HAL
open science

Conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone

Christophe Even

To cite this version:

Christophe Even. Conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2000. Français. NNT : . tel-00003634

HAL Id: tel-00003634

https://theses.hal.science/tel-00003634

Submitted on 23 Oct 2003

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

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

N° d'ordre : 2323

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Christophe EVEN
Maître ès Sciences

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

Conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone

---

Thèse soutenue le 27 novembre 2000

Après avis de MM. :	J. BOUIX, Professeur	Rapporteur
	D. BOUVARD, Professeur	Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	**J. ETOURNEAU**	Professeur	- ICMCB -	Président
	J. BOUIX	Professeur	- LMI -	Rapporteur
	D. BOUVARD	Professeur	- GPM2 ENSPG -	Rapporteur
	P. CHADEYRON	Ingénieur	- CEA -	Examinateur
	A. LASALMONIE	Ingénieur	- SNECMA -	Examinateur
	J.-L. BOBET	Maître de Conférences	- ICMCB -	Examinateur
	J.M. QUENISSET	Professeur	- ICMCB / LGM -	Examinateur
Mlle	**C. ARVIEU**	Maître de Conférences	- ICMCB / LGM -	Examinateur

- 2000 -

REMERCIEMENTS

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, je tiens donc à remercier Monsieur le Professeur **J. ETOURNEAU** de m'y avoir accueilli durant ces trois années et d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Messieurs les professeurs **J. BOUIX**, Directeur du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces et **D. BOUVARD**, Directeur du Laboratoire Génie Physique et Mécanique des Matériaux, m'ont fait l'honneur de juger ce travail. Je leur adresse mes plus sincères remerciements.

Je remercie Monsieur le Professeur **J.M. QUENISSET** et Mademoiselle **C. ARVIEU**, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, d'avoir été à l'origine de cette étude très intéressante et d'avoir encadré cette thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur **A. LASALMONIE**, Ingénieur à la SNECMA, qui a bien voulu donner au sein de ce jury son point de vue industriel.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur **P. CHADEYRON**, Ingénieur au CEA - CESTA, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse mais également pour son extrême gentillesse et disponibilité au cours de nos quelques rencontres ainsi que Monsieur **D. LESPIAUX**, Ingénieur au CEA - CESTA, qui a montré un grand intérêt pour ce travail.

Je souhaite aussi remercier Monsieur **J.L. BOBET**, Maître de Conférences à l'Université de Bordeaux I, qui a bien voulu être membre du jury et dont l'aide m'a été très précieuse pour toute une partie de ce travail.

Une thèse ne peut être menée sans l'aide de nombreuses personnes. C'est à ce titre que je tiens à remercier vivement **J.P. MANAUD**, **E. LEBRAUD**, **L. AUDEGIL**, **L. RABARDEL**, **D. DENUX**, **M. LAHAYE**, **P. DURAND** de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux et **J.M. ROBERT** et **B. COUTAND** du Laboratoire de Génie Mécanique.

J'exprime ma profonde reconnaissance à **E. SELLIER** pour la qualité de son travail et sa très grande disponibilité.

Parmi ces personnes, je tiens à remercier tout spécialement **L. ALBINGRE** qui fut une aide de tous les instants et qui est la preuve qu'un travail réalisé dans la bonne humeur n'en est pas moins un travail efficace et **B. GUILLAUME**, sans qui cette étude n'aurait tout simplement pas pu se faire et qui par l'étendue de ses compétences techniques mais aussi par sa joie de vivre m'a permis de mener à leur terme ces trois années de recherche. Que Loulou et Bertrand trouvent ici le témoignage de mon amitié sincère.

Je ne saurais oublier l'aide précieuse apportée par les stagiaires, Teddy, Georges, Florent, Fabien, Aude et Gaëlle mais aussi par Stéphane TOULIN qui a eu la gentillesse de s'occuper de l'impression de ce manuscrit.

Que tous les membres passé et présent du groupe « Céramiques et Composites à Matrice Métallique » : Sylvie, Monsieur le Professeur J. Claverie, Yann, Jean François, Jean Marc, Dominique, Stéphane, Bernard, Soso, Sansan, Sandrine, Damien R, Xavier trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour la bonne ambiance qu'ils ont contribué à créer au cours de ces trois années.

Pour terminer, je voudrais remercier tout particulièrement **Olivier**, **Jean Eric**, **Philippe**, **Bonobo**, **Cédric** et **Damien**. Ils m'ont permis de traverser ces trois années de vie, enrichissantes d'un point de vue scientifique, dans la joie et la bonne humeur. Qu'ils soient tous ici assurés de mon amitié sincère.

SOMMAIRE

Introduction 1

Chapitre 1
Conception d'un multi-matériau et de son procédé de mise en œuvre 5

1.1 Définition du cahier des charges d'un multi-matériau 7

1.1.1 Applications en titane....7
1.1.2 Identification d'applications potentielles en CMT....9
1.1.3 Cahier des charges du matériau....10

1.2 Choix du renfort 10

1.2.1 Applications des CMT....11
1.2.1.1 Les CMT à renforts filamentaires en carbure de silicium....11
1.2.1.2 Les CMT à renforts discontinus....13
1.2.2 Choix du renfort....14

1.3 Méthode d'élaboration des CMT 15

1.3.1 Diffusion à l'état solide....16
1.3.1.1 La voie feuillards....16
1.3.1.2 La voie PVD....21
1.3.1.3 La voie plasma....24
1.3.2 La voie liquide....25
1.3.2.1 Description de la méthode....25
1.3.2.2 Discussion....28
1.3.3 La métallurgie des poudres....28
1.3.3.1 Description de la méthode....28
1.3.3.2 Discussion....31

1.4 Difficultés de mise en œuvre de CMT à renfort continu de carbone par métallurgie des poudres 32

1.4.1 Incorporation du renfort....32
1.4.2 Densification et consolidation de la matrice....34
1.4.3 Les interactions fibres/matrice....35

1.5 Conclusion 35

Chapitre 2
Incorporation du renfort 43

2.1 L'adaptation de la métallurgie des poudres à l'élaboration de composites à renfort continu 46

2.2 Méthode de couplage fibre/matrice par imprégnation du réseau fibreux par une barbotine 50

2.3 Fabrication de la préforme 51

2.3.1 Préparation de la barbotine....51
2.3.1.1 Le liant....52
2.3.1.2 La barbotine....54
2.3.2 Fabrication de la préforme....56
2.3.2.1 Protocole expérimental....56
2.3.2.2 Présentation de la préforme....58

2.4 Conclusion 60

Chapitre 3
Préparation des poudres de titane 65

3.1 Etude bibliographique 67

3.1.1 L'atomisation 68
3.1.2 La réduction 69
3.1.3 Le broyage 69
3.1.4 Conclusion 70

3.2 La décrépitation 71

3.2.1 Mode opératoire 71
3.2.2 Résultats et discussions 72
3.2.3 Pourquoi le titane ne décrépite-t-il pas ? 74
3.2.4 Conclusion 75

3.3 Broyage de l'éponge de titane hydrurée 76

3.3.1 Mode opératoire 76
3.3.2 Résultats et discussions 77
3.3.3 Conclusion 79

3.4 Le broyage réactif 80

3.4.1 Conditions de broyage réactif du titane poudre ou éponge 80
3.4.2 Résultats et discussion 81
3.4.2.1 Broyage réactif de la poudre de titane 81
3.4.2.2 Broyage réactif d'éponge de titane 88
3.4.3 Conclusion 89

3.5 Premiers résultats sur la déshydrogénation 90

3.6 Conclusion 92

Chapitre 4
Densification et consolidation de la matrice 99

4.1 Etude bibliographique 102

4.2 Conception et mise en œuvre de l'appareillage 104

4.2.1 Le dispositif de compression uniaxiale à chaud sous vide 104
4.2.2 Les creusets 106

4.3 Etude expérimentale 108

4.3.1 Mise en œuvre d'un plan d'expérience 108
4.3.1.1 Présentation 108
4.3.1.2 Résultats et analyses 111
4.3.1.3 Conclusion 115
4.3.2 Etude des paramètres influents 116
4.3.2.1 Influence de la température et de la durée de compression 116
4.3.2.2 Influence de la granulométrie 118
4.3.2.3 Conclusion 121
4.3.3 Etude microstructurale 121
4.3.4 Conclusion partielle 122

4.4 Représentation des mécanismes intervenant dans la compression à chaud de poudres métalliques 124

4.4.1 Modélisation de la densification des poudres 124
4.4.1.1 Hypothèses et paramètres du modèle 124
4.4.1.2 Contribution de la déformation élasto-plastique 125
4.4.1.3 Contribution du fluage 127
4.4.1.4 Contribution du frittage 129
4.4.1.5 Importance relative de chaque contribution 132
4.4.2 Comparaison entre résultats du modèle et de l'expérience 133
4.4.3 Conclusion partielle 135

4.5 Conclusion 136

Chapitre 5
Gestion de la zone interfaciale fibre/matrice 141

5.1 Estimation des interactions titane/carbone dans le matériau composite lors de son élaboration 143

5.2 Interposition d'une protection à l'interface F/M 145

5.2.1 Conception d'une barrière de diffusion métallique....146
5.2.2 Etude expérimentale....147
5.2.2.1 Méthode....147
5.2.2.2 Préparation des échantillons....148
5.2.3 Résultats et discussion....149
5.2.3.1 Etude du système W/Ti....149
5.2.3.2 Etude du système C_A/Cu/W....150
5.2.3.3 Etude du système $C_{A/B}$/Cu/W/Ti....151
5.2.3.4 Système $C_{A/B}$/Cu/W/Ti....154
5.2.4 Conclusion partielle....156

5.3 Etude de l'interaction Ti/C à température modérée 157

5.3.1 Etude expérimentale....157
5.3.1.1 Préparation des échantillons....157
5.3.1.2 Caractérisation des échantillons....158
5.3.2 Résultats et discussion....160
5.3.2.1 Détermination des paramètres de diffusion....161
5.3.2.2 Mécanisme de formation de TiC....165
5.3.3 Conclusion partielle et perspectives....168

5.4 Discussion et conclusion 168

Chapitre 6
Elaboration et caractérisation mécanique des matériaux composites titane/carbone 177

6.1 Elaboration et préparation des échantillons 180

6.1.1 Elaboration des échantillons....180
6.1.2 Préparation des éprouvettes et des conditions de traction....181

6.2 Evaluation des propriétés mécaniques de la matrice 182

6.2.1 Caractérisation mécanique....182
6.2.2 Caractérisation microscopique....183
6.2.3 Conclusion partielle....185

6.3 Caractérisation des matériaux composites 185

6.3.1 Etude du déliantage....185
6.3.2 Caractérisation des matériaux composites....188
6.3.3 Conclusion partielle....199

6.4 Optimisation de l'incorporation du renfort fibreux continu par imprégnation à l'aide d'une barbotine 200

6.5 Estimation des interactions fibres/matrice au cours de l'élaboration du matériau 203

6.6 Conclusion 205

Conclusion 207

Annexes 213

INTRODUCTION

Plusieurs classes de matériaux composites peuvent être citées en fonction de la nature de leur matrice : les matériaux composites à matrice organique (CMO), céramique (CMC) ou métallique (CMM). Les plus développés sont les CMO, 92% du marché mondial, viennent ensuite les CMC, 7%, et loin derrière les CMM, 1%.

Malgré des débuts prometteurs, entretenus par d'importants efforts de recherche consentis par les industries aéronautique, spatiale, automobile et de défense, dans les années 70 et 80, ayant pour but l'allégement des structures, les CMM restent à l'heure actuelle très peu développés.

Seuls les CMM à base d'aluminium, principalement renforcés par des particules de carbure de silicium, sont exploités dans l'industrie. En effet, et bien que des programmes ambitieux, à travers le monde, aient prolongé, encore très récemment leurs financements, notamment en faveur du matériau composite à matrice de titane (CMT) renforcée par des filaments de carbure de silicium, les CMT sont encore très rarement utilisés et ceci, en raison, essentiellement, de leur coût.

Cependant, pour un grand nombre d'applications et dans bien des secteurs d'activité, l'utilisation des matériaux composites à matrice métallique présente un grand intérêt quand il s'agit de bénéficier de propriétés mécaniques spécifiques accrues, de meilleures tenues en température et par conséquent de gagner du poids. Il n'en reste pas moins que ces gains de masse induisent des taux d'échange élevés que seuls peuvent justifier des gains importants de charge payante ou une course sans réserve aux performances.

Le but de l'étude présentée dans ce mémoire est la mise au point d'un nouveau matériau composite à matrice de titane en se focalisant sur l'utilisation de procédés de mise en œuvre dont les coûts peuvent être contrôlés. Cet objectif ne saurait par ailleurs être atteint sans prendre en compte les diverses exigences des secteurs industriels, clients potentiels d'un tel matériau. Il est en effet impossible de rendre acceptable des augmentations de coûts mêmes modérées sans être assuré que des applications bien identifiées en tireraient un profit substantiel.

Cette étude se propose donc en visant certaines applications, de définir le matériau à mettre en œuvre, à partir d'une analyse fonctionnelle débouchant sur des exigences constituant un cahier des charges.

Une fois conçu, le matériau fait l'objet d'une recherche au niveau de sa mise en œuvre abordée dans les six chapitres de ce mémoire.

Dans une première partie, les applications structurales visées sont abordées en faisant ressortir les exigences les plus saillantes au niveau des matériaux. La définition du cahier des charges permet d'envisager le type de matériau composite susceptible de répondre aux exigences, la nature des constituants et les grandes lignes des procédés de mise en œuvre capables de conduire à de tels matériaux.

Dans les quatre chapitres suivant sont traitées diverses solutions permettant de surmonter de nombreuses difficultés de mise en œuvre concernant, le couplage entre éléments constituant le multi-matériau envisagé, la préparation des matériaux de départ, la gestion des incompatibilités physico-chimiques entre les constituants et la définition des paramètres d'élaboration.

Le sixième et dernier chapitre est consacré à la réalisation, à la caractérisation physico-chimique et à l'évaluation sur le plan mécanique des premiers échantillons du nouveau matériau afin d'apprécier dans quelle mesure il répond ou s'écarte du cahier des charges établi initialement.

Chapitre 1

Conception d'un multi-matériau et de son procédé de mise en œuvre

1.1 Définition du cahier des charges d'un multi-matériau 7

1.1.1 Applications en titane....7
1.1.2 Identification d'applications potentielles en CMT....9
1.1.3 Cahier des charges du matériau....10

1.2 Choix du renfort 10

1.2.1 Applications des CMT....11
1.2.1.1 Les CMT à renforts filamentaires en carbure de silicium....11
1.2.1.2 Les CMT à renforts discontinus....13
1.2.2 Choix du renfort....14

1.3 Méthode d'élaboration des CMT 15

1.3.1 Diffusion à l'état solide....16
1.3.1.1 La voie feuillards....16
1.3.1.2 La voie PVD....21
1.3.1.3 La voie plasma....24
1.3.2 La voie liquide....25
1.3.2.1 Description de la méthode....25
1.3.2.2 Discussion....28
1.3.3 La métallurgie des poudres....28
1.3.3.1 Description de la méthode....28
1.3.3.2 Discussion....31

1.4 Difficultés de mise en œuvre de CMT à renfort continu de carbone par métallurgie des poudres 32

1.4.1 Incorporation du renfort....32
1.4.2 Densification et consolidation de la matrice....34
1.4.3 Les interactions fibres/matrice....35

1.5 Conclusion 35

Chapitre 1

Conception d'un multi-matériau et de son procédé de mise en œuvre

1.1 Définition du cahier des charges d'un multi-matériau

Le but de cette étude est la conception d'un nouveau multi-matériau à base de titane et la mise au point de son procédé d'élaboration. Avant d'aborder cette recherche, il est nécessaire d'identifier les pièces pour lesquelles le titane ou tout autre matériau serait avantageusement remplacé par un matériau composite à base de titane. Nous allons pour cela rappeler les applications les plus courantes du titane, afin de nous focaliser sur les domaines les plus concernés par les matériaux faisant l'objet de notre étude.

1.1.1 Applications en titane

Le titane possède des propriétés mécaniques importantes pour une masse volumique relativement faible ($\rho \sim 4.5$ g/cm^3) et un point de fusion élevé ($T_f = 1670$°C). Il se caractérise notamment par de grandes résistances à la traction, à la fatigue, au fluage et une bonne résistance vis-à-vis de l'oxydation et de la corrosion au-dessous de 400°C. Il existe aussi différents alliages de titane présentant des propriétés améliorées et conservant leurs caractéristiques mécaniques jusqu'à des températures voisines de 600°C. L'ensemble de ces propriétés a historiquement fait du titane un métal très prisé par les industries aérospatiale et aéronautique, et ceci pour un grand nombre d'applications concernant par exemple :

- les avions : pièces de suspension, raidisseurs, éléments de transmission de train d'atterrissage, boulonneries, rivets....
- les hélicoptères : cloisons, planchers, pare-feu, moyeux de rotor, rouets de compresseur…
- les réacteurs : disques de compresseurs, ailettes, aubes, entretoises, brides, carters…
- l'espace : aux Etats-Unis, 7 tonnes de titane ont été utilisées pour l'ensemble Saturne/Apollo ; en Europe, des réservoirs cryogéniques (H_2, He) et des éléments de tuyères sont réalisés en titane.

Le titane n'a pas seulement les faveurs du ciel, il est également très présent dans les industries chimique et navale grâce à sa résistance à la corrosion, dans l'industrie automobile pour sa résistance mécanique élevée et sa grande ductilité, dans l'armement en raison de sa résistance aux chocs et des gains de poids qu'il permet, dans l'industrie des articles de sport grâce à ses bonnes performances mécaniques spécifiques et dans le domaine médical qui profite de son immunité biologique.

Toutefois, pour certaines de ses applications, essentiellement aéronautiques, le titane a atteint ses limites d'utilisation principalement en raison d'insuffisantes valeurs spécifiques des rigidité, résistances à la rupture et au fluage. Ainsi, nous avons pu identifier des pièces en alliage de titane, dont le renforcement serait particulièrement bénéfique en permettant d'augmenter les capacités des ensembles dans lesquels ces pièces interviennent.

C'est le cas, par exemple, de sous-structures de parties hautes de missiles, servant de support aux couches extérieures de protection thermique et permettant la fixation de divers équipements. Mais, c'est aussi vrai pour des pièces entrant dans la fabrication de réacteurs d'avion de combat tels que des carters d'entrées, des disques de compresseur basse pression, des canaux postcombustion de tuyère et des pièces de plus petites dimensions telles que des biellettes d'actionneur.

Un grand nombre de ces pièces se présente sous forme de membranes de quelques dizaines de millimètres d'épaisseur ou de tiges nécessitant une grande raideur en flexion, de manière, par exemple, à mieux résister au flambement à des températures modérées pendant de longues périodes ou à des températures élevées pendant de courtes durées. Elles doivent également

présenter une ténacité suffisante et un domaine d'endommagement ou de ductilité non négligeable afin d'exclure toute dégradation catastrophique des structures.

Les quelques exemples cités précédemment sont des pièces généralement réalisées en alliage base titane, mais nous avons également pu identifier, au cours d'études prospectives en milieu industriel, des pièces en acier dont le caractère pénalisant de la masse rend très intéressante leur transformation en pièces à base de titane.

1.1.2 Identification d'applications potentielles en CMT

Nous avons ciblé cette recherche sur les industries qui utilisent des matériaux de structure, et plus particulièrement dans les domaines aéronautique et naval où le titane est déjà très largement présent.

Ainsi, certaines pièces entrant dans la fabrication de moteurs d'hélicoptères telles que l'arbre principal de transmission de puissance, réalisé actuellement en acier inoxydable martensitique, pourraient être avantageusement réalisées en composite à matrice de titane (CMT). En effet, un gain de 40% en rigidité spécifique pourrait être atteint et permettre d'éliminer les fréquences de résonance de l'arbre des domaines de vitesses d'utilisation. Ce gain autoriserait par ailleurs des redimensionnements de roulements induisant des allégements très significatifs.

Mais c'est aussi le cas de pièces de structure en acier ou en Ti6Al4V telles que des manilles-attaches de moteur d'avion de transport civil, des panneaux et structures de mats de fixation de ces moteurs, ou des carénages de propulseur et des bords de fuite de sous-marin actuellement en titane, en acier ou encore en composites à matrice polymère.

Ces quelques pièces, susceptibles d'être réalisées en CMT, ne constituent évidemment pas une liste exhaustive mais ont le mérite de montrer la diversité des applications potentielles et des secteurs industriels concernés.

Il convient donc, dans un deuxième temps, de préciser le type de CMT qui pourrait satisfaire la majorité des applications envisageables, d'établir son cahier des charges et de justifier ainsi les recherches faisant l'objet de cette étude.

1.1.3 Cahier des charges du matériau

Les applications citées dans les deux paragraphes précédents ne présentent évidemment pas le même cahier des charges fonctionnelles et ne requièrent donc pas, au niveau du ou des matériaux les constituant, les mêmes propriétés. Cependant, l'étude du cahier des charges fonctionnelles de chacune de ces applications montre qu'elles pourraient être concernées par le même type de CMT, à condition qu'un certain nombre de requis incontournables puissent être satisfaits.

Ces propriétés, qui profilent le cahier des charges matériau du type de CMT faisant l'objet de notre étude et qui vise des structures en membrane, des tubes, des carénages de faible épaisseur dont les sollicitations principales sont soit unidirectionnelles soit bidirectionnelles, sont les suivantes :

- rigidité et résistance spécifiques élevées en flexion,
- domaine de ductilité non négligeable,
- bonnes ténacité et résilience,
- tenue mécanique à haute température pendant de courtes durées (700°C),
- conservation des performances mécaniques à température modérée (400°C) pendant des durées importantes,
- échelle d'hétérogénéité du matériau petite par rapport à la plus petite dimension des pièces réalisées,
- procédé d'élaboration dont le coût ne doit pas être prohibitif.

L'ensemble de ces points doit permettre la définition du CMT, non seulement au niveau de ses constituants, mais aussi au niveau des conditions de couplage entre renfort et matrice, et plus généralement des conditions de mise en œuvre.

1.2 Choix du renfort

Avant de concevoir un nouveau type de CMT et de choisir la nature du renforcement parmi les filaments, fibres et particules ainsi que le procédé d'élaboration à mettre en œuvre, il convient de vérifier que les CMT actuellement disponibles ne répondent pas au cahier des charges défini précédemment. Pour cela, nous nous intéresserons aux CMT pour lesquels les avancées scientifiques et technologiques ont déjà permis la réalisation de pièces utilisables au

moins sur banc d'essai, en laissant de coté les CMT qui ne sont qu'aux premiers stades de leur développement et pour lesquels les efforts à fournir afin de poursuivre leur mise au point sont presque aussi importants que ceux nécessaires à la gestation d'un nouveau type de CMT.

1.2.1 Applications des CMT

Deux types de CMT ayant actuellement trouvé des applications peuvent être distingués :

1- les CMT à renforts filamentaires en carbure de silicium pour des structures spatiales et des pièces de turboréacteurs,

2- les CMT à renforts discontinus pour diverses applications en particulier à caractère tribologique.

1.2.1.1 Les CMT à renforts filamentaires en carbure de silicium

Ce sont les recherches sur des alliages de titane, renforcés dans une seule ou au maximum deux directions par des filaments de SiC de 100 à 140 µm de diamètre et obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapour Deposition : CVD), qui sont actuellement les plus avancées.

En effet, de nombreux programmes ont été mis en œuvre pour tirer les meilleurs avantages de cette première génération de CMT, principalement aux Etats-Unis avec le soutien du DOD (Department of Defense), de la NASA (National Aeronautics and Space Administration) et des industriels (Pratt & Whitney, Textron Speciality Materials….), au Japon avec des sociétés industrielles tels que Mitsubishi, et en Europe où sont associés des organismes de Défense tels que la DERA (Defense Evaluation Research Agency) en Grande-Bretagne ou la DGA (Direction Générale de l'Armement) en France et des industriels comme Rolls Royce et SNECMA (Société Nationale d'Etude et de Construction de Moteurs d'Aviation) [1][2][3][4].

Cependant, malgré les efforts importants de recherche fournis pour l'étude de ces matériaux, il existe, à l'heure actuelle, peu de pièces en CMT renforcé par des filaments de carbure de silicium. La principale raison de ce faible développement est l'importance du prix de ce multi-matériau (tableau 1.1), lié au tarif élevé des filaments de carbure de silicium et à des procédés d'élaboration coûteux.

Matériaux	Prix
Composite Ti/SiC_f	100 000 F/kg
Ti	200 F/kg
Acier	10-30 F/kg
Al	30 F/kg
Composite Al/SiC_p	50-3000 F/kg

TAB. 1.1 - Prix de quelques matériaux

Nous pouvons tout de même citer quelques pièces réalisées avec ce type de CMT. Des profils dont certains sont tubulaires entrent dans la conception de structures de la navette spatiale américaine. Par ailleurs, des inserts sont présents dans la fabrication d'anneaux (ANAM) support d'aubes de compression des étages HP de réacteurs d'avions de chasse (figure 1.1). Ce dernier exemple n'en est d'ailleurs qu'au stade des essais et de l'amélioration des aspects les plus technologiques et les plus confidentiels de la mise en œuvre.

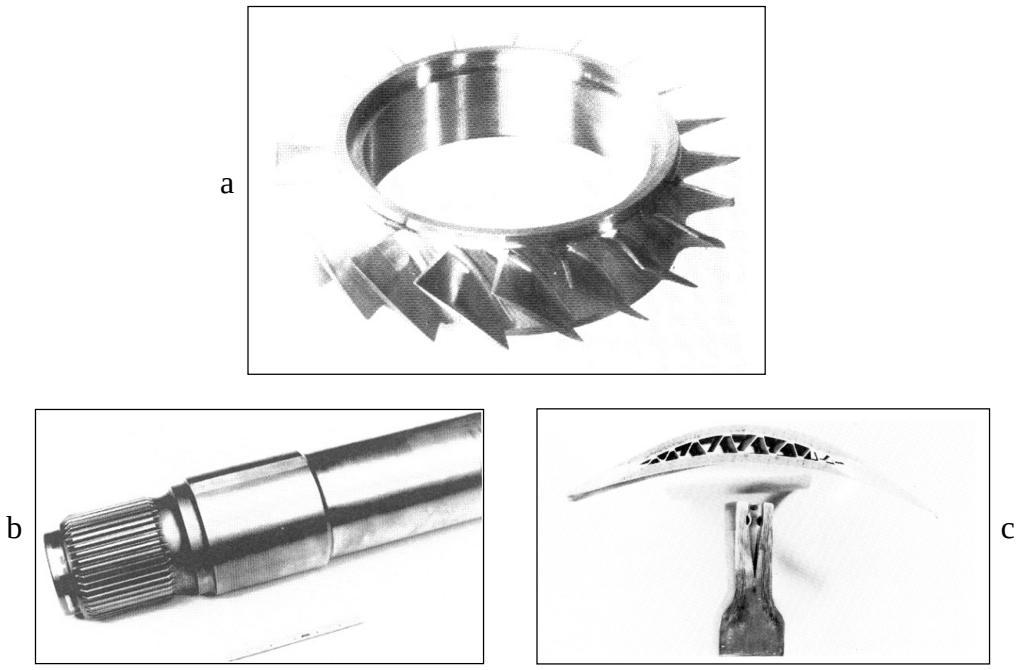


FIG. 1.1 - Pièces réalisées en matériau composite Ti/SiC_f

a- Anneau aubagé b- Arbre moteur c- Aube creuse

Toutefois, quel que soit le développement actuel de ce type de CMT, ce sont des matériaux qui ont déjà acquis une certaine maturité et qui, par conséquent, doivent être rapprochés du cahier des charges matériau défini précédemment pour évaluer leurs capacités à satisfaire les propriétés requises. D'un point de vue coût de mise en œuvre, il est évident qu'ils ne répondent pas à une demande du cahier des charges, puisque leur prix élevé est la cause première de leur faible développement.

Plus fondamentalement, la raison essentielle qui nous empêche d'utiliser ce type de CMT provient de la taille de son renfort. Les filaments de carbure de silicium actuellement disponibles ont un diamètre de l'ordre de 140 µm, alors que les applications envisagées nécessitent une échelle d'hétérogénéité beaucoup plus fine. En effet, la taille des renforts filamentaires de SiC comparativement aux dimensions les plus petites des structures envisagées, ne permet d'incorporer qu'un petit nombre de filaments, accentuant ainsi l'hétérogénéité du matériau et les concentrations de contraintes associées.
De plus, il peut être extrêmement avantageux, quand il s'agit de renforcer une pièce en membrane, sollicitée principalement en flexion, comme prévu pour les diverses applications envisagées, de ne renforcer que les peaux du matériau sur des épaisseurs très faibles. La fragilisation inévitable du matériau liée à son renforcement par une phase fragile peut ainsi être modérée. A titre d'exemple, il a été montré qu'en ne renforçant que 50% de l'épaisseur d'une membrane au voisinage de ses deux surfaces, 90% de la raideur en flexion de la membrane, lorsque celle-ci est totalement renforcée, sont conservés. Pour peu que l'épaisseur de la structure ne puisse dépasser quelques dixièmes de millimètres, ou même 1 mm, il n'est absolument pas concevable d'utiliser des renforts filamentaires ; ne pourrait être incorporée qu'une rangée de filaments, tout au plus.

Les CMT renforcés par des filaments de carbure de silicium ne répondent donc pas aux exigences définies dans le cahier des charges pour les applications envisagées.

1.2.1.2 Les CMT à renforts discontinus

Ces CMT à renforts discontinus sont renforcés principalement par des particules de forme isotrope (tungstène ou carbure de titane) ou aciculaire (monoborure de titane). Même s'il est possible de trouver quelques applications de ces matériaux, comme des empennages de missile ou des articles de sport en Ti6Al4V/TiC_p (figure 1.2), [5][3][6][7], des implants

orthopédiques en titane renforcé par des particules de carbure de titane et de graphite [8], ces matériaux ne sont pas encore très développés à l'heure actuelle.

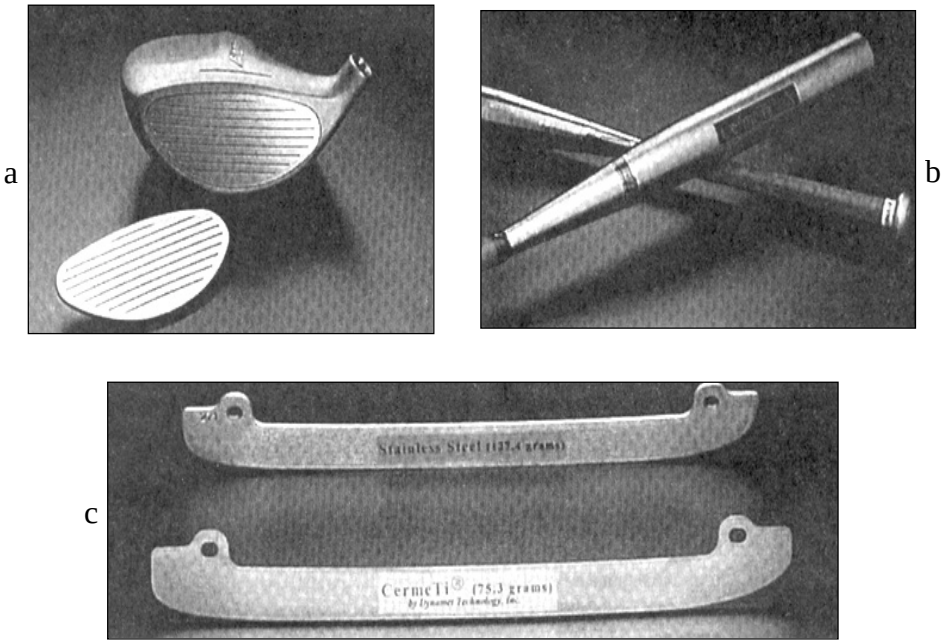


FIG. 1.2 - Pièces réalisées en matériau composite Ti6Al4V/TiC_p

a- Club de golf b- Battes de base-ball c- Patins à glace

Néanmoins, les applications qui viennent d'être identifiées pourraient contribuer au développement de ces CMT quasi isotropes. Il convient donc d'examiner encore une fois en quoi ces matériaux pourraient ou non satisfaire les propriétés requises par le cahier des charges. Le caractère isotrope de ces CMT peut être considéré comme un avantage pour bien des applications, mais la discontinuité du renfort et l'anisotropie de l'augmentation des performances mécaniques (notamment la rigidité), limite ce gain et l'associe à une importante fragilisation de la matrice. A titre d'exemple, la rigidité d'un matériau peut être augmentée plus efficacement en plaçant tout son potentiel de renforcement dans la direction nécessitant un surcroît de performance. C'est donc la morphologie même du renfort discontinu qui, dans le cas des applications envisagées, n'est pas la plus adaptée.

1.2.2 Choix du renfort

Nous venons de voir que les renforts de type filamentaires et discontinus ne sont pas appropriés, non pas à cause de leurs propriétés mécaniques, mais principalement en raison de

leur morphologie et de leur coût. Il convient donc de préciser les caractéristiques indispensables du renfort qu'il faudra préférentiellement utiliser :

1- filiforme,
2- de faible diamètre,
3- prix modéré.

Ces caractéristiques principales doivent à l'évidence être associées à des performances mécaniques très élevées pour que le renforcement de la matrice de titane, déjà très performante, soit significatif. Parmi les renforts actuellement disponibles, le renfort le plus en adéquation avec le cahier des charges est la fibre de carbone. Ce renfort peut offrir de très fortes rigidités pouvant atteindre jusqu'à 800 GPa (Haut Module) ou d'excellente résistance à la rupture susceptibles d'avoisiner 5000 MPa (Haute Résistance), et se présente sous forme de fibres d'environ 7 µm de diamètre. Toutefois, pour les performances les plus élevées, le prix de ces fibres reste important et justifie que le renfort ne soit utilisé que de manière sélective si le procédé d'élaboration le permet. Par ailleurs, l'interaction chimique entre titane et carbone est assurément de nature à poser des problèmes de compatibilité. Il reste néanmoins que la mise au point d'un procédé d'élaboration approprié à l'incorporation de fibres de quelques microns de diamètre pourra sans doute être adaptée à d'autres fibres encore indisponibles, présentant de meilleures compatibilités physico-chimique et thermo-mécanique avec les alliages base titane. En attendant de tels renforts, les matériaux composites, dont l'étude fait l'objet de ce manuscrit, sont des CMT renforcés par des fibres continues de carbone.

Le renfort de la matrice de titane étant désormais choisi, il reste à déterminer la méthode permettant d'élaborer ces CMT. Pour cela, nous nous sommes intéressés à tous les procédés utilisés à ce jour pour fabriquer les CMT, de manière à sélectionner et éventuellement à modifier le mieux adapté ou à justifier la recherche d'une nouvelle méthode.

1.3 Méthode d'élaboration des CMT

Diverses méthodes d'élaboration des CMT ont été proposées ; elles varient avec la morphologie du renfort. Elles sont, quoi qu'il en soit, toutes dépendantes de l'extrême agressivité du titane à des températures supérieures à 300°C se traduisant par la formation d'une zone interfaciale qui dégrade le renfort, lorsque celui-ci n'est pas en équilibre

thermodynamique avec le titane. Ces méthodes utilisent trois moyens principaux pour limiter les interactions fibre/matrice :

- diminuer les températures et temps d'élaboration,
- ajouter des éléments d'alliage susceptibles de ralentir les inter diffusions,
- protéger le renfort par une barrière de diffusion plus ou moins consommable.

Elles peuvent être séparées en trois groupes : le premier fait appel à la déformation plastique, à la diffusion à l'état solide et nécessite toujours une étape ultime de consolidation par VHP (Vacuum Hot Pressing) ou HIP (Hot Isostatic Pressing) de demi-produits à base de feuillards et de filaments ou de filaments revêtus par PVD (Physical Vapour Deposition) ou par projection plasma. Le deuxième correspond à la voie liquide. Quant au troisième, il s'agit de la métallurgie des poudres.

1.3.1 Diffusion à l'état solide

Historiquement, la première méthode d'élaboration des MCMT qui a été proposée est basée sur les techniques de déformation à chaud sous pression et de soudure diffusion pour éviter les problèmes liés à l'utilisation du titane liquide extrêmement réactif envers tous les types de renforts céramiques disponibles.
Ce procédé est un processus à trois étapes : la première, très rapide, est la déformation plastique voire superplastique. Elle est dépendante de la pression et de la température. La deuxième, liée au phénomène de fluage dépend en plus du temps, et la troisième, dont le but est le soudage des éléments de matrice et l'élimination des microporosités grâce aux phénomènes de diffusion, dépend uniquement de la température et du temps.

Cette méthode d'élaboration s'appuie sur trois procédés de préparation de demi-produits associant fibres et matrices : la voie feuillards, la voie PVD, la voie plasma.

1.3.1.1 La voie feuillards

1.3.1.1.1 Description de la méthode

La première méthode, dite FFF (Feuillard-Filaments-Feuillard) consiste en l'empilement de feuillards de matrice, alternativement avec une préforme de filaments, alignés de manière

unidirectionnelle en couche monofilamentaire (figure 1.3), suivi d'une étape de consolidation réalisée par HIP ou VHP.

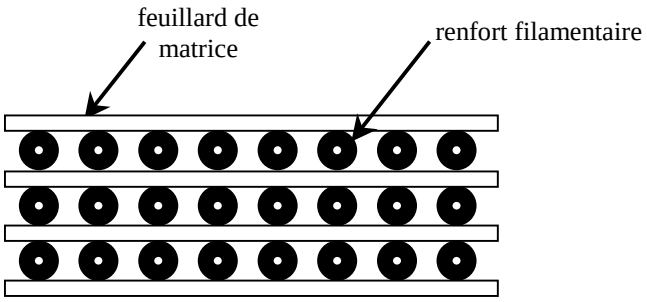


FIG. 1.3 - Schéma de l'empilement alterné de feuillards de matrice et de filaments

Les différentes étapes de cette méthode sont détaillées à la figure 1.4 [9].

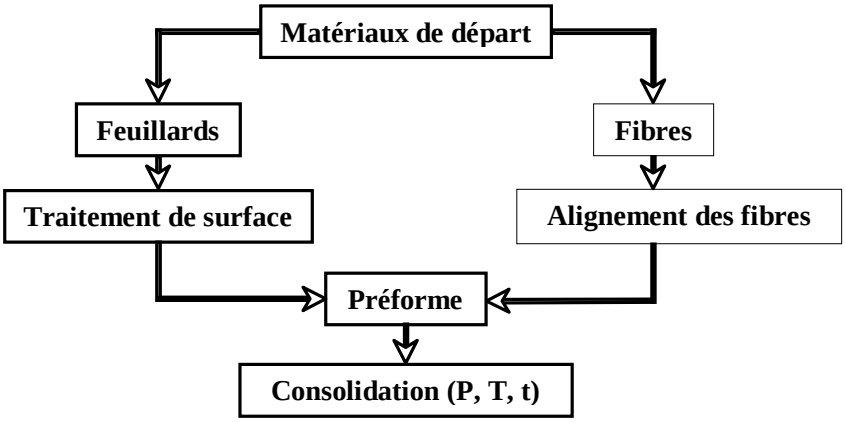


FIG. 1.4 - Description de la technique FFF (Feuillard - Filaments - Feuillard)

Les paramètres de cette technique sont nombreux et il est donc difficile de les considérer simultanément pour améliorer le rendement du processus. Il faut dans un premier temps choisir les deux constituants :

- les fibres, les premières utilisées ont été les filaments de bore revêtus éventuellement par du SiC ou du B_4C puis les filaments de SiC désormais revêtus de carbone [10][11],
- la matrice, en feuillards d'épaisseurs variables dont la composition dépend de leur disponibilité.

A cela viennent s'ajouter les paramètres de consolidation, la température, la pression, le temps et le mode de pressage isostatique ou uniaxial et enfin l'espace entre chaque filament, autrement dit, la fraction volumique du renfort [9].

Cette voie se trouve confrontée aux problèmes importants des réactions à l'interface fibre/matrice considérées comme la cause majeure de la dégradation des propriétés mécaniques. Le moyen le plus efficace de limiter ces interactions est de baisser la température d'élaboration qui se situe aux alentours de 870°C pour un composite Ti6Al4V/SiC [12].

Pour cela, Cooke et coll. [13] ont utilisé des feuillards obtenus par solidification rapide possédant une microstructure beaucoup plus fine que les feuillards obtenus par laminage à froid. La taille des grains comprise entre 2.8 et 14.3 µm est maintenue pendant la consolidation et permet de conserver une capacité de déformation superplastique plus importante et d'obtenir la densification d'un matériau composite Ti/SiC dès 730°C. Cependant, à cette température, les auteurs ont observé la rupture de filaments pour des pressions de 70 ou 140 MPa. En effet, une température d'élaboration trop faible entraîne souvent une dégradation mécanique des fibres lors de la consolidation et une chute des propriétés mécaniques du matériau.

C'est pourquoi d'autres auteurs ont abordé le problème différemment en choisissant une matrice avec un comportement superplastique suffisant pour ne pas briser les filaments [12] ou un alliage de titane très peu réactif avec les renforts céramiques [14].

