l'incorporation se fera uniquement par le biais de pastilles obtenues par Mdp avec une fraction volumique allant de 20 à 60 %.

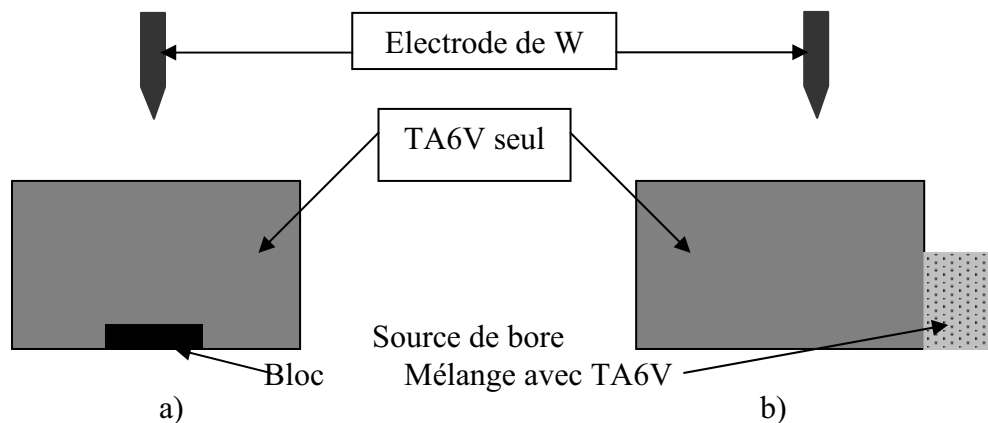


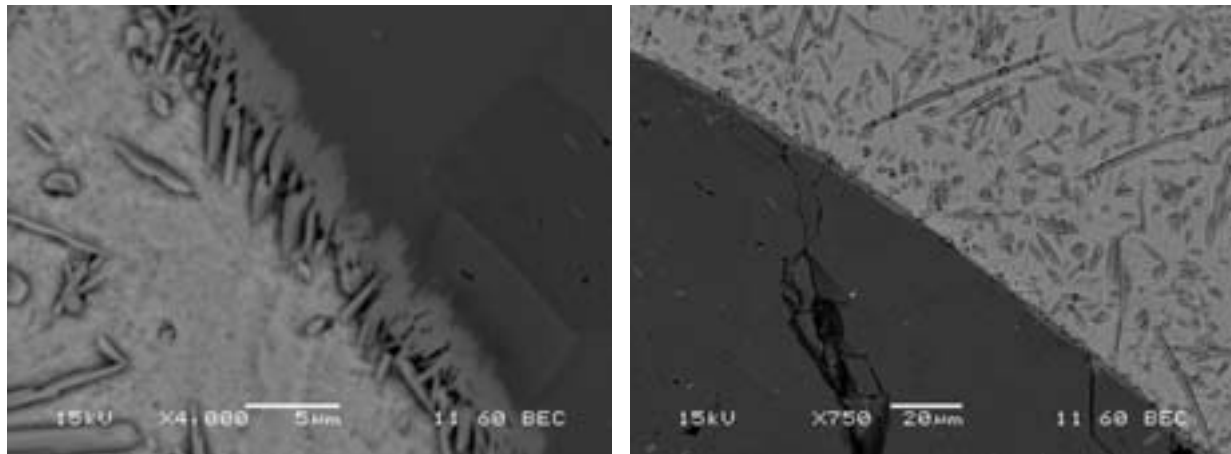
Figure A3.2 : Incorporation du bore à partir d'une source de bore a) sous forme de bloque et b) mélangé avec TA6V.

L'utilisation d'un mélange de poudres entre la source de bore et du TA6V est intéressante car cette configuration sera plus simple à souder sur l'électrode de TA6V par rapport à une source de bore sous forme de bloc.