Bien que la technique FFF ait connu un développement notable durant ces 20 dernières années et qu'elle soit actuellement la mieux maîtrisée pour l'élaboration de CMT, des études tendent encore à l'améliorer.

1.3.1.1.2 Discussion

Afin de savoir si cette méthode permet l'élaboration de notre matériau composite, nous allons détailler ses inconvénients et ses avantages.
Même si elle apparaît technologiquement simple, elle n'en comporte pas moins quelques points faibles découlant directement du principe du procédé. En effet, toutes les nuances de matrices ne sont pas obligatoirement disponibles en feuillards à des faibles coûts [10] et

doivent quoi qu'il en soit posséder un large domaine de déformation plastique : le choix de la matrice s'avère dès lors restreint [9].

La clef de ce procédé réside dans le couple pression/température imposé à l'échantillon. Ainsi, le temps de maintien sous pression et la température doivent être limités pour diminuer les interactions renfort/matrice et les interactions avec l'atmosphère environnante, tout en étant suffisamment élevés pour permettre l'enrobage des filaments par la matrice et la consolidation de cette dernière par diffusion.

La pression doit être suffisamment faible pour ne pas entraîner la rupture des filaments mais assez forte pour induire l'écoulement de la matrice [13]. La pollution par l'atmosphère environnante peut être limitée grâce à un travail sous vide ou gaz inerte, mais les difficultés notées ci-dessus (l'optimisation des paramètres pression, température et temps d'élaboration) rendent difficile une totale compaction de la matrice (figure 1.5) [9] et le contrôle de la microstructure fine des feuillards. Leurs grains ont tendance à grossir pendant le procédé lorsque les températures avoisinent 900°C, ce qui peut transformer un composite à matrice ductile en composite fragile-fragile [10].

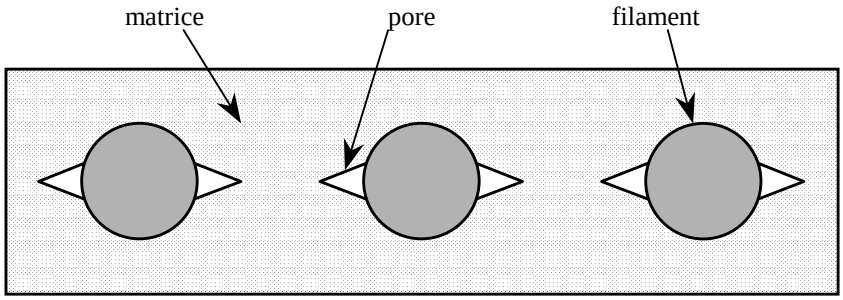


FIG. 1.5 - Représentation des pores après la densification d'un empilement feuillard - filaments - feuillard

Cette méthode permet néanmoins, grâce aux températures modérées mises en jeu, de limiter les interactions renfort/titane, tout en autorisant une proportion de renfort élevée ainsi qu'une distribution homogène des filaments.

Elle nécessite cependant l'utilisation de liant organique, de feuillards rainurés, de renforts tissés ou d'une technique de cobobinage pour maintenir les filaments alignés au cours de l'élaboration et éviter qu'ils ne se touchent dans le matériau final [15] (figure 1.6).

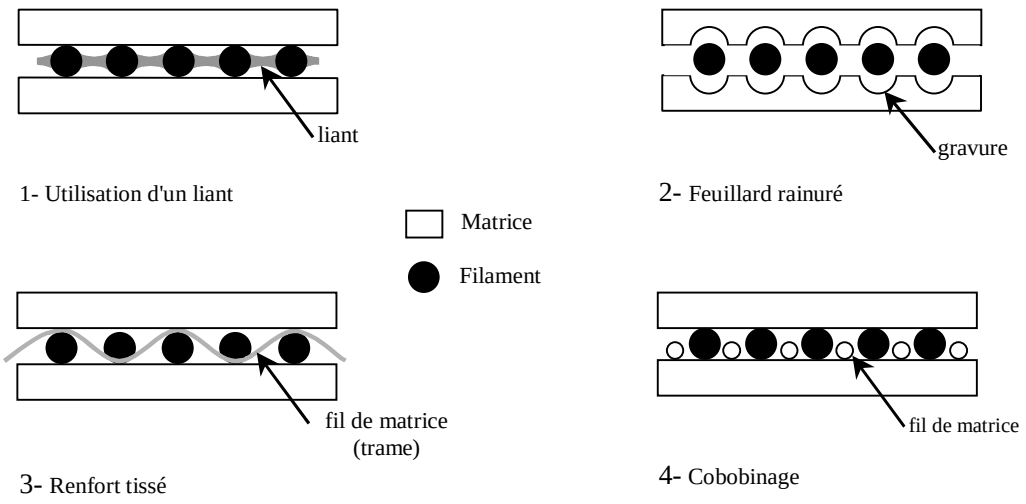


FIG. 1.6 - Divers modes de maintien des filaments

Les trois dernières méthodes n'entraînent que des opérations de mise en œuvre préalables à l'étape de consolidation, alors que l'emploi d'un liant impose une étape de déliantage souvent délicate (risques de pollution de la matrice) au début de la consolidation.
Le dernier inconvénient de la voie FFF est qu'elle ne permet pas la réalisation de pièces aux formes complexes.

Nous pouvons maintenant essayer de répondre à la question : la voie feuillard est-elle adaptée à l'élaboration d'une membrane en composite Ti/C_f d'une épaisseur avoisinant quelques millimètres ? La consolidation d'un tel matériau impose, pour autoriser l'écoulement de la matrice autour du renfort, que celle-ci soit sous forme de feuillards d'une épaisseur voisine du diamètre du renfort. Dans notre cas, ils devraient donc avoir une épaisseur de 7 µm. De tels feuillards ne sont pas disponibles et entraîneraient un coût de fabrication beaucoup trop élevé. Quant aux méthodes proposées pour garantir un espacement régulier du renfort, seule l'utilisation du liant (délicat à éliminer) pourrait s'avérer efficace pour étaler des fibres de carbone de 7 µm de diamètre rassemblées en mèches.
Enfin, les inconvénients entraînés par la difficulté à fermer les derniers pores seraient aggravés par la présence d'un nombre considérable de fibres, chaque mèche pouvant en contenir des centaines.

Pour toutes ces raisons, cette méthode n'est pas adaptée à l'élaboration de notre matériau composite et ceci s'avère être confirmé par la littérature dans laquelle tous les CMT élaborés

par compression à chaud de feuillards sont renforcés uniquement par des filaments de SiC ayant un diamètre de 100 à 140 µm.

1.3.1.2 La voie PVD

1.3.1.2.1 Description de la méthode

Parallèlement à la voie feuillards, s'est développée ces dix dernières années une méthode d'élaboration des CMT utilisant la voie PVD. Dès 1990, Leucht et coll. [16][11] ont eu l'idée de recouvrir une première couche de monofilaments de SiC, alignés sur un feuillard par un dépôt de matrice réalisé par bombardement électronique ou pulvérisation cathodique, pour garantir un espacement régulier des filaments dans le matériau fini.

Ces études ont ouvert la voie au procédé MCF (Matrix Coated Fiber) mis au point en Grande-Bretagne par la DERA (Defense Evaluation Research Agency). Le principe de cette méthode est représenté à la figure 1.7.

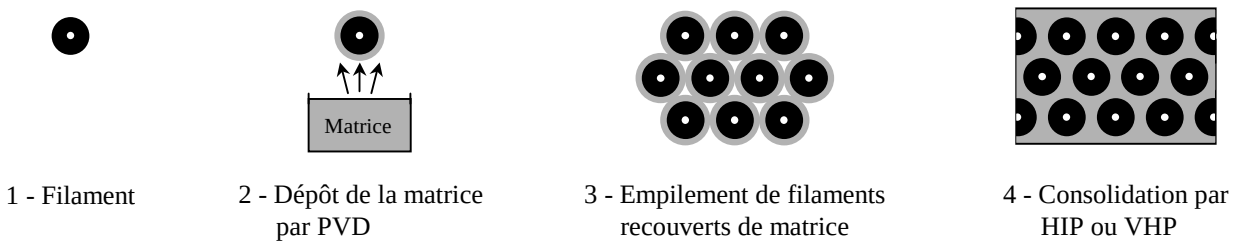


FIG. 1.7 - Représentation schématique de la voie PVD pour l'élaboration de CMT

Le procédé MCF repose sur le dépôt en phase vapeur, par diverses techniques, de la matrice sur le renfort, suivi d'une étape de consolidation identique à celle utilisée pour la voie feuillards [17][18]. La matrice sous forme d'atomes métalliques, à l'état neutre (évaporation thermique) est dirigée sur le renfort fibreux au contact duquel les particules se condensent. Ce flux d'atomes peut être obtenu de différentes façons :

- bombardement électronique [19][20][21][16][18][22][23][24],
- pulvérisation cathodique,
- pulvérisation magnétron [21][16][25][26].

Les matériaux composites à matrice de Ti6Al4V renforcée par des filaments de SiC ont été les premiers à être élaborés par cette méthode avec des températures de densification proches de 800°C, alors qu'elles se situent aux alentours de 900°C pour la voie FFF [18].
Par la suite, des études ont permis d'obtenir des matériaux composites Ti6Al4V/SiC avec des fractions volumiques de filaments allant jusqu'à 91% uniformément répartis, tout en confirmant la réduction des températures de consolidation [24]. En effet, un matériau composite Ti6Al4V/SiC_f (V_f = 30% vol) a été élaboré à 800°C, 50 MPa pendant deux heures sans que des ruptures de filament aient pu être observées [22], mais en notant tout de même une zone interfaciale fibre/matrice inférieure mais proche du micromètre.

Il est ici intéressant de souligner encore une fois la difficulté d'obtenir un bon compromis entre les trois paramètres opératoires (pression, température et temps) puisque pour obtenir une zone réactionnelle plus faible (≈ 0.45 µm), une température supérieure, de l'ordre de 900°C, est nécessaire. En effet, pour une même pression (50 MPa), l'élaboration de ce matériau composite ne dure alors que 15 minutes. En revanche, l'application d'une pression plus forte (100 MPa) qui pourrait, elle aussi, diminuer le temps de l'expérience entraîne la rupture de quelques filaments.

Cette méthode ayant prouvé son efficacité, des tentatives ont été faites avec succès sur d'autres systèmes et notamment avec des matrices d'aluminures de titane. Ainsi, un composite Ti48Al2V/SCS-6 (V_f = 50% vol) a été élaboré en 2 heures à 975°C par compression isostatique à 150 MPa de filaments recouverts de matrice, en obtenant une zone réactionnelle fibre/matrice proche du micromètre [23].

L'utilisation de la voie PVD qui, grâce au dépôt de la matrice, protège les filaments lors des manipulations et même lors de la consolidation, a permis d'étudier l'opportunité de recouvrir le renfort par un revêtement permettant de diminuer davantage les interactions fibre/matrice. Ainsi, Upadhyaya et coll. [20] ont mis au point une barrière de diffusion qui limite considérablement les interactions entre les filaments de SiC et les matrices telles que l'alliage Ti6Al4V ou les alliages à base de composés intermétalliques tels que TiAl, au cours d'élaboration à des températures pouvant atteindre 1000°C.

Plus récemment, des études ont été menées pour utiliser comme moyen d'évaporation de la matrice la pulvérisation cathodique [25][19]. Ce procédé permet, par rapport au

bombardement électronique, d'obtenir une meilleure régularité dans la composition du dépôt et d'utiliser une gamme de nuances d'alliage de titane plus large. La vitesse de dépôt par pulvérisation cathodique est néanmoins plus faible que celle obtenue grâce à un faisceau d'électrons (20 µm/heure face à 1 mm/heure) mais peut être augmentée en utilisant une pulvérisation magnétron (50 µm/heure) [26].

1.3.1.2.2 Discussion

Revêtir le renfort par la matrice en utilisant la voie PVD présente plusieurs avantages. En premier lieu, le dépôt physique en phase vapeur est une opération effectuée à une température relativement basse qui est peu agressive pour les filaments et évite notamment d'importants chocs thermiques. De plus, la nature du dépôt peut être variée : métal pur, alliage ou intermétallique (même si en utilisant le bombardement électronique, la composition du dépôt peut être difficile à contrôler et différer notablement de celle de la source). Il est possible d'atteindre de bons rendements métal évaporé/métal déposé afin de protéger le filament lors des manipulations et même de la consolidation.

Les matériaux composites élaborés par cette méthode présentent une excellente distribution des renforts (aucun filament ne se touche), et ceci pour des fractions volumiques très élevées. Enfin, cette méthode ne nécessite pas la disponibilité de matrice de nuances diverses sous forme de feuilles, de poudre ou de fils et permet de fabriquer des pièces relativement complexes telles que des bagues, disques, arbres ou tubes grâce à la consolidation par HIP.

L'enrobage du renfort par la matrice est donc particulièrement intéressant puisqu'il permet d'éliminer certains inconvénients de la voie feuillards (coût et disponibilité des feuillards, difficulté à garder les filaments régulièrement espacés…), tout en gardant les avantages de la consolidation par HIP ou VHP, (limitation des interactions renfort/titane en abaissant la température d'élaboration grâce à une augmentation de la pression appliquée sur l'échantillon). Les conditions de consolidation correspondant à cette méthode sont également moins sévères que celles utilisées pour la compression à chaud de feuillards et conduisent à un retrait volumique relativement faible (≈ 10%) [18]. En revanche, les techniques de type PVD ont des vitesses de production lentes et sont donc relativement coûteuses. Enfin, les dépôts par PVD de matrice sur les renforts ne sont réellement applicables qu'aux filaments de grand diamètre. En effet, il est très difficile d'enrober les fibres de carbone de 7 µm de

diamètre rassemblées en très grand nombre dans une mèche par cette méthode, à moins de réussir à les étaler grâce à des techniques très coûteuses et de technologie de mise en œuvre délicate [27][28]. Ce procédé mal adapté à la réalisation de CMT à renfort de carbone n'a donc pas été choisi pour leur mise en œuvre.

1.3.1.3 La voie plasma

1.3.1.3.1 Description de la méthode

Dans les années 80, des CMT ont été élaborés par la voie plasma [29]. C'est un procédé de pulvérisation thermique qui permet de recouvrir le renfort par la matrice. Pendant l'opération du dépôt, des gouttes de matrice à l'état liquide obtenues grâce à une torche à plasma se solidifient sur les fibres enroulées autour d'un mandrin fixe. Les demi-produits ainsi obtenus sont ensuite découpés, empilés et consolidés par VHP ou HIP [30].

Des études ont été réalisées sur un couple Ti6Al4V/SCS-6 [31] et ont permis d'élaborer des matériaux composites à des températures de 900°C, avec des pressions de 80 à 90 MPa pendant 30 minutes. Ces matériaux présentent une distribution de renforts relativement bonne mais dépendante de la pression appliquée. Au-delà de 100 MPa les filaments commencent à se déplacer les uns par rapport aux autres, puisque l'empilement des couches ne correspond jamais exactement à un empilement compact (figure 1.8).

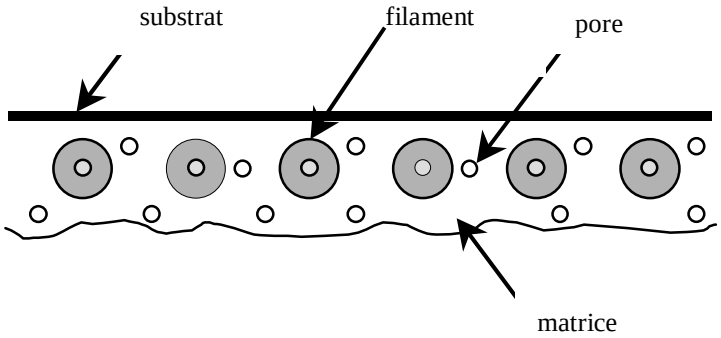


FIG. 1.8 - Représentation schématique d'un prépreg obtenu par projection plasma

Pour remédier à cet inconvénient et pour pouvoir garantir un espacement plus régulier du renfort, Fan et coll. [32] ont mis au point un système qui permet d'enrouler les fibres sur un mandrin au fur et à mesure que se forme le dépôt.

1.3.1.3.2 Discussion

Bien que son utilisation soit simple et relativement peu coûteuse, la mise en place de l'appareillage nécessite de grandes précautions et notamment de travailler sous un excellent vide pour limiter les risques d'oxydation des métaux plus réactifs à l'état liquide. Par contre, ce procédé, comme la PVD, permet grâce au dépôt de protéger le renfort pendant les manipulations et la consolidation, d'utiliser n'importe quelle matrice comme matériau de départ, d'obtenir des distributions régulières de renfort pour des fractions volumiques élevées et d'élaborer des pièces aux formes complexes.

En revanche, il existe quelques différences notables avec la PVD. Le dépôt est réalisé par l'intermédiaire de gouttelettes de la matrice à l'état liquide, et bien que le refroidissement de ces gouttelettes soit très court (qq. µs) [32], ce qui limite les interactions fibres/matrice et donc les dégradations correspondantes, les chocs thermiques occasionnés peuvent tout de même altérer la surface du renfort et notamment endommager les revêtements de protection [10]. Le dépôt réalisé à des vitesses élevées (≈ 500 g/heure [33]) n'est pas complètement dense et nécessite donc une étape de consolidation plus poussée que pour la PVD.
Le dépôt de la matrice sur les renforts par voie plasma se rapproche des dépôts par PVD, il en possède donc certains avantages mais est cependant plus agressif pour le renfort. De plus, comme pour la PVD, ce procédé n'est pas adapté au renfort fibreux de faible diamètre, d'autant que la discrétisation de la matrice est beaucoup moins fine que pour la PVD. En effet, la taille des gouttelettes de matrice de 50 à 60 µm ne permettrait pas d'enrober toutes les fibres de quelques microns de diamètre, accolées en grand nombre dans une mèche. Ce procédé est donc encore moins adapté que le précédent au couplage fibre de carbone/matrice de titane.

1.3.2 La voie liquide

1.3.2.1 Description de la méthode

La voie liquide se révèle être une méthode très simple et peu coûteuse pour élaborer des matériaux composites puisqu'elle se rapproche des techniques de la fonderie. Elle autorise notamment une grande liberté pour la fabrication de pièces complexes à condition que le renfort puisse être facilement tissé pour fabriquer une préforme dans laquelle il ne reste plus

qu'à faire couler la matrice à l'état liquide. Cependant, cette méthode est confrontée à deux problèmes majeurs, la mouillabilité médiocre de la plupart des renforts céramiques par de nombreux métaux à l'état liquide, qui peut être atténuée par l'application d'une pression extérieure lors de la coulée (squeeze casting), et la très forte réactivité des métaux liquides qui entraîne une dégradation catastrophique du renfort. Bien que cette méthode soit réservée à des matrices à bas point de fusion telles que l'aluminium, quelques études portent sur les CMT. Leur principe est de limiter au maximum le temps de contact entre le titane liquide et le renfort en disposant d'un système de chauffage très puissant tels que les chauffages à Infra Rouge ou à induction beaucoup plus rapides que le chauffage résistif (figure 1.9) [34].

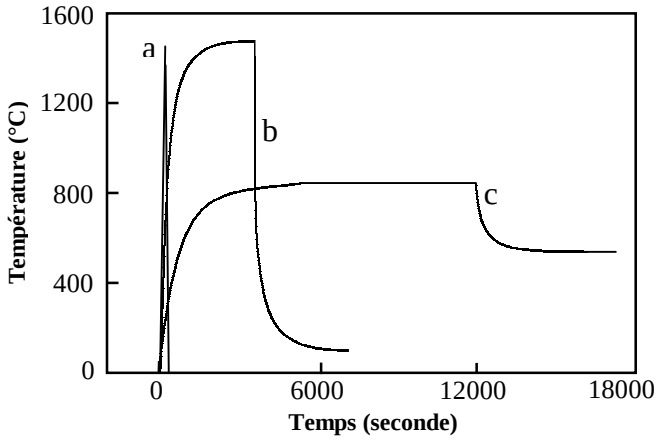


FIG. 1.9 - Représentation des cycles thermiques en fonction du système de chauffage
a- chauffage Infra Rouge b- chauffage par induction c- chauffage résistif

Au milieu des années 80, Toloui [35] a essayé d'élaborer un matériau composite à matrice Ti-Cu renforcée par des fibres de carbone en utilisant la voie liquide. La diminution des temps d'élaboration grâce à l'utilisation d'un chauffage par IR et l'ajout de cuivre conduisant à des températures de fusion de 1097°C pour un alliage Ti35Cu et 1277°C pour Ti25Cu (c'est-à-dire des températures très inférieures à celle du titane) permettaient d'espérer une limitation des interactions entre les différents constituants. Toutefois, malgré des temps de maintien de ces alliages à l'état liquide relativement courts (de 2 à 12 minutes), Toloui a observé, à l'interface fibre/matrice, des zones réactionnelles inacceptables de plusieurs micromètres, à l'origine d'une diminution catastrophique des propriétés mécaniques du matériau.

Cet échec a entraîné un abandon de la voie liquide associée au titane pendant plusieurs années jusqu'à ce que Warrier et Lin [36][37][34][38][39][40] s'y intéressent de nouveau en 1992.

Leurs études portaient sur les deux couples Ti/C_f et Ti/SiC_f. Leur raisonnement a été identique à celui de Toloui : pour limiter les interactions entre le renfort et la matrice, ils ont réussi à réduire le temps d'élaboration du matériau à une durée inférieure à 2 minutes grâce à un procédé utilisant le chauffage infrarouge capable d'atteindre des vitesses de chauffage de 200°C/s (figure 1.10).

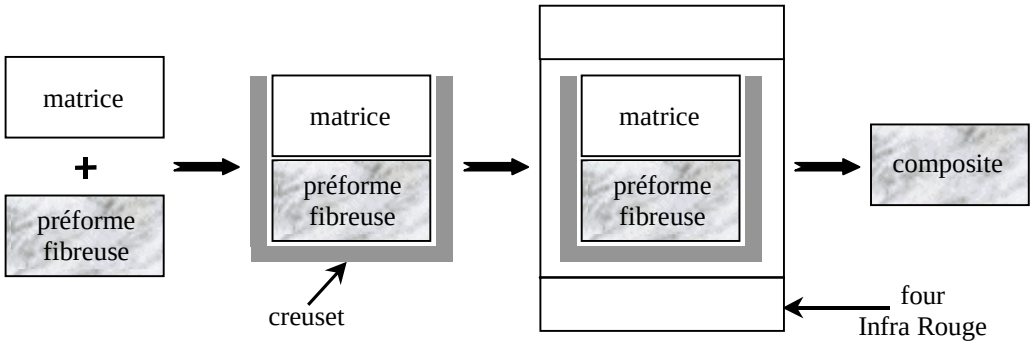


FIG. 1.10 - Représentation du procédé de fabrication de matériau composite grâce au chauffage IR

Ainsi, les fibres ne restent en contact avec le titane liquide que pendant quelques secondes, ce qui se traduit par des zones réactionnelles relativement limitées de l'ordre de 0.5 à 1 µm pour les composites Ti/C_f et de l'ordre de 1-2 µm pour les composites Ti/SiC_f. Les zones de réaction peuvent être considérées de faible épaisseur compte tenu des difficultés de refroidissement du composite dès que sa température s'abaisse en dessous de la solidification du titane liquide. Il n'en reste pas moins qu'une épaisseur de 0.5 à 1 µm de zone interfaciale fragile de carbure de titane est inacceptable pour des fibres de carbone de 7 µm de diamètre. L'effet d'entaille associé à la rupture prématurée d'une gaine de carbure de 1 µm d'épaisseur est, en effet, pour des fibres de 7 µm de diamètre, 20 fois plus important que pour des filaments de 140 µm de diamètre.

Constatant que la mise au point d'un procédé rapide de couplage n'induisait pour des renforts filamentaires que des zones interfaciales fragiles d'épaisseur acceptable, le laboratoire EPM (Elaboration par Procédés Magnétiques) de Grenoble propose en 1997 de coupler des filaments de SiC à des matrices base titane par Enduction à Grande Vitesse (EGV), c'est-à-dire par défilement des filaments dans l'alliage liquide [41]. Après consolidation, les matériaux composites obtenus présentent des propriétés proches de celles des composites élaborés par voie solide.

1.3.2.2 Discussion

Les procédés d'élaboration de matériaux composites par voie liquide sont des procédés très performants à condition de pouvoir limiter les réactions entre la matrice et le renfort au moment de l'imprégnation de la préforme fibreuse par le métal liquide, surtout s'il s'agit du titane. Les deux moyens de chauffage qui ont été testés pour l'élaboration de matériaux composites Ti/SiC et Ti/C sont de mise en œuvre simple, rapide et économique, ils ne nécessitent pas de travailler sous des vides d'excellente qualité, ni d'appliquer une pression extérieure. En revanche, même si les deux méthodes qui ont été testées sont plus rapides que les dispositifs à chauffage résistif, elles ne permettent pas d'élaborer des CMT exempts de zones réactionnelles fibre/matrice d'épaisseur inacceptable pour des fibres de faible diamètre. De plus, il sera difficile d'améliorer ces méthodes et de diminuer les zones réactionnelles, notamment entre le titane et les fibres de carbone, car ces voies d'élaboration sont toujours confrontées aux vitesses de refroidissement de la matrice, c'est-à-dire à la conductivité thermique qui est particulièrement faible dans le cas du titane par rapport aux autres métaux.

Par conséquent, et même si le procédé EGV est incontestablement prometteur, il n'en reste pas moins que la voie liquide est inadaptée à l'incorporation de fibres de petit diamètre dans un alliage base titane.

1.3.3 La métallurgie des poudres

1.3.3.1 Description de la méthode

De nombreuses études sont actuellement entreprises visant l'élaboration de CMT en utilisant la métallurgie des poudres. La plupart des travaux concerne des CMT à renforts particulaires tels que des particules de TiC, TiB ou SiC et des CMT renforcés par des fibres courtes de SiC ou de carbone.

1.3.3.1.1 CMT à renforts particulaires

Wanjara et coll. ont étudié la possibilité d'élaborer des CMT à matrice de Ti6Al4V renforcée par 20% en volume de particules de TiC, grâce à la métallurgie des poudres [42][43]. Dans un premier temps, ils réalisent le mélange de la matrice et du renfort, tous les deux sous forme de poudres. Ce mélange est ensuite compacté de manière isostatique à froid sous 250 MPa et

enfin fritté sous vide à des températures allant de 1100°C à 1500°C pendant des périodes de 0.5 à 4 heures pour obtenir un matériau complètement dense. Cependant, pour des températures de frittage supérieures à 1300°C, des phénomènes diffusionnels néfastes interviennent et les auteurs remarquent qu'il serait certainement judicieux d'effectuer les opérations de consolidation et de frittage simultanément afin de pouvoir faire descendre les températures d'élaboration aux alentours de 1100°C, où la formation d'une zone réactionnelle est ralentie.

D'autres auteurs se sont intéressés aux CMT renforcés par des particules de SiC. Ainsi, Goodwin et coll. [44] ont élaboré un matériau composite à matrice de Ti6Al4V renforcée par 20% volumique de particules de SiC en compressant de manière isostatique à 750 et 850°C le mélange des deux constituants sous forme de poudre. De tels composites présentent une distribution homogène du renfort mais ne sont pas exempts de zones réactionnelles qui atteignent des épaisseurs de l'ordre de 1 à 1.5 µm et dont la proportion se trouve augmentée par la petite taille des particules (< 1 µm).

Pour essayer de pallier cet inconvénient, Tong et coll. [45][46] ont mis au point un procédé d'élaboration qui permet d'obtenir des échantillons complètement denses sans utiliser de chauffage.
Le principe de cette consolidation à froid repose sur la propagation d'une onde de choc après l'application d'une pression de 3 à 5 GPa pendant un temps très court, de l'ordre de 100 ns. Ces échantillons, renforcés par 10% volumique de particules de SiC subissent, par la suite, des traitements thermiques à basse température pendant de longues durées (de 4 à 45 heures à 600-650°C) ou à hautes températures pendant de courtes durées (inférieures à 2h à 750-950°C) qui permettent d'augmenter la résistance à la traction et la ductilité. Cette technique ne permet pas d'éliminer les traitements thermiques, mais elle les rend moins sévères et les zones réactionnelles sont très réduites (entre 0.1 et 0.25 µm).

Une autre méthode visant à limiter les zones réactionnelles est l'utilisation d'un renfort thermodynamiquement stable avec le titane. Dans ce but, de nombreuses études ont été entreprises sur le couple Ti6Al4V/TiB. La préparation de ce matériau composite se fait *in situ* en partant du mélange de poudre de titane et de TiB_2 en accord avec la réaction chimique :
$TiB_2 + Ti \longrightarrow 2TiB$ [47].

Ainsi, Saito et coll. [48][49] ont élaboré des composites Ti6Al4V/TiB (V_f = 30% vol) en compactant à froid un mélange de poudres de TiB_2 et de Ti6Al4V sous 392 MPa, puis en faisant subir aux échantillons des recuits de 1300°C pendant 100 heures. Fan et coll. [50] utilisent le même protocole en ne faisant que des recuits relativement courts (20 minutes à 16 heures) pour obtenir des composites Ti6Al4V/TiB (V_f = 10% vol). Dans les deux cas précédents, les traitements thermiques permettent de fritter le matériau en fermant les porosités qui subsistent après la consolidation (étape qui n'a pas pu être réalisée pendant la compaction à froid) et de promouvoir la formation du renfort de TiB.

Plus récemment, Gorsse et coll. [51], ont utilisé la compaction à chaud (80 MPa, 900°C, 2 heures) pour densifier leurs échantillons, ce qui leur permet de baisser les températures de recuit à 1100°C pendant 1 à 50 heures puisque l'opération de frittage est partiellement réalisée au cours de l'opération de compaction à haute température.

Les matériaux composites Ti6Al4V/TiB dépourvus de réactions interfaciales possèdent des propriétés mécaniques intéressantes bien que manquant souvent de ductilité. Leur utilisation est envisagée pour la fabrication de pièces automobiles (bielle, soupape…..[50]).

1.3.3.1.2 CMT à renforts fibreux

A la fin des années 80 [52] et au début de la dernière décennie [53], des études ont discuté de la possibilité d'utiliser la métallurgie des poudres pour élaborer des CMT renforcés par des fibres courtes en particulier pour les couples Ti/SiC et Ti_3Al/SiC. Toutefois, il a fallu attendre le milieu des années 90 pour voir apparaître de réelles tentatives d'élaborations de tels matériaux composites.

Mileiko et coll. [54][55] ont étudié les CMT renforcés par des fibres courtes de carbone. Leur principe d'élaboration consiste à mélanger les fibres avec la matrice sous forme de poudre, à compacter à froid le mélange et à le consolider soit par HIP soit par VHP. Grâce à leurs premiers résultats et à condition d'optimiser les nombreux paramètres d'élaboration (fraction volumique de fibres, conditions de mélange, orientation et distribution des fibres, pression de consolidation, température, temps, et présence de TiC aux interfaces fibres/matrice), les auteurs pensent que la métallurgie des poudres est une voie qui permettra d'élaborer des

matériaux composites aux propriétés semblables aux CMT obtenus actuellement par d'autres procédés.

Néanmoins, ces études, ainsi que celles de Kovalenko et coll. [56], se sont principalement intéressées au problème fondamental qui ne manque pas de se poser quand il s'agit d'élaborer des CMT : l'interaction titane/carbone. Ce problème est certes important, mais il convient aussi d'aborder bien d'autres problèmes relatifs, par exemple, à l'association entre la poudre matricielle de départ et les fibres courtes de carbone. Il est, en effet, indispensable d'orienter ces fibres en raison de leur très faible module spatial (environ 35 GPa, pour un module dans la direction des fibres de 600 à 700 GPa). Incorporer des fibres courtes de carbone de manière aléatoire dans une matrice base titane ne conduirait qu'à une diminution des performances de l'alliage dont la rigidité est d'environ 110 GPa. Par ailleurs, la finalité de la mise en œuvre de ces CMT justifie largement que leurs propriétés mécaniques soient étudiées.

1.3.3.2 Discussion

La métallurgie des poudres utilisée pour l'élaboration de matériaux composites à matrice de titane peut se décomposer en trois étapes quel que soit le type de renfort, particulaire, in situ ou non, ou fibreux :

1- la réalisation d'un mélange homogène du renfort et de la matrice sous forme de poudre,
2- l'agglomération par compression,
3- le frittage.

Dans de nombreux cas, les deux dernières opérations sont réalisées en même temps grâce au VHP ou HIP et sont alors nommées « densification ». La majorité des travaux a été réalisée soit avec des renforts particulaires soit avec des fibres ou filaments courts et ne nous donne aucune indication sur la manière d'élaborer des CMT renforcés par des fibres continues de carbone par la métallurgie des poudres.
Cependant, cette méthode est bien adaptée aux matériaux réfractaires car elle permet d'utiliser des températures d'élaboration modérées grâce à une pression importante exercée sur l'échantillon, ce qui peut être intéressant pour contrôler les interactions entre le renfort et la matrice.

En conclusion, la métallurgie des poudres ne présente pas, contrairement aux deux autres méthodes évoquées précédemment (diffusion à l'état solide et voie liquide), de contre-indication rédhibitoire à l'association d'un renfort fibreux continu avec le titane. Ce procédé est donc envisageable pour réaliser les matériaux faisant l'objet de ce travail.
Toutefois, la littérature ne révélant aucune étude concernant l'élaboration par métallurgie des poudres de CMT à renfort continu de carbone, il était indispensable, avant de développer un tel procédé, d'identifier les difficultés susceptibles de le discréditer.

1.4 Difficultés de mise en œuvre de CMT à renfort continu de carbone par métallurgie des poudres

Le but de ce paragraphe est de faire ressortir, de manière à anticiper leur résolution, les problèmes majeurs qui doivent être surmontés pour élaborer des matériaux composites à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone en utilisant la métallurgie des poudres.

1.4.1 Incorporation du renfort

Le premier problème que nous pouvons citer est lié à la nature du renfort. En effet, les fibres de carbone ne sont disponibles que sous forme de mèches regroupant plusieurs centaines de fibres de diamètre proche de 7 µm. Il est donc très difficile dans un matériau composite renforcé par des fibres de carbone de garantir une distribution parfaite du renfort au sein de la matrice et notamment de limiter les contacts entre fibres, préjudiciables pour les propriétés finales du matériau.

Pour un renfort de si petit diamètre, la méthode la plus adaptée aurait été la voie liquide si le titane n'avait pas une température de fusion si élevée et une réactivité à l'état liquide, si importante vis-à-vis du carbone. Nous avons donc été conduits à choisir la métallurgie des poudres, relativement bien adaptée aux matériaux réfractaires et qui permet d'utiliser une matrice dont la discrétisation est certes moins bonne qu'à l'état liquide mais néanmoins meilleure que sous la forme de feuillards, et donc a priori adaptée aux fibres de carbone.
Cependant, le problème de la distribution des fibres dans le matériau reste posé : il faut que la poudre de titane puisse pénétrer à l'intérieur des mèches afin que chaque fibre, prise individuellement, soit entourée de poudre de titane de manière à limiter le plus possible les contacts entre fibres.

Pour réussir à faire pénétrer la poudre de titane à l'intérieur des mèches et à revêtir convenablement chaque fibre, il est raisonnable de penser que le diamètre des grains doit être voisin de celui des fibres. Ce critère nous avait d'ailleurs conduit à abandonner les voies plasma et PVD permettant le revêtement de filaments par du titane, mais pour lesquelles soit la taille des gouttelettes projetées était trop importante pour espérer obtenir le même résultat avec des fibres de carbone, soit la nécessité d'étaler les mèches conduisait à des coûts de production élevés.

Le choix de la technique d'incorporation des fibres dans le titane sous forme de poudre est d'autant plus important que l'élaboration de notre matériau comprend une étape de densification. Comme le montre la figure 1.11, si l'incorporation n'était pas satisfaisante (cela risque d'être le cas avec des poudres de granulométrie grossière), les fibres se retrouveraient sollicitées en flexion et se rompraient au moment de la compression. En revanche, si la technique utilisée permettait de recouvrir uniformément chaque fibre par une poudre de titane particulièrement fine, celles-ci seraient soumises à des sollicitations quasi isostatiques beaucoup moins propices à leur rupture.

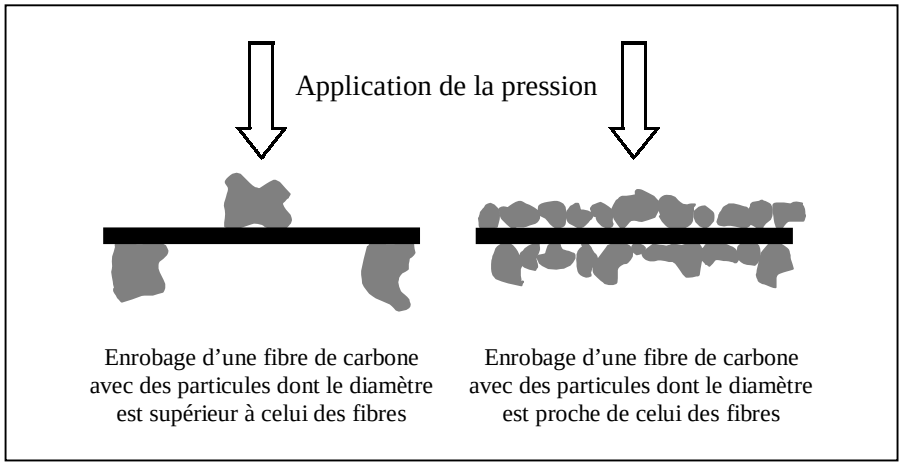


FIG. 1.11 - Mise en évidence des risques de rupture de fibres pendant la compression

Par ailleurs, la fraction volumique de fibres dans le matériau est supposée dépendre de la granulométrie initiale de la poudre de titane qui est déposée (figure 1.12) et la répartition des fibres devrait être fonction de la distribution de tailles des grains de la poudre de titane. Pour pouvoir élaborer notre matériau avec une fraction de renfort suffisamment élevée et disposer d'une dispersion homogène des fibres dans la matrice, il faudrait donc utiliser une poudre fine et monodisperse.

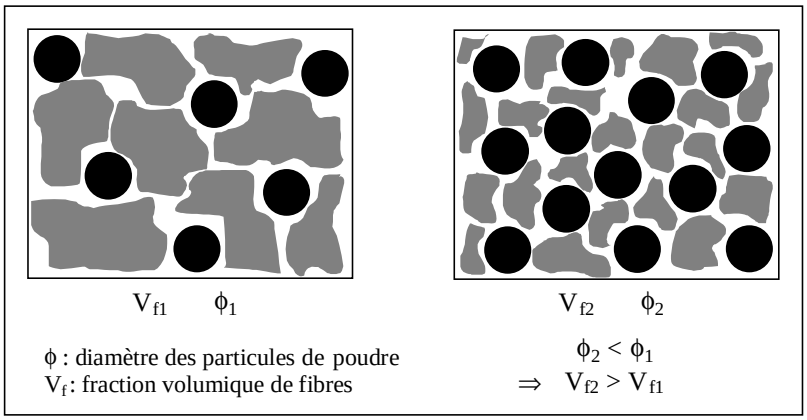


FIG. 1.12 - Mise en évidence de la relation entre diamètre des particules et proportion de fibres

Un autre problème est la disponibilité de poudre de titane de granulométrie contrôlée et de grande pureté. La pollution de la poudre de départ est, en effet, un paramètre important si l'on veut garantir les propriétés mécaniques de la matrice. Il faudra notamment surveiller une pollution possible due au moyen de production de la poudre et tout particulièrement une contamination par l'oxygène, au regard de la faible taille des particules désirées.

1.4.2 Densification et consolidation de la matrice

Une autre grande difficulté liée à l'utilisation de la métallurgie des poudres concerne le contrôle des paramètres expérimentaux :

- la pression appliquée sur l'échantillon au cours de la densification,
- la température de l'échantillon,
- la durée pendant laquelle la pression et la température sont maintenues,
- la taille des particules de la poudre de départ.

En effet, si la métallurgie des poudres est bien adaptée aux matériaux réfractaires, c'est parce qu'elle permet de diminuer les températures d'élaboration grâce à l'application simultanée d'une pression. Le but est donc d'optimiser les trois paramètres classiques du frittage, température, temps et taille de grain, en y incluant la pression, afin de densifier mais aussi de consolider la poudre tout en contrôlant sa microstructure.

Cependant, cette gestion qui ne pose pas beaucoup de problèmes lorsqu'il s'agit de transformer une poudre en un matériau consolidé, est beaucoup plus complexe lorsque le mélange de départ se compose de poudre et de fibres de carbone. En effet, l'application d'une

pression trop élevée aurait pour conséquence de détériorer les fibres. Il n'est pas non plus possible d'augmenter trop fortement la température afin de faciliter l'écoulement de la matrice autour des fibres et de favoriser les mécanismes de frittage, car nous sommes limités par l'augmentation de la réactivité du titane vis-à-vis du carbone aux températures élevées. L'optimisation de ces quatre paramètres devra donc impérativement prendre en compte la présence de fibres de carbone dans le matériau final.

1.4.3 Les interactions fibres/matrice

La dernière grande difficulté est donc le contrôle des interactions aux interfaces fibres/matrice qui, dans notre cas, doit faire l'objet d'une étude très rigoureuse au regard de l'extrême réactivité du titane vis-à-vis du carbone. En ce qui concerne notre matériau, nous nous intéresserons, dans un premier temps, uniquement aux interactions qui pourraient avoir lieu au moment de l'élaboration, puisque le cahier des charges stipule que leur utilisation est envisagée à températures ambiante ou modérées pendant de longues périodes ou à températures élevées pendant de courtes durées. La question est donc de savoir si la diminution des températures et durées d'élaboration permise grâce à l'utilisation de la métallurgie des poudres sera suffisante pour éviter la détérioration des fibres et limiter la formation d'interphases fragiles, ou s'il faudra avoir recours à un revêtement de protection qui fera office de barrière de diffusion.

1.5 Conclusion

L'objectif de l'étude rapportée dans ce manuscrit est la mise au point d'un nouveau multi-matériau à base de titane et de son procédé de mise en œuvre. Après avoir établi un cahier des charges fonctionnelles qui nous a permis de choisir, parmi les renforts actuellement disponibles, les fibres de carbone, nous avons identifié la méthode susceptible d'être la mieux adaptée à l'élaboration de CMT ainsi renforcés et les principales difficultés qui peuvent être anticipées pour sa mise en œuvre :

1- l'obtention d'une très fine poudre de titane non contaminée par diverses impuretés,
2- l'incorporation de la poudre de titane dans les mèches de fibres de carbone,
3- l'optimisation des paramètres de consolidation pour obtenir une densification rapide et à basse température du matériau,
4- le contrôle des interactions titane/carbone aux interfaces fibres/matrice.

Cependant, il est important de noter que la prise en compte, de manière indépendante, de ces quatre points ne permettra pas d'optimiser l'élaboration du matériau puisque les évolutions que nous aurons à apporter aux quatre paramètres opératoires (pression, température, temps et taille de grains) n'iront pas toutes dans le même sens quel que soit le but recherché (figure 1.13).

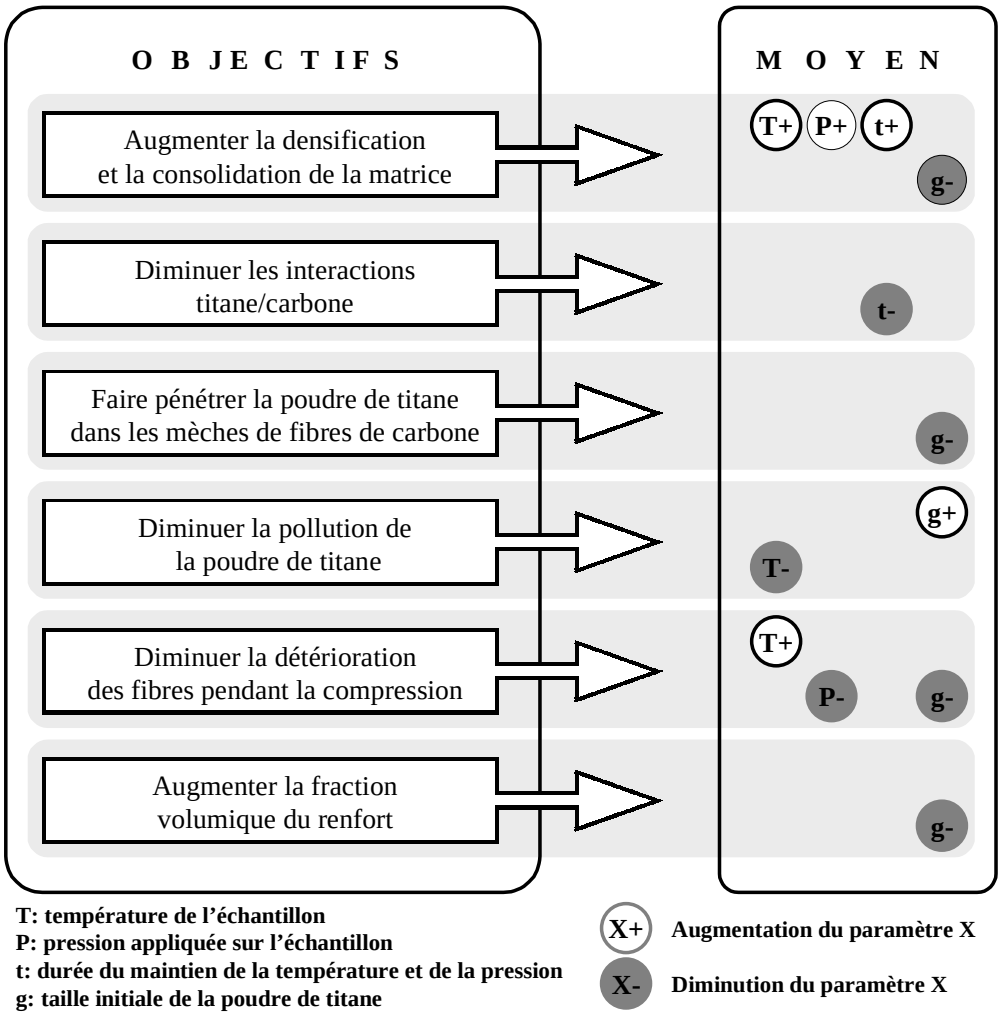


FIG. 1.13 - Mise en évidence des évolutions contradictoires des paramètres opératoires

Par exemple, pour améliorer la densification et la consolidation de la matrice, il faut probablement augmenter la température alors que pour diminuer les interactions Ti/C, il est nécessaire de la baisser.

Les problèmes que nous venons de soulever sont traités dans les quatre chapitres suivant de ce mémoire dans lesquels nous exposons les solutions que nous proposons de mettre en œuvre pour aboutir à l'élaboration et la caractérisation physique et mécanique du matériau composite rapportées dans le dernier chapitre.

REFERENCES BILIOGRAPHIQUES

[1] **C. Ruffles**. « Applications of advanced composites in gas turbine aero engines ». ICCM 9, 123-130, (1993).

[2] **R. Leucht**, **K. Weber**, **H.J. Dudek** and **W.A. Kaysser**. « Processing of SiC-fibre reinforced titanium parts ». ECCM 7, **I**, 361-366, (1996).

[3] **F.H. Froes**, **R. Widmer** and **J. Hebeisen**. « Hot isostatic pressing of titanium based materials ». Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing, 3-18, (1996).

[4] **S. Mall**, **T. Fecke** and **M.A. Foringer**. "Titanium matrix composites - Mechanical Behavior". Edited by Lancaster Basel, 1-22.

[5] **L. Guozhen**, **Z. Quanpu** and **D. Ju**. « The research and development of TMCs ». Proceedings of Titanium 95, 2704-2713, (1995).

[6] **S.M. Abkowitz**, **P.F. Weihrauch**, **H.L. Heussi** and **S. Abkowitz**. « P/M titanium matrix composites : from war games to fun and games ». Proceedings of Titanium 95, 2722-2730, (1995).

[7] **C. Shira** and **F.H. Froes**. « Titanium golf clubs ». Materials Research Society, **23** (3), 42-46, (1998).

[8] **S.H. Teoh**, **R. Thampuran**, **K.H.W. Seah** and **J.C.H. Goh**. « The development of P/M titanium-graphite triphasic composites for biomedical applications ». Journal of Materials Science Letters, **16**, 639-641, (1997).

[9] **P.D. Nicolaou**, **H.R. Piehler** and **M.A. Kuhni**. « Fabrication of Ti-6Al-4V matrix, SCS-6 fiber composites by hot pressing using the Foil-Fiber-Foil technique ». "Developments in Ceramic and Metal-Matrix Composites." Edited by K. Upadhya, 37-47, (1992).

[10] **J.M. Quenisset**, **K. Bilba**, **F. Della-Martina** and **Y. Lepetitcorps**. « Elaboration et comportement mécanique des matériaux composites à matrice de titane ou d'aluminure riche en titane ». "Les composites à matrice métallique - Une synthèse", 63-72.

[11] **Y. Lepetitcorps**, **T. Macke**, **R. Pailler** and **J.M. Quenisset**. « Titanium matrix composites reinforced by C.V.D filaments : a review of their thermo-mechanical capabilities ». ECCM 3, 185-191, (1988).

[12] **C. Fujiwara**, **M. Yoshida**, **M. Matsuhama** and **S. Ohama**. « Sic fiber reinforced high formability titanium alloy composites ». ICCM 10, **II**, 687-694, (1995).

[13] **C.M. Cooke**, **D. Eylon** and **F.H. Froes**. « Development of rapidly solidified titanium matrix composites ». Proceedings of Sixth World Conference on Titanium, 913-917, (1988).

[14] **D.M. Berczik**. United States Patent, number : 5.261.940, (1993).

[15] **R. Naslain**. "Introduction aux matériaux composites 2 - Matrices métalliques et céramiques". Editions du C.N.R.S., (1979).

[16] **H.-J. Dudek**, **R. Leucht** and **G. Ziegler**. « Sic-fibre reinforced titanium alloys : processing, interfaces and mechanical properties ». ECCM 4, 339-344, (1990).

[17] **C.M. Ward-Close** and **P.G. Partridge**. « A fibre coating process for advanced metal matrix composites ». Journal of Materials Science, **25**, 4315-4323, (1990).

[18] **C.M. Ward-Close** and **L. Chandrasekaran**. « Titanium alloy/SiC fibre MMC produced by the matrix coated fibre process ». ICCE 1, 659-660, (1994).

[19] **A. Vassel**, **C. Indrigo** and **F. Pautonnier**. « Processing of fibre reinforced titanium matrix composites by physical vapour deposition ». Proceedings of Titanium 95, 2739-2746, (1995).

[20] **D. Upadhyaya**, **F.H. Froes**, **M.J. Wood** and **C.M. Ward-Close**. « A new coating system for continuous SiC fiber for use in titanium based metal matrix composites ». Proceedings of Titanium 95, 2747-2754, (1995).

[21] **H.-J. Dudek**, **R. Leucht** and **G. Ziegler**. « Processing of parts made of SiC-fibre reinforced titanium using hot isostatic pressing (HIP) ». ECCM 4, 393-398, (1990).

[22] **C.M. Ward-Close**, **M.J. Wood**, **C. Loader** and **L. Chandrasekaran**. « Hot isostatic pressing of titanium alloy/SiC fibre metal matrix composites ». Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing, 193-197, (1996).

[23] **S. Sandhu**, **P. Tsakiropoulos**, **R. Brydson**, **M. Wood** and **C.M. Ward-Close**. « Characterisation of PVD processed SiC reinforced titanium aluminide composites ». Proceedings of Titanium 95, 1852-1859, (1995).

[24] **D. Upadhyaya**, **F.H. Froes**, **C.M. Ward-Close**, **L. Chandrasekaran** and **M.J. Wood**. « PVD processing of continuous fibre-reinforced composites ». Proceedings of Titanium 95, 2731-2738, (1995).

[25] **H.E. Deve**, **D.M. Elzey**, J.**M. Warren** and **H.N.G. Wadley**. « Consolidation processing of PVD Ti-6Al-4V coated SiC fiber composites ». "Advanced Structural Fiber Composites". Edited by P. Vincenzini, 313-327, (1995).

[26] **H.-J. Dudek**, **R. Leucht** and **W.A. Kaysser**. « Development of metal matrix composites by fibre coating and hiping ». ICCM 10, **II**, 695-702, (1995).

[27] **L. Clochefert**, **Y. Lepetitcorps**, **C. Colin** and **M. Chanteranne**. « Continuous carbon fibre reinforced γ-TiAl matrix ». Proceedings of Titanium 95, 527-533, (1995).

[28] **P. Renard**. Brevet français, numéro 2692829, (1992).

[29] **R.R. Kieschke** and **T.W. Clyne**. « Plasma processing of titanium-based composites ». Proceedings of Sixth World Conference on Titanium, 1789-1794, (1988).

[30] **R. Vancheeswaran** and **H.N.G. Wadley**. « Model-based optimization of consolidation processing ». Materials Science and Engineering, **A244**, 58-66, (1998).

[31] **T. Valente** and **F. Carassiti**. « Hot pressing of plasma-sprayed SiC fiber-reinforced Ti-6Al-4V alloy ». Journal of Composites Technology and Research, **18** (2), 89-95 (1996).

[32] **Z. Fan**, **P.S. Grant** and **B. Cantor**. « Manufacture of hoop reinforced Ti-MMC rings by spray/wind process ». Key Engineering Materials, **127-131**, 335-342, (1997).

[33] **C.T. Lynch** and **J.P. Kershaw**. "Metal matrix composites". Published by CRC Press, 15-27.

[34] **S.G. Warrier** and **R.Y. Lin**. « Using rapid infrared forming to control interfaces in titanium-matrix composites ». Journal of Materials, **15** (3), 24-27, (1993).

[35] **B. Toloui**. « Development of carbon fibre reinforced titanium-copper composites ». ICCM 5, 773-777, (1985).

[36] **S.G. Warrier**, **C.A. Blue** and **R.Y. Lin**. « Infiltration of titanium alloy-matrix composites ». Journal of Materials Science Letters, **12**, 865-868, (1993).

[37] **S.G. Warrier** and **R.Y. Lin**. « Rapid infrared forming of titanium/SCS fiber composites ». Proceedings of EPD Congress, edited by J.P. Hager, 643-653, (1993).

[38] **S.G. Warrier** and **R.Y. Lin**. « Effect of heat treatment on the flexural properties of a titanium matrix composite ». Scripta Metallurgica et Materialia, **27**, 1015-1020, (1992).

[39] **R.Y. Lin** and **S.G. Warrier**. « Interface control in metal matrix composite fabrication ». "Control of Interfaces in Metal and Ceramic Composites". Edited by R.Y. Lin and S.G. Fishman, 33-49, (1993).

[40] **S.G. Warrier** and **R.Y. Lin**. « Infrared infiltration and properties of SCS-6/Ti alloy composites ». Journal of Materials Science, **31**, 1821-1828, (1996).

[41] "Industries et Techniques", numéro 802, mars 1999.

[42] **P. Wanjara**, **S. Yue**, **R.A.L. Drew**, **J. Root** and **R. Donaberger**. « Titanium-based composites produced by powder metallurgy ». Key Engineering Materials, **127-131**, 415-422, (1997).

[43] **P. Wanjara**, **R.A.L. Drew** and **S. Yue**. « Characterization of Ti-6%Al-4%V/TiC metal matrix composites consolidated by powder metallurgy processing ». Proceedings of Titanium 95, 2771-2778, (1995).

[44] **P.S. Goodwin**, **A. Wisbey**, **H.S. Ubhi**, Z. **Kulikowski**, **P. Gasson** and **C.M. Ward-Close**. « Synthesis of particulate reinforced titanium MMC by mechanical alloying ». Proceedings of Titanium 95, 2874-2881, (1995).

[45] **W. Tong**, **G. Ravichandran**, **T. Christman** and **T. Vreeland Jr**. « Processing SiC-particulate reinforced titanium-based metal matrix composites by shock wave consolidation ». Acta Metallurgica et Materialia, **43** (1), 235-250, (1995).

[46] **W. Tong** and **G. Ravichandran**. « Processing and properties of shock consolidated SiC-particulate reinforced titanium matrix composites ». ICCE 1, 427-428, (1994).

[47] **M. Hagiwara**, **S. Emura**, **Y. Kawabe** and **S.-J. Kim**. « In-situ reinforced titanium-based metal matrix composites ». "Synthesis/Processing of Lightweight Metallic Materials". Edited by F.H. Froes, C. Suryanarayana and C.M. Ward-Close, 97-106, (1995).

[48] **T. Saito**, **T. Furuta** and **H. Takamiya**. « Sintering behavior and thermal stability of a TiB particle reinforced PM Beta-titanium matrix composite ». Proceedings of Titanium 95, 2763-2770, (1995).

[49] T**. Saito**, **H. Takamiya** and **T. Furuta**. « Hot workability and mechanical properties of a TiB particle reinforced PM Beta-titanium matrix composite ». Proceedings of Titanium 95, 2859-2866, (1995).

[50] **Z. Fan**, **H.J. Niu**, **A.P. Miodownik**, **T. Saito** and **B. Cantor**. « Microstructure and mechanical properties of in situ Ti/TiB MMCs produced by a blended elemental powder metallurgy method ». Key Engineering Materials, **127-131**, 423-430, (1997).

[51] **S. Gorsse**, **J.P. Chaminade** and **Y. Lepetitcorps**. « In situ preparation of titanium base composites reinforced by TiB single crystals using a powder metallurgy technique ». Composites Part A, **29A**, 1229-1234, (1998).

[52] **G. Das** and **F.H. Froes**. « Fundamental studies of titanium-based metal matrix composites ». Proceedings of Sixth World Conference on Titanium, 907-912, (1988).

[53] **S. Krishnamurthy**, **Y.-W. Kim**, **G. Das** and **F.H. Froes**. « Applications of RS/PM to the processing of metal matrix composites ». "Metal and Ceramic Matrix Composites : Processing, Modeling and Mechanical Behavior". Edited by R.B. Bhagat, A.H. Clauer, P. Kumar and A.M. Ritter, 145-155, (1990).

[54] **S.T. Mileiko**, **M.V. Gelachov**, **A.A. Khvostunkov**, **V.M. Kiiko** and **D.B. Skvortsov**. « Short-fibre/titanium-matrix composites ». ICCM 10, **II**, 679-686, (1995).

[55] **S.T. Mileiko**, **A.M. Rudnev** and **M.V. Gelachov**. « Low cost PM route for titanium matrix carbon fibre composites ». Powder metallurgy, **39** (2), 97-99, (1996).

[56] **L.V. Kovalenko**, V**.I. Antipov**, **A.Yu**. **Afanas'ev** and **L.V. Vinogradov**. « Interphase interaction in production of the titanium-carbon fibre composite ». Journal of Advanced Materials, **3** (3), 215-217, (1996).

Chapitre 2

Incorporation du renfort

2.1 L'adaptation de la métallurgie des poudres à l'élaboration de composites à renfort continu 46

2.2 Méthode de couplage fibre/matrice par imprégnation du réseau fibreux par une barbotine 50

2.3 Fabrication de la préforme 51

2.3.1 Préparation de la barbotine....51

2.3.1.1 Le liant.... 52

2.3.1.2 La barbotine.... 54

2.3.2 Fabrication de la préforme.... 56

2.3.2.1 Protocole expérimental....56

2.3.2.2 Présentation de la préforme....58

2.4 Conclusion 60

Chapitre 2

Incorporation du renfort

L'élaboration du matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone nécessite la conception d'une méthode de mise en œuvre spécifique. En effet, la recherche bibliographique abordée au premier chapitre ne fait état que d'un nombre limité de travaux sur ce type de matériaux dont les conclusions ne permettent pas leur élaboration. Pour y parvenir, nous avons choisi d'utiliser la métallurgie des poudres ; cette voie est maintenant largement développée pour les matériaux composites, mais elle n'est pas directement adaptée au matériau faisant l'objet de notre étude, puisqu'elle permet principalement d'élaborer des matériaux composites à renforts particulaires ou à fibres courtes.
Nous devons donc déterminer, et c'est un problème qui se pose pour tout matériau composite, le meilleur moyen d'associer, de coupler renfort et matrice en garantissant :

- une distribution homogène des fibres,
- leur alignement,
- une distance régulière et non négligeable entre fibres,
- une fraction volumique de fibres suffisamment élevée pour obtenir un effet significatif de renforcement.

Le respect de ces conditions doit, en particulier, permettre de limiter les risques de rupture des fibres lors de l'étape de consolidation.

2.1 L'adaptation de la métallurgie des poudres à l'élaboration de composites à renfort continu

Peu de matériaux composites à matrice métallique sont renforcés par des fibres continues de faible diamètre à cause de la grande difficulté à incorporer ce type de renfort dans la matrice quand la voie liquide ne peut être utilisée. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux procédés de mise en œuvre relatifs aux matériaux composites à matrice polymère ou céramique en espérant y trouver des solutions partielles ou adaptables aux CMT.

Une recherche bibliographique complémentaire a donc porté sur les techniques de mise en œuvre de ces matériaux dont le principe se rapproche de la métallurgie des poudres, la matrice se trouvant au départ sous forme de poudre.

Deux techniques classiques existent pour élaborer des matériaux composites à matrice polymère ou céramique. Leur principe général est identique et peut être divisé en deux étapes :

1- la fabrication d'une préforme associant le renfort fibreux et la matrice pulvérulente,
2- la consolidation de la préforme pour parvenir au matériau final.

Elles différent cependant par la méthode appliquée pour obtenir la préforme.

La première technique, majoritairement utilisée pour les composites à matrice polymère, est une voie sèche [1][2][3][4].
Les mèches sont étalées, les fibres sont recouvertes de particules de polymères qui se fixent à leur surface grâce à des charges électrostatiques ou à un liant préalablement déposé, puis traitées thermiquement afin de fritter les particules entre elles. Les fibres sont alors entièrement revêtues par le polymère, et la préforme ainsi obtenue présente déjà une certaine tenue mécanique.

Il est également possible d'imprégner en continu des mèches par le procédé décrit à la figure 2.1.

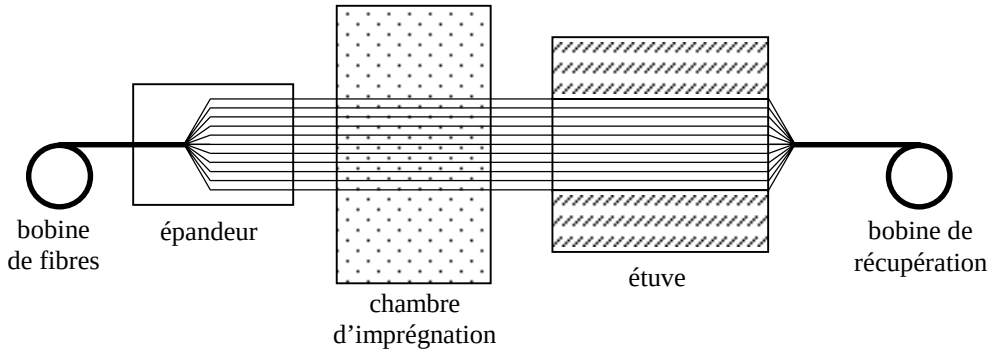


FIG. 2.1 - Principe d'imprégnation de mèches par voie sèche

Cette technique donne de très bons résultats à condition de pouvoir étaler les mèches à volonté, de contrôler et garder constante la quantité de polymère dans la chambre d'imprégnation et d'avoir des particules de polymères d'un diamètre proche de celui des fibres.

V.R. Yallapragada et coll. ont appliqué cette méthode pour imprégner des mèches de fibres de carbone (diamètre : 8 µm) avec de la poudre d'aluminium (diamètre moyen : 5,5 µm) [5]. Une fois recouvertes par des particules de Nylon déposées grâce au procédé décrit à la figure 2.1, les fibres sont découpées puis suspendues dans une chambre pour être revêtues par la poudre d'aluminium en utilisant une technique d'aérosol (figure 2.2).

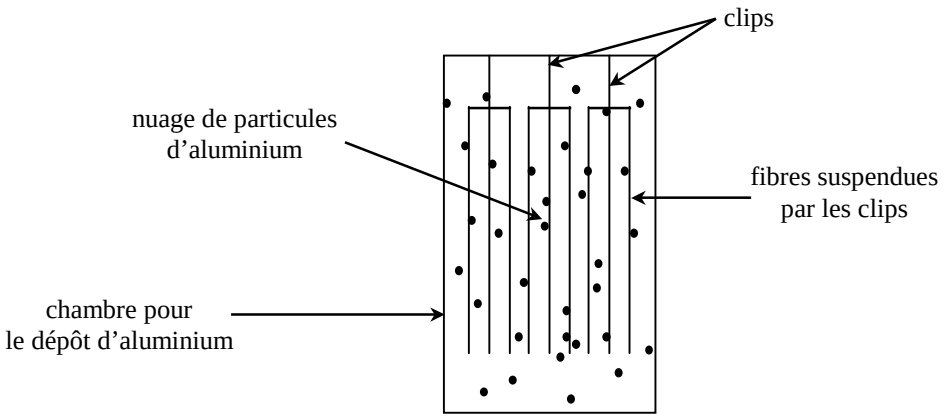


FIG. 2.2 - Principe du dépôt d'aluminium par voie sèche

Les résultats obtenus ne sont pas très convaincants puisqu'une fois la préforme consolidée par compression uniaxiale à chaud sous vide, les auteurs n'ont pas observé une distribution homogène des fibres mais, au contraire, un grand nombre de contacts entre fibres ainsi que d'importants regroupements de fibres pour une fraction volumique de 50%. Ils ont cependant réussi à améliorer cette technique en recouvrant directement les fibres par la poudre d'aluminium dont les oxydes formés en surface sont suffisamment chargés pour être attirés et fixés par les fibres. Les matériaux composites élaborés présentent alors une fraction volumique de renfort de 40% avec une bonne distribution et seulement 2% de fibres en contact les unes avec les autres.

Ce procédé, bien qu'apparemment efficace, se révèle assez coûteux puisque les installations sont lourdes et doivent répondre à des normes de sécurité très poussées en raison des risques d'explosion inhérents à l'utilisation de grandes quantités de poudres métalliques sèches. Cette technique nécessitant des développements technologiques très lourds, nous avons considéré qu'elle n'était pas adaptée à une première évaluation du potentiel des CMT faisant l'objet de notre étude.

La deuxième méthode, permettant de fabriquer une préforme fibreuse associant fibres et matrice, est principalement utilisée pour les composites à matrice céramique [6][7]. Elle consiste à imprégner, le plus souvent de manière continue, les mèches de fibres par une barbotine, mélange composé de la poudre de matrice, d'un fluide vecteur des grains de poudre et souvent d'un liant servant à les fixer sur les fibres. Pratiquement, il s'agit de faire passer les mèches dans la barbotine pour que celles-ci s'imprègnent de poudre de matrice. Une fois imprégnées, elles sont séchées, découpées, empilées et consolidées après une étape d'élimination du liant. Ce principe est utilisé, en particulier par le secteur aérospatial, pour l'élaboration de matériau composite à matrice céramique renforcée par des fibres Si-C-O [8]. Un système de fixation des mèches de fibres aux extrémités d'un bac contenant la barbotine permet de maîtriser l'espacement entre les fibres grâce à deux peignes. Une fois consolidée, la préforme ainsi obtenue présente une fraction volumique de renfort de 40% et très peu de contacts entre fibres. Les paramètres importants de l'imprégnation ont donc été identifiés et contrôlés. La fraction volumique de fibres est fixée grâce à l'étalement des mèches, la profondeur du bac et la quantité de poudre introduite. La composition de la barbotine est également un facteur primordial pour la réussite de l'incorporation du renfort dans la matrice. En effet, il faut que la barbotine, au moment où elle pénètre dans les mèches, entraîne avec

elle la poudre pour éviter que les particules ne soient filtrées par le réseau fibreux, et ceci n'est possible que pour une viscosité donnée. Les auteurs ont donc recours à un solvant, un liant et un plastifiant dont les proportions sont fixées avec une grande précision afin de pouvoir contrôler la viscosité de la barbotine. Il est également très important durant la mise en œuvre de la barbotine et tout au long de l'imprégnation d'assurer une agitation permanente pour garder en solution les différents constituants solubles, mais aussi pour désagglomérer la poudre, ce qui facilite sa pénétration à l'intérieur des mèches.

L. Tang et coll., quant à eux, se sont, intéressés à l'influence de la taille de la poudre sur la réussite de l'imprégnation de différentes fibres par un polymère, le polyéthylène, et sur les fractions volumiques de fibres [9]. En effet, la quantité de renfort dans le matériau final est, suivant la technique utilisée pour l'imprégnation par une barbotine, fixée par la quantité de poudre et la taille des particules qui se déposent sur les fibres. Ils ont donc développé un modèle permettant, pour un diamètre de fibres connu, de déterminer la granulométrie de la poudre nécessaire pour obtenir une fraction volumique de renfort donnée. Les courbes de la figure 2.3, tracées grâce à leur modèle, indiquent, ainsi que nous l'envisagions, que pour une proportion donnée de fibres, plus le diamètre du renfort est faible plus il convient d'utiliser une poudre fine.

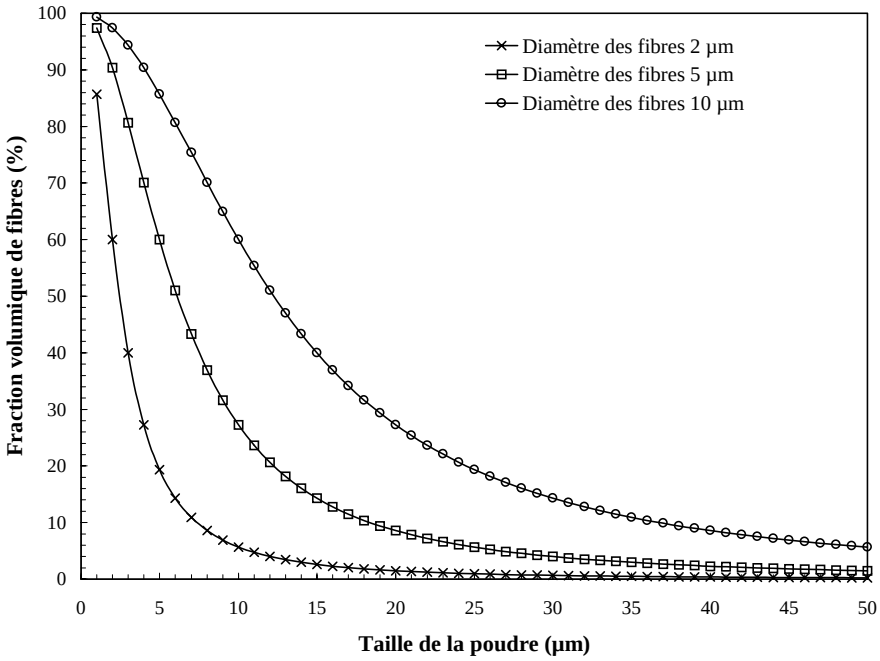


FIG. 2.3 - Influence du diamètre des fibres sur la taille de la poudre pour une fraction volumique donnée

P. Ramakrishnan a utilisé cette technique d'imprégnation par barbotine pour élaborer des matériaux composites à matrice d'aluminium renforcée par des fibres continues de carbone [10]. Parmi ces matériaux, dont la fraction volumique de fibres peut atteindre 32%, seul le matériau renforcé par 16% de fibres offre des performances accrues par rapport à celles de la matrice préparée dans les mêmes conditions.

Très peu de matériaux composites à matrice métallique renforcée par des fibres longues sont produits par la métallurgie des poudres en utilisant la méthode d'imprégnation par une barbotine. Néanmoins, cette technique est couramment employée lorsque le renfort est constitué de fibres courtes [11][12][13][14]. En conséquence, nous avons décidé de la privilégier par rapport à la voie sèche, car elle permet d'éviter les difficultés et les dangers liés aux manipulations de grandes quantités de poudres métalliques sèches. Le paragraphe suivant propose un descriptif de cette technique et un inventaire des paramètres les plus influents.

2.2 Méthode de couplage fibre/matrice par imprégnation du réseau fibreux par une barbotine

Cette méthode, dont les différentes étapes sont schématisées à la figure 2.4, consiste, dans un premier temps, à fabriquer une préforme fibreuse, c'est-à-dire à coupler renfort et matrice par l'intermédiaire d'une barbotine et, dans un second temps, à consolider cette préforme.

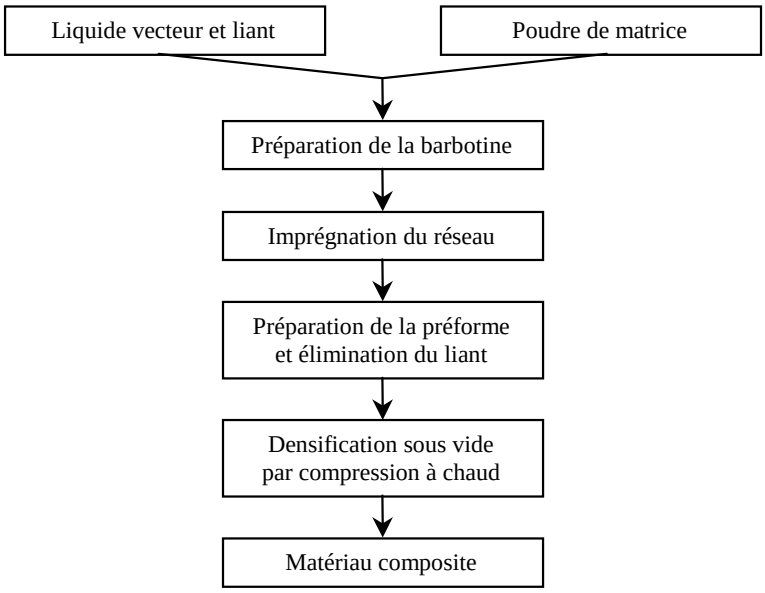


FIG. 2.4 - Procédé de fabrication d'un matériau composite à renfort fibreux continu par imprégnation

L'élément essentiel de cette technique est la barbotine puisque c'est grâce à elle que l'imprégnation est réalisée. Il est donc très important d'identifier ses caractéristiques principales.

Elle peut être composée d'un liant polymère dissout ou non dans un solvant qui donnera à la préforme une tenue mécanique la rendant manipulable. Il peut également y être ajouté un plastifiant s'il est important de donner à la préforme une certaine souplesse. Comme il a déjà été précisé précédemment, le paramètre important de la barbotine est sa viscosité. Elle est fixée grâce au liant utilisé, plus ou moins visqueux, ou en jouant sur la proportion liant/solvant. La barbotine contient aussi la poudre de matrice, dont la quantité et la granulométrie doivent être choisies en fonction de la fraction volumique de renfort désirée. Enfin, lors de la préparation de la barbotine, il convient d'apporter une agitation mécanique soutenue pour à la fois permettre une bonne homogénéisation de l'ensemble et éviter l'agglomération des grains de la poudre de matrice, d'autant plus que celle-ci est très fine.

La technique d'incorporation du renfort dans la matrice pulvérulente par imprégnation, dont le principe est résumé à la figure 2.4, semble assez simple et plus adaptée à la mise en œuvre des CMT étudiés ; cette méthode a donc été retenue pour coupler fibres de carbone et poudre à base de titane.

2.3 Fabrication de la préforme

Les propriétés finales des CMT étudiés sont dépendantes de la réussite de l'imprégnation puisque celle-ci conditionne l'incorporation du renfort fibreux au sein de la matrice. Il est en particulier primordial, au cours de cette étape, de réussir à obtenir une distribution uniforme des fibres en limitant le plus possible le contact entre fibres, tout en essayant d'obtenir des fractions volumiques significatives. Ce paragraphe est donc entièrement consacré à la mise en œuvre de la préforme.

2.3.1 Préparation de la barbotine

L'imprégnation des mèches est rendue possible par l'utilisation d'une barbotine dont nous savons que la préparation et notamment la composition doivent être définies avec précision, que ce soit d'un point de vue qualitatif ou quantitatif. C'est pourquoi, il faut, dans un premier

temps, choisir les constituants de cette barbotine en commençant par l'élément principal, le liant.

2.3.1.1 Le liant

Son rôle est de fixer la poudre sur les fibres de manière suffisamment permanente pour pouvoir manipuler la préforme. Dans certains cas, le liant est accompagné d'un plastifiant permettant d'assurer une certaine souplesse à la préforme. Afin de simplifier l'étape indispensable d'élimination de ces constituants avant l'élaboration du matériau (ceci pour des raisons évidentes de pollution du titane très réactif vis-à-vis des interstitiels), nous avons décidé, tout au moins dans un premier temps, de ne pas utiliser de plastifiant. Toutefois, le liant doit, d'une manière générale, présenter les propriétés suivantes pour remplir sa fonction :

- pouvoir être solubilisé dans un solvant à température ambiante,
- conférer au mélange poudre de titane/fibres de carbone une tenue mécanique suffisante pour que les préformes puissent être manipulées aisément,
- assurer de préférence une certaine souplesse à la préforme à température ambiante,
- permettre le thermoformage des préformes,
- être utilisable en faible quantité, de manière à éviter des retraits importants au cours de son élimination,
- pouvoir être éliminé totalement et rapidement à une température suffisamment faible pour que le titane ne soit pas contaminé par des interstitiels.

L'ensemble de ces conditions a orienté une première sélection vers les quatre types de polymères suivants : le polystyrène (PS), le polyoxyéthylène (POE), le polydiméthylsiloxane (PDMS) et le styrène-butadiène-styrène (SBS). Leur décomposition thermique a été étudiée grâce à des analyses thermogravimètriques (ATG) et leur tenue mécanique en réalisant des préformes poudre/liant.

L'élimination du POE est quasi totale vers 220°C, mais la préforme devient beaucoup trop fragile. Au contraire, le PMDS permet d'élaborer des préformes souples, mais son élimination n'est pas totale et la cinétique correspondante est de toute façon trop lente, à une température élevée, pour ne pas polluer le titane (> 400°C). Quant au PS, les préformes correspondantes sont trop rigides, mais l'élimination du polymère est en revanche totale pour des températures

de déliantage relativement faibles (autour de 280°C). Enfin, le SBS conduit à des préformes souples mais exige de longues durées de déliantage à 340°C.

Au vu de ces analyses, le SBS semble être le candidat le plus approprié. Sa cinétique de décomposition est néanmoins très lente puisqu'elle nécessite plusieurs heures de traitement thermique au cours desquelles il sera difficile de garantir la pureté du titane.

Ces résultats partiellement satisfaisants nous ont conduit à poursuivre nos investigations en insistant, cette fois-ci, sur l'élimination du liant au détriment si nécessaire de la souplesse de la préforme. En effet, les propriétés du matériau final étant très dépendantes de la pollution de la matrice, il est apparu plus judicieux, dans un premier temps, de se focaliser sur l'élaboration d'échantillons de formes simples mais de bonne pureté, pour tester le matériau composite.

Dans cette optique, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été essayé comme liant des préformes. Les préformes obtenues ont une très bonne tenue mécanique et sont particulièrement rigides. Cependant, la température de transition vitreuse du PMMA se situant entre 110 et 135°C, il est envisageable de thermoformer des pièces plus complexes.

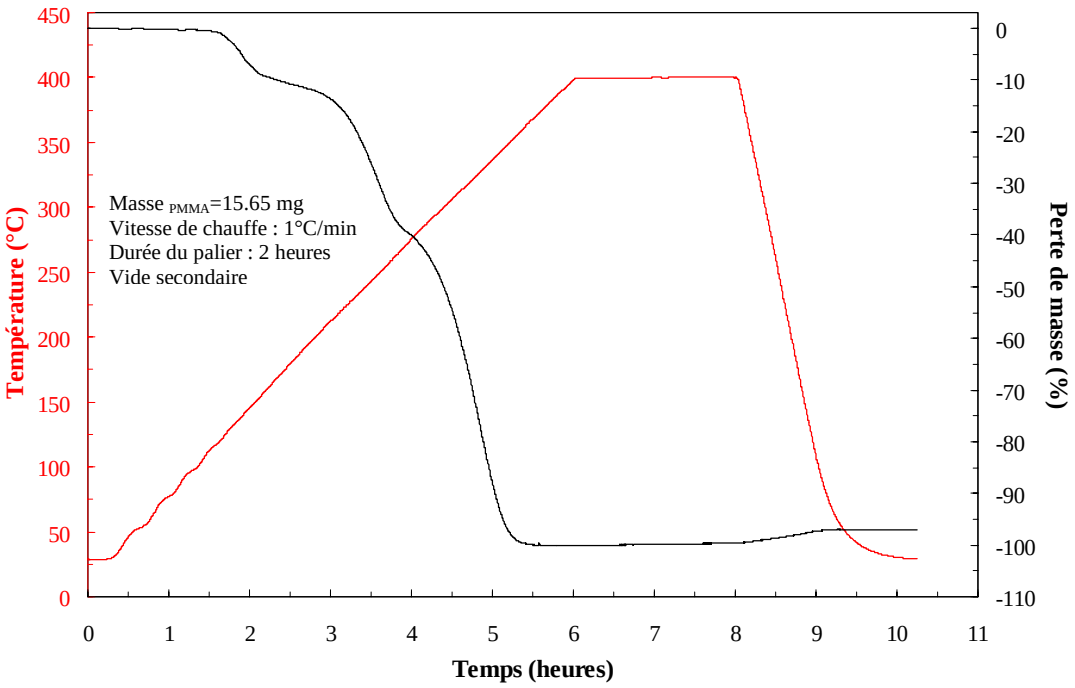


FIG. 2.5 - Analyse thermogravimétrique du PMMA pur

La température d'élimination du PMMA a été déterminée par ATG (figure 2.5) et fixée à 380°C, température à laquelle la décomposition du polymère en différents produits gazeux est totale.

Des expérimentations supplémentaires ont été menées pour valider la température que nous avons choisie et vérifier l'évacuation du PMMA pour des quantités plus importantes. Ainsi, un gramme de PMMA, disposé dans une nacelle en alumine, est complètement éliminé après un traitement thermique de 30 minutes à 380°C, à l'air libre ou sous vide secondaire.