Le système TA6V-B : le bore en tant que source de bore est le candidat qui semble le plus intéressant car c'est celui qui amène, par rapport à la quantité totale de source de bore, la plus grande quantité de bore. Cependant les essais réalisés au laboratoire ont montré que le problème majeur du bore en tant que source de bore est sa faible densité par rapport au titane. En raison de cette différence importante de densité, lors de la fusion du titane une partie du bore remonte à la surface du bain liquide. La présence de ces particules à la surface entraîne une focalisation de l'arc électrique sur ces dernières. L'excès d'énergie apporté aux particules de bore entraîne une perte en bore très importante. Le bore se retrouve sur les parois du four. L'utilisation de poudres limite ce problème mais ne l'élimine pas.

Le système TA6V-TiB₂ : le TiB₂ possède une densité très proche de celle du titane. Les problèmes rencontrés avec le bore n'ont donc pas lieu d'être. Les essais menés avec du TiB₂ sous forme de bloc ont montré que la dissolution du TiB₂ est très rapide et passe par la

formation d'une couche de TiB. La figure A3.3-a montre l'interface entre le TiB₂ et le TA6V. Une couche dense de TiB apparaît à cette interface. La matrice de TA6V située autour du bloc de TiB₂, présente une forte proportion d'aiguille de TiB (Fig.A3.3-b). La morphologie des aiguilles ainsi que leurs distributions sont celles d'une composition hypereutectiques ($V_f\text{TiB} > 10,3 \%$) alors que dans ce cas, la fraction recherchée était hypoeutectique ($V_f\text{TiB} < 10,3 \%$). Le problème d'une telle configuration est le temps nécessaire pour obtenir une concentration en bore homogène.



a)

b)

Figure A3.3 : Bloc de TiB₂ après 30 séc. de fusion a) interface TiB₂-TA6V et b) matrice de TA6V à proximité du TiB₂

Il est possible de diminuer le taux de dilution en incorporant le TiB₂ mélangé à du TA6V, sous forme de pastilles compactée à froid. Des poudres de TA6V et de TiB₂ sont mélangées puis compactées à froid sous forme de pastilles cylindriques ($\phi = 10 \text{ mm}$). La quantité de TiB₂ est choisie de façon à obtenir une fraction volumique de TiB de 20 % dans la pastille. Cette fraction volumique est retenue car dans le cas d'un alliage Ti-TiB, les températures de fusion de Ti et Ti-20%Vol. TiB sont proche et le taux de dilution est important (40). L'équilibre entre TA6V et TiB est supposé similaire à celui existant entre Ti et TiB. Ce type de configuration est d'autant plus intéressant qu'il permet le soudage de la charge sur l'électrode de TA6V. Les essais menés dans cette configuration ont montré que la partie fondue présentait une distribution et une concentration homogène en TiB. Cependant, la concentration en bore est supérieure à celle attendue. Cette déviation vient du fait qu'il existe entre le creuset en cuivre et le bain de titane liquide une couche de TA6V solide (Skull). Cette couche ne participe pas à la dilution, sa masse varie d'une coulée à l'autre. Les variations de

masse du skull sont faibles (0 à 2 gr) mais compte tenu des quantités coulées au laboratoire, il ne nous est pas possible de contrôler la fraction volumique finale de TiB dans la pièce coulée.

Le système TA6V-TiB : ce système de dilution est très similaire au système précédent. TiB n'existe pas sous forme de bloque, c'est donc mélangé à des poudres de TA6V qu'il sera introduit dans le bain liquide. Deux fractions volumique de TiB sont retenue : 20 et 60 %.

- Les charges à 20 % sont obtenues par compression à chaud d'un mélange pulvérulent de TiB₂ et de TA6V suivi d'un recuit à 1100° C assurant la complète transformation du TiB.
- Les charges à 60 % sont élaborées par autocombustion (SHS). Les poudres de départ sont Ti et B. Pour ces matériaux le taux de dilution est plus important que dans le cas de charge à 20 %. Cependant, la température de fusion est elle aussi beaucoup plus élevée (2200°C).

Les charges à 20 %Vol. TiB se comporte de manière identique aux charges TA6V-TiB₂. Dans le cas de charge à 60%Vol. TiB, on observe un comportement similaire à celui du TiB₂ pur : (i) dissolution non complète de la charge et (ii) hétérogénéité de la concentration en TiB à travers la zone fondue. Par contre, à la différence du TiB₂ pur sous forme de bloc, les charges à 60%Vol. TiB sont facilement soudables sur l'électrode de TA6V.