2.3.1.2 La barbotine

Le paramètre de la barbotine permettant d'optimiser l'imprégnation est sa viscosité. Pratiquement, elle découle des proportions relatives des différents constituants. En ce qui concerne notre étude, cette viscosité peut être fixée en jouant sur la quantité de solvant par rapport à celle du polymère utilisé comme liant. En effet, plutôt que d'utiliser un liant directement sous forme liquide plus ou moins visqueux, il a été considéré préférable de dissoudre le PMMA sous forme de poudre dans un solvant. Ainsi, le polymère à éliminer peut être utilisé en faible quantité si l'élimination du solvant se produit en totalité à des températures faibles. Le solvant choisi est l'acétone.

Des mesures à l'aide d'un viscosimètre n'ayant pas pu être menées, nous n'avons pas réalisé d'études approfondies des qualités d'imprégnation des barbotines suivant, notamment les proportions de solvant et de liant, mais de nombreuses expériences d'imprégnation ont permis de considérer la composition suivante comme optimale :

PMMA	1 gramme
Titane	10 grammes
Acétone	15 cm^3

La proportion massique de liant par rapport à la matrice est donc limitée à 10%.

Le protocole de préparation de la barbotine est décrit de la manière suivante. Le PMMA sous forme de poudre et l'acétone sont versés dans un récipient fermé pour éviter l'évaporation du solvant. Après deux heures d'agitation mécanique, le polymère est complètement dissout et il ne reste plus alors qu'à ajouter la poudre de titane et à agiter pendant 30 minutes pour

éliminer les agglomérats de particules. La barbotine peut alors être coulée dans un moule et la préforme de poudre de titane est obtenue après évaporation de l'acétone.

Le principe d'imprégnation de mèches par une barbotine repose sur la fixation de la poudre matricielle sur les fibres grâce au liant. Dans le cas présent, c'est la précipitation du PMMA après évaporation du solvant qui donne à la préforme une tenue mécanique suffisante. Il est par conséquent primordial de vérifier que l'élimination du PMMA après précipitation dans la préforme ne diffère pas de celle du PMMA seul, étudiée au paragraphe 2.3.1.1.

Pour cela, nous avons réalisé une ATG sur une préforme obtenue selon le protocole précédemment décrit, contenant 50 mg de poudre de titane et environ 5 mg de PMMA qui a donc précipité après le départ de l'acétone (figure 2.6). Malgré la présence du titane, le PMMA est éliminé de la préforme au cours de la montée en température et du palier.

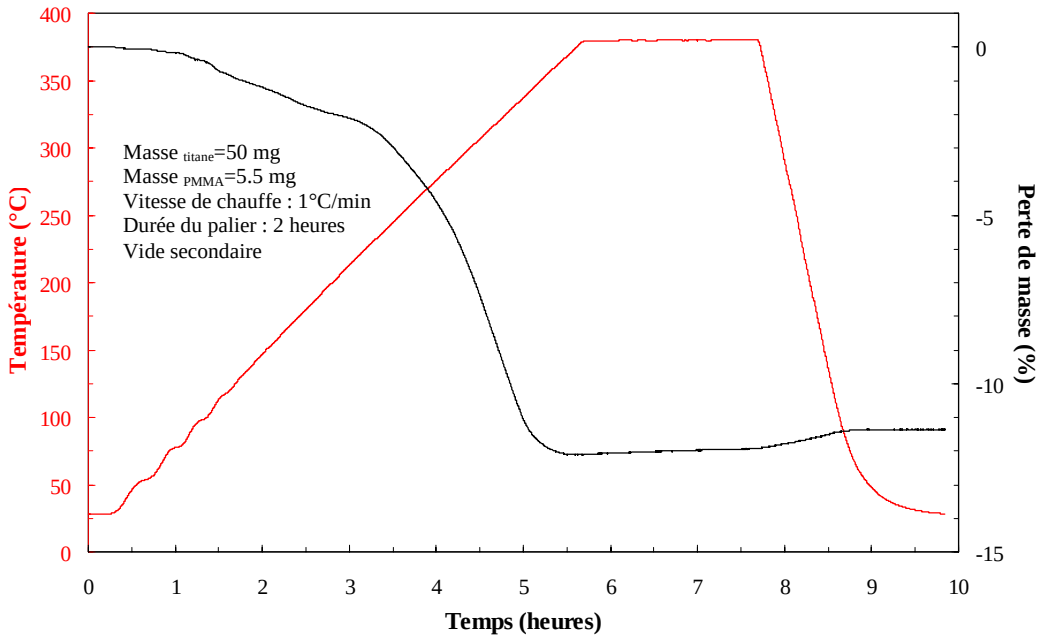


FIG. 2.6 - ATG réalisée sur une préforme

Comme au paragraphe précédent, nous avons voulu vérifier que les résultats tirés de cette ATG étaient valables sur des quantités beaucoup plus importantes.

Nous avons fabriqué une préforme avec 10 g de poudre de titane contenant presque 1 g de PMMA. Un traitement thermique de 2 heures à 380°C a permis d'enlever entièrement le liant et confirme donc que son élimination est obtenue par simple traitement thermique à 380°C, quelles que soient les conditions (air libre ou vide).

La composition définitive de la barbotine et les conditions de déliantage étant fixées, la dernière étape consiste à imprégner les fibres de carbone par la poudre de titane.

2.3.2 Fabrication de la préforme

Les barbotines qui ont été utilisées sont constituées de fibres de carbone de diamètre 10 µm et de poudre de titane dont la distribution de taille est centrée autour de 30 µm.

2.3.2.1 Protocole expérimental

Le protocole que nous avons établi ne permet de fabriquer que des préformes de longueur fixe. En effet, il est préférable de vérifier la qualité des imprégnations avant d'investir dans des installations lourdes autorisant le travail en continu.

La préparation de la préforme peut être résumée en 6 étapes principales :

1- des mèches de fibres de carbone sont découpées et disposées horizontalement et parallèlement dans un bac contenant la barbotine et dont la longueur est légèrement supérieure à celle des mèches, ce qui leur interdit de se décaler trop fortement dans le sens de la longueur les unes par rapport aux autres,

2- la barbotine est versée uniformément sur les fibres,

3- ensuite, grâce à une action mécanique verticale occasionnant l'étalement forcé des mèches, la pénétration de la poudre autour de chaque fibre est facilitée. Cette opération est poursuivie suffisamment longtemps pour autoriser l'écartement complet des mèches sur toute la largeur du bac et pour achever l'imprégnation. Il est très important d'adapter la largeur du bac au nombre de mèches pour leur permettre de s'étaler entièrement ;

4- les mèches ainsi imprégnées sont transportées dans un moule adapté. L'application d'une légère compression permet d'éliminer la majorité des pores issus de l'imprégnation et de consolider la préforme ;

5- le moule est placé dans une étuve afin d'éliminer le solvant et donc de faire précipiter le liant,

6- il ne reste plus qu'à démouler et récupérer la préforme ayant déjà une bonne tenue mécanique.

Le schéma, présenté à la figure 2.7, récapitule les différentes étapes de la préparation de la préforme.

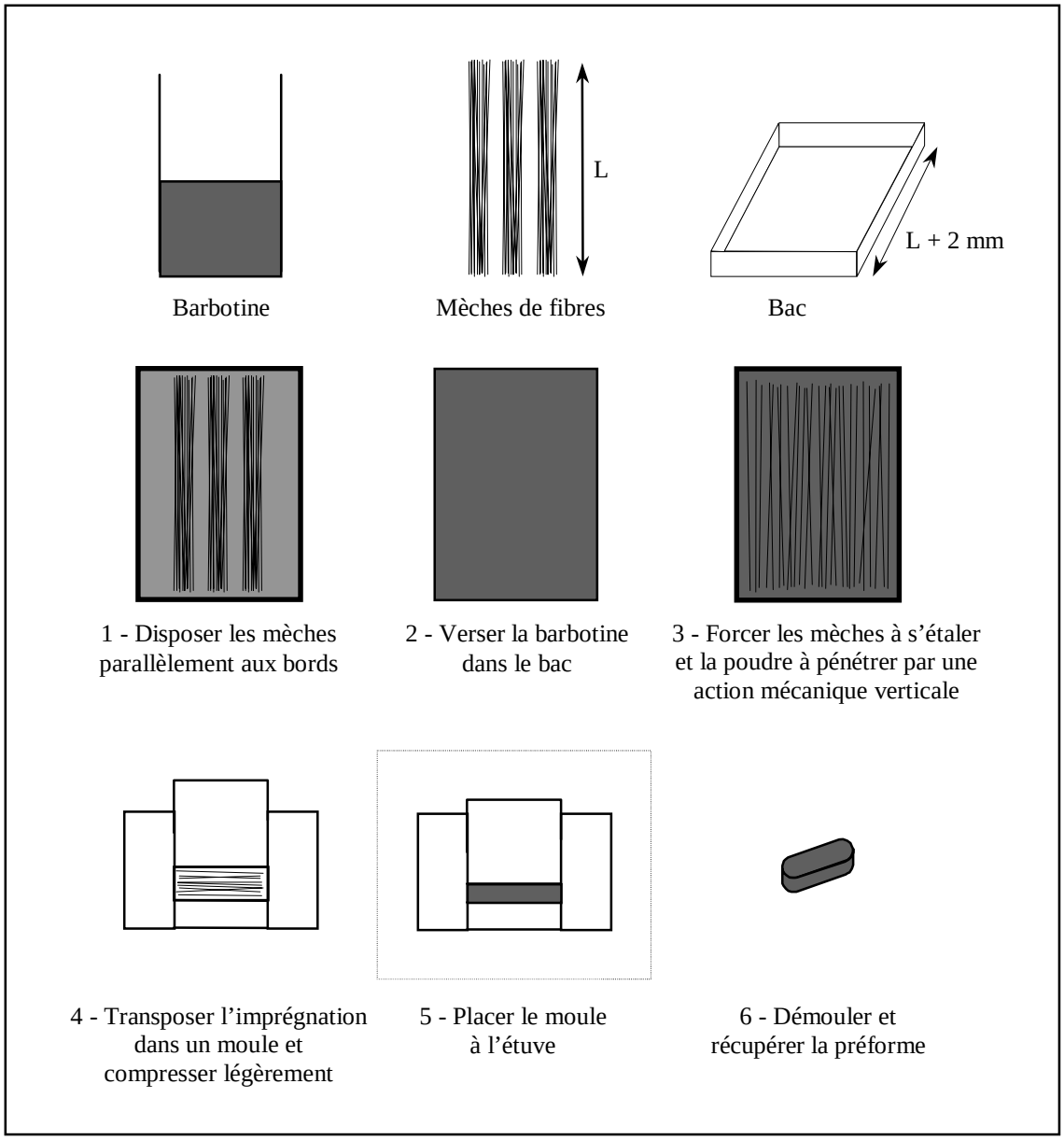


FIG. 2.7 - Schéma décrivant les différentes étapes de l'imprégnation

2.3.2.2 Présentation de la préforme

Nous avons appliqué le protocole défini précédemment pour élaborer les préformes (figure 2.8). Leur consolidation permettra l'obtention d'éprouvettes qui seront testées sur le plan mécanique.

FIG. 2.8 - Photographie de la préforme Ti/C

Ces préformes d'une longueur proche de 5 cm sont rigides et ont une très bonne tenue mécanique et elle ne s'effrite absolument pas.

Leurs coupes transversales, dont une illustration est donnée à la figure 2.9, ne permettent pas de mettre en évidence la présence des fibres, ce qui laisse penser que la distribution du renfort doit être assez homogène ou en tout cas dépourvue de zones de regroupements d'un grand nombre de fibres.

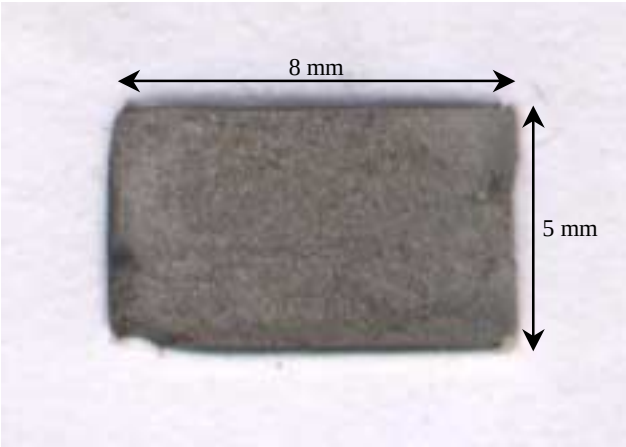


FIG. 2.9 - Photographie de la section transversale de la préforme Ti/C

Pour vérifier cette distribution, la section polie de la préforme densifiée a été observée au microscope optique (figure 2.10). Cette observation permet de confirmer une distribution du renfort à peu près homogène avec un nombre limité de contacts entre fibres pour une fraction volumique proche de 15%.

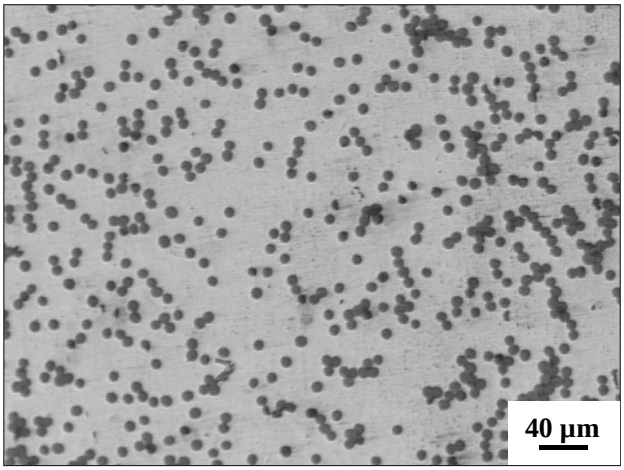


FIG. 2.10 - Micrographie optique de la section transversale de la préforme Ti/C

Il n'est pas surprenant de trouver une telle fraction volumique au regard de la taille de la poudre et du diamètre des fibres utilisées. En effet, en traçant, grâce au modèle de L. Tang et coll., l'évolution de la fraction volumique de fibres de carbone de diamètre 10 µm en fonction de la taille de la poudre, il apparaît qu'une poudre de granulométrie centrée sur 30 µm ne permet pas d'obtenir plus de 15% volumique de renfort au sein du matériau (figure 2.11).

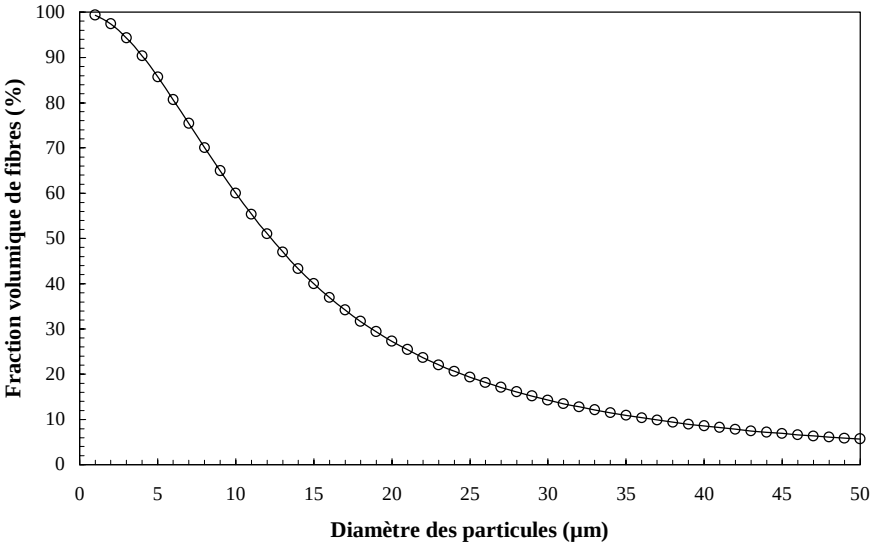


FIG. 2.11 - Fraction volumique de fibres en fonction de la taille de la poudre pour des fibres de diamètre 10 µm

2.4 Conclusion

Le but de ce chapitre consistait à trouver un moyen d'incorporer le renfort, les fibres de carbone de faible diamètre, au sein de la matrice sous forme de poudre puisque nous avons choisi la métallurgie des poudres comme moyen d'élaboration du CMT. Une recherche bibliographique réalisée sur les techniques de mise en œuvre des matériaux composites à matrice polymère ou céramique a permis d'identifier l'imprégnation des mèches par une barbotine comme un moyen possible d'incorporation du renfort au sein d'une préforme.
Après avoir étudié en détail cette technique et notamment identifié ses paramètres importants, nous avons mis au point un protocole expérimental et réalisé nos préformes à base de fibres continues de carbone et de poudre de titane. Celles-ci présentent une répartition assez homogène du renfort et ne comptent pas beaucoup de contacts entre fibres pour une fraction volumique proche de 15%.
Nous avons aussi mis en évidence la décomposition thermique totale du liant utilisé, le polyméthacrylate de méthyle, à 380°C. Cette élimination sera néanmoins précisée grâce à une étude plus poussée, à l'aide d'essais mécaniques rapportés au dernier chapitre.

En conclusion, nous pouvons dire que la technique d'imprégnation que nous avons choisie autorise **l'incorporation d'un renfort fibreux continu, orienté unidirectionnellement** et donc **l'élaboration** puis **la caractérisation mécanique des CMT étudiés.** Seule cette dernière étape permettra clairement de vérifier si l'imprégnation est réellement satisfaisante, c'est-à-dire, si chaque fibre est entièrement recouverte de poudre. En effet, si tel est le cas, les risques de rupture des fibres lors de la consolidation par compression seront diminués.
Cependant, cette technique et le protocole expérimental qui l'accompagne, possèdent quelques inconvénients. Il n'est pas possible pour l'instant de fabriquer des préformes de manière continue et de vérifier la qualité de l'incorporation avant la consolidation. Enfin, cette technique, comme nous avons pu le voir, est dépendante de la poudre utilisée. En effet, une poudre commerciale de titane dont la granulométrie est centrée sur 30 µm ne permet pas d'incorporer plus de 15% en volume de fibres de carbone de 10 µm de diamètre, et cela quelle que soit la qualité de l'imprégnation.

Pour pouvoir obtenir des fractions volumiques de renforts plus élevées, il est donc indispensable de disposer d'une poudre de titane plus fine. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **S.R. Iyer**, **M. Ball** and **L.T. Drzal**. « Production of composite materials by powder prepregging ». ICCM 8, 10A1-10A10, (1991).

[2] **T.A. Bullions**, **A.C. Loos** and **J.E. McGrath**. « Advanced composites manufactured via dry powder prepregging ». ICCM 12, (1999).

[3] **A. Miller**, **C. Wei** and **A.G. Gibson**. « Manufacture of polyphenylene sulfide (PPS) matrix composites via the powder impregnation route ». Composites Part A, **27A**, 459-56, (1996).

[4] **T.A. Bullions**, **R. Mehta**, **B. Tan**, **J.E. McGrath** and **A.C. Loos**. « Manufacture and mechanical properties of a high performance thermosetting poly(etherimide)/continuous carbon fiber composite ». Proceedings of the 29th International SAMPE Technical Conference, 85-97, (1997).

[5] **V.R. Yallapragada**, **H. Wang** and **T.R. Bieler**. « Continuous fiber composites made using an acoustic technique to coat multifilament fiber tows uniformly with metal powders ». ICCM 10, **II**, 653-660, (1995).

[6] **S.C. Danforth**. « Processing of ceramic-ceramic composites ». "Processing of Ceramic and Metal Matrix Composites". Edited by H. Mostaghaci, 107-119, (1989).

[7] **F.F. Lange**. « Powder processing of continuous fiber ceramic matrix composites : incorporating reinforcements and matrix strengthening ». EACM 6, 119-142, (1993).

[8] **L. Lostec**, **T. Chartier**, **C. Gault** and **G. Larnac**. « Si-C-O fibre-reinforced ceramic matrix composites : processing by tape casting and properties ». Key Engineering Materials, **127-131**, 303-312, (1997).

[9] **L. Tang**, **L. Li**, **X. Yi** and **Z. Pan**. « Aqueous powder slurry manufacture of continuous fiber reinforced polyethylene composite ». Polymer composites, **18** (2), 223-231, (1997).

[10] **P. Ramakrishnan**. « Continuous carbon fibre reinforced aluminium composites through powder metallurgy ». Processing of the 1992 Powder Metallurgy World Congress, 93-102, (1992).

[11] **A. Bose**, **D.E. Alman** and **N.S. Stoloff**. « Powder injection molding and reactive processing of alumina reinforced Ni(Al, Si) matrix composites ». "Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials - 1992", **9**, 209-222, (1992).

[12] **F. Simancik**, **G. Jangg** and **H.P. Degischer**. « Short carbon fiber-aluminium matrix composite material prepared by extrusion of powder mixtures ». Journal de Physique IV, Colloque C7, supplément au Journal de Physique III, **3**, 1775-1780, (1993).

[13] **D.E. Alman**, **N.S. Stoloff**, **A. Bose** and **R.M. German**. « Structure and properties of aligned short fibre-reinforced intermetallic matrix composites ». Journal of Materials Science, **30**, 5251-5258, (1995).

[14] **A. Vesela**, **J. Jerz** and **P. Sebo**. « Fabrication of carbon fibre reinforced aluminium composite by powder metallurgy ». ECCM 6, 539-545, (1993).

Chapitre 3

Préparation des poudres de titane

3.1 Etude bibliographique **67**

3.1.1 L'atomisation.....68
3.1.2 La réduction.....69
3.1.3 Le broyage.....69
3.1.4 Conclusion.....70

3.2 La décrépitation **71**

3.2.1 Mode opératoire.....71
3.2.2 Résultats et discussions.....72
3.2.3 Pourquoi le titane ne décrépite-t-il pas ?.....74
3.2.4 Conclusion.....75

3.3 Broyage de l'éponge de titane hydrurée **76**

3.3.1 Mode opératoire.....76
3.3.2 Résultats et discussions.....77
3.3.3 Conclusion.....79

3.4 Le broyage réactif **80**

3.4.1 Conditions de broyage réactif du titane poudre ou éponge.....80
3.4.2 Résultats et discussion.....81
3.4.2.1 Broyage réactif de la poudre de titane.....81
3.4.2.2 Broyage réactif d'éponge de titane.....88
3.4.3 Conclusion.....89

3.5 Premiers résultats sur la déshydrogénation **90**

3.6 Conclusion **92**

Chapitre 3

Préparation des poudres de titane

Ce chapitre a pour objectif d'étudier la préparation des poudres de titane nécessaires à l'élaboration des CMT étudiés dans ce mémoire. La mise au point de la méthode d'incorporation du renfort fibreux dans la matrice sous forme de poudre a permis de dégager les caractéristiques que devrait avoir la poudre pour être utilisée afin d'élaborer le matériau composite dans les meilleures conditions. C'est en effet en modifiant la granulométrie de la poudre que nous pouvons faire varier la fraction volumique de renfort. La répartition des fibres dans le matériau composite dépend, quant à elle, de l'étendue de la distribution en taille des particules.

Par ailleurs, pour garantir les propriétés finales du matériau, il est indispensable d'utiliser des poudres très pures. Il est donc nécessaire d'avoir accès à une large gamme de poudres de grande pureté, que ce soit par les voies classiques ou des voies de fabrication plus innovantes. C'est pourquoi nous avons commencé par faire une recherche bibliographique afin d'établir un inventaire aussi exhaustif que possible des méthodes de production de poudre de titane ou d'alliages de titane.

3.1 Etude bibliographique

Depuis que les développements de la métallurgie des poudres ont permis de fabriquer des pièces en alliage de titane en réduisant considérablement les coûts, d'importants efforts de recherche ont été concentrés sur la mise au point de techniques de production de poudre.

Actuellement, ces techniques peuvent être divisées en trois groupes dont les principes sont basés sur : le broyage, l'atomisation et la réduction.

3.1.1 L'atomisation

La voie de production de poudre de titane ou d'alliages de titane, qui est actuellement la plus développée, est l'atomisation. Son principe repose sur la formation de gouttelettes de titane à l'état liquide et leur solidification. Les principales différences entre les procédés utilisant cette méthode concernent les techniques de chauffage et de refroidissement.

Le procédé REP (Rotating Electrode Process) est, de nos jours, le plus employé. Les gouttelettes à l'état liquide sont obtenues grâce à un arc électrique entre une électrode de tungstène et une électrode composée de l'alliage à réduire en poudre tournant à très grande vitesse (20 000 tour.min^{-1}). Ces gouttelettes sont ensuite refroidies dans une chambre remplie d'hélium. Les particules produites sont sphériques et ont une taille comprise entre 50 et 500 µm et centrée autour de 175 µm. Des tentatives d'augmentation de production ont été menées en utilisant deux électrodes (Double Electrode Process). L'inconvénient majeur de ces deux techniques est la contamination par des particules de tungstène. Pour éliminer ce problème, le procédé PREP (Plasma Rotating Electrode Process) a été mis au point. Son principe est identique au précédent mais l'arc électrique est remplacé par un plasma.

D'autres techniques utilisent un faisceau d'électrons pour fondre le matériau. C'est le cas de la méthode CT (Colt-Titanium). Un morceau d'alliage de titane hydruré tourne lentement dans une chambre à vide. Grâce à un canon à électrons, un petit volume de l'alliage est fondu, le liquide se trouve alors désintégré par le départ de l'hydrogène quasiment insoluble dans le titane liquide. Les gouttelettes formées refroidissent dans la chambre alors que l'hydrogène est réabsorbé par l'alliage. Les poudres produites sont sphériques et ont une taille comprise entre 50 et 1000 µm.

Le procédé EBRD (Electron Beam Rotating Disk) et PSV (Pulvérisation Sous Vide) dont la taille des poudres produites est comprise entre 100 et 1250 µm et le procédé KRZ (Kontinuierliche Rotations-Zerstaubung), qui permet de réduire le matériau en poudre de diamètre compris entre 50 et 300 µm de manière continue, emploient également un canon à électrons. Ces trois techniques aboutissent à des poudres sphériques.

Le procédé PD (Pendant Drop) utilise un chauffage par induction et un refroidissement dans une chambre remplie d'argon pour fabriquer des poudres angulaires de taille comprise entre 100 et 200 µm.

Ces techniques, basées sur la solidification par refroidissement de gouttelettes, ne permettent pas de produire des quantités importantes de poudre et encore moins de granulométrie fine. Il est, de plus, difficile de garantir leur pureté en raison de l'extrême réactivité du titane à l'état liquide.

3.1.2 La réduction

La deuxième voie étudiée pour la fabrication de poudre de titane ou d'alliage de titane est une méthode basée sur la réduction de composés à base de titane. Ainsi, la réduction du $TiCl_4$ par le magnésium liquide, selon le procédé Kroll, permet de fabriquer des poudres de taille comprises entre 75 et 250 µm [1].

Une autre technique est basée sur la réduction d'oxydes, TiO_2 pour fabriquer de la poudre de titane [2] ou TiO_2, V_2O_5 et Al_2O_3 pour de la poudre de Ti6Al4V, [3] grâce au calcium à hautes températures (> 1000°C). Les poudres ainsi produites ont un diamètre de 10 µm, mais les chercheurs sont confrontés à des problèmes de pollution par le CaO formé pendant les réactions et par l'oxygène qui reste dissout dans le titane et qui pollue aussi les particules au fur et à mesure qu'elles se forment.

Quoi qu'il en soit, ces techniques ne permettent pas de fabriquer de grandes quantités de poudre et sont particulièrement lourdes et délicates à mettre en œuvre.

3.1.3 Le broyage

Enfin, la dernière méthode, qui a été historiquement la première mise en œuvre, est le broyage mécanique du titane. Les chercheurs se sont, cependant, très vite heurtés à une difficulté insurmontable liée à la grande ductilité du titane.

Dans le cas de certains alliages base titane, ils ont pu se servir de la transition ductile/fragile à très basse température de ces alliages pour subdiviser le titane par broyage. Dans le cas du titane pur qui ne présente pas de telle transition, ils ont alors pensé à utiliser l'effet fragilisant

de l'hydrogène pour broyer le titane sous la forme d'hydrure très friable. Un traitement thermique de la poudre permet ensuite d'éliminer l'hydrogène pour récupérer du titane pur. Ce broyage produit des particules de morphologie angulaire dont la pureté est difficile à assurer, les sources de pollution pouvant provenir de l'hydrogène utilisé, du broyage et des conditions de vide permettant d'extraire l'hydrogène en température. De telles poudres sont actuellement disponibles avec des granulométries voisines de 30 µm.

3.1.4 Conclusion

Aucune des méthodes précédemment décrites et résumées dans le tableau 3.1 ne répond à nos besoins.

Procédé	**Principe**	**Taille de grains (µm)**	**Forme des grains**
Broyage de l'hydrure de titane	broyage	> 30	angulaire
Rotating **E**lectrode **P**rocess	atomisation	50-500	sphérique
Double **E**lectrode **P**rocess	atomisation	50-500	sphérique
Plasma **R**otating **E**lectrode **P**rocess	atomisation	50-500	sphérique
Colt-**T**itanium	atomisation	50-1000	sphérique
Electron **B**eam **R**otating **D**isk	atomisation	100-1250	sphérique
Pulvérisation **S**ous **V**ide	atomisation	100-1250	sphérique
Kontinuierliche **R**otations-**Z**erstaubung	atomisation	50-300	sphérique
Pendant **D**rop	atomisation	100-200	angulaire
Réduction de $TiCl_4$	réduction	75-250	_
Réduction de TiO_2	réduction	~ 10	_

TAB. 3.1 - Procédés de fabrication de poudres de titane ou d'alliages de titane

En effet, la plupart d'entre elles permettent de fabriquer des poudres beaucoup trop grosses et dont la distribution est également trop large. Quant à celles qui pourraient fournir les granulométries voulues, elles ne garantissent pas une très grande pureté et ne permettent en aucun cas de produire de grandes quantités. C'est pourquoi nous avons recherché une méthode originale qui soit à la fois efficace d'un point de vue taille et pureté de poudres.

3.2 La décrépitation

Certains travaux sur les capacités de différents matériaux à stocker l'hydrogène ont abouti aux observations suivantes : l'alliage $CeMg_{12}$, lors d'une première hydruration, se transforme en hydrure de magnésium et de cérium et, après plusieurs cycles d'hydruration/déshydruration (H/D), les poudres d'hydrures obtenues sont de taille inférieure à celle de la poudre de l'alliage de départ [4]. Des équipes de chercheurs se sont alors intéressées à ce phénomène, appelé décrépitation, dans le but de fabriquer de la poudre d'intermétalliques en les soumettant simplement à une hydruration suivie d'une déshydruration. C'est le cas de X.G. Li et coll. qui ont ainsi pu produire de la poudre de Nb_3Al [5] ou de $Nb_{75}Si_{25}$ [6]. Le principe de cette méthode est de créer au sein du matériau, par l'intermédiaire de l'absorption et de la désorption de l'hydrogène, des contraintes résiduelles suffisamment importantes, dues à une grande variation du volume de la maille élémentaire entre le matériau de base et l'hydrure, pour engendrer sa subdivision spontanée.

Nous avons donc décidé d'utiliser cette technique pour essayer d'obtenir nos poudres de titane. Cette technique peut être considérée comme une voie douce d'obtention de poudres puisqu'elle évite les pollutions engendrées par un broyage mécanique et que la poudre obtenue est censée conserver la pureté du matériau de départ, à condition d'utiliser de l'hydrogène ultra-pur et de pouvoir ensuite totalement l'extraire. Elle permet aussi de travailler en une seule étape et donc de diminuer les coûts en vue d'une application industrielle. Il est cependant important de rappeler que la poudre obtenue sous forme d'hydrure nécessite une étape ultime de déshydruration qui peut présenter certains inconvénients et difficultés dont il sera question ultérieurement.

3.2.1 Mode opératoire

Le matériau de départ est de l'éponge de titane très pure (99.9%) traitée grâce à l'appareillage décrit à la figure 3.1.

La chambre réactionnelle, placée dans un four résistif, est reliée à un système permettant d'introduire de l'hydrogène et à une pompe primaire capable d'atteindre un vide de 10^{-1} Pa.

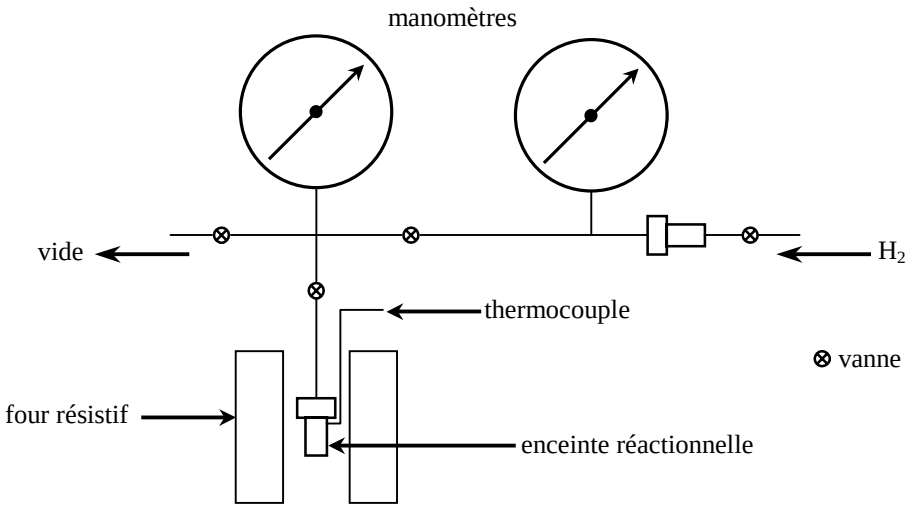


FIG. 3.1 - Schéma du pilote d'hydruration

La procédure consiste à introduire une pression P_1 d'hydrogène dans le volume standard (V_{st}). Après un transfert, une pression P_2 initiale (P_{2i}) est obtenue dans la chambre réactionnelle dont le volume est identique au volume standard. L'absorption de l'hydrogène entraîne une chute de pression mesurable grâce aux manomètres. Lorsque la pression est stabilisée, la valeur finale de P_2 (P_{2f}) permet de calculer la quantité d'hydrogène absorbée par l'éponge en appliquant la relation pour des gaz réels :

$$n = (P_{2i} - P_{2f}) \cdot V_{st} / RT$$

Il est alors possible de comparer cette valeur à celle déduite de la prise de masse de l'éponge de titane.

3.2.2 Résultats et discussions

Pour vérifier l'efficacité de cette méthode, les conditions d'absorption de l'hydrogène par l'éponge de titane ont d'abord été optimisées : 5 grammes d'éponge soumis à une pression d'hydrogène de 5 MPa à une température de 450°C se transforment totalement en l'hydrure de titane TiH_2 en quelques minutes (< 10 minutes).

Mais, si l'hydruration du titane ne pose pas de difficulté, il en est autrement de sa déshydruration. En effet, dans les mêmes conditions de température et sous vide primaire

dynamique, l'éponge hydrurée ne se déshydrure que partiellement. Une étude plus approfondie (figure 3.2) a permis d'optimiser les conditions permises par notre appareillage pour la déshydruration de l'éponge et de constater qu'après un départ relativement rapide de l'hydrogène absorbé en surface, il est très difficile de déshydrurer le cœur de l'éponge.

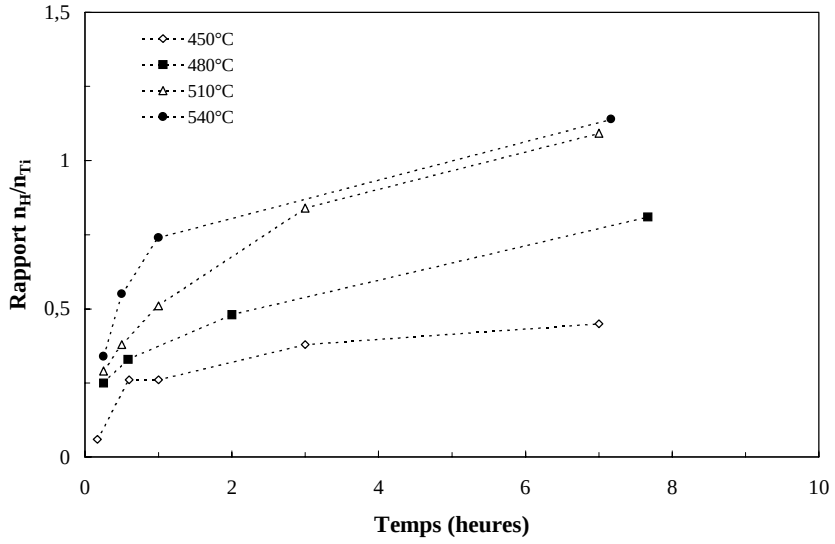


FIG. 3.2 - Variation du rapport n_H/n_{Ti} en fonction du temps à différentes températures

Quoi qu'il en soit, après un cycle d'hydruration/déshydruration, la décrépitation de l'éponge de titane n'a pas été observée. Nous avons, ensuite, fait subir à cette éponge jusqu'à 50 cycles qui n'ont pas non plus abouti à la formation de poudre.

Nous avons alors supposé que les microfissurations, dues aux contraintes résiduelles générées, ne pouvaient pas entraîner une fissuration macroscopique de l'échantillon puisqu'elles aboutissaient pour la plupart dans les nombreuses porosités présentes initialement dans l'éponge de titane. Nous avons donc fondu un morceau d'éponge pour obtenir un bloc de titane massif exempt de macro-porosités auquel nous avons fait subir des cycles d'hydruration/déshydruration. Nous avons remarqué que la formation de l'hydrure TiH_2 était beaucoup plus longue que précédemment. Dans le cas de l'éponge de départ, l'hydrogène pouvait pénétrer plus facilement grâce aux multiples porosités, alors que dans le cas de l'éponge fondue, l'hydruration à cœur, comme la déshydruration, se produit avec une cinétique beaucoup plus lente.

Malgré l'apparition d'une quantité infime de poudre de TiH_2, nous n'avons pas non plus observé le phénomène de décrépitation attendu.

Ce phénomène étant clairement mis en évidence dans le cas de certains intermétalliques, nous avons essayé de comprendre pourquoi il n'avait pas lieu dans le cas du titane.

3.2.3 Pourquoi le titane ne décrépite-t-il pas ?

Dans un premier temps, les conditions opératoires ne nous ont pas permis d'atteindre une déshydruration totale de l'éponge, les conditions n'étaient donc pas optimales pour observer le phénomène de décrépitation.

Dans le cas des intermétalliques, l'absorption de l'hydrogène entraîne un gonflement de la maille élémentaire avec ou sans changement de la structure cristallographique. Les arrivées et départs successifs d'hydrogène génèrent alors des contraintes mécaniques au sein du matériau capables de provoquer son « explosion » et sa transformation en poudre.
Dans le cas du titane, le passage à l'hydrure s'accompagne d'une augmentation du volume de la maille de 24.3% (les distances Ti-Ti passent de 2.90 à 3.15 Å) mais aussi d'un changement structural : le titane cristallise dans un système hexagonal et l'hydrure de titane dans un système cubique. Ce réarrangement est peut-être à l'origine, dans le cas du titane, d'une relaxation importante des contraintes internes, ainsi rendues trop faibles pour provoquer des propagations de microfissures et permettre la décrépitation du titane.

Une autre raison, d'ordre mécanique, capable d'expliquer l'inhibition de ce mécanisme de décrépitation, provient certainement du caractère métallique du produit de départ. Le titane possède, en effet, une très bonne ductilité comme tous les métaux purs. Quant aux phénomènes entrant en jeu lors des cycles d'hydruration/déshydruration schématisés à la figure 3.3, ils peuvent être résumés de la manière suivante si nous faisons l'hypothèse de particules parfaitement sphériques :

- lors de l'étape d'hydruration, l'hydrure de titane se forme d'abord en surface, alors que le grain conserve un cœur en titane. Comme le volume du titane hydruré est supérieur à celui du titane, l'hydrure se retrouve en compression et le titane en tension.
- pendant la phase de déshydruration, l'hydrogène au cœur du grain part en dernier, et seule la surface de la particule se transforme en titane. L'hydrure se retrouve une nouvelle fois en compression et le titane en tension.

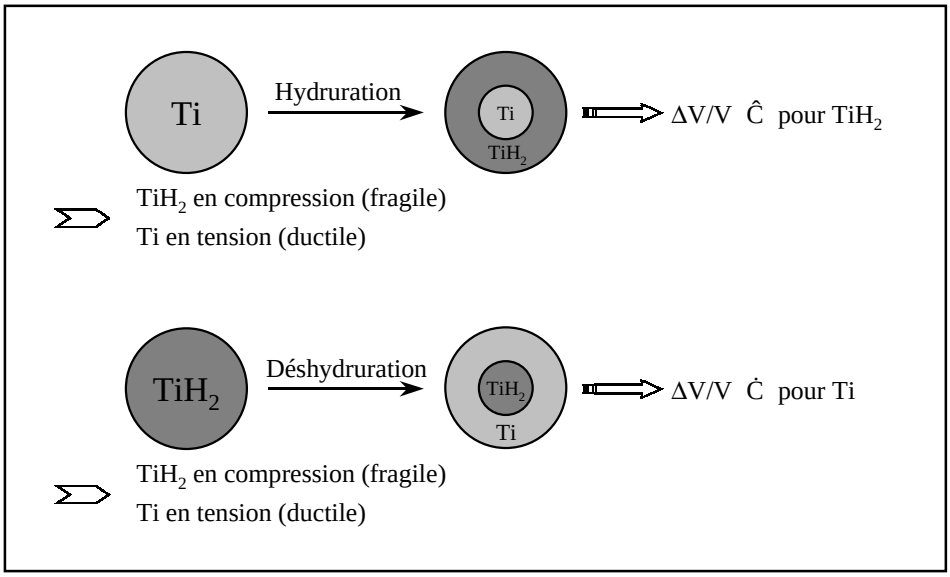


FIG. 3.3 - Description des phénomènes mécaniques entrant en jeu lors des cycles H/D

Durant les cycles hydruration/déshydruration, l'hydrure de titane fragile se retrouve toujours en compression et le titane en tension. La phase fragile n'étant jamais en tension, les conditions ne sont donc pas favorables à la décrépitation, puisqu'il semble que contrairement à de nombreux intermétalliques, la ductilité et la ténacité du titane soient trop importantes pour autoriser sa fissuration.

3.2.4 Conclusion

Nous n'avons donc pas réussi à obtenir de la poudre, par le phénomène de décrépitation, en faisant subir à de l'éponge de titane des cycles d'hydruration/déshydruration. En revanche, nous avons optimisé les conditions opératoires permettant de transformer le titane en hydrure de formule TiH_2 (450°C sous une surpression d'hydrogène) et mis en évidence que la déshydruration, étape indispensable pour l'obtention de poudre de titane, est beaucoup plus délicate que l'hydruration et devra faire l'objet d'une étude détaillée.

Considérant l'ensemble de ces résultats et le fait qu'une des méthodes classiques utilisées pour fabriquer de la poudre de titane consiste à broyer l'hydrure de titane extrêmement fragile, nous avons décidé d'étudier plus en détail le broyage de l'éponge de titane hydrurée.

3.3 Broyage de l'éponge de titane hydrurée

Le broyage de l'hydrure de titane est une opération facile de par la fragilité de l'hydrure. Il reste néanmoins à s'assurer de son efficacité et notamment à identifier les conditions qui permettent d'obtenir les caractéristiques de la poudre nécessaire à notre étude : une large gamme de tailles de poudres de grande pureté avec des distributions fines permettant de faire varier la fraction volumique du renfort et d'assurer une répartition régulière des fibres dans le matériau composite.

3.3.1 Mode opératoire

Le type de broyeur utilisé est un broyeur planétaire. Il est constitué d'un plateau principal, tournant à vitesse variable, comprenant quatre postes sur lesquels peuvent être fixées des jarres étanches contenant des billes et le produit à broyer.

En fonctionnement, les jarres tournent autour d'un axe vertical en sens inverse du mouvement qui anime le plateau. Ce principe génère des forces centrifuges agissant alternativement dans le même sens et dans le sens contraire, amenant les billes de broyage, soit à rouler le long des parois de la jarres, c'est un effet de friction, soit à frapper la paroi opposée et ainsi broyer le matériau initial, c'est un effet de chocs (figure 3.4). Ces mouvements variés concourent également à une excellente homogénéisation du contenu de la jarre.

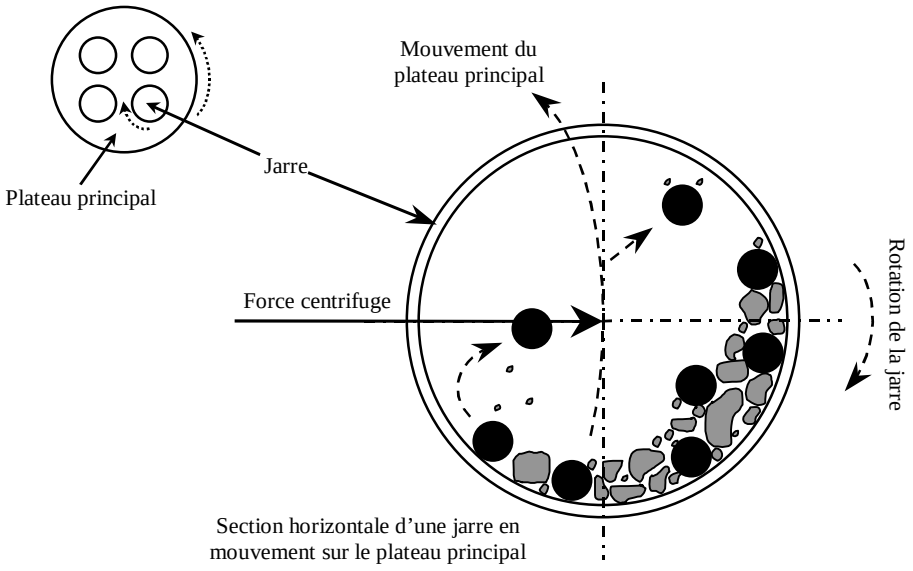


FIG. 3.4 - Principe du broyeur planétaire

De l'éponge hydrurée, dans les conditions décrites au paragraphe précédent, est introduite dans les jarres avec des billes en acier et le broyage a lieu sous atmosphère d'argon pour prévenir toute contamination par les interstitiels (O_2, N_2).

3.3.2 Résultats et discussions

Nous avons pu observer, comme rapporté au paragraphe précèdent, que de nombreux cycles d'hydruration/déshydruration (H/D) ne permettaient pas d'obtenir directement de la poudre en partant d'éponge de titane, mais nous avons voulu vérifier si l'accumulation des contraintes, si faibles soient-elles, n'entraînaient tout de même pas une fissuration plus aisée de l'éponge.

C'est pourquoi des morceaux d'éponge de titane ayant subi des nombres variables de cycles H/D ont été broyés (figure 3.5).

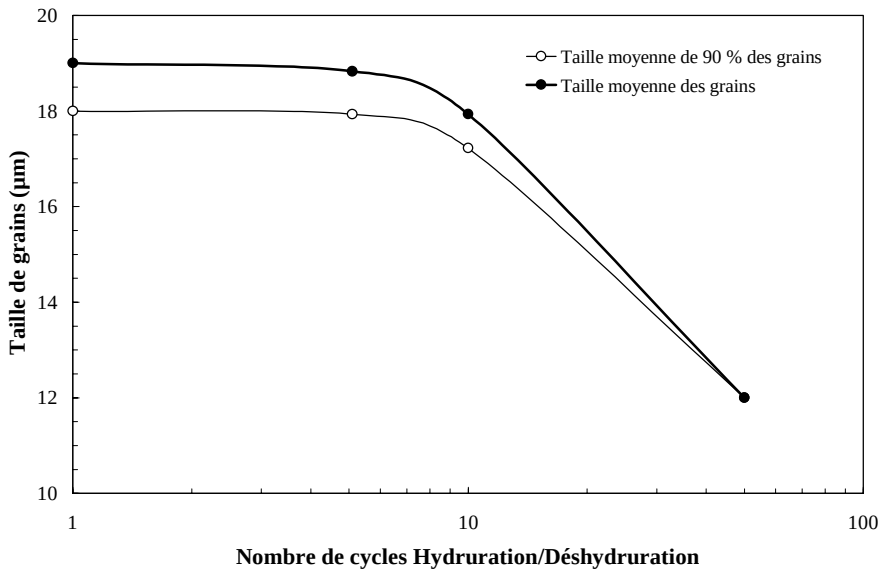


FIG. 3.5 - Influence du nombre de cycles H/D sur la taille des particules après 5 minutes de broyage

Nous remarquons effectivement que, pour un temps de broyage constant de 5 minutes, plus le nombre de cycles H/D est important, plus la taille de la poudre diminue et plus l'homogénéité de taille de la poudre est importante. Ceci est la confirmation de l'induction croissante de contraintes internes dans le matériau au cours des cycles H/D, entraînant, à défaut de décrépitation spontanée, une fissuration plus aisée de l'éponge de titane qui devient ainsi plus facile à broyer.

Ce phénomène a aussi pour conséquence de diminuer la pollution, ayant pour origine la dégradation de la jarre et des billes en acier, de la poudre produite au cours du broyage lorsque les cycles H/D augmentent (figure 3.6).

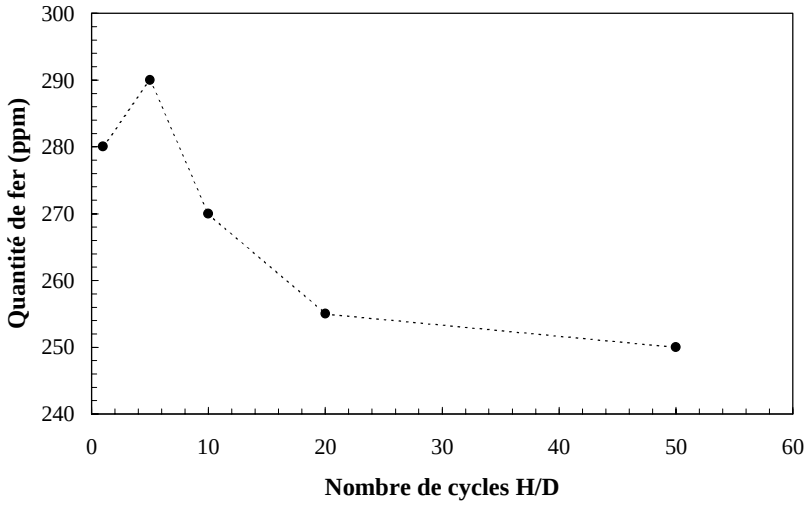


FIG. 3.6 - Pollution par le fer induite par 5 minutes de broyage en fonction du nombre de cycles H/D

Pour un même temps de broyage, plus l'éponge est fragilisée, plus elle se broie facilement et se transforme rapidement en poudre. Elle recouvre alors la surface intérieure de la jarre et limite le nombre de chocs directs entre les billes et la jarre avec pour conséquence de diminuer la pollution de la poudre.

Pour pouvoir étudier avec plus de précision la taille des particules de la poudre en fonction du temps de broyage, nous avons broyé des morceaux d'éponge de titane ayant subi 5 cycles H/D à 200 tr.min^{-1} (figure 3.7).

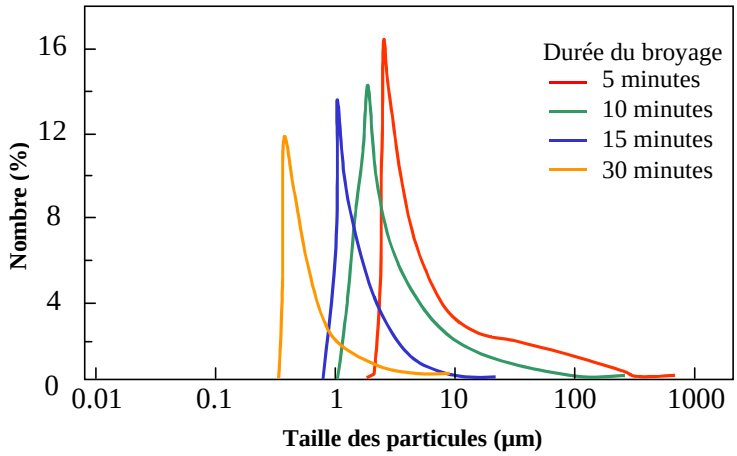


FIG. 3.7 - Granulométrie d'éponges de titane ayant subi 5 cycles H/D et broyées à 200 tour.min^{-1}

Une durée de broyage de 10 à 15 minutes permet d'obtenir un grand nombre de particules de taille inférieure à 5 µm avec néanmoins une distribution assez large. La pollution qu'une telle opération de broyage pouvait occasionner a également été quantifiée (figure 3.8).

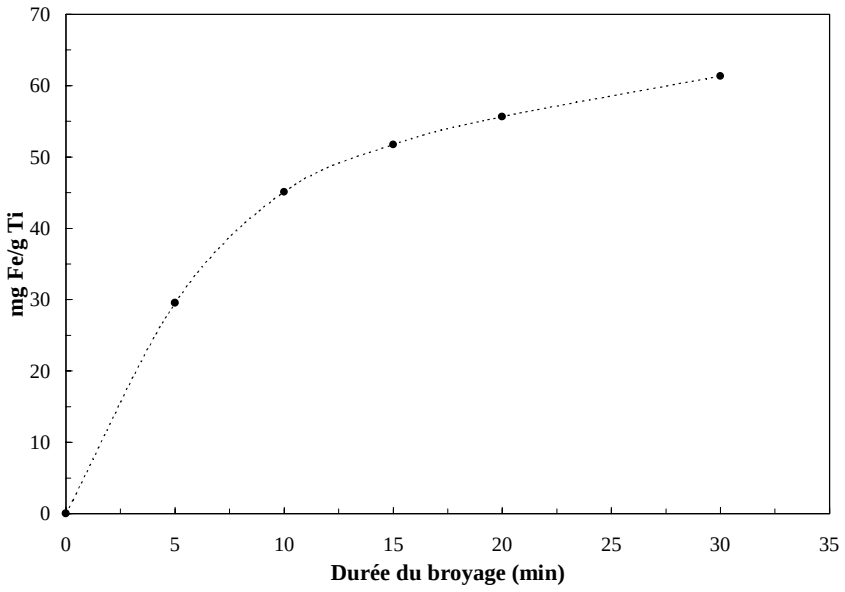


FIG. 3.8 - Pollution par le fer induite par un broyage à 200 tour.min^{-1}

Nous observons une hausse importante de la quantité de fer durant les premières minutes du broyage puis un ralentissement progressif correspondant, comme il a été déjà été précisé, au recouvrement des parois de la jarre par la poudre fine.

3.3.3 Conclusion

Le broyage de l'éponge de titane hydrurée, grâce à un broyeur planétaire, permet d'obtenir de la poudre dont la granulométrie mais aussi la pollution dépendent du temps de broyage. Nous avons mis en évidence la plus grande facilité du broyage de l'éponge lorsque le nombre de cycles H/D augmente et amélioré ainsi son efficacité, le rendant plus rapide et moins polluant. Cependant, cette technique exige un grand nombre de manipulations pour obtenir une quantité importante de poudre, que ce soit pour l'hydruration initiale, les cycles H/D ou les broyages. La multiplication de ces opérations augmente considérablement les risques de contamination de la poudre dont la pureté doit être garantie pour ne pas diminuer les propriétés finales du matériau composite. Cette technique nécessiterait donc un lourd travail d'optimisation.

3.4 Le broyage réactif

Durant les dix dernières années [7], la mécanosynthèse a permis de fabriquer des nanoparticules [8], nitrures ou oxydes [9] et intermétalliques [10] à température ambiante. De récents travaux ont donc bénéficié des avancées réalisées sur cette technique pour étudier la possibilité de synthétiser par broyage sous atmosphère d'hydrogène, à température ambiante, des hydrures, notamment de magnésium et de titane [11]. Les premiers résultats indiquent qu'après 45 minutes de broyage toute la poudre de titane est transformée en hydrure.
C'est pourquoi nous avons essayé d'optimiser ce procédé, appelé broyage réactif, pour préparer notre poudre.

Cette technique a pour avantages de réduire les manipulations (1 seule au lieu de 2 ou 3 précédemment) et donc les risques de contamination de la poudre et les coûts. L'optimisation de cette technique passe par la détermination des paramètres importants permettant un broyage efficace du titane, à savoir une diminution de la taille des particules sans aboutir à une contamination dramatique de la poudre. L'étude des conditions de broyage réactif a porté sur de la poudre et de l'éponge de titane.

3.4.1 Conditions de broyage réactif du titane poudre ou éponge

La poudre de titane de pureté 99.9% et de taille initiale inférieure à 44 µm (ou les blocs d'éponge de titane de grande pureté) est placée dans une jarre en acier contenant 17 billes également en acier. Un vide primaire est alors réalisé dans la jarre, puis l'hydrogène est introduit sous une pression de 1.1 MPa. De l'hydrogène est réintroduit dans la jarre toutes les 5 minutes pour augmenter le rapport n_H/n_{Ti} et limiter les risques d'entrée d'air si la pression à l'intérieur de la jarre devenait trop faible. Cette opération s'accompagne du prélèvement d'une petite quantité de poudre à des fins d'analyses :

- par diffraction des rayons X, pour déterminer la nature des phases en présence, couplée à un affinement de type Rietveld pour avoir accès à la proportion de chacune de ces phases,

- par granulométrie utilisant la diffraction laser pour déterminer la taille des particules,

- par spectrophotométrie par absorption atomique pour mesurer la pollution de la poudre par le fer,

- par microscopie électronique à balayage pour observer la morphologie des poudres.

Comme précédemment, le broyage est réalisé avec le broyeur planétaire. Afin de ne pas multiplier les paramètres, le nombre de billes (17), leur taille (diamètre 10 mm) et la masse de produit (6 g) ont été fixés de manière empirique.

3.4.2 Résultats et discussion

3.4.2.1 Broyage réactif de la poudre de titane

La poudre est broyée à température ambiante pendant différentes durées et à des vitesses de broyage croissantes allant de 200 à 350 tour.min^{-1}. L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre prélevée toutes les 5 minutes lors d'un broyage à 275 tour.min^{-1} révèle l'apparition de l'hydrure de titane, TiH_2, après seulement 5 minutes de broyage, et la disparition totale du titane après 15 minutes (figure 3.9).

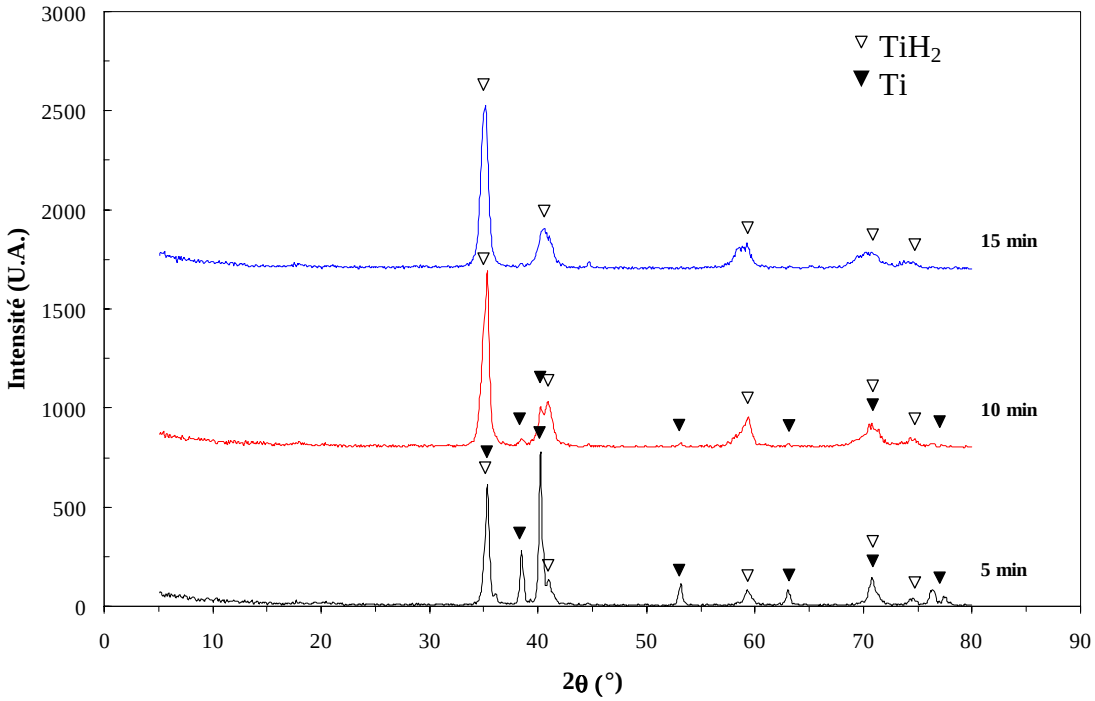


FIG. 3.9 - Diffractogrammes des poudres de titane broyées sous H_2 à 275 tour.min^{-1} pendant 5,10 et 15 minutes

Ces résultats sont confirmés par des observations au microscope électronique à balayage permettant de mettre en évidence des fissures au niveau des particules, caractéristiques d'un matériau fragile tel que l'hydrure de titane (figure 3.10).

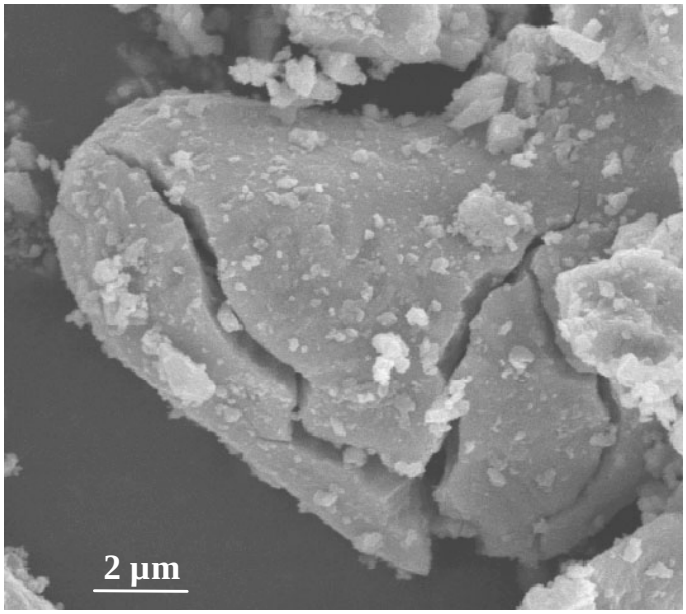


FIG. 3.10 - Micrographie d'un grain de poudre de titane broyée 10 minutes sous H_2 à 200 tour.min^{-1}

Nous avons ensuite étudié l'influence de la vitesse de rotation en traçant la quantité de TiH_2 formé en fonction du temps de broyage à différentes vitesses (figure 3.11).

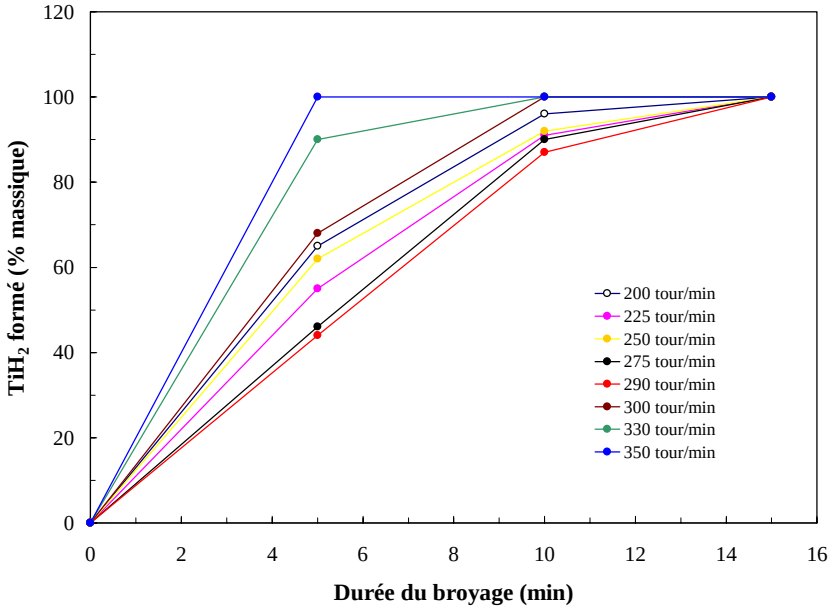


FIG. 3.11 - Quantité de TiH_2 formé en fonction du temps pour différentes vitesses de broyage

Quelles que soient les conditions de broyage, 15 minutes suffisent pour transformer toute la poudre de titane en hydrure et seules les vitesses supérieures à 330 tour.min^{-1} permettent d'augmenter la proportion de TiH_2 pour les temps courts.

Pour approfondir ces résultats, la quantité de TiH_2 formé en fonction de la vitesse de rotation pour une durée de broyage de 5 minutes a été reportée à la figure 3.12.
Nous remarquons que pour des vitesses augmentant de 200 à 280 tour.min^{-1}, la quantité de TiH_2 formé diminue légèrement. En revanche, les vitesses supérieures à 300 tour.min^{-1} augmentent considérablement le rendement d'un broyage de 5 minutes, jusqu'à 100% pour une vitesse de 350 tour.min^{-1}. Il est donc possible de définir une transition dans l'efficacité du broyage correspondant certainement à la prédominance de l'un ou l'autre des deux phénomènes entrant en jeu dans le broyage utilisant un broyeur planétaire. Ce type de broyage est, en effet, une combinaison de deux phénomènes mécaniques : la friction, quand les billes glissent sur les parois de la jarre, et les chocs, quand les billes heurtent les parois. Le premier phénomène fournit peu d'énergie, mais de manière continue, alors que le second apporte beaucoup d'énergie (lors des chocs) mais de manière ponctuelle. Dans notre cas, à des vitesses supérieures à 300 tour.min^{-1}, le mode de broyage correspond à un régime de chocs, ce qui permet d'hydrurer la poudre de titane tel que cela se fait par la voie solide-gaz à 450°C.

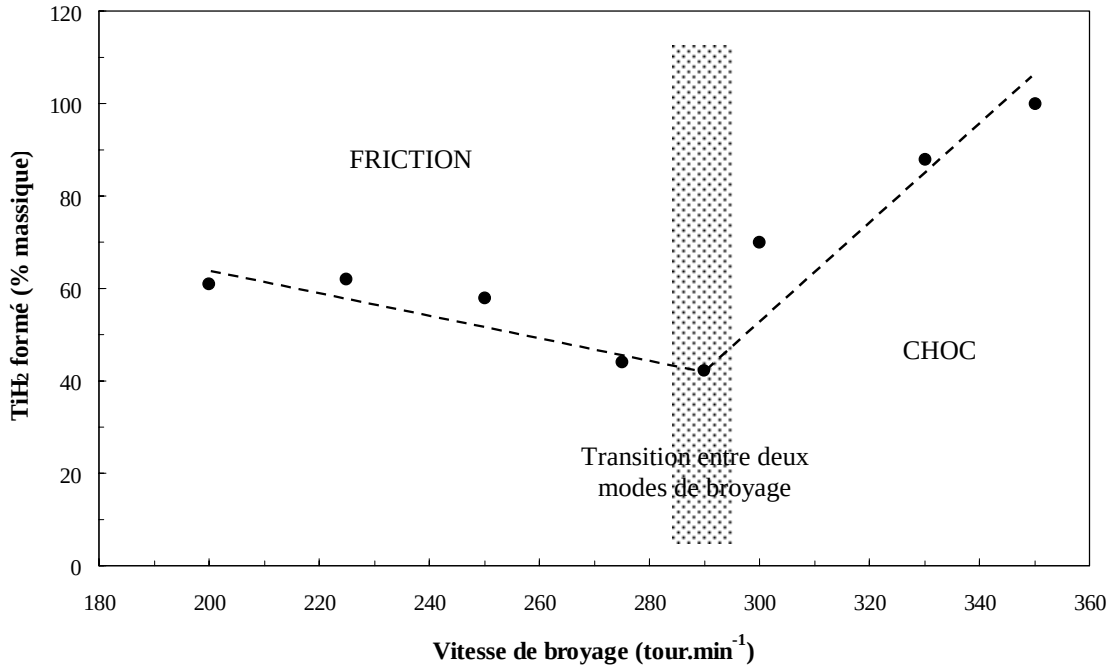
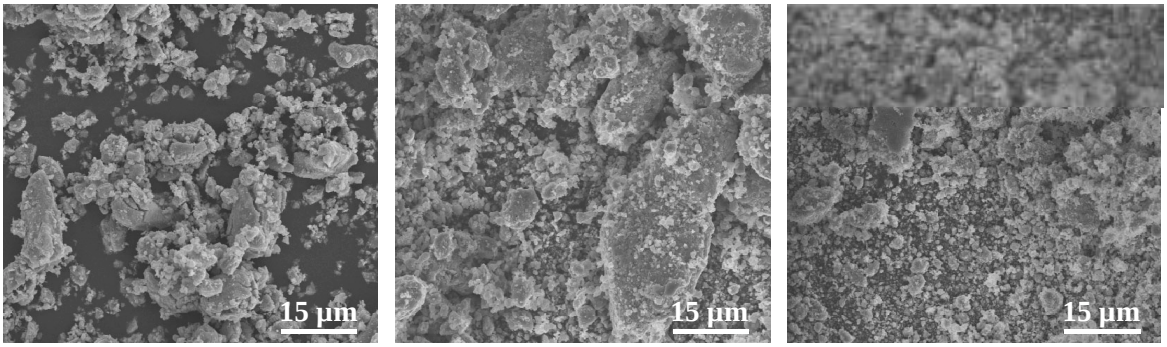


FIG. 3.12 - Quantité de TiH_2 formé après 5 minutes de broyage en fonction de la vitesse

Ceci est en accord avec une étude qui a montré que, sous l'impact d'une bille, la température peut ponctuellement atteindre 500°C [12]. Le broyage du titane, transformé en hydrure, est alors accéléré.

Ce mécanisme est confirmé par des observations au microscope électronique à balayage. Les poudres broyées à 200 et 250 tour.min^{-1} pendant 10 minutes ne présentent pas beaucoup de différence de taille de grains (figure 3.13). La quantité de grosses particules semble même plus grande pour la poudre broyée à 250 tour.min^{-1}.

Si l'accroissement de la vitesse en dessous de la transition friction/chocs n'entraîne pas une augmentation de l'efficacité du broyage, en revanche, à 300 tour.min^{-1}, il n'y a plus de grosses particules.



a b c

FIG. 3.13 - Micrographies de poudres de titane broyées sous H_2 pendant 10 minutes à :
a- 200 tour.min^{-1} b- 250 tour.min^{-1} c- 300 tour.min^{-1}

Durant toutes ces expérimentations, nous avons constaté qu'après 5 minutes de broyage, la pression d'hydrogène était plus faible à 300 qu'à 250 tour.min^{-1}. Ceci correspond à une plus grande absorption de l'hydrogène puisque l'étanchéité de la jarre est assurée.

L'hydruration du titane s'effectuant selon la réaction : $Ti + H_2 \rightarrow TiH_2$, nous avons étudié l'influence de la quantité d'hydrogène présent dans la jarre au cours du broyage. Pour cela, nous avons réalisé des broyages en rechargeant la jarre en hydrogène, non plus toutes les 5 minutes mais toutes les 2 minutes (figure 3.14).

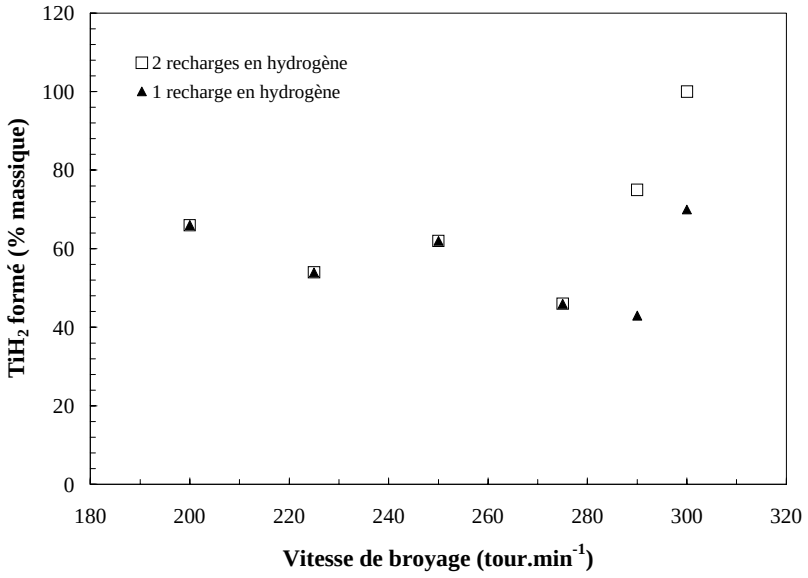


FIG. 3.14 - Quantité de TiH_2 formé après 5 minutes de broyage pour une et deux recharges en H_2

Nous remarquons alors que pour une durée de broyage de 5 minutes et pour les vitesses correspondant au régime « chocs », la cinétique de formation de l'hydrure est accélérée. Cela montre que la quantité d'hydrogène fournie est un facteur prépondérant pour déplacer la réaction d'hydruration du titane vers la formation de l'hydrure et donc augmenter l'efficacité du broyage.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la taille des particules obtenues après un broyage sous hydrogène à température ambiante à 300 tour.min^{-1} en fonction du temps (figures 3.15 et 3.16).

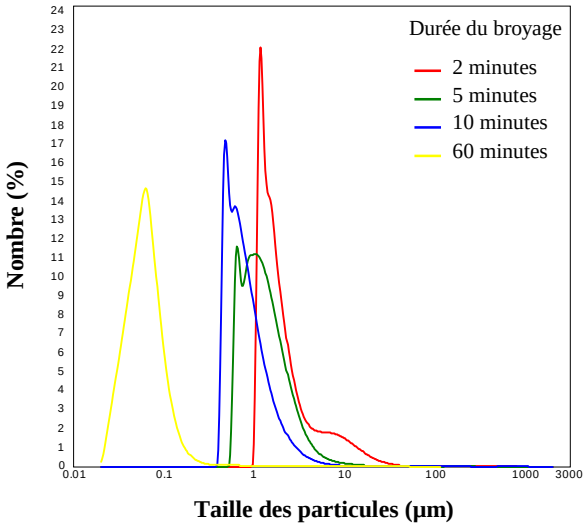
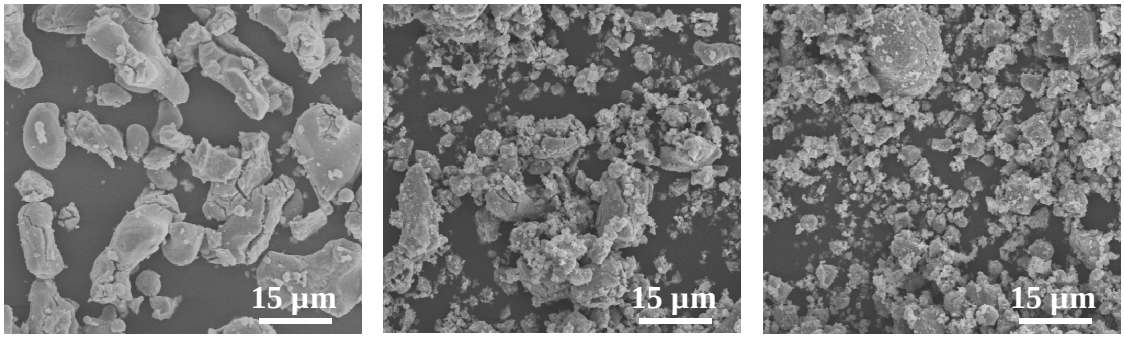


FIG. 3.15 - Granulométrie d'une poudre broyée à 300 tour.min^{-1}



a b c

FIG. 3.16 - Micrographies de poudres de titane broyées sous H_2 à 200 tour.min^{-1} pendant :

a- 5 minutes b- 10 minutes c- 15 minutes

Plus le temps de broyage augmente, plus la taille des particules diminue. A 300 tour.min^{-1}, 10 minutes suffisent pour obtenir des poudres dont la granulométrie est inférieure à 10 µm avec une distribution relativement étroite. Un broyage de 60 minutes permet de produire des poudres de taille très inférieure au micromètre mais malheureusement pyrophoriques.

Un autre paramètre primordial, lors de la préparation de poudre par broyage, est la pollution. La figure 3.17 montre l'évolution de la quantité de fer présente dans la poudre en fonction de la vitesse de broyage pour une durée de 10 minutes.

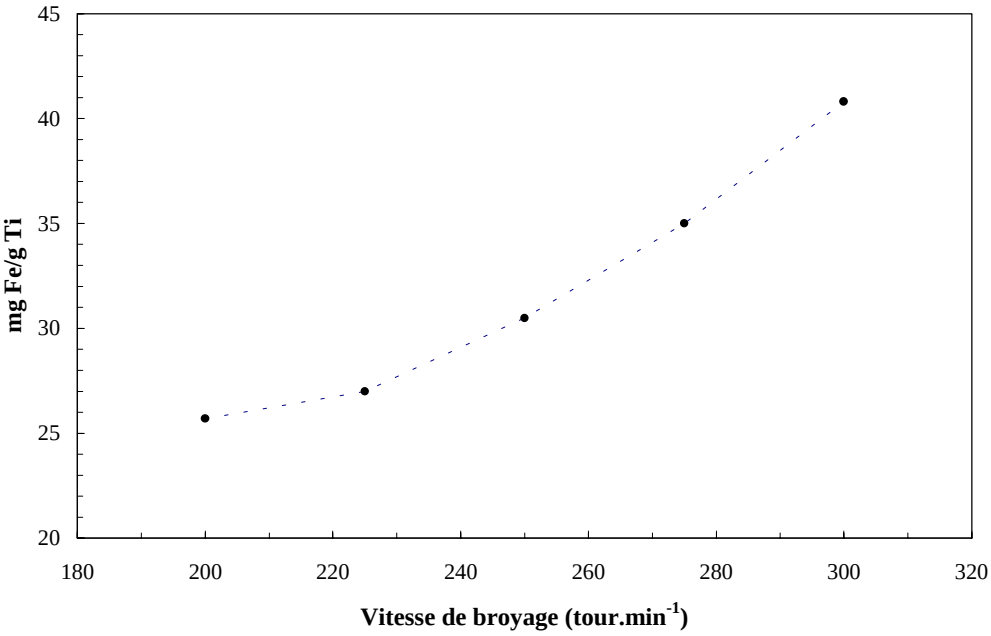


FIG. 3.17 - Pollution par le fer d'une poudre broyée 10 minutes en fonction de la vitesse

La pollution par le fer progresse avec la vitesse de broyage. L'évolution semble linéaire jusqu'à des vitesses de 275 tour.min^{-1} et parait exponentielle au-delà. C'est encore une fois l'effet de la transition du mode de broyage (du phénomène de friction à celui de chocs) à partir de laquelle le nombre de contacts entre les billes, la jarre et la poudre augmente, entraînant conséquemment un accroissement logique de la pollution de la poudre par le fer.

Nous avons aussi comparé, en fonction du temps, les pollutions induites par un broyage d'éponge de titane hydrurée sous argon et par un broyage de poudre de titane sous hydrogène (figure 3.18).

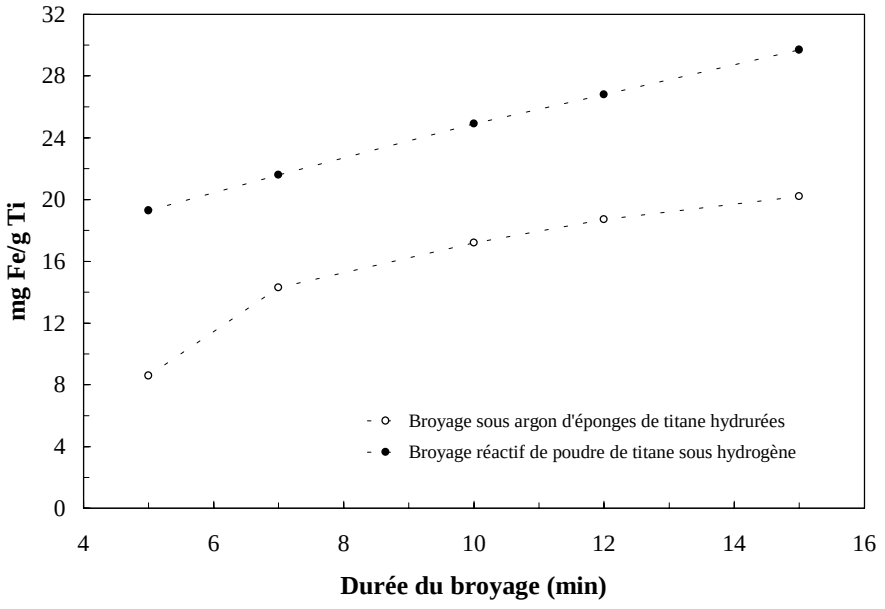


FIG. 3.18 - Comparaison de la pollution par le fer pour un broyage sous Ar ou sous H_2

Dans les deux cas, la quantité de fer augmente avec le temps de broyage. Pour le broyage sous argon d'éponge de titane hydrurée par la réaction solide-gaz à 450°C, il semble que la pollution par le fer connaisse un palier après 15 minutes de broyage, alors qu'elle continue à progresser fortement lorsque le broyage s'effectue sous hydrogène.

Bien que cette comparaison ne soit pas effectuée sur le même matériau de départ (éponge et poudre), elle permet de montrer que le broyage réactif sous hydrogène engendre une pollution plus importante. En effet, dans le cadre de cette étude, le broyage s'effectuait dans des conditions censées être plus favorables (broyage de poudre fine par rapport au broyage d'éponge) et, malgré cela, il conduit à un accroissement de la quantité de fer présent dans la

poudre. Ce phénomène, déjà observé dans le cas du broyage réactif du magnésium [13], est probablement dû à la fragilisation de la jarre et des billes de broyage par l'hydrogène.