Par rapport au dispositif utilisé au laboratoire, le four industriel permet un maintien en température du bain liquide plus important (20-30 minutes contre 1 minute au laboratoire). A la vue des résultats obtenus au laboratoire, deux solutions peuvent nous permettre d'incorporer le bore au bain de TA6V liquide : TA6V-TiB₂ (20%Vol. TiB) et TA6V-20%Vol. TiB. Ces deux méthodes ayant donné des résultats identiques, la sélection se fait sur le coût et c'est donc la première méthode qui est retenue. Cependant, les poudres de TA6V sont des poudres atomisées, de morphologie sphérique, se prêtant mal à la compaction à froid. De façon à rendre facilement manipulable les charges, la solution retenue est un mélange de TA6V et de TiB₂ (12,3 % masse de TiB₂, soit 20%Vol. TiB) ayant subit une étape de consolidation à chaud. Cette étape entraîne la formation d'une fine couche dense et concentrique de TiB à la surface des particules de TiB₂ (Chap.II), mais le bore reste majoritairement sous forme de TiB₂.

Annexe 4: Principe du profilomètre optique

La profilométrie optique sera mise à contribution pour caractériser directement l'épaisseur dissoute. Une application commune de l'interférométrie est l'examen topographique des surfaces avec une grande précision.

Soit une source de lumière de laquelle est issue un faisceau. Ce faisceau est divisé en deux faisceaux séparés mais identiques. Les franges d'interférences naissent de la recombinaison de ces deux faisceaux. L'interférogramme ainsi obtenu est enregistré à l'aide d'un détecteur CCD. Dans le cas du WYKO NT 1100 un des faisceaux est réfléchi sur la surface même de l'échantillon. Tandis que l'autre faisceau est réfléchi sur un miroir référence. La recombinaison des deux faisceaux forme un ensemble de bandes noires et blanches : l'interférogramme. Un balayage selon l'axe z permet l'obtention d'un ensemble d'interférogrammes à partir desquels la surface est reconstruite (Fig. A3-1). Les fichiers permettant l'obtention de la surface et de ses caractéristiques sont présentés à la figure A3-2.