3.4.2.2 Broyage réactif d'éponge de titane

Le broyage sous hydrogène, à température ambiante, d'éponges de titane préalablement concassées (taille moyenne de quelques millimètres) a également été étudié en fonction de la vitesse et du temps pour bénéficier de l'avantage d'utiliser un matériau de départ très pur. Nous avons observé, après broyage, la présence de gros morceaux et de poudre fine qui se révèlent être respectivement du titane et de l'hydrure, après analyse par diffraction des rayons X. Le contenu de la jarre a été tamisé et les morceaux de titane pesés afin de remonter à la quantité d'hydrure formé (figure 3.19).

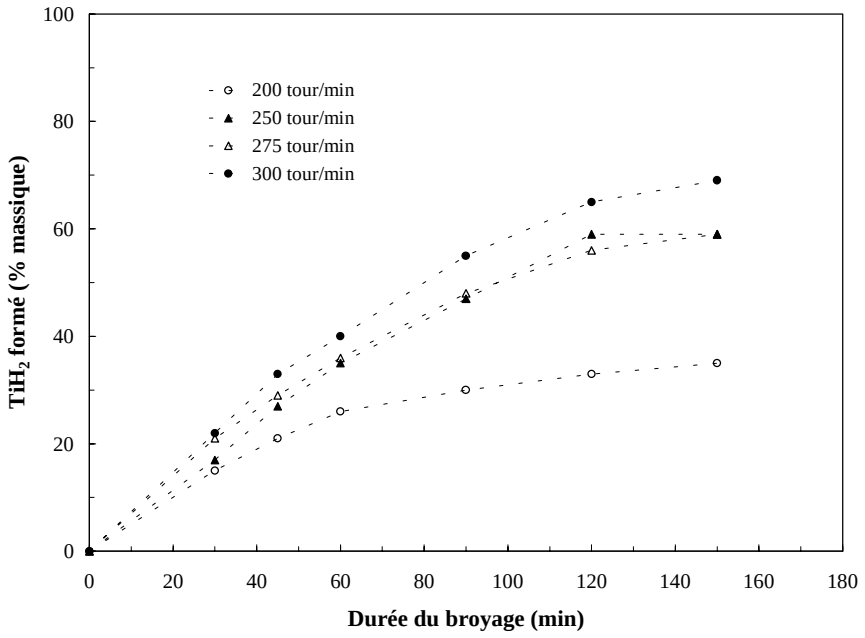


FIG. 3.19 - Quantité de TiH_2 formé en fonction du temps de broyage pour différentes vitesses

Sur le graphe de la figure 3.19, nous pouvons remarquer que, même aux vitesses les plus élevées, toute l'éponge de titane n'est pas hydrurée. A 300 tour.min^{-1}, et après un broyage de 150 minutes, le taux de conversion atteint seulement 60 à 70%.

L'observation de la morphologie d'un morceau d'éponge de titane avant et après broyage (figure 3.20) permet de proposer une explication à l'apparition du palier décrivant une saturation du taux de conversion.

FIG. 3.20 - Photographie d'éponges de titane broyée (gauche) et non broyée (droite)

Avant le broyage, l'éponge de titane est très poreuse (densité de 2.5-2.8 g.cm^{-3}) et présente une surface très accidentée. Après le broyage, la densité des morceaux d'éponge restant a fortement augmenté (3.8-4.0 g.cm^{3}) et leur surface est devenue lisse. Par conséquent, les concentrations de contraintes associées à ce type de morceau d'éponge ne sont pas suffisantes pour entraîner sa fissuration, d'autant que l'hydruration et donc la fragilisation n'opèrent que sur une épaisseur limitée de la surface des morceaux (il est devenu très difficile à l'hydrogène de pénétrer au cœur de ce type de grain). Il apparaît donc clairement que la taille et la forme du matériau de départ sont d'une importance capitale pour pouvoir espérer broyer efficacement.

3.4.3 Conclusion

Une étude approfondie du broyage réactif de poudre de titane sous hydrogène à température ambiante a permis de montrer que l'énergie dégagée par le broyeur planétaire était suffisante pour hydrurer toute la poudre au bout de quelques minutes et broyer efficacement l'hydrure obtenu. Nous avons également mis en évidence l'existence d'une transition entre deux types de broyage, par friction ou par chocs, aux alentours de 300 tour.min^{-1} pour nos conditions opératoires. En dessous de cette limite, il ne sert à rien d'augmenter la vitesse puisque la transformation du titane en hydrure n'est pas favorisée. Par ailleurs, le paramètre le plus

important de ce type de broyage semble être la quantité d'hydrogène présent dans la jarre. En effet, des recharges en hydrogène toutes les deux minutes augmentent considérablement le taux d'hydrure formé par rapport à des recharges espacées de cinq minutes.
Nous avons également prouvé l'efficacité du broyage réactif de la poudre de titane : à 300 tour.min^{-1}, 5 à 10 minutes suffisent pour obtenir une taille homogène de poudre comprise entre 5 et 10 µm. Malheureusement, cette efficacité s'accompagne d'une importante pollution certainement due à la fragilisation de la jarre et des billes de broyage par l'hydrogène.

Le broyage réactif de l'éponge s'est en revanche avéré beaucoup moins efficace. L'énergie dégagée au cours du broyage n'a, en effet, pas suffi à hydrurer entièrement l'éponge initiale, et sa réduction sous forme de poudre n'a par conséquent été que partielle. Nous avons tout de même mis en évidence, afin d'espérer améliorer ce broyage (plus intéressant pour nous, puisque réalisé à partir d'éponge ultra-pure) l'importance de la forme et de la taille des morceaux d'éponge de départ. Il est donc nécessaire, dans le cas de l'éponge de titane, de faire précéder le broyage réactif d'une opération de subdivision grossière du titane.

3.5 Premiers résultats sur la déshydruration

Qu'il s'agisse de broyage d'éponge de titane hydrurée sous argon ou de broyage réactif d'éponge de titane, la poudre récupérée se présente sous forme d'hydrure. Il est donc important de s'assurer d'ores et déjà du départ de l'hydrogène.

Au premier paragraphe, nous avons pu constater que la déshydruration était plus difficile que l'hydruration. En effet à 450°C, sous vide primaire, seulement 20% de l'hydrogène est éliminé.
Pour étudier l'influence du vide sur la cinétique de déshydruration, des poudres de titane obtenues à partir d'hydrure de titane ayant subi un traitement thermique de 10 heures à 450°C sous un vide secondaire dynamique ont été compressées. La mesure des densités par la méthode d'Archimède et des essais de flexion quatre points ont permis d'essayer de quantifier le départ de l'hydrogène. La densité de nos échantillons étant très voisine de celle du titane, nous avons considéré que seuls quelques milliers de ppm d'hydrogène pouvaient subsister dans nos échantillons exempts de TiH_2. Cependant, les comportements mécaniques obtenus pour ces échantillons correspondant à ceux de matériaux fragiles, il est fort probable qu'un taux d'hydrogène excessif reste présent dans le titane sous forme de solution solide.

Les cinétiques de déshydruration d'un morceau d'éponge de titane hydrurée à 450°C par la réaction solide-gaz et d'une poudre obtenue par broyage réactif ont été comparées grâce à une analyse thermogravimétrique (figure 3.21).

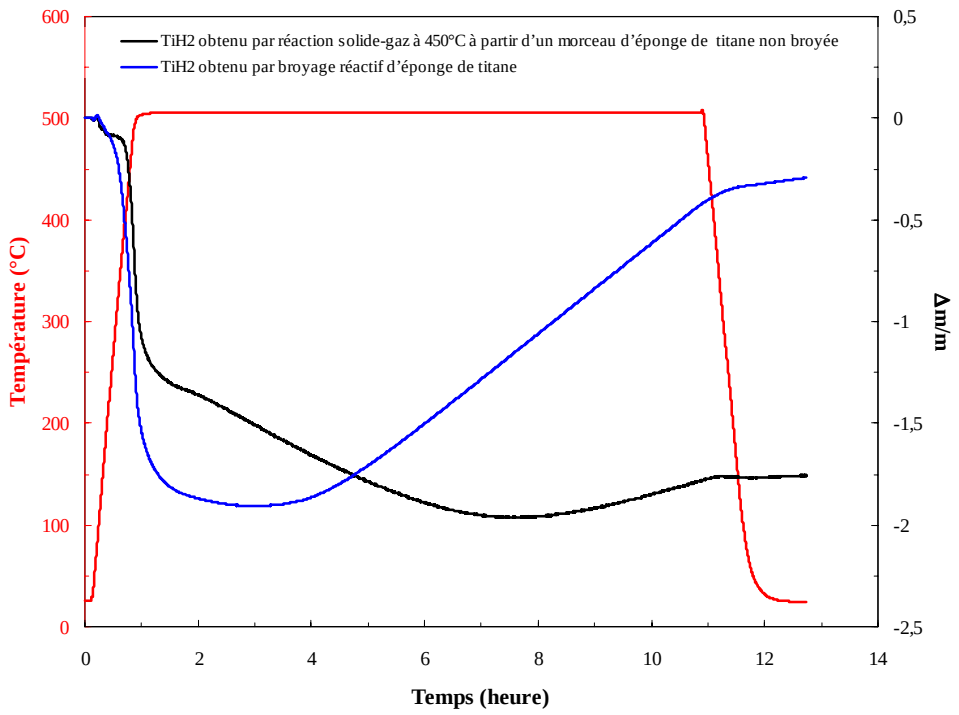


FIG. 3.21 - ATG d'une poudre broyée sous H_2 et d'un morceau d'éponge hydrurée à 450°C

Le départ d'hydrogène de la poudre est plus rapide que celui de l'éponge. Ceci peut être attribué à la plus grande densité de défauts dans la poudre obtenue par broyage réactif. Des études ont montré que la diffusion de l'hydrogène était accélérée par la présence de déformations et de contraintes dans le réseau d'accueil de l'hydrogène [14]. Ceci s'accompagne d'une fragilisation du matériau et d'une augmentation de la surface spécifique des grains et donc d'une extension de la surface d'échange associée au départ de l'hydrogène.

Après avoir montré que le broyage réactif de poudre de titane était suffisamment énergétique pour l'hydrurer totalement après quelques minutes, nous avons tenté d'effectuer une déshydruration grâce à un broyage sous vide. Malheureusement, aucune déshydruration n'a été observée, ce qui confirme que ce processus est plus difficile que l'hydruration.

Afin de mieux cerner les conditions nécessaires à la réalisation d'une déshydruration complète, nous avons, à nouveau, considéré certaines indications rapportées dans la

littérature. Zhao et coll. [15] obtiennent du titane avec une teneur en hydrogène résiduel inférieure à 0.1% atomique en plaçant l'hydrure dans un plasma à 1400°C et en le refroidissant très rapidement. Kao et coll. [16] emploient, quant à eux, des températures beaucoup moins élevées. Des traitements thermiques réalisés sur des poudres d'hydrure de titane à partir de 650°C pendant 4 à 5 heures amènent le taux d'hydrogène en dessous de 100 ppm. Hohmann [17] indique lui aussi que des recuits entre 675°C et 800°C pendant 3 à 24 heures permettent de descendre la quantité d'hydrogène résiduel à quelques dizaines de ppm. Leurs résultats sont confirmés par des essais mécaniques traduisant un comportement ductile des échantillons densifiés.

Il ressort de ces premières études concernant la déshydruration qu'il est possible de déshydrurer suffisamment la poudre de titane pour obtenir des propriétés mécaniques équivalentes à celle du titane pur en soumettant les poudres à des traitements thermiques à des températures comprises entre 675 et 925°C pendant 3 à 24 heures. Il est aussi important de souligner que l'introduction de défauts par broyage pourrait être un moyen de diminuer les températures de déshydruration.

3.6 Conclusion

Le but de ce chapitre était de trouver une méthode capable de fournir les poudres nécessaires à l'élaboration de notre matériau composite.
Après avoir réalisé un état des lieux des méthodes de production de poudre de titane grâce à une recherche bibliographique, et constaté qu'aucune ne permettait de nous procurer des poudres de faible diamètre, nous avons décidé d'essayer une nouvelle voie, basée sur le phénomène de décrépitation. Cette tentative ne s'est pas avérée prometteuse.

Nous avons ensuite étudié le broyage sous argon d'éponge de titane hydrurée (obtenue par réaction solide-gaz à 450°C) grâce à un broyeur planétaire. Cette méthode peut s'avérer efficace à condition d'optimiser le nombre de cycles hydruration/déshydruration fragilisant l'éponge de départ, la vitesse de rotation des broyeurs et le temps de broyage, afin de limiter au maximum la pollution par le fer.

Nous nous sommes également intéressés à une technique en développement, le broyage réactif. Nous avons démontré qu'il était possible d'hydrurer et donc de broyer de la poudre de

titane grâce à un broyage sous hydrogène à température ambiante dans un broyeur planétaire. Cette technique doit, elle aussi, être optimisée pour obtenir des poudres de granulométrie précise et peu contaminées. En revanche, le broyage réactif d'éponge de titane, dans les mêmes conditions, ne s'est pas révélé aussi efficace.

Aucune des voies explorées n'ayant permis à ce stade de l'étude de fournir aisément les poudres attendues, nous avons décidé d'utiliser pour la suite de nos travaux, et notamment la densification et la consolidation de la matrice (sujet du prochain chapitre) des poudres commerciales de titane, en attendant non seulement de résoudre les problèmes liés à une production économique de poudre fine de titane non polluée, mais aussi de préciser les conditions les plus favorables à l'élimination de l'hydrogène résiduel des poudres ex hydrure.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **H. Kametani** and **Y. Kurihara**. « Development studies of the spray-reduction process for production of titanium powder ». Proceedings of Titanium 95, 2602-2609, (1995).

[2] **R.O. Suzuki**, **M. Ogawa**, **T. Oishi** and **K. Ono**. « Preparation of Ti powders by the calcium vapor reduction of TiO_2 and the electron-beam melting ». Proceedings of Sixth World Conference on Titanium, 701-706, (1988).

[3] **H. Eggert**, **M. Edeling** and **C. Herget**. « Titanium alloy powders produced by calciothermic reduction ». Proceedings of Sixth World Conference on Titanium, 747-752, (1988).

[4] **E.I. Ivanov**, **M. Pezat**, **B. Darriet** and **P. Hagenmuller**. « Hydriding and dehydriding kinetics of magnesium in Ce-Mg alloys ». Revue de Chimie Minérale, **20**, 60-67, (1983).

[5] **X.G. Li**, **K. Ohsaki**, **Y. Morita** and **M. Uda**. « Preparation of fine Nb_3Al powder by hydriding and dehydriding of bulk material ». Journal of Alloys and Compounds, **227**, 141-144, (1995).

[6] **X.G. Li**, **A. Chiba** and **S. Takahashi**. « Disintegration and fine powder preparation of $Nb_{75}Si_{25}$ via hydrogenation ». Journal of Alloys and Compounds, **260**, 153-156, (1997).

[7] **E. Gaffet** and **O. Tillement**. « Mécanochimie et activation mécanique ». Les Annales Chimiques de Science des Matériaux, **22**, 417-422, (1997).

[8] **J.-L. Bobet**, **E. Akiba** and **B. Darriet**. « The effect of substitution of Fe and Ni for Co in the synthesis of Mg_2Co compound using the mechanical alloying method ». Journal of Alloys and Compounds, **297**, 192-198, (2000).

[9] **Y. Chen**. « Different oxidation reactions of ilmenite induced by high energy ball milling ». Journal of Alloys and Compounds, **266**, 150-154, (1998).

[10] **J. Chen**, **S.X. Dou** and **H.K. Liu**. « Crystalline MG_2Ni obtained by mechanical alloying ». Journal of Alloys and Compounds, **244**, 184-189, (1996).

[11] **J.-L. Bobet**, **C. Even**, **Y. Nakamura**, **E. Akiba** and **B. Darriet**. « Synthesis of magnesium and titanium hydride via reactive mechanical alloying - Influence of 3d-metal addition on MgH_2 synthesize ». Journal of Alloys and Compounds, **298**, 279-284, (2000).

[12] **B.J.M. Aikin**, **T.H. Courtney** and **D.R. Maurice**. « Reaction rate during mechanical alloying ». Materials Science and Engineering A : Structural Material, **147** (2), 229-237, (1991).

[13] **G. Liang**, **S. Boily**, **J. Huot**, **A. Van Neste** and **R. Schultz**. « Mechanical alloying and hydrogen absorption properties of the Mg-Ni system ». Journal of Alloys and Compounds, **267**, 302-306, (1998).

[14] **K. Aoki**, **H. Aoyagi**, **A. Memezawa** and **T. Masumoto**. « Effect of ball milling on the hydrogen absorption rate of FeTi and Mg/sub 2/Ni compounds ». Journal of Alloys and Compounds, **203**, L7-L9, (1994).

[15] **F. Zhao**, **Y. Fan**, **X. Cui**, **Y. Wu** and **Y. Li**. « Dehydrogenation of hydride titanium plasma ». Proceedings of Titanium 95, 2688-2691, (1995).

[16] **W.H. Kao** and **L.M Orsborn**. « Consolidation characteristics of rotating electrode and hydride titanium powders ». "Powder Metallurgy of Titanium Alloys". Edited by F.H. Froes and J.E. Smugeresky, 163-174, (1980).

[17] **W. Hohmann**. « Powder metallurgy production of high density titanium materials ». Powder Metallurgy International, **6** (2), 66-72, (1974).

Chapitre 4

Densification et consolidation de la matrice

4.1 Etude bibliographique 102

4.2 Conception et mise en œuvre de l'appareillage 104

4.2.1 Le dispositif de compression uniaxiale à chaud sous vide....104
4.2.2 Les creusets....106

4.3 Etude expérimentale 108

4.3.1 Mise en œuvre d'un plan d'expérience....108
4.3.1.1 Présentation....108
4.3.1.2 Résultats et analyses....111
4.3.1.3 Conclusion....115
4.3.2 Etude des paramètres influents....116
4.3.2.1 Influence de la température et de la durée de compression....116
4.3.2.2 Influence de la granulométrie....118
4.3.2.3 Conclusion....121
4.3.3 Etude microstructurale....121
4.3.4 Conclusion partielle....122

4.4 Représentation des mécanismes intervenant dans la compression à chaud de poudres métalliques 124

4.4.1 Modélisation de la densification des poudres....124
4.4.1.1 Hypothèses et paramètres du modèle....124
4.4.1.2 Contribution de la déformation élasto-plastique....125
4.4.1.3 Contribution du fluage....127
4.4.1.4 Contribution du frittage....129
4.4.1.5 Importance relative de chaque contribution....132
4.4.2 Comparaison entre résultats du modèle et de l'expérience....133
4.4.3 Conclusion partielle....135

4.5 Conclusion 136

Chapitre 4

Densification et consolidation de la matrice

A ce stade de l'étude, où nous savons comment incorporer le renfort dans la matrice et quelle poudre de départ utiliser. Nous allons maintenant étudier la densification et la consolidation de la matrice. La réussite de cette étape conditionne autant les propriétés du matériau final que la gestion, au niveau des interfaces, du couplage fibres/matrice. En effet, pour pouvoir espérer observer un renforcement notable et intéressant, le renfort doit être incorporé dans une matrice aux propriétés équivalentes à celles du titane. Dans notre cas, comme la matrice est élaborée par métallurgie des poudres, il est nécessaire d'optimiser les paramètres de cette méthode de manière à assurer non seulement la densification, étape correspondant à la simple compaction d'une poudre mais aussi la consolidation, c'est-à-dire la soudure aux joints de grains, de la poudre de départ.

Cependant, cette étude ne saurait être menée sans avoir à l'esprit que le titane est très agressif vis-à-vis du carbone aux températures élevées et qu'il faudra donc essayer de protéger au maximum les fibres pendant l'élaboration du matériau composite. Pour ce faire, la métallurgie des poudres permet, grâce à l'action simultanée de la température et de la pression, d'utiliser des températures très inférieures à celles du frittage naturel de ces matériaux.

C'est pourquoi, avant d'étudier expérimentalement, puis à l'aide d'un modèle, la densification de poudres de titane et afin de disposer des indications disponibles pour le bon déroulement de nos travaux, nous avons réalisé une recherche bibliographique pour identifier les techniques et les conditions opératoires qui pourraient être les plus adaptées à l'élaboration des CMT dont il est question.

4.1 Etude bibliographique

Le titane et ses alliages sont des candidats intéressants pour la fabrication de pièces à destination des industries aéronautique et aérospatiale grâce à leurs bonnes propriétés mécaniques, notamment une résistance spécifique élevée et une bonne résistance à la corrosion. Cependant, leur développement a été freiné par un coût de production très élevé des pièces par fonderie. C'est pourquoi, à partir des années 80, des études ont porté sur la mise au point de nouveaux procédés d'élaboration basés pour la plupart sur la métallurgie des poudres. Cette voie permet de fabriquer des pièces brutes dont les dimensions sont très proches de la forme finale, ce qui diminue fortement les temps et coût d'usinage ainsi que les quantités de matière première consommée [1].

La méthode, actuellement la plus employée parce que la plus efficace, est la densification et la consolidation des poudres par Hot Isostatic Pressing (HIP). Des pièces en alliage Ti6Al4V sont classiquement produites à 870 et 925°C pendant 2 heures sous 105 MPa [2][3][4].

Les progrès obtenus au cours des vingt dernières années sur les techniques de solidification rapide ont permis de préparer des poudres ayant une morphologie unique et une granulométrie très fine, capable d'augmenter les propriétés mécaniques des alliages de titane. Cependant, les traitements thermiques réalisés pendant une consolidation par HIP ne permettent pas de conserver cette microstructure et limitent donc l'intérêt de ces poudres. C'est pourquoi de nombreux chercheurs ont envisagé de diminuer les températures utilisées en augmentant la pression [5].

Ainsi, des poudres de Ti6Al4V ont été consolidées à 595 et 650°C et des poudres de Ti10V2Fe3Al à 540 et 595°C sous une pression de 315 MPa pendant 24 heures [6][7] avec la méthode HIP rebaptisée HPLT (High Pressure and Low Temperature). Des efforts ont aussi été concentrés sur la mise au point de nouvelles techniques. L'une d'entre elles, la compaction omnidirectionnelle (Rapid Omnidirectional Compaction), a permis de consolider des poudres de Ti6Al4V à 925°C sous 840 MPa et des poudres de Ti10V2Fe3Al à 774°C sous 830 MPa pendant seulement 0,5 seconde [8][9]. Cette technique est basée sur la déformation à chaud sous pression d'une matrice dans laquelle a été placée la poudre. Celle-ci se retrouve alors en

compression isostatique (figure 4.1) [10] et est complètement densifiée malgré des temps d'application de la pression très courts.

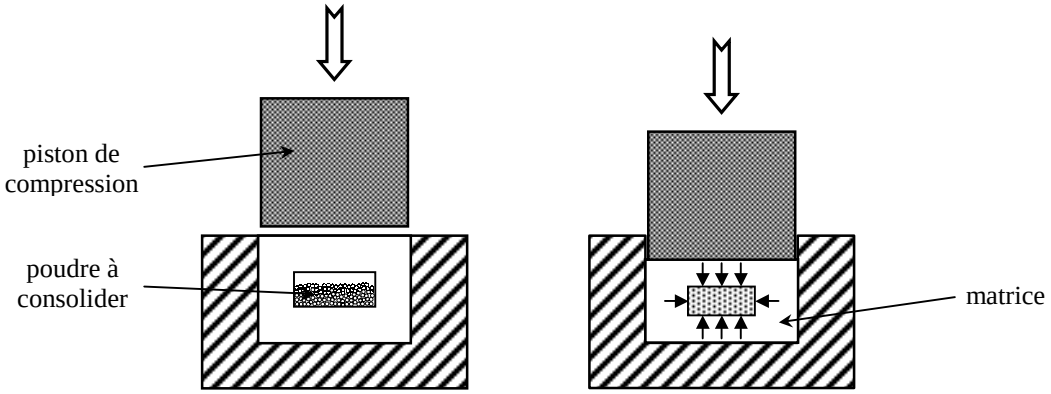


FIG. 4.1 - Principe de compaction du procédé ROC

Des modifications apportées au procédé ROC ont permis de baisser davantage les températures. Les alliages Ti6Al4V et Ti10Al2Fe3Al sont consolidés à 650°C sous 825 MPa, mais cette fois, pendant 15 minutes, le nouveau système mis en place autorisant un contrôle de la température de la matrice contenant la poudre pendant des périodes plus longues [7][11]. D'autres techniques ont également été envisagées, mais elles restent cependant moins développées. L'alliage Ti6Al4V a été consolidé à 600°C sous une pression allant de 1 à 25 GPa pendant 1 à 10 microsecondes grâce au procédé de compaction explosive [5].

D'autres auteurs ont pensé consolider des poudres de Ti6Al4V sous 10000 à 15000 bars, ce qui entraîne une diminution des températures de frittage, nécessaires à une complète densification, en dessous de la température de transition α/β [12].

Cette recherche bibliographique a montré qu'il était possible, à condition d'augmenter la pression, de diminuer considérablement les températures de consolidation des poudres d'alliages de titane, jusqu'à 600-650°C, en utilisant plusieurs procédés tels que le HIP, la ROC modifiée ou non, la compaction explosive ou la compaction dynamique à froid suivie d'un frittage.

Cependant, étant donné que de tels systèmes ne sont pas disponibles au sein du laboratoire, le premier travail a été de mettre en place un appareillage adapté, capable d'appliquer simultanément pression et température.

4.2 Conception et mise en œuvre de l'appareillage

Nous venons de voir que plusieurs méthodes et donc plusieurs types d'installations autorisent la diminution des températures de consolidation de poudres d'alliages de titane grâce à l'application d'une forte pression.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons décidé de concevoir un appareillage de compression uniaxiale à chaud sous vide. En effet, il est d'un coût moindre par rapport à tous les autres équipements, en permettant, notamment, de réutiliser les moules de compression. Par ailleurs, il est possible de travailler sous vide secondaire dynamique, ce qui est un paramètre primordial pour éviter toute contamination de la poudre de titane pendant la consolidation et pour réaliser l'étape de déliantage. La principale limitation de cette technique réside dans la taille et la forme des pièces, mais, dans un premier temps, seules des éprouvettes destinées à des essais mécaniques seront élaborées [1][13].

4.2.1 Le dispositif de compression uniaxiale à chaud sous vide

Le pilote représenté à la figure 4.2 est constitué de plusieurs sous-ensembles :

- **une enceinte** étanche supportant un vide secondaire dynamique et destinée à recevoir le creuset dans lequel est compressé et chauffé le matériau,
- **un groupe de pompage** constitué d'une pompe à diffusion couplée à une pompe primaire bi-étagée et d'une pompe primaire de pré-vidage,
- **un ensemble vérin/bâti** d'une capacité de 270 tonnes équipé d'un groupe hydraulique actionné par des électrovannes,
- **un générateur Hautes Fréquences** d'une puissance de 25 kW.

Cette partie mécanique est couplée à un ensemble électronique et informatique, représenté à la figure 4.3. Il est constitué d'un régulateur de température, d'un capteur de pression, de jauges Pirani et Penning et d'un ordinateur qui, par l'intermédiaire du logiciel Labview, enregistre en simultanée les trois paramètres pression, température et vide en fonction du temps et contrôle la pression du vérin.
Des sécurités ont également été introduites à plusieurs niveaux pour éviter les incidents dus aux erreurs de manipulation de l'expérimentateur.

En dehors de la durée opératoire, les deux paramètres importants de la densification et de la consolidation des poudres métalliques sont la température et la pression. Ce pilote, grâce à son ensemble vérin/bâti et au générateur HF, peut facilement atteindre les paramètres indiqués dans la recherche bibliographique, plus de 700°C sous une pression de 800 MPa, à condition de trouver les creusets réutilisables, capables de supporter ces conditions.

FIG. 4.2 - Photographie d'ensemble du pilote de compression uniaxiale à chaud

FIG. 4.3 - Photographie de la partie contrôle et régulation

4.2.2 Les creusets

Pour pouvoir être réutilisés, les creusets doivent être fabriqués dans un matériau très résistant à la rupture et surtout au fluage à des températures de 700°C. Très peu de matériaux répondent à ces critères. Dans un premier temps, nous avons choisi un alliage à base de molybdène, le TZM, contenant quelques pour cents de titane et de zirconium. Mais il s'est avéré que cet alliage ne résistait qu'à des pressions de 200 MPa et ne présentait les duretés superficielles nécessaires qu'à l'issue d'un traitement assimilable à une carburation que nous avons dû mettre au point au laboratoire. Nous avons alors sélectionné le cermet, carbure de tungstène/cobalt. Il s'est révélé être un très bon matériau pour le dispositif de compression (creuset et piston) puisque plusieurs expériences à 700°C sous une pression de 600 MPa l'ont laissé intact et ont montré que l'ensemble pouvait être utilisé plusieurs fois. L'étude de la densification et de la consolidation de la matrice se fera donc avec un creuset en cermet WC/Co conduisant à des pastilles de 12 mm de diamètre.

Plutôt que de compresser directement l'échantillon avec le piston supérieur, nous avons décidé d'opter pour une compression par un piston intermédiaire. Dans ces conditions, le démoulage est facilité, puisque le déplacement nécessaire au dégagement des deux pistons est, de par leur hauteur, moins important que dans un système classique qui conduit à des frottements sur l'ensemble de l'alésage du creuset.

La prise de température, paramètre primordial de ces expérimentations, est assurée par un thermocouple fiché dans le corps du creuset dans un conduit aboutissant à environ 2 mm de l'échantillon.

Le système de compression comprend une plaque de céramique dont le rôle est d'assurer une parfaite isolation thermique du piston, une pièce en acier réfractaire chargée de répartir les efforts pour éviter une rupture trop rapide de la céramique, et enfin le creuset. L'ensemble est pris dans une cage permettant de manipuler toutes les pièces en une seule fois et facilitant la mise en place du creuset dans l'enceinte (figure 4.4.a).

En prévision de futures manipulations comprenant un déliantage, nous avons également mis au point un système capable de faire le vide à l'intérieur même du creuset et donc d'évacuer les espèces à éliminer grâce à une pièce retenant le piston supérieur (figure 4.4.b).

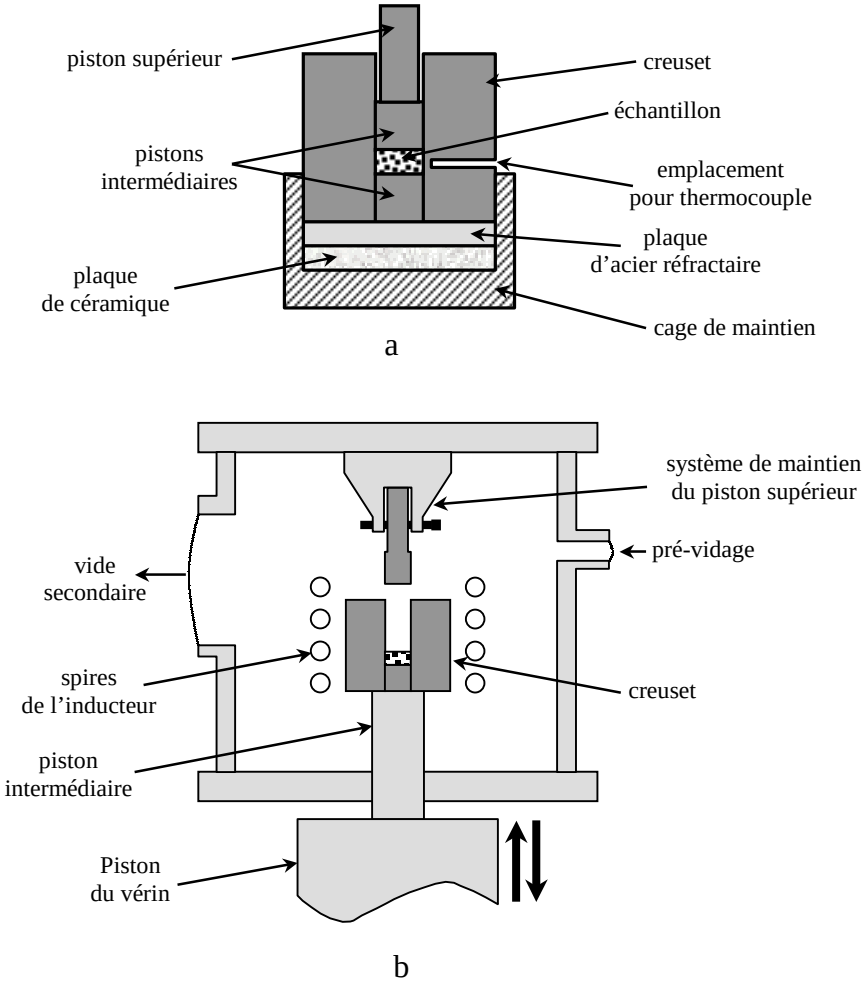


FIG. 4.4 - Schémas de l'enceinte et du creuset

a- Schéma du creuset b- Enceinte en configuration « déliantage »

Pour réutiliser un nombre maximum de fois les creusets, il est nécessaire de faciliter le démoulage rendu délicat par les conditions sévères de compression. Pour cela, nous avons eu recours à un dépôt de nitrure de bore jouant le rôle de lubrifiant (entre piston et matrice) et de barrière de diffusion (entre poudre de titane et creuset) et à des bagues d'extrusion adaptées garantissant un glissement parfaitement vertical des pistons.

4.3 Etude expérimentale

Cette partie a pour but d'étudier expérimentalement la densification et la consolidation de la poudre de titane grâce à la métallurgie des poudres afin de déterminer les conditions d'obtention d'une matrice capable de tenir les rôles attendus dans un matériau composite et dont les propriétés doivent être proches de celles du titane monolithique. Pour ce faire, nous allons examiner la nature et l'importance de l'influence des quatre paramètres suivants : la température, la pression, le temps et la granulométrie de la poudre.

4.3.1 Mise en œuvre d'un plan d'expérience

L'étude bibliographique a permis d'identifier les conditions nécessaires à la densification et la consolidation des poudres d'alliages de titane et susceptibles d'être utilisées comme point de départ pour nos expérimentations. Cependant, il n'est pas certain que ces conditions soient parfaitement adaptées au titane, et c'est pourquoi nous avons décidé, dans une première démarche, d'avoir recours à un plan d'expériences afin d'étudier l'influence des différents paramètres et d'optimiser la consolidation de la matrice.

4.3.1.1 Présentation

Un plan d'expérience permet de limiter le nombre d'expérimentations lorsqu'il s'agit d'une étude à plusieurs paramètres. Dans des cas simples, et grâce à l'emploi d'un plan fractionnaire, rendu possible par l'énoncé d'hypothèses simplificatrices, le nombre de manipulations peut être réduit à 2^{n-1} (n étant le nombre de paramètres). Cette situation n'est pas applicable à notre étude et nous avons choisi un plan d'expérience complet à 2^n expériences. Nos paramètres étant au nombre de quatre, nous avons réalisé 16 expériences.

La difficulté d'utilisation d'un plan d'expériences ne réside pas dans la détermination des paramètres, imposés par l'expérience elle-même, mais par celle des bornes « plus » et

« moins » associées aux paramètres. Il peut être décidé de les choisir soit dans des gammes très étendues pour balayer un large domaine dans le cas d'un travail qui n'a pas bénéficié d'études préliminaires, soit de les fixer en adéquation avec une investigation plus précise possédant un point de départ établi par des manipulations préalables ou par une recherche bibliographique.

Nous situant dans le deuxième cas, nous avons pu déterminer les bornes de notre plan d'expérience (tableau 4.1) et établir le plan des expérimentations (tableau 4.2).

	Pression (MPa)	**Temps (minute)**	**Température (°C)**	**Granulométrie (µm)**
Borne +	600	60	700	50-74
Borne -	100	30	600	0-32

TAB. 4.1 - Bornes choisies pour réaliser le plan d'expérience

Expérimentation	**Pression (MPa)**	**Temps (minute)**	**Température (°C)**	**Granulométrie (µm)**
1	100	30	600	0-32
2	600	30	600	0-32
3	100	60	600	0-32
4	600	60	600	0-32
5	100	30	700	0-32
6	600	30	700	0-32
7	100	60	700	0-32
8	600	60	700	0-32
9	100	30	600	50-74
10	600	30	600	50-74
11	100	60	600	50-74
12	600	60	600	50-74
13	100	30	700	50-74
14	600	30	700	50-74
15	100	60	700	50-74
16	600	60	700	50-74

TAB. 4.2 - Plan des expérimentations

Pour pouvoir définir entièrement le plan d'expérience, il reste à choisir les observables grâce auxquelles il sera possible de déterminer l'influence des différents paramètres. Pour apprécier la densification de la poudre, la densité des échantillons élaborés a été mesurée par la méthode d'Archimède (capable d'atteindre des précisions de l'ordre du centième), et pour s'assurer de la consolidation, des essais de flexion 4 points et des fractographies, obtenues par microscopie électronique à balayage, ont été utilisés.

Ces essais ont été menés grâce à un montage que nous avons mis au point et adapté à la taille des éprouvettes issues de la découpe des pastilles rectifiées de diamètre 12 mm (figure 4.5).

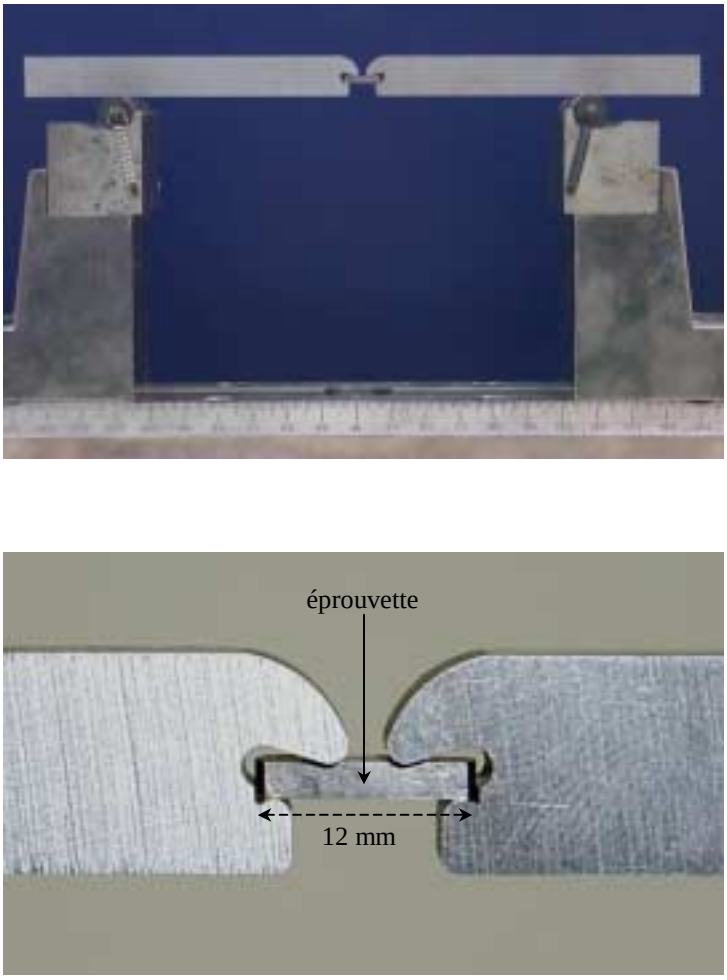


FIG. 4.5 - Photographies du montage utilisé pour les essais de flexion 4 points

Ces essais ont permis, grâce à une procédure explicitée en annexe 1, d'avoir accès aux valeurs de limite d'élasticité, de résistance à la rupture et d'élongation. Nous avons également mesuré la dureté des échantillons à l'aide d'un macroduromètre.

Pour exécuter cette étude de manière rigoureuse et assurer une répétabilité des expériences, un protocole expérimental de montée en pression et en température a été défini (figure 4.6).

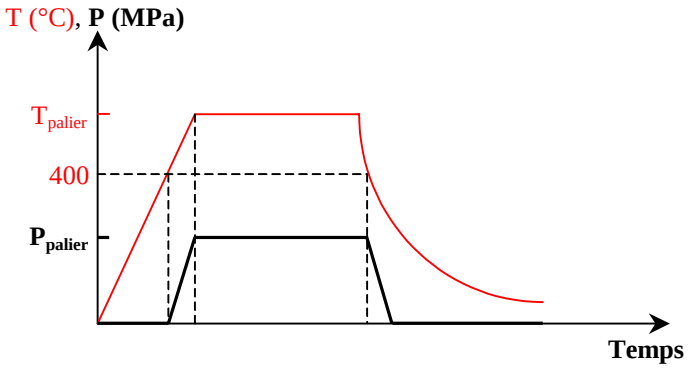
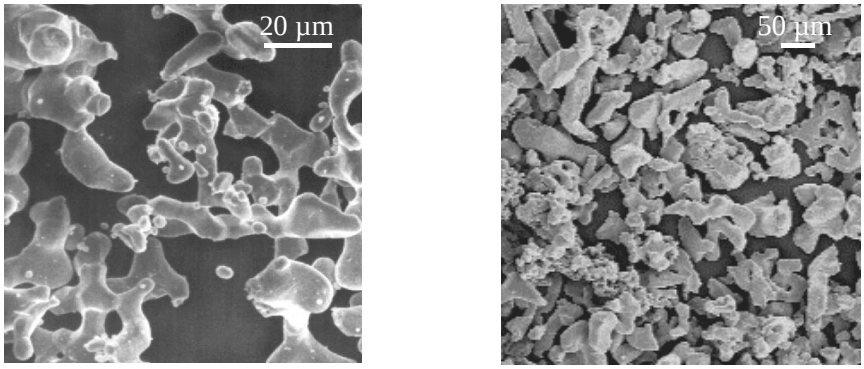


FIG. 4.6 - Protocole de mise en température et en pression

Quelle que soit la température choisie (600, 650 ou 700°C), la rampe de montée en pression débute à 400°C et se termine quand la température du palier est atteinte, alors que la rampe de descente débute à 400°C, après la fin du palier. La montée en température commence quand le vide dans l'enceinte a atteint 2.10^{-4} Pa, la descente s'effectue naturellement par arrêt du chauffage et le creuset est récupéré quand sa température est revenue à l'ambiante.