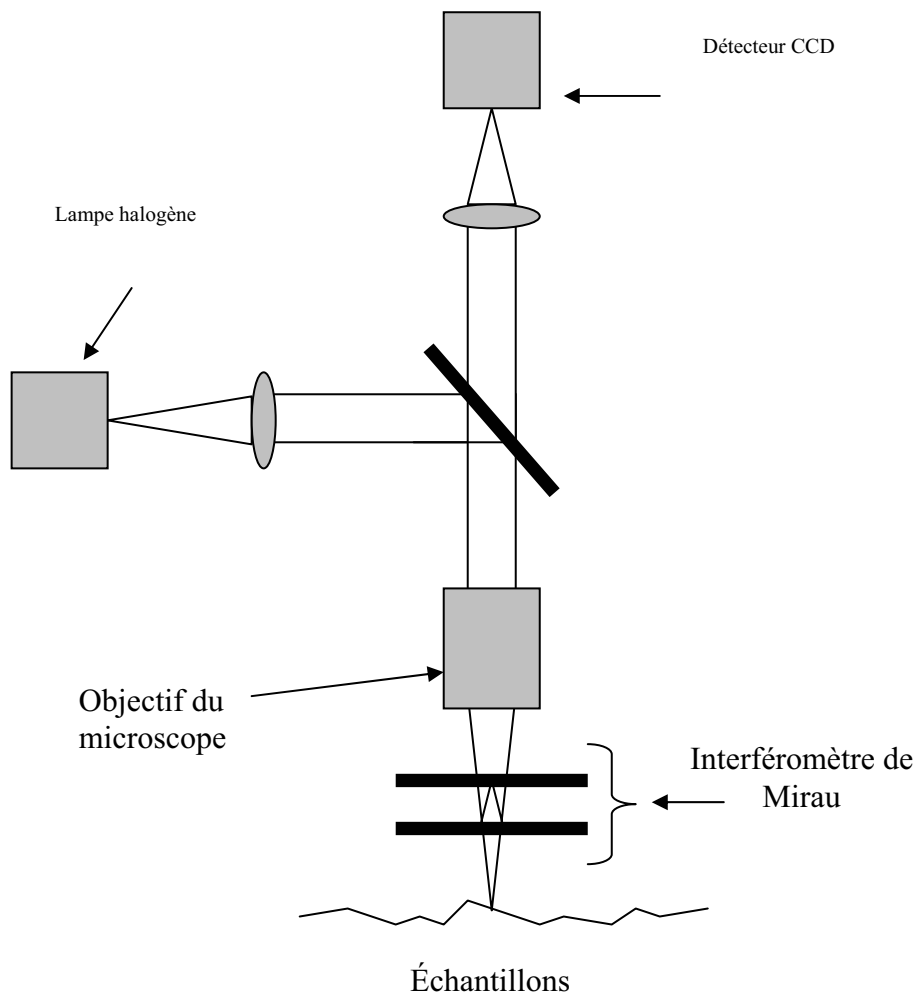


Figure A3-1 : Principe de fonctionnement du microscope interférométrique.