4.3.1.2 Résultats et analyses

Ne pouvant bénéficier pour cette étude de poudre de titane produite au laboratoire, nous avons utilisé des poudres de titane commerciales fournies par la société Alfa. Deux lots de poudre ont été choisis pour leur granulométrie respectivement inférieure à 44 µm et 74 µm, une pureté de 99% et une morphologie présentée à la figure 4.7. Ces deux lots sont tamisés pour obtenir les tailles de particules choisies pour le plan d'expérience, 0-32 µm et 50-74 µm.



a b

FIG. 4.7 - Micrographies des poudres de départ :

a- 0-44 µm b- 0-74 µm

Les résultats des mesures de densité et de macrodureté sont réunis dans le tableau 4.3.

Expérimentation	Densité (%)	Dureté (Hv)
600°C 100 MPa 30 min 0-32 µm	97,43	223
600°C 600 MPa 30 min 0-32 µm	97,41	230
600°C 100 MPa 1 heure 0-32 µm	97,34	237
600°C 600 MPa 1 heure 0-32 µm	97,36	239
700°C 100 MPa 30 min 0-32 µm	97,56	228
700°C 600 MPa 30 min 0-32 µm	97,16	228
700°C 100 MPa 1 heure 0-32 µm	97,45	237
700°C 600 MPa 1 heure 0-32 µm	97,24	217
600°C 100 MPa 30 min 50-74 µm	98,91	127
600°C 600 MPa 30 min 50-74 µm	98,59	117
600°C 100 MPa 1 heure 50-74 µm	98,91	124
600°C 600 MPa 1 heure 50-74 µm	98,46	124
700°C 100 MPa 30 min 50-74 µm	98,68	129
700°C 600 MPa 30 min 50-74 µm	98,57	127
700°C 100 MPa 1 heure 50-74 µm	98,94	137
700°C 600 MPa 1 heure 50-74 µm	98,76	128

TAB. 4.3 - Densité et dureté des échantillons élaborés

Les mesures de densité ne mettent en évidence que l'influence du paramètre taille des grains de la poudre initiale. En effet, les échantillons issus de la densification des gros grains sont nettement plus denses que ceux élaborés avec des petits grains. En revanche, à granulométrie constante, nous n'observons pas de différence notable entre les densités alors que nous avons fait évoluer la température, le temps et la pression. Nous pouvons donc conclure que notre

gamme de température et de temps n'était pas suffisamment large pour obtenir des variations importantes sur la densité. En ce qui concerne l'influence de la pression, il était raisonnable d'attendre une forte augmentation des densités, lorsque le paramètre pression est multiplié par 6, mais ce n'est pas le cas, puisque les densités des échantillons, compressés à 600 MPa, sont du même ordre de grandeur, voire inférieures aux autres. Les mesures de duretés nous indiquent clairement, quant à elles, une forte influence de la granulométrie de la poudre de départ ; les échantillons densifiés à partir de la poudre 50-74 µm sont, en effet, nettement moins durs que les autres.

Par ailleurs, pour pouvoir vérifier que nous avons réussi, non seulement à densifier, mais aussi à consolider nos échantillons, des essais mécaniques en flexion 4 points ont été entrepris.

Bien que ces essais n'aient pas été instrumentés, notamment par des jauges de déformation, nous exposons leurs résultats à l'aide de graphes représentant la charge (en newton) en fonction du déplacement de la traverse (en mm) (figures 4.8 et 4.9). Considérant que les éprouvettes testées sont issues du tronçonnage des échantillons rectifiés et qu'elles ont donc toutes une section équivalente, il n'est pas incongru d'utiliser ces graphes pour simplifier la comparaison des résultats des essais mécaniques en fonction des nombreuses variations des paramètres utilisés pour le plan d'expérience.

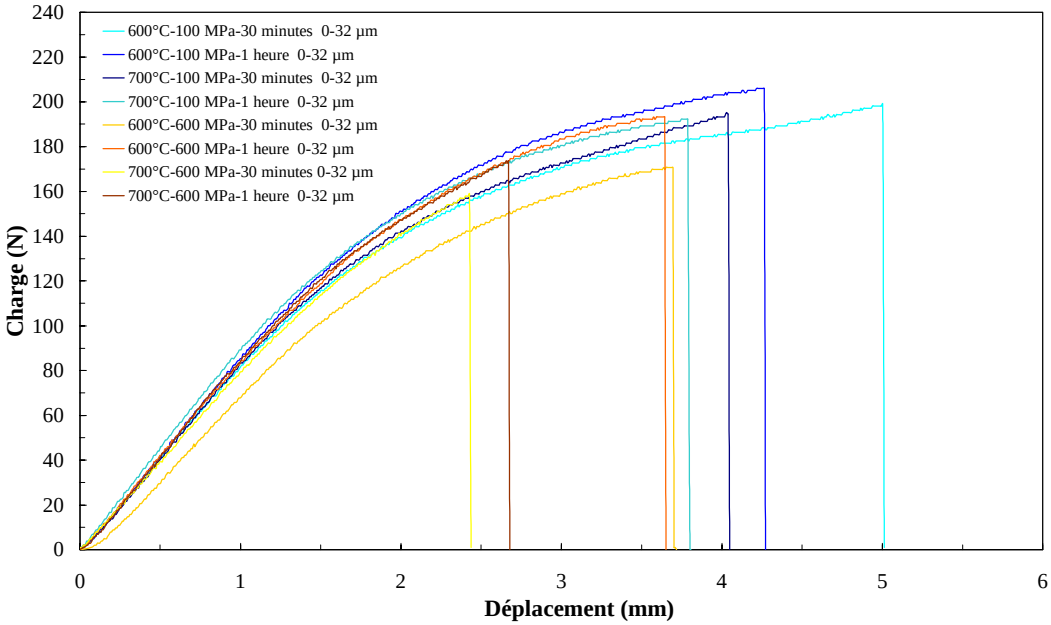


FIG. 4.8 - Courbes charge/déplacement des échantillons 0-32 µm

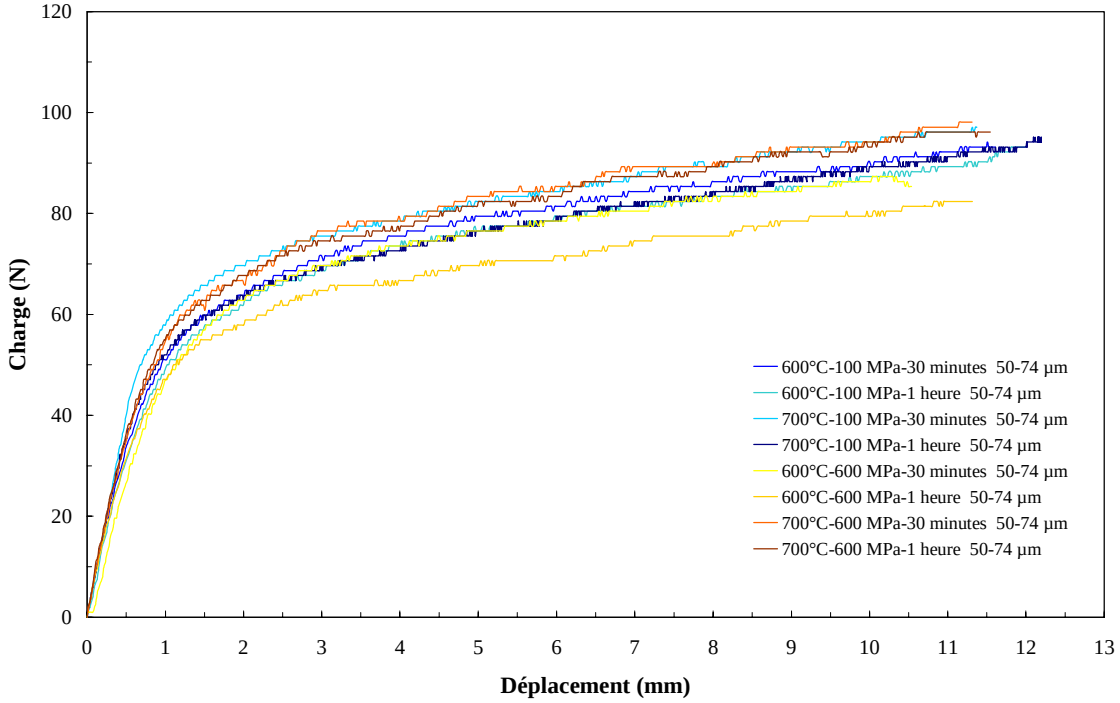


FIG. 4.9 - Courbes charge/déplacement des échantillons 0-74 µm

Encore une fois, l'observation remarquable, tirée des essais de flexion, est la différence de comportement mécanique entre les échantillons élaborés à partir des deux lots de poudre 0-32 et 50-74 µm. Ceci est nettement visible dans le tableau 4.4 dans lequel nous indiquons, plutôt que des valeurs pour chaque échantillon, les valeurs maximum et minimum observées pour les deux familles de poudre.

	Module d'Young (GPa)	**Contrainte maximum (MPa)**	**Elongation (%)**
Echantillon 0-32 µm	107 - 129	1236 - 1357	1 - 1,6
Echantillon 50-74 µm	78 - 101	363 - 562	> 4,1 *

* les essais n'ont pas permis d'atteindre la rupture des échantillons

TAB. 4.4 - Propriétés mécaniques des échantillons en fonction de la granulométrie

Les échantillons issus de la poudre 0-32 µm ont un module d'Young et une contrainte maximum beaucoup plus élevés que ceux des échantillons 50-74 µm, alors que ces derniers ont subi une déformation nettement supérieure lors des essais et présentent donc une plus grande ductilité. Ceci est confirmé par les fractographies, réalisées au microscope

électronique à balayage, de deux échantillons élaborés dans des conditions identiques à partir des deux poudres de départ (figure 4.10).

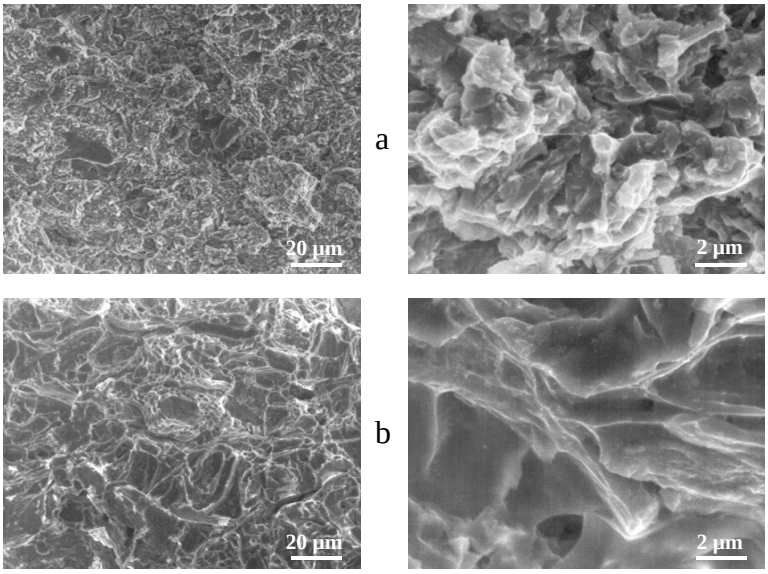


FIG. 4.10 - Fractographies de deux échantillons élaborés à 600°C, 100 MPa pendant 30 minutes à partir de :
a- poudre 0-32 µm b- poudre 50-74 µm

La conclusion principale de ces essais mécaniques reste qu'aux températures et durées de compression choisies, nous observons la déformation plastique caractéristique de la ductilité du titane et garantissant la consolidation des poudres avec soudure aux joints de grain.

4.3.1.3 Conclusion

Ainsi que nous l'avions envisagé dans la présentation du plan d'expérience, la difficulté principale due à l'utilisation de cet outil statistique réside dans le choix des bornes « plus » et « moins » associées aux différents paramètres dont nous voulons évaluer l'importance. Il s'est avéré, dans notre cas, que nos choix ne nous ont permis d'observer que l'influence de la granulométrie de la poudre de départ.

Les influences de la température et de la durée n'ont pas été mises en évidence. Ce n'est pas pour autant un échec puisque cela confirme, malgré tout, que dans les gammes que nous avons sélectionnées, nous sommes sûrs de densifier et de consolider la poudre de titane. En revanche, il est plus surprenant de ne pas avoir constaté de différences entre les échantillons compressés à 100 et 600 MPa, l'échelle de pression étant très étendue.

Nous essaierons de comprendre ultérieurement dans ce chapitre, grâce au modèle que nous avons développé, pourquoi ces résultats ont été obtenus.

4.3.2 Etude des paramètres influents

Le plan d'expérience ne nous a pas permis de mettre en évidence l'importance des paramètres pression, température et durée de compression. Pour pouvoir optimiser, sans se tromper, leurs valeurs, nous avons entrepris une étude plus fine de l'influence de la température et de la durée de compression, sachant que ce sont ces paramètres qui contrôlent les interactions attendues entre le renfort et la matrice au cours de l'élaboration.

En revanche, le plan d'expérience a fait ressortir l'influence de la taille de la poudre de départ sur les propriétés des échantillons consolidés et, c'est pourquoi, dans un second temps, nous allons l'étudier plus précisément.

4.3.2.1 Influence de la température et de la durée de compression

Pour réaliser cette étude, nous avons fait varier la température entre trois valeurs, 600, 650 et 700°C et fixé la durée de compression à 30 minutes ou une heure, les autres paramètres étant constants : la pression (200 MPa) et la taille des grains de la poudre (< 44 µm). Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour le plan d'expérience.

Les mesures de densité et de dureté sont regroupées au tableau 4.5.

Expérimentation	Densité (%)	Dureté (Hv)
600°C 200 MPa 30 min < 44 µm	97,34	228
600°C 200 MPa 1 heure < 44 µm	97,67	228
650°C 200 MPa 30 min < 44 µm	97,58	221
650°C 200 MPa 1 heure < 44 µm	97,74	225
700°C 200 MPa 30 min < 44 µm	97,76	230
700°C 200 MPa 1 heure < 44 µm	97,76	230

TAB. 4.5 - Densité et dureté des échantillons élaborés

Les valeurs de densité et de dureté ne permettent toujours pas de mettre en évidence une influence notable des paramètres étudiés : la durée de compression et la température.

Les différents échantillons ont également été testés en flexion 4 points et, comme pour les essais réalisés sur les éprouvettes élaborées pour le plan d'expérience, les graphes représentant la charge en fonction du déplacement de la traverse ont été tracés (figure 4.11).

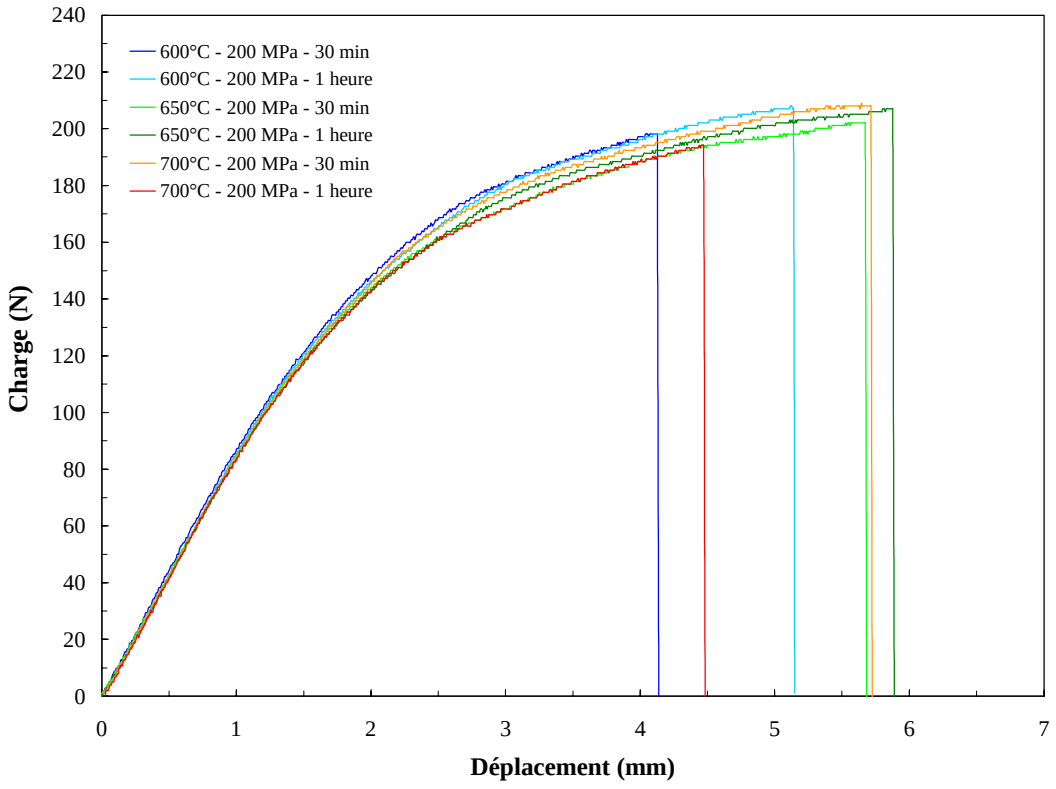


FIG. 4.11 - Courbes charge/déplacement des échantillons compressés à 200 MPa

Nous pouvons remarquer que les variations imposées aux paramètres n'entraînent pas de grandes différences du point de vue des propriétés mécaniques des échantillons. C'est encore plus visible lorsque sont rassemblées, dans le tableau 4.6, les valeurs minimum et maximum de la résistance et de l'allongement à la rupture ainsi que du module d'Young.

Module d'Young (GPa)	Contrainte maximum (MPa)	Elongation (%)
113 - 124	1261 - 1323	1,4- 1,9

TAB. 4.6 - Propriétés mécaniques des échantillons compressés à 200 MPa

Les fractographies de la figure 4.12 confirment aussi la bonne consolidation des poudres en révélant des faciès de rupture ductile et intragranulaire.

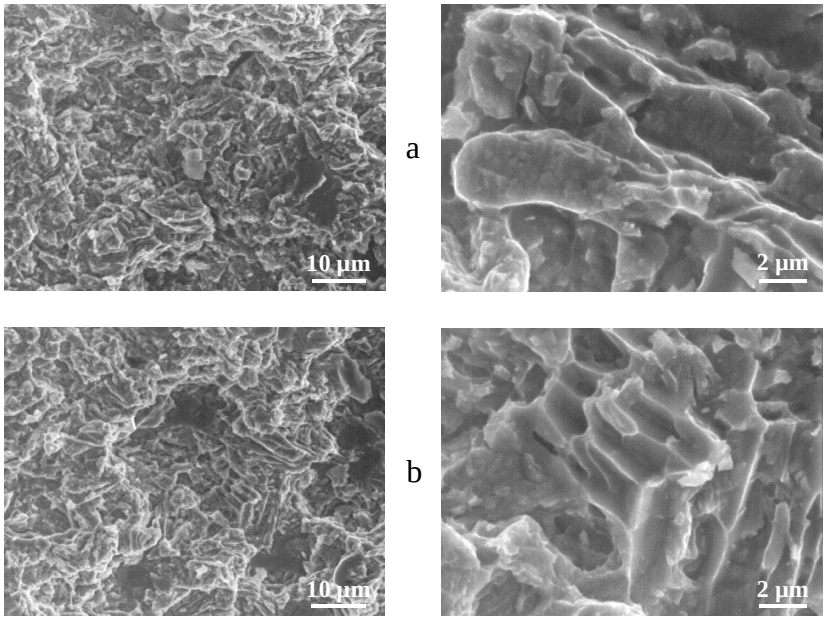


FIG. 4.12 - Fractographies de deux échantillons élaborés à 600°C, 200 MPa pendant :

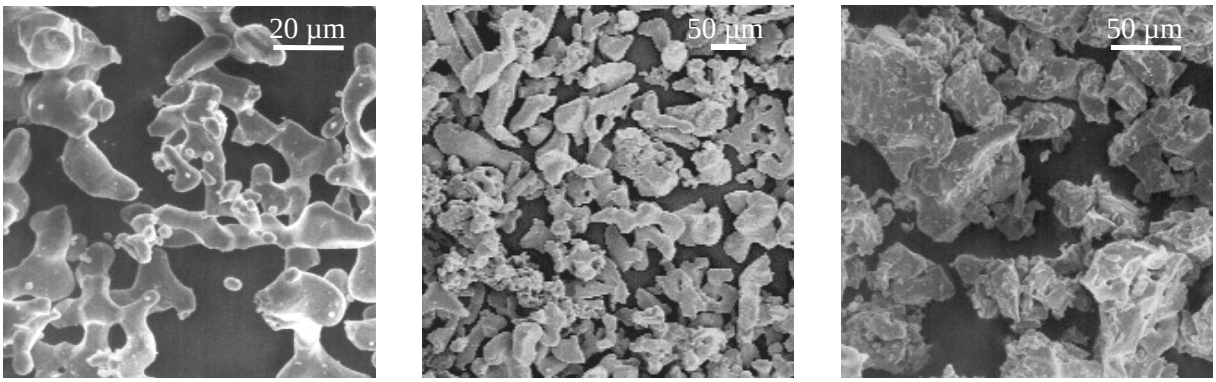
a- 30 minutes b- 1 heure

En conclusion, dans la gamme de température choisie, entre 600 et 700°C et pour des durées de compression de 30 minutes et 1 heure, nous pouvons affirmer que la poudre de titane est densifiée et consolidée. Nous avons ainsi réussi à élaborer, en utilisant un appareillage de compression à chaud, c'est-à-dire, en couplant l'action de la température et de la pression, des échantillons à des températures très inférieures à celles généralement utilisées pour le frittage du titane (≈ 1200°C).

4.3.2.2 Influence de la granulométrie

Comme nous avons pu le constater au cours du plan d'expérience, la taille de la poudre de départ a une grande influence sur les propriétés mécaniques, la dureté, la densité des échantillons, et nous avons donc décidé d'étudier plus précisément l'influence de la granulométrie de la poudre initiale.

Pour cela, trois lots de poudre, fournis par la société Alfa, dont les morphologies sont présentées à la figure 4.13 et ayant des granulométries différentes (< 44 µm, < 74 µm et < 149 µm) ont été utilisés.



a b c

FIG. 4.13 - Micrographies des poudres de départ :

a- < 44 µm b- < 74 µm c- < 149 µm

En fait, par des opérations de tamisage, 5 familles de poudre ont été obtenues : 0-10 µm, 10-32 µm, 32-44 µm, 50-74 µm et 100-149 µm. De manière à n'étudier que l'influence de la granulométrie, tous les échantillons ont été élaborés dans les mêmes conditions : 600°C, 200 MPa et 30 minutes. Les valeurs de densité et de dureté des différents échantillons sont regroupées dans le tableau 4.7.

Expérimentation	**Densité (%)**	**Dureté (Hv)**
600°C 200 MPa 30 min 0-10 µm	97,47	297
600°C 200 MPa 30 min 10-32 µm	96,54	228
600°C 200 MPa 30 min 32-44 µm	97,19	202
600°C 200 MPa 30 min 50-74 µm	98,25	117
600°C 200 MPa 30 min 100-149 µm	98,89	223

TAB. 4.7 - Densité et dureté des échantillons élaborés

L'influence de la granulométrie, détectée au cours du plan d'expériences, est confirmée sur une gamme de tailles de particules beaucoup plus étendue, que ce soit pour les densités ou pour les duretés. Ainsi, plus la granulométrie est faible, plus la densité diminue (hormis pour la poudre la plus fine) et plus la dureté augmente (excepté pour la poudre la plus grosse). Ceci est en contradiction avec ce qui est envisageable au cours du phénomène de frittage pour

lequel, plus la poudre du matériau à fritter est fine, plus la densité finale, pour des conditions identiques, est grande. Quant à l'évolution de la dureté en fonction de la granulométrie, elle peut être reliée, soit à une contamination des poudres par des interstitiels (oxygène, azote), en raison des différences de surface spécifique des lots de poudre, soit à la microstructure.

Ces échantillons ont également été caractérisés à l'aide d'essais de flexion 4 points. Les courbes charge/déplacement sont présentées à la figure 4.14 et les valeurs associées aux propriétés mécaniques et obtenues après calcul sont regroupées dans le tableau 4.8.

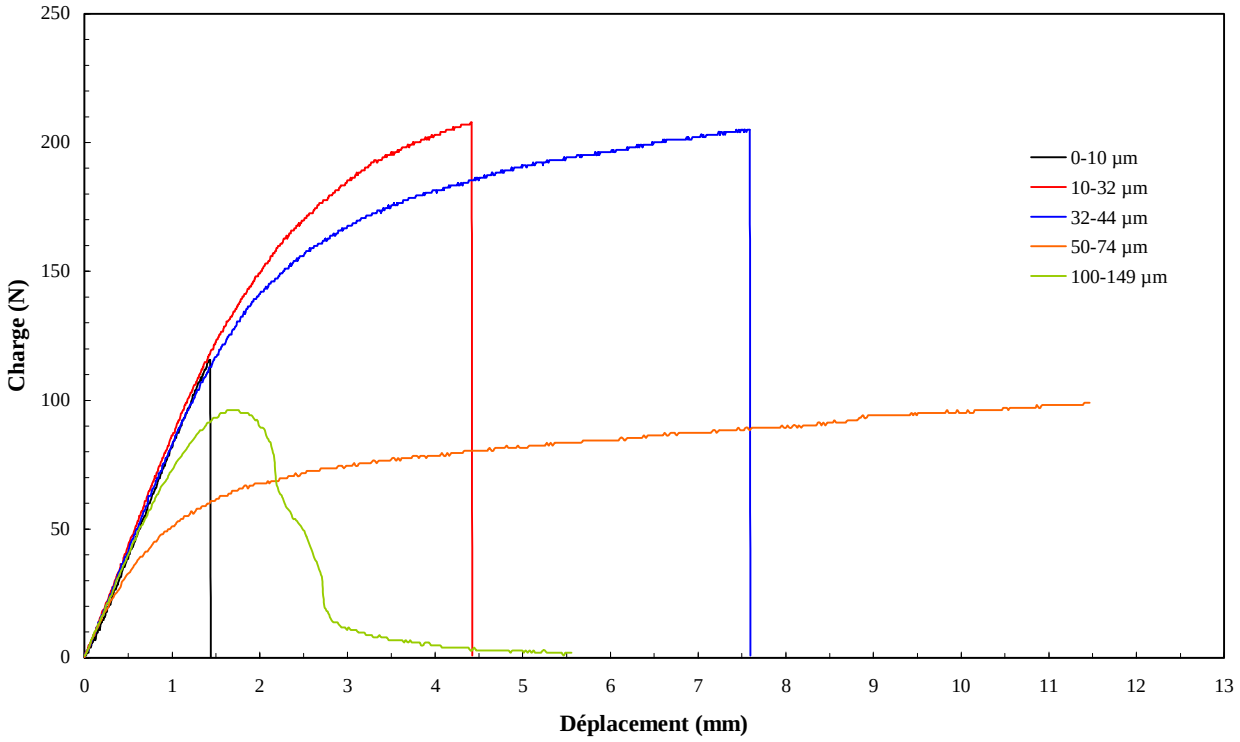


FIG. 4.14 - Courbes charge/déplacement des échantillons élaborés à 600°C, 200 MPa, 30 minutes

	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximum (MPa)	Elongation (%)
Echantillon 0-10 µm	119	839	0,7
Echantillon 10-32 µm	115	1306	1,5
Echantillon 32-44 µm	110	1165	2,3
Echantillon 50-74 µm	73	532	3,5
Echantillon 100-149 µm	113	771	0,6

TAB. 4.8 - Propriétés mécaniques des échantillons élaborés à 600°C, 200 MPa, 30 minutes

Nous observons pour les échantillons 10-32 et 50-74 µm les mêmes résultats que ceux obtenus lors du plan d'expérience. L'échantillon 0-10 µm montre un comportement fragile, attribuable à sa contamination par l'oxygène, déjà décelable grâce à sa dureté anormalement élevée. L'échantillon 100-149 µm ne semble pas, au vu des résultats des essais de flexion 4 points, entièrement consolidé alors que l'échantillon 32-44 µm présente le meilleur compromis en matière de module d'Young, à savoir contrainte maximum et élongation.

Les résultats du plan d'expérience concernant l'influence de la granulométrie sur la densification de poudre de titane par compression à chaud sont donc confirmés. En effet, plus la taille des grains de la poudre initiale est importante, plus la densité de l'échantillon est élevée et moins sa dureté est grande. Quant aux propriétés mécaniques, l'augmentation de la taille des grains à densifier s'accompagne d'une diminution du module d'Young et de la contrainte maximum mais aussi d'une forte augmentation de la ductilité.

4.3.2.3 Conclusion

L'étude particulière des paramètres temps et température dont l'influence n'avait pu être mise en évidence par le plan d'expérience a abouti à la conclusion suivante : dans les gammes de températures (600-700°C) et de durée de compression (30 minutes ou 1 heure), nous n'avons pas observé de différences significatives que ce soit au niveau de la densité, de la dureté ou des propriétés mécaniques des échantillons élaborés, le seul fait notable étant les valeurs de dureté anormalement élevées pour du titane.
En revanche, l'étude détaillée de l'influence de la taille des grains (la température, le temps et la pression étant gardés constants) a confirmé les résultats tirés du plan d'expérience. La granulométrie de la poudre de départ joue un rôle essentiel, à tous les niveaux, sur la densification de poudre de titane. Contrairement à ce qui aurait pu être attendu, les densités augmentent avec la taille des grains, alors que c'est l'inverse lors du frittage libre. Quant à la dureté, elle subit des variations inverses à celles de la densité et reste quoi qu'il en soit élevée, ce qui nous à pousser à essayer d'en déterminer l'origine.

4.3.3 Etude microstructurale

Comme il a pu être constaté à partir des résultats du plan d'expérience ou de l'étude des paramètres influents, la dureté de tous les échantillons élaborés est anormalement importante.

Il est donc intéressant de trouver les paramètres qui occasionnent de telles évolutions pour réussir à élaborer des échantillons dont la dureté serait proche de celle du titane.

Dans le cas du titane, la dureté peut provenir de deux facteurs principaux : une contamination par l'oxygène et/ou une microstructure fine. Cependant, il est assez délicat de déterminer dans quelles proportions interviennent respectivement ces deux paramètres.

Pour y parvenir, nous avons réalisé différents recuits sur l'échantillon 0-10 µm dans le but de faire grossir les grains et donc de diminuer la dureté. Des recuits allant jusqu'à 1200°C pendant 48 heures n'ont pas permis d'observer cette évolution puisque les valeurs de dureté n'ont pas changé. Il aurait alors été intéressant de pouvoir vérifier une éventuelle croissance granulaire grâce à des attaques chimiques couplées à une observation microscopique, mais malheureusement, malgré de nombreuses tentatives, il n'a pas été possible de révéler les grains sur les échantillons élaborés. Cependant, les recuits étant réalisés dans les mêmes conditions expérimentales, en particulier de vide, que les compressions à chaud et n'ayant pas occasionné de hausse de la dureté malgré les températures et temps choisis, nous pouvons raisonnablement supposer que les duretés élevées ne sont pas dues à une contamination par l'oxygène lors de l'élaboration des échantillons, mais à une contamination par l'oxygène des poudres initiales.

Ceci est confirmé par le fait que la consolidation des poudres les plus fines aboutit aux échantillons les plus durs. En effet, à volume égal de poudre, plus les grains constituant cette poudre sont petits, plus la surface spécifique associée est grande et donc plus la contamination par l'oxygène et la dureté sont importantes. Or, c'est précisément l'évolution observée lorsque nous avons étudié l'influence de la granulométrie.

4.3.4 Conclusion partielle

La première partie de ce chapitre avait pour but d'étudier expérimentalement la compression à chaud de poudre de titane. Pour cela, nous avons utilisé un plan d'expérience dont les résultats confirmés par des expérimentations supplémentaires permettent de tirer les conclusions suivantes :

- dans une gamme de température allant de 600 à 700°C, pour des pressions de 100, 200 ou 600 MPa et des durées de compression de 30 minutes ou 1 heure, il est possible de densifier et de consolider suffisamment la poudre de titane afin de donner aux échantillons les propriétés mécaniques caractéristiques du titane pur,

- la variation des paramètres précédents dans les gammes citées n'entraîne pas d'évolutions significatives des propriétés des échantillons élaborés,

- la granulométrie de la poudre de départ s'avère être un facteur très influent sur la compression à chaud de poudres de titane. En effet, plus les grains sont gros, plus le module d'Young, la contrainte maximale et la dureté sont faibles, mais plus l'élongation et donc la ductilité ainsi que la densité sont élevées. Dès lors, l'échantillon densifié à partir de la poudre 32-44 µm présente le meilleur compromis à tous les niveaux ;

- la dureté des échantillons reste anormalement élevée. Mais il semble que cela soit dû à une contamination des poudres de départ par l'oxygène et que le meilleur moyen de s'affranchir de ce problème soit de stocker les poudres sous atmosphère inerte avec d'autant plus de précautions que celles-ci sont fines.

Ces conclusions nous ont amenés à chercher à expliquer deux constatations a priori étonnantes :

- la multiplication de la pression par un facteur 6 n'augmente pas la densité des échantillons,

- l'augmentation des densités avec la taille de la poudre de départ (lorsque les autres paramètres demeurent constants) est en contradiction avec ce qui est connu des mécanismes de densification par simple frittage. Il peut donc être conclu que le frittage n'est pas le phénomène prépondérant parmi les mécanismes de densification et de consolidation au cours de la compression à chaud.

Pour éclaircir ces deux derniers points, mais aussi pour bénéficier d'un outil numérique prédictif, nous avons développé un modèle présenté au paragraphe suivant.

4.4 Représentation des mécanismes intervenant dans la compression à chaud de poudres métalliques

L'objectif de cette partie est de proposer un modèle simple, ajusté par les expériences et capable de prédire les densités obtenues après consolidation de poudres de titane par compression à chaud, c'est-à-dire en associant la température et la pression. Ainsi que la revue bibliographique du chapitre 1 l'a montré, la densification par compression à chaud peut être décrite en trois étapes que nous considérons comme successives durant des périodes d'autant plus longues que les sollicitations mécaniques associées à chacune d'entre elles sont élevées : les densifications par déformation plastique, par fluage et par frittage.

4.4.1 Modélisation de la densification des poudres

4.4.1.1 Hypothèses et paramètres du modèle

Dans l'hypothèse simplificatrice où les grains de la poudre sont sphériques et se disposent selon un arrangement compact de type cubique à faces centrées, les paramètres suivants peuvent être définis à partir de la figure 4.15 :

r_0 : rayon du grain avant compaction

x : écrasement du grain

r : rayon du grain en cours de compaction

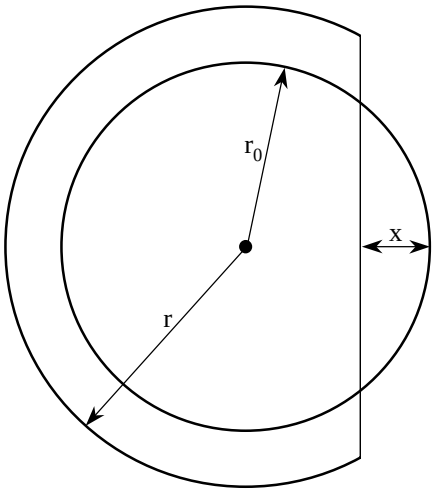


FIG. 4.15 - Définition des paramètres

La densité de la poudre avant la compression peut être exprimée comme indiqué en annexe 2 par la relation suivante :

$$d = \frac{\pi r_0^3}{3\sqrt{2}(r_0 - x)^3} \tag{4.1}$$

Avant la compaction, quand x = 0, la compacité de la poudre est donc de 74% et évolue au cours de la compression à chaud grâce aux mécanismes modélisés dans les paragraphes suivants.

Bien que la compression à chaud effectuée en laboratoire soit de type unidirectionnel, il est supposé qu'en réalité la majeure partie de l'ensemble de la poudre est soumise à un champ de contraintes hydrostatiques.

4.4.1.2 Contribution de la déformation élasto-plastique

Sous l'effet de la contrainte appliquée à l'ensemble de la poudre, chaque grain est soumis à une contrainte locale, qui au début de la compression, c'est-à-dire quand les contacts entre grains sont ponctuels, est supérieure à la limite d'élasticité (σ_E) du matériau des grains. Cette contrainte provoque donc la déformation plastique des grains jusqu'à ce que sa diminution, au fur et à mesure de l'extension des surfaces de contact entre grains, arrête la déformation plastique.

Les différentes étapes permettant de calculer la densité de l'échantillon à l'issue de la déformation élasto-plastique (et des autres contributions) sont décrites à l'annexe 3 et conduisent à la relation (4.2) liant la contrainte hydrostatique σ_{hydr} appliquée à l'ensemble de la poudre, à la limite d'élasticité σ_E et à l'évolution des grains, représentée par le rapport x/r_0 :

$$\sigma_{hydr} = -\sigma_E \frac{\pi[(\frac{r}{r_0})^2 - (1-\frac{x}{r_0})^2]}{\sqrt{2}(1-\frac{x}{r_0})^2[1-\sqrt{\frac{\pi[(\frac{r}{r_0})^2-(1-\frac{x}{r_0})^2]}{2,738}}]} \tag{4.2}$$

Partant de la densité, il est possible de calculer x/r_0 et de déduire r/r_0 ce qui permet grâce à la relation 4.2 de déterminer la contrainte hydrostatique.

La limite d'élasticité σ_E dépend de la taille des grains, comme le taux de contamination du matériau par des interstitiels. Elle est aussi fonction de la température mais est déterminée à partir de la dureté de nos échantillons grâce à la courbe de la figure 4.16.

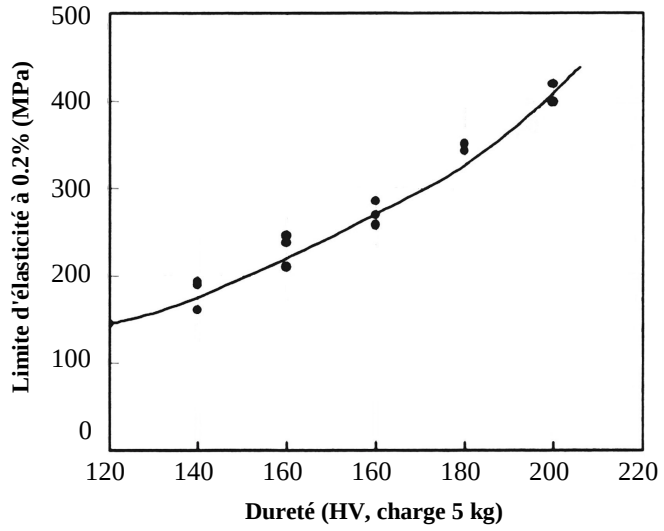


FIG. 4.16 - Relation entre la dureté et la limite d'élasticité à température ambiante [14]

Il est alors possible de tracer la densité du matériau compacté en fonction de la contrainte hydrostatique (figure 4.17).

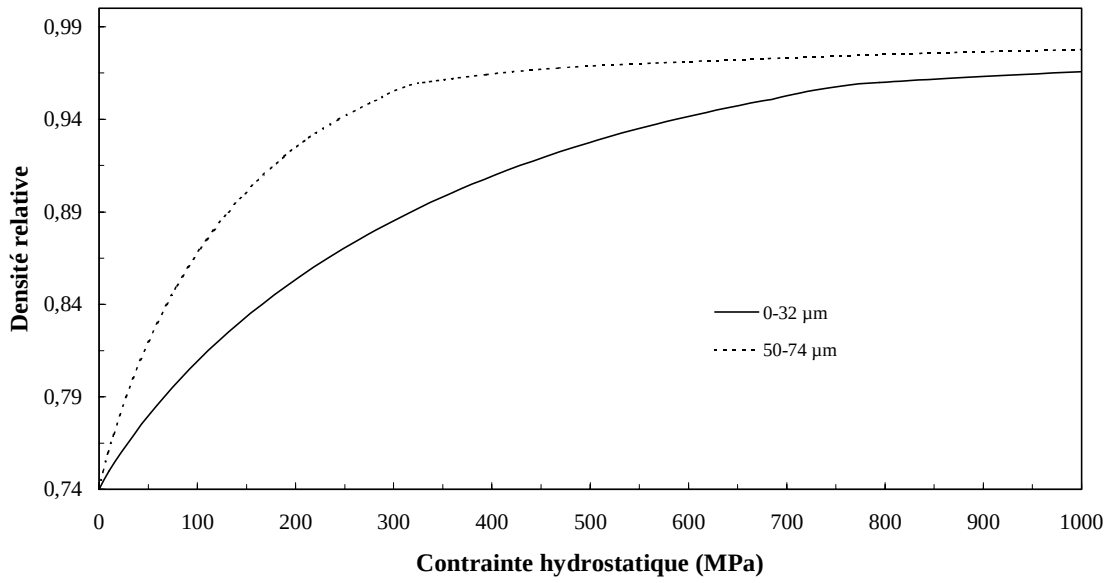


FIG. 4.17 - Densité en fonction de la contrainte hydrostatique pour deux tailles de grains

En traçant les courbes représentatives de la densité en fonction de différentes valeurs de limite d'élasticité, il est possible de déduire les valeurs de densité en fonction de la pression appliquée à la fin de l'étape de déformation élasto-plastique, valeurs qui correspondent au début du processus de fluage (tableau 4.9).