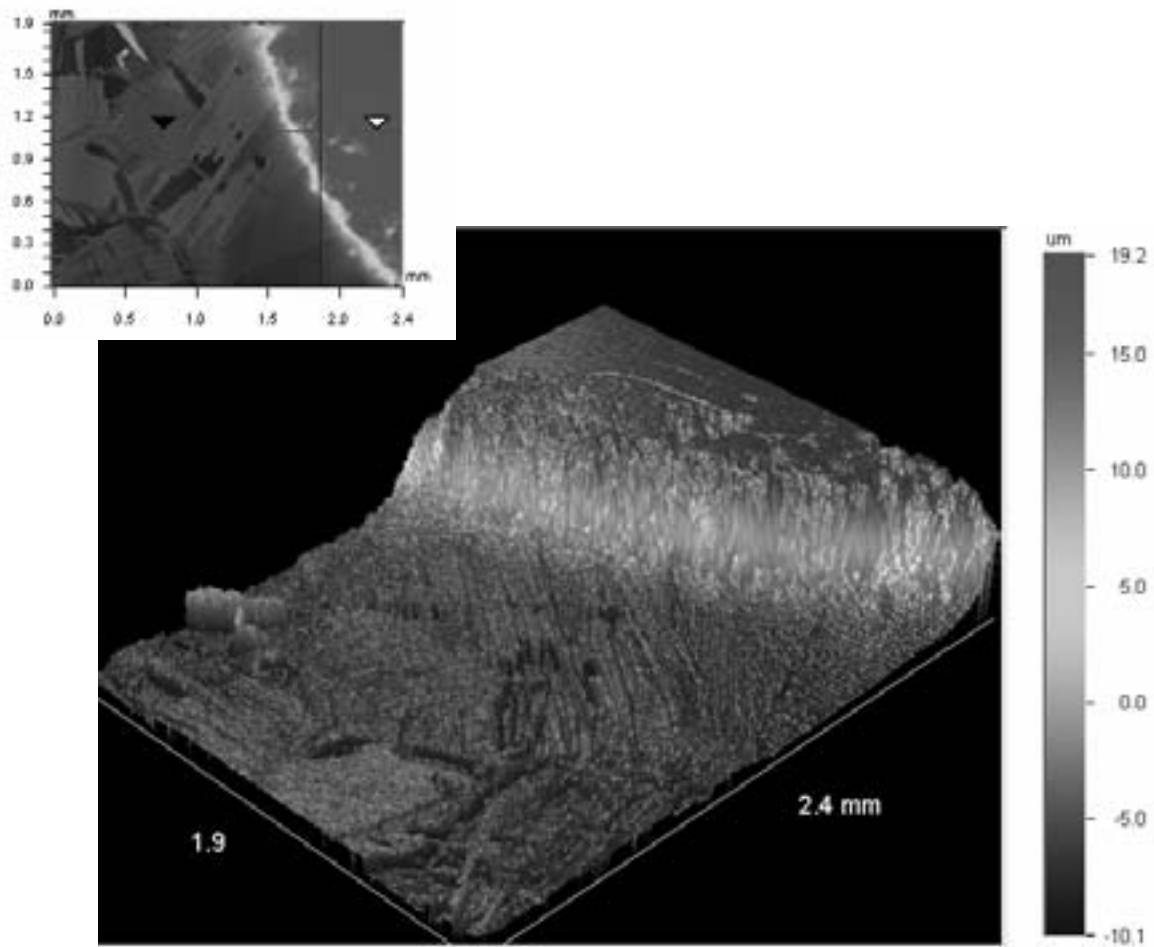


Figure A3-2 : Mesure de l'épaisseur dissoute
a) image 2D échelle de couleur,
b) image 3D échelle de couleur
c) profil en ligne : mesure de la marche due à la dissolution.

RESUME

Cette étude concerne la précipitation « *in-situ* » de cristaux de monoborure de titane (TiB) au sein d'une matrice de titane ou d'un alliage pour une application aéronautique. Dans un premier temps, nous avons étudié la précipitation de TiB à partir de titane et d'alliage de titane (Ti-6Al-4V) ainsi que sa morphologie dans diverses conditions (phase solide, liquide et gaz). Il ressort que le procédé de fonderie associé au moulage en cire perdue semble être une méthode prometteuse pour l'amélioration de la résistance mécanique du titane associé au TiB. La fonderie du titane est un procédé associé (i) à des microstructures grossières et variables d'un point à l'autre, (ii) à une pollution superficielle des pièces et (iii) aux problèmes de fusion du titane (température de fusion élevée, forte réactivité vis à vis de l'atmosphère et du moule). Nous avons pu constater que l'incorporation du bore ne pose pas de problème particulier et la présence du TiB est bénéfique sur la microstructure car il diminue la taille des grains de phase alpha. L'étude du comportement mécanique en traction permet de mettre en évidence un gain de résistance. Pour une matrice de titane non allié, la résistance à la rupture et la limite d'élasticité sont doublées avec seulement 3% en volume de TiB. Pour l'alliage de Ti-6Al-4V, le renforcement est moins spectaculaire que pour le titane mais demeure toutefois très intéressant et le meilleur matériau est obtenu pour 0,5% en volume de TiB. Les faciès de rupture laissent apparaître des cristaux de TiB clivés selon leur longueur. Le clivage des cristaux de TiB est à l'origine de l'initiation des fissures au sein du matériau.

MOTS-CLES

Alliage de titane, fonderie en cire perdue, précipitation « *in-situ* », monoborure de titane.

ABSTRACT

This work concerns the precipitation of titanium monoboride (TiB) during solidification of titanium in order to increase its mechanical properties. We have studied the TiB precipitation from titanium and Ti-6Al-4V alloy. It was pointed out that the foundry, coupled with lost wax investment moulding, seems to be a promising method to obtain a good improvement of mechanical properties of titanium alloys. Titanium foundry is generally associated with (i) coarse and heterogeneous microstructure (ii) oxygen contamination of the external layer of the piece and (iii) the problems linked to the melting of titanium (high melting point of titanium, high reactivity of titanium in a molten state). It has been showed that the boron incorporation does not need specific requirements; moreover the effect of TiB is benefit for the titanium microstructure. TiB leads to a strong refinement of the titanium grain size. This refinement generally causes an increase of the mechanical properties. For Ti Matrix, the UTS and YS are increased by a factor 2 with 3%Vo of TiB. In the case of Ti-6Al-4V matrix, the reinforcement effect is less important but it is still interesting and the best material is obtained with 0,5%Vo of TiB. The fracture surfaces show crystal of TiB cleaved along the b-axis. The cleavage of TiB crystals is at the origin of cracks appearance in the material.

KEYWORDS

Titanium alloy, lost wax investment moulding, “*in-situ*” precipitation, titanium monoboride.