	Pression de compaction (MPa)	**Densité relative**
Poudre 0-32 µm	100	0,8091
	600	0,9416
Poudre 50-74 µm	100	0,8677
	600	0,9715

TAB. 4.9 - Densité des échantillons du plan d'expérience après l'étape de déformation élasto-plastique

4.4.1.3 Contribution du fluage

Disposant de plusieurs lois décrivant le fluage, nous avons choisi une expression très générale du type loi de Norton-Hoff :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{K}{T^p}\sigma^n \tag{4.3}$$

Après avoir déterminé à partir des résultats expérimentaux les coefficients K, n et p et introduit la valeur de la contrainte locale dans la relation 4.2, l'évolution de la densité en fonction du temps au cours du fluage peut être déterminée (figures 4.18 et 4.19) grâce à la relation 4.4.

$$\sigma = -\sigma_{hydr}\frac{\sqrt{2}(1-\frac{x}{r_0})^2(1-\sqrt{\frac{\pi}{2,738}[(\frac{r}{r_0})^2-(1-\frac{x}{r_0})^2]}}{\pi[(\frac{r}{r_0})^2-(1-\frac{x}{r_0})^2]} \tag{4.4}$$

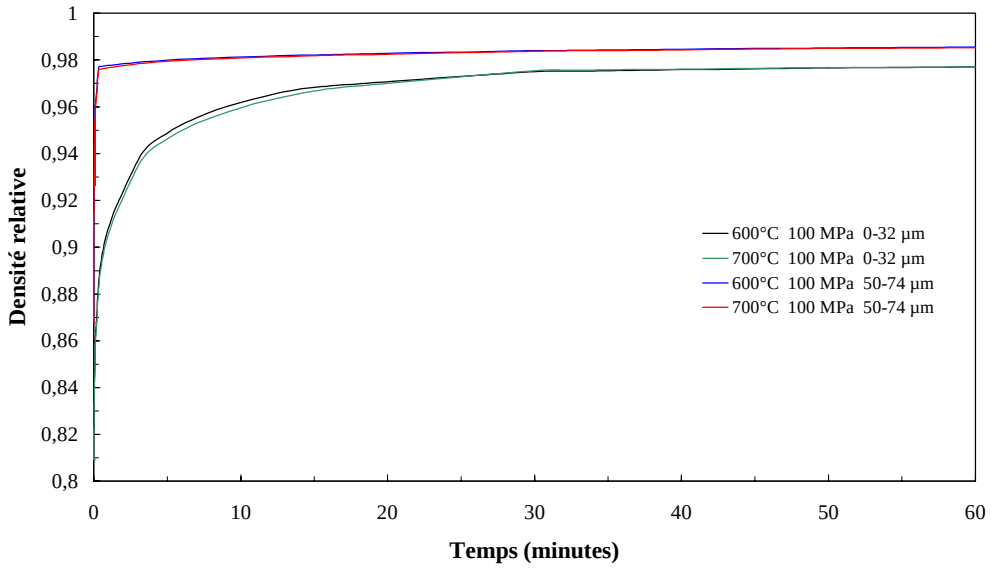


FIG. 4.18 - Evolution de la densité des poudres 0-32 et 50-74 µm lors du fluage sous 100 MPa à 600 et 700°C

Ces courbes confirment les résultats expérimentaux, à savoir que pour une pression et une granulométrie données, la température influe très peu sur la densité finale de l'échantillon entre 600 et 700°C, mais que la taille initiale de la poudre est le facteur primordial.

L'évolution de la densité en fonction du temps pour une température constante a également été tracée pour deux pressions de compaction (100 et 600 MPa) et deux granulométries (0-32 et 50-74 µm) (figure 4.19).

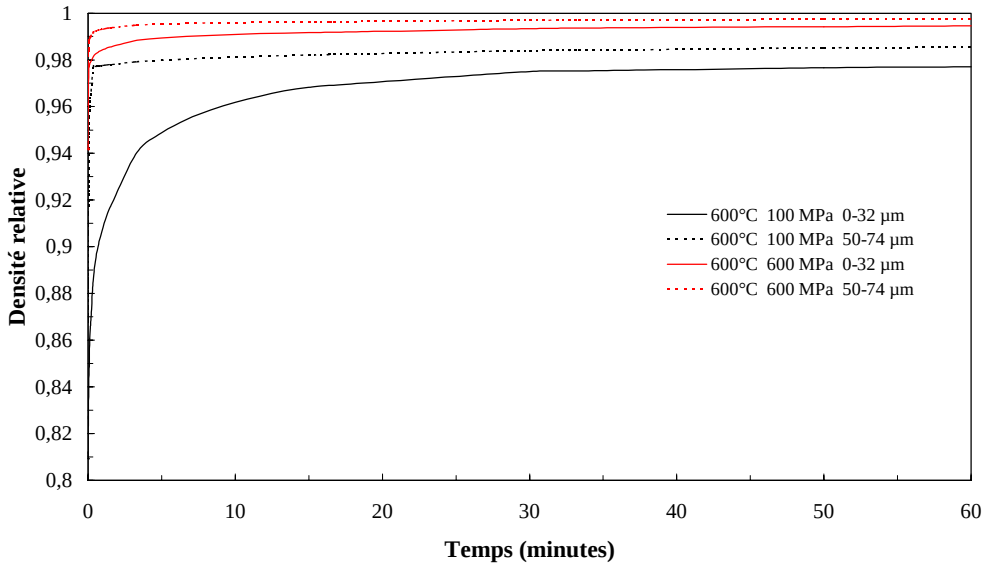


FIG. 4.19 - Evolution de la densité des poudres 0-32 et 50-74 µm lors du fluage à 600°C sous 100 et 600 MPa

Le modèle infirme les résultats expérimentaux en prévoyant une densité finale des échantillons nettement supérieure lorsque les poudres sont compressées à 600 MPa au lieu de 100 MPa.

En revanche, à ce stade du processus de compression à chaud, le modèle prédit lui aussi, conformément aux expériences, une densité plus importante pour les poudres de départ ayant la granulométrie la plus grande. Toutefois, la question relative à l'importance du rôle joué par le phénomène de frittage au cours de la compression à chaud des poudres de titane reste posée.

4.4.1.4 Contribution du frittage

Le frittage est l'étape du mécanisme de compression à chaud dont les effets demandent le plus de temps. Il conduit par diffusion d'atomes à l'élimination progressive de la porosité résiduelle et au développement de liaisons entre les grains, sous l'action de contraintes superficielles et de la température.

Pour rendre compte de la diffusion, nous avons choisi la loi de Laplace qui donne l'expression de la contrainte superficielle (σ_d) en fonction du rayon des pores (r_p) et donc de leur géométrie, γ_{sv} étant l'énergie de surface solide/vapeur.

$$\sigma_d = \frac{2\gamma_{sv}}{r_p} \tag{4.5}$$

Il est donc nécessaire d'exprimer cette relation en fonction de la géométrie de notre problème. Compte tenu de l'empilement choisi, la porosité peut être répartie en 3 types :

- des pores cylindriques,
- des pores « tétragonaux »,
- des pores « octaédriques » assimilés à des sphères de même volume.

Par une étude analytique et numérique, nous pouvons suivre, en calculant les rayons des pores (annexe 4), l'évolution des contraintes locales associées, en fonction de la densité relative, afin de déterminer parmi les trois types de pores celui ou ceux qu'il est nécessaire de considérer pour représenter la diffusion (figure 4.20).

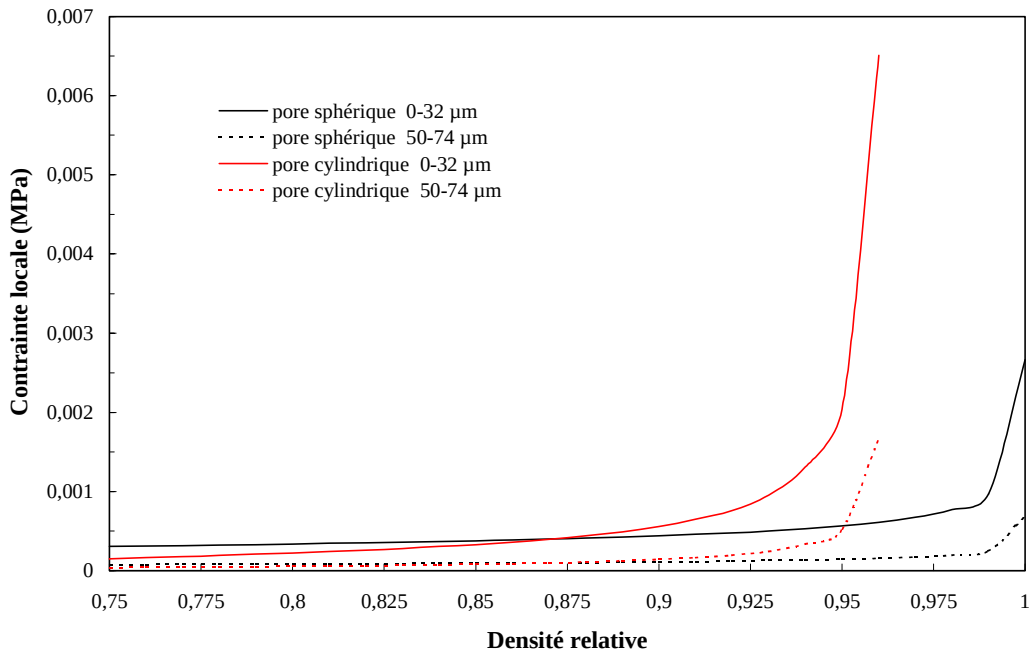


FIG. 4.20 - Evolution de la contrainte locale en fonction de la nature du pore et de la taille des grains

D'après l'étude numérique, les pores tétraédriques se ferment pour une densité relative de 0,97. D'après la figure 4.20, les pores cylindriques se ferment aussi pour une densité de 0,97. Or, quelles que soient les conditions expérimentales, les densités après l'étape de fluage sont toutes supérieures à cette valeur. Ces pores sont donc déjà fermés quand le phénomène de diffusion intervient. La contribution à la densification de ces deux types de pores a donc été négligée par la suite.

En revanche, les pores sphériques restent présents jusqu'à la densification totale. Seule la diffusion qui leur est associée est abordée dans ce qui suit.

Dans ce cas, le flux total de matière entrant dans un pore peut être exprimé par :

$$J = \int_{surf.pore} j dA \qquad (4.6)$$

où j est fonction du gradient de potentiel chimique à la surface du pore ($\Delta\mu$) et dépend du mécanisme de diffusion (aux joints de grain ou en volume).

L'évolution de la porosité peut ainsi être représentée en fonction du temps à 600 et 700°C pour les petits et les gros grains et pour les deux types de diffusion, en volume et aux joints de grains (figure 4.21).

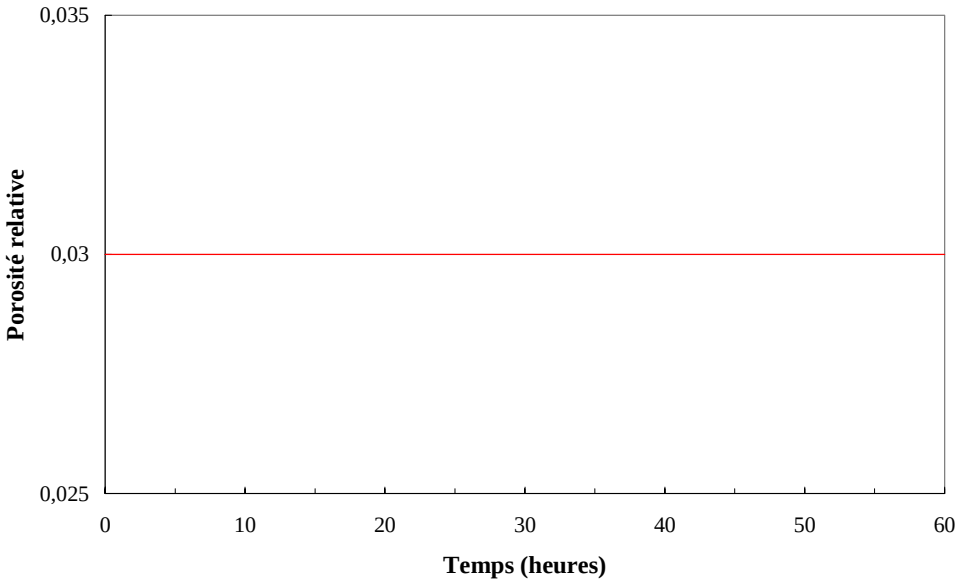


FIG. 4.21 - Diffusion aux joints de grains et en volume à 600 et 700°C pour les poudres 0-32 et 50-74 µm

Il est remarquable que, pour les domaines de température considérés, la porosité n'évolue pas et les quatre courbes soient confondues. Une telle absence de variations pouvant paraître surprenante, ces mêmes courbes ont été tracées pour une température de 1200°C voisine de celle généralement utilisée pour fritter le titane. La diffusion aux joints de grains reste négligeable mais pour la diffusion en volume, la courbe suivante a été obtenue (figure 4.22).

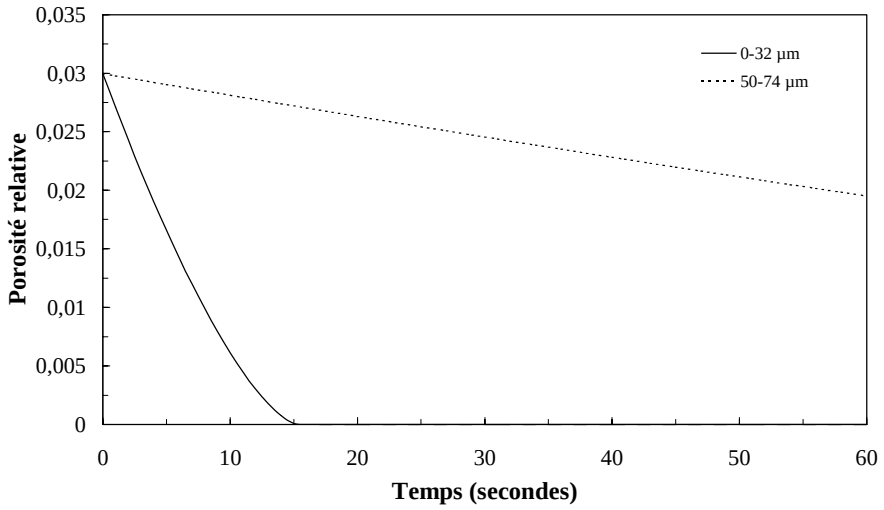


FIG. 4.22 - Diffusion en volume à 1200°C

Au bout de 15 secondes, les pores présents dans l'échantillon compacté à partir de poudre 0-32 µm ont disparu. En effet, plus les pores sont petits, plus les courbures correspondantes sont grandes et plus les pores sont rapidement éliminés. Nous retrouvons ici un résultat connu du frittage. En revanche, pour la poudre 50-74 µm, la porosité est encore présente au bout de 60 secondes.

La figure 4.22 permet de montrer qu'il est possible de densifier de la poudre de titane à 1200°C par diffusion, ce qui tend à valider le modèle proposé.

Il reste maintenant à vérifier si le phénomène de diffusion est peu important dans le processus de compression à chaud que nous avons utilisé pour élaborer les échantillons.

4.4.1.5 Importance relative de chaque contribution

La première étape prise en compte dans ce modèle est instantanée et contribue de manière très significative à la densification. En revanche, les densifications par fluage et par frittage ne sont évidemment pas instantanées et sont en compétition ; il convient donc de les quantifier pour savoir s'il est éventuellement possible de négliger l'une par rapport à l'autre. Pour cela, nous allons comparer, suivant le mécanisme considéré, les contraintes, moteur de la densification, qui s'exercent sur les grains (figure 4.23).

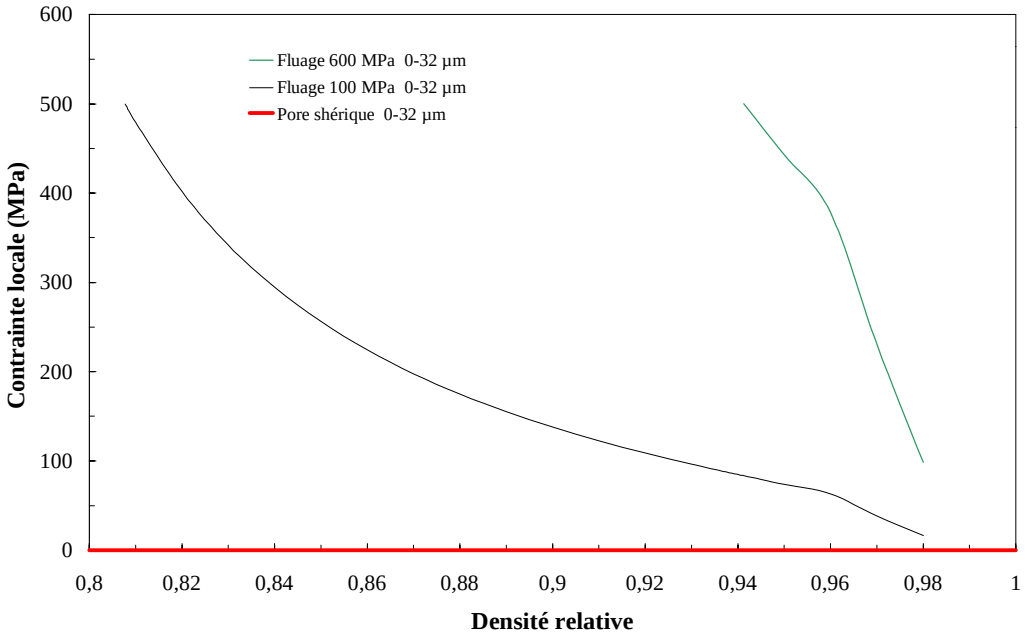


FIG. 4.23 - Comparaison des contraintes locales liées au fluage et à la diffusion pour une poudre 0-32 µm

Que ce soit à 100 ou 600 MPa, la contrainte associée au fluage est toujours largement supérieure à celle associée à la diffusion. Nous venons de montrer que dans les gammes de températures (600-700°C) et de temps (30 minutes et 1 heure) que nous avons sélectionnées, la diffusion peut être aisément négligée devant le fluage. Ceci explique pourquoi les échantillons obtenus par compression à chaud des poudres les plus grosses présentent les densités les plus importantes.

4.4.2 Comparaison entre résultats du modèle et de l'expérience

Disposant désormais du modèle, il ne reste plus qu'à l'appliquer et à en évaluer la validité en calculant les densités pour les comparer aux valeurs expérimentales.

Les densités obtenues au cours du plan d'expérience, auxquelles ont été ajoutées celles d'expérimentations correspondant à des paramètres opératoires centrés, 650°C, 350 MPa, 45 minutes et 32-50 µm, ainsi que les densités calculées, sont reportées au tableau 4.10.

Expérimentation	Densité expérimentale (%)	Densité théorique (%)	Ecart (%)*
600°C 100 MPa 30 min 0-32 µm	97,43	97,50	-0,07
600°C 600 MPa 30 min 0-32 µm	97,41	99,34	-1,98
600°C 100 MPa 1 heure 0-32 µm	97,34	97,71	-0,38
600°C 600 MPa 1 heure 0-32 µm	97,36	99,46	-2,16
700°C 100 MPa 30 min 0-32 µm	97,56	97,54	0,02
700°C 600 MPa 30 min 0-32 µm	97,16	99,32	-2,22
700°C 100 MPa 1 heure 0-32 µm	97,45	97,71	-0,27
700°C 600 MPa 1 heure 0-32 µm	97,24	99,44	-2,26
600°C 100 MPa 30 min 50-74 µm	98,91	98,40	0,52
600°C 600 MPa 30 min 50-74 µm	98,59	99,70	-1,13
600°C 100 MPa 1 heure 50-74 µm	98,91	98,55	0,36
600°C 600 MPa 1 heure 50-74 µm	98,46	99,75	-1,31
700°C 100 MPa 30 min 50-74 µm	98,68	98,37	0,31
700°C 600 MPa 30 min 50-74 µm	98,57	99,70	-1,15
700°C 100 MPa 1 heure 50-74 µm	98,94	98,53	0,41
700°C 600 MPa 1 heure 50-74 µm	98,76	99,74	-0,99

Expérimentation	Densité expérimentale (%)	Densité théorique (%)	Ecart (%)*
650°C 350 MPa 45 min 32-50 µm	98,97	98,99	-0,02
	98,85		-0,14
	99		0,01
	99		0,01

* L'écart a été calculé grâce à la formule suivante : $((D_{exp}-D_{th})/D_{exp})x100$

TAB. 4.10 - Comparaison des densités expérimentales et théoriques associées au plan d'expérience

Il existe un bon accord entre toutes les densités expérimentales et calculées sauf pour les échantillons élaborés à 600 MPa. Ils présentent des densités expérimentales inférieures ou équivalentes à ceux compressés à 100 MPa. Cette différence est peut-être due aux conditions expérimentales et notamment au mode de compression que nous avons choisi : la compression uniaxiale.

Il est, en effet, probable qu'à ces très fortes pressions, l'effet Poisson au niveau du piston, combiné à une remontée des grains entre la matrice et le piston, empêche ce dernier d'appliquer la contrainte maximale durant toute l'expérience.

Les densités des échantillons élaborés lors de l'étude des paramètres influents ont ensuite été calculées (tableaux 4.11 et 4.12).

Expérimentation	Densité expérimentale (%)	Densité théorique (%)	Ecart (%)
600°C 200 MPa 30 min < 44 µm	97,34	97,71	-0,38
600°C 200 MPa 1 heure < 44 µm	97,67	97,91	-0,25
650°C 200 MPa 30 min < 44 µm	97,58	97,76	-0,18
650°C 200 MPa 1 heure < 44 µm	97,74	97,93	-0,19
700°C 200 MPa 30 min < 44 µm	97,76	97,91	-0,15
700°C 200 MPa 1 heure < 44 µm	97,76	98,03	-0,28

TAB. 4.11 - Comparaison des densités expérimentales et théoriques des expériences visant à étudier l'influence du temps et de la température

Expérimentation	Densité expérimentale (%)	Densité théorique (%)	Ecart (%)
600°C 200 MPa 30 min 0-10 µm	97,47	97,91	-0,45
600°C 200 MPa 30 min 10-32 µm	96,54	97,91	-1,42
600°C 200 MPa 30 min 32-44 µm	97,19	98,31	-1,15
600°C 200 MPa 30 min 50-74 µm	98,25	99,08	-0,84
600°C 200 MPa 30 min 100-149 µm	98,89	99,08	-0,19

TAB. 4.12 - Comparaison des densités expérimentales et théoriques des expériences visant à étudier l'influence de la granulométrie

Le tableau 4.11 montre une bonne concordance entre modèle et expérience alors que ce n'est pas le cas pour le tableau 4.12. Les écarts sont certainement dues aux différences entre les lots de poudre avec lesquels les échantillons ont été élaborés. Ces différences représentent des nouveaux paramètres que ne prend pas en compte le modèle et qui par conséquent ne sont pas de nature à l'invalider.

4.4.3 Conclusion partielle

Il s'agissait dans cette partie de chapitre d'établir un modèle simple permettant de calculer les densités d'échantillons de titane élaborés par compression à chaud de poudre. Pour cela, des hypothèses fortes ont été posées afin de simplifier les calculs. Nous avons ensuite utilisé les résultats expérimentaux pour ajuster le modèle. Ainsi, dans un domaine restreint, correspondant à notre étude, nous disposons d'un modèle, validé par la comparaison avec les expériences, capable de prédire la densité de nos échantillons.

Ce modèle nous a également confirmé que les compressions effectuées à 600 MPa n'avaient pas densifié les poudres de manière satisfaisante et malgré quelques tentatives d'explication, des études supplémentaires devront être menées pour élucider ce phénomène.

Nous avons pu aussi comprendre pourquoi les échantillons élaborés à partir des plus grosses poudres étaient plus denses que les autres alors que dans un phénomène de frittage classique, c'est l'inverse qui se produit : le modèle a mis en évidence que la diffusion qui permet habituellement de fermer les pores, plus ou moins rapidement en fonction de leur rayon de

courbure, pouvait être négligée dans le cadre de la compression à chaud utilisée avec les paramètres que nous avons sélectionnés.

4.5 Conclusion

Le but de ce chapitre était l'optimisation des paramètres opératoires de la densification de poudre de titane, en vue d'élaborer un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres de carbone, en essayant d'abaisser au maximum les températures pour limiter le plus possible les interactions entre le titane et les fibres de carbone.
Après avoir choisi, grâce à une étude bibliographique, le procédé de densification, la compression uniaxiale à chaud sous vide secondaire et avoir réalisé l'équipement nécessaire à sa mise en œuvre, nous avons entrepris une étude expérimentale et théorique de la densification de poudre de titane.

Nous avons montré qu'il était possible de densifier mais aussi de consolider des poudres de titane de granulométries différentes par compression à chaud à des températures très faibles, de 600 à 700°C, pendant des temps très courts, de 30 minutes ou 1 heure, à condition d'appliquer une pression supérieure ou égale à 100 MPa. Nous avons également observé une forte influence de la taille de la poudre initiale sur les caractéristiques physiques et mécaniques des échantillons élaborés.

Enfin, nous avons mis en évidence qu'au cours de la compression à chaud à température modérée, le phénomène de densification par frittage était négligeable par rapport à la densification par déformation élasto-plastique et par fluage. Un tel résultat n'est pas étonnant au vu des faibles températures et courtes durées opératoires utilisées comparativement à celles habituellement utilisés pour le frittage du titane. Il est ainsi possible de penser que les interactions fibres/matrice resteront limitées au cours de l'élaboration du CMT, aspect qui est abordé dans le chapitre suivant.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **F.H. Froes**, **D. Eylon**, **G.E. Eichelman** and **H.M. Burte**. « Developments in titanium powder metallurgy ». Journals of Metals, **32** (2), 47-54, (1980).

[2] **F.H. Froes**, **D. Eylon**, **G. Wirth**, **K.-J. Grundhoff** and **W. Smarsly**. « Fatigue properties of hot isostatically pressed Ti-6Al-4V powders ». Progress in powder metallurgy **38**, 503-519, (1982).

[3] **P.R. Smith**, **D. Eylon**, **S.W. Schwenker** and **F.H. Froes**. « Effect of heat-treatment on the fatigue behavior of PM titanium compacts ». "Advanced Processing Methods for Titanium". Edited by D.F. Hasson and C.H. Hamilton, 61-77, (1982).

[4] **F.H. Froes** and **D. Eylon**. « Powder metallurgy of titanium alloys ». Titanium, Science and Technology, **1**, 267-286, (1985).

[5] **V.D. Linse**. « Explosive compaction of titanium and titanium alloy powders ». "Titanium, Rapid Solidification Technology". Edited by F.H. Froes and D. Eylon, 301-310, (1986).

[6] **D. Eylon** and **F.H. Froes**. « HIP compaction of titanium alloy powders at high pressure and low temperature (HPLT) ». Metal Powder Report, **41** (4), 287-293, (1986).

[7] **D. Eylon** and **F.H. Froes**. « Microstructure refinement and property enhancement of titanium powder compacts by high pressure and low temperature processing ». Proceedings of Sixth World Conference on Titanium, 1173-1178, (1988).

[8] **Y.R. Mahajan**, **D. Eylon**, **C.A. Kelto** and **F.H. Froes**. « Evaluation of Ti-10V-2Fe-3Al powder compacts produced by the ROC method ». Progress in Powder Metallurgy, **41**, 163-171, (1986).

[9] **Y.R. Mahajan**, **D. Eylon**, **C.A. Kelto**, **T. Egerer** and **F.H. Froes**. « Modification of titanium powder metallurgy alloy microstructure by strain energizing and rapid omni-directional compaction ». Titanium, Science and Technology, **1**, 339-346, (1985).

[10] **C.A. Kelto**. « Rapid omnidirectional compaction ». Metals Handbook, Ninth Edition, Powder Metallurgy, **7**, 542-546, (1984).

[11] **D. Eylon**, **C.A. Kelton**, **A.F. Hayes** and **F.H. Froes**. « Low temperature compaction of titanium alloys by rapid omnidirectional compaction (ROC) ». Progress in Powder Metallurgy, **43**, 33-47, (1987).

[12] D. Raybould. « Cold dynamic compaction of pre-alloyed titanium and activated sintering ». Progress in Powder Metallurgy, 38, 575-589, (1983).

[13] **C.A. Kelto**, **B.A. Kosmal**, **D. Eylon** and **F.H. Froes**. « Titanium powder metallurgy - A perpective ». "Powder Metallurgy of Titanium Alloys". Edited by F.H. Froes and J.E. Smugeresky, 1-19, (1980).

[14] "Materials Properties Handbook - Titanium Alloys". Edited by ASM International (1994)

Chapitre 5

Gestion de la zone interfaciale fibre/matrice

5.1 Estimation des interactions titane/carbone dans le matériau composite lors de son élaboration 143

5.2 Interposition d'une protection à l'interface F/M 145

5.2.1 Conception d'une barrière de diffusion métallique....146
5.2.2 Etude expérimentale....147
5.2.2.1 Méthode....147
5.2.2.2 Préparation des échantillons....148
5.2.3 Résultats et discussion....149
5.2.3.1 Etude du système W/Ti....149
5.2.3.2 Etude du système C_A/Cu/W....150
5.2.3.3 Etude du système $C_{A/B}$/Cu/W/Ti....151
5.2.3.4 Système $C_{A/B}$/Cu/W/Ti....154
5.2.4 Conclusion partielle....156

5.3 Etude de l'interaction Ti/C à température modérée 157

5.3.1 Etude expérimentale....157
5.3.1.1 Préparation des échantillons....157
5.3.1.2 Caractérisation des échantillons....158
5.3.2 Résultats et discussion....160
5.3.2.1 Détermination des paramètres de diffusion....161
5.3.2.2 Mécanisme de formation de TiC....165
5.3.3 Conclusion partielle et perspectives....168

5.4 Discussion et conclusion 168

Chapitre 5

Gestion de la zone interfaciale fibre/matrice

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les interactions entre le renfort et la matrice. Les conditions d'utilisation du matériau n'étant pas très sévères, à 400°C pendant de longues durées ou à 700°C pendant des durées brèves, nous ne nous intéresserons qu'à l'influence de la technique d'élaboration sur l'apparition d'une zone réactionnelle, le chapitre précédent ayant permis de déterminer les paramètres de consolidation de la matrice de titane.

Grâce à la métallurgie des poudres et à un procédé d'élaboration associant simultanément la température et la pression, il est possible de densifier et de consolider de la poudre de titane à des températures beaucoup plus basses que celles habituellement utilisées pour l'élaboration de matériau composite à matrice de titane par la voie solide (voir le premier chapitre). Cependant, ces températures sont-elles suffisamment basses pour éviter les interactions entre le renfort (les fibres de carbone) et la matrice (le titane) qui ne sont pas en équilibre thermodynamique ? C'est ce que nous allons vérifier tout au long de ce chapitre avant de choisir définitivement les paramètres d'élaboration du matériau composite.

5.1 Estimation des interactions titane/carbone dans le matériau composite lors de son élaboration

Dans un premier temps, nous allons vérifier les interactions fibres/matrices (F/M) au sein du matériau composite élaboré pour les températures et temps de maintien déterminés au chapitre précédent. Pour cela, nous avons réalisé et densifié, par compression uniaxiale à chaud sous vide secondaire à 600, 650 et 700°C pendant 30 minutes ou 1 heure et sous une pression

constante de 200 MPa, un mélange de poudre de titane et de fibres de carbone coupées (longueur ≈ 1 mm).

Ces échantillons, de la forme d'une pastille de 12 mm de diamètre, ont ensuite été tronçonnés suivant un diamètre. Les sections ont été polies puis attaquées dans un mélange 50% eau/50% HF en volume (pour dissoudre le titane et révéler le carbure de titane, produit de la réaction entre le carbone et le titane) et enfin observées au microscope électronique à balayage (figure 5.1).

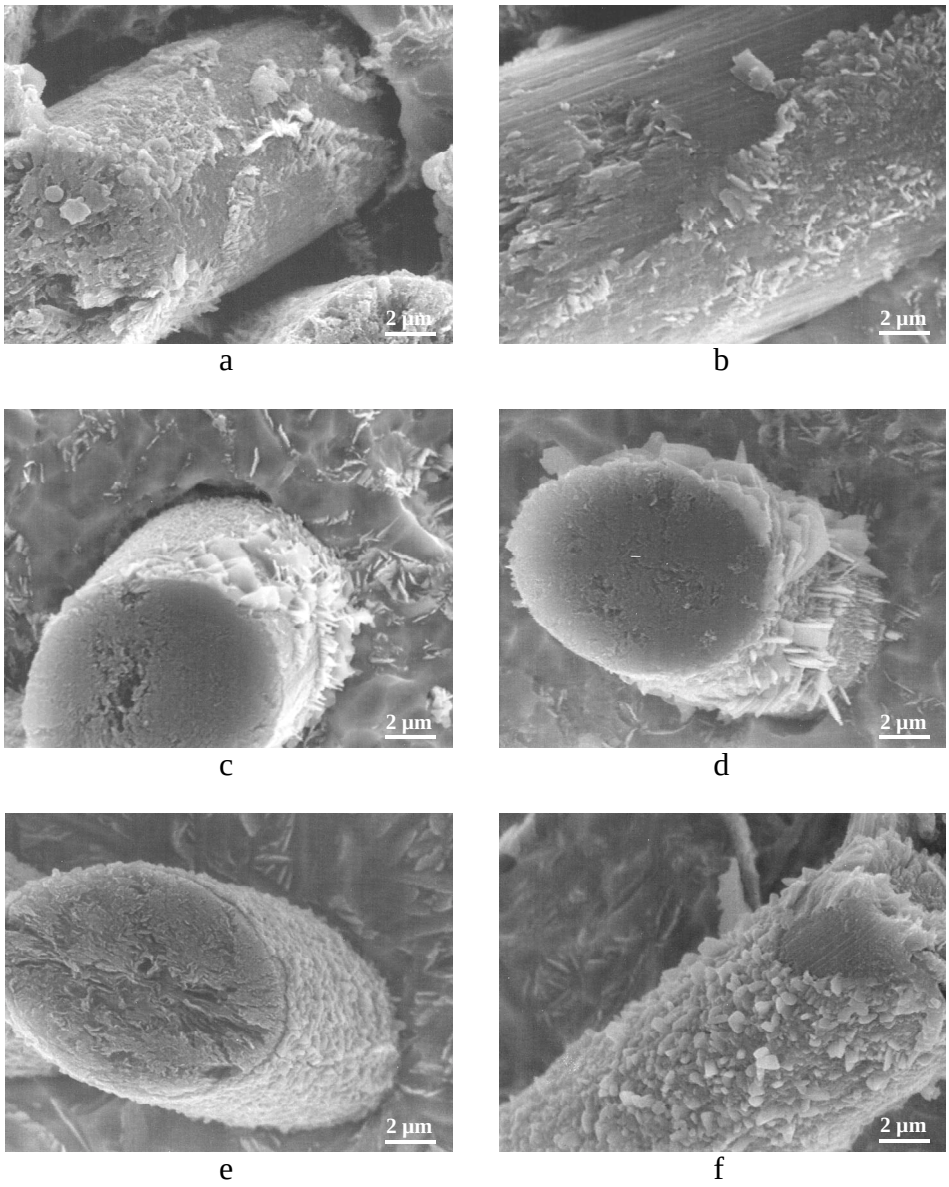


FIG. 5.1 - Observations au MEB du carbure de titane formé à l'interface fibre/matrice aux cours de l'élaboration, sous 200 MPa, du matériau composite à :

a- 600°C pendant 30 minutes b- 600°C pendant 1 heure c- 650°C pendant 30 minutes
d- 650°C pendant 1 heure e- 700°C pendant 30 minutes f- 700°C pendant 1 heure

Ces photographies mettent en évidence plusieurs aspects intéressants :

- les zones d'interactions F/M n'augmentent pas de manière significative, quand la durée de maintien en température passent de 30 minutes à 1 heure,
- au cours des maintiens d'une demi-heure et d'une heure à 600 et 650°C, il apparaît à la surface des fibres des cristallites de TiC,
- une couche continue de TiC n'apparaît qu'à partir de 700°C,
- les zones d'interactions augmentent avec la température de maintien,
- dans tous les cas, l'épaisseur de la zone réactionnelle reste inférieure à 500 nm.

Ces remarques conduisent à conclure qu'aux températures et durées de maintien nécessaires pour élaborer les CMT faisant l'objet de notre étude, le couple F/M n'est pas exempt d'interaction, se traduisant par l'apparition de cristallites de carbure de titane après ne serait-ce qu'une demi-heure de maintien à 600 et 650°C et d'une couche continue de carbure à la suite d'une demi heure de maintien à 700°C. Cependant, ces interactions sont très limitées par rapport à celles observées notamment lors de l'élaboration du matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres de carbone par la voie liquide [1]. Nous avons donc, d'ores et déjà, la confirmation que la baisse des températures d'élaboration permise par la discrétisation de la matrice sous forme de poudre et l'action simultanée des température et pression, permettent de limiter fortement les interactions entre le renfort et la matrice. Néanmoins, la formation du carbure de titane se fait au détriment des fibres qui s'en trouvent dégradées, voyant ainsi diminuer leurs caractéristiques mécaniques, ce qui engendre une baisse de performances des matériaux composites dont le renfort a été affaibli. Il est donc très important de contrôler ces interactions F/M et de réduire encore l'épaisseur de la zone interfaciale fragile. Il est en tout cas essentiel que l'épaisseur de la couche de TiC, dont la déformation à la rupture est inférieure à 0,7 %, reste inférieure à quelques centièmes du diamètre de la fibre pour éviter des effets d'entaille rédhibitoires pour le renfort du composite. De plus, nous ne pouvons rien attendre de positif sur le plan mécanique de la présence au voisinage de la zone interfaciale F/M, de petites cristallites de phase extrêmement fragile.

5.2 Interposition d'une protection à l'interface F/M

Deux moyens principaux existent pour diminuer les interactions entre renfort et matrice. Abaisser les températures et durées d'élaboration, ce qui a été réalisé au chapitre précèdent ou

protéger la fibre par l'intermédiaire d'un dépôt qui fera office de barrière de diffusion. C'est cette deuxième voie que nous allons maintenant suivre pour tenter de réduire encore l'importance de la zone interfaciale fragile.
Cependant, pour que les efforts et les coûts supplémentaires induits soient acceptables, il faut que l'efficacité de la barrière de diffusion soit indiscutable. Si c'était le cas, il serait peut-être alors possible d'augmenter les températures d'élaboration du matériau afin d'améliorer les caractéristiques de la matrice.

5.2.1 Conception d'une barrière de diffusion métallique

Avant de choisir la composition du dépôt qui pourrait être appliqué sur les fibres afin d'obtenir une barrière de diffusion, il est nécessaire de réaliser une analyse fonctionnelle de cette protection :

- le diamètre des fibres de carbone utilisées (10 µm) n'autorise pas la formation d'une zone fragile de plus de 1 µm,

- la formation ou le dépôt d'une phase fragile sur les fibres doivent par conséquent être évités,

- la phase en contact avec les fibres ne doit pas former de composé ou de solution solide avec le carbone afin de respecter l'intégrité du renfort,

- la phase en contact avec le titane peut éventuellement interagir avec la matrice pourvu que la diffusion du titane vers les fibres soit suffisamment ralentie et que les performances de la matrice soient maintenues au voisinage de la zone interfaciale F/M,

- la présence d'éléments augmentant la ductilité de la matrice au voisinage de l'interface fibre/matrice est capable d'augmenter le phénomène de répartition de la charge entre les morceaux de fibres après la microfissuration du renfort. En effet, une plastification aisée de la matrice proche des fibres peut augmenter la longueur critique de fibre nécessaire au transfert de charge et « émousser les fonds de fissure ». Ces deux phénomènes entraînent une diminution des concentrations de contraintes et un ralentissement ou un arrêt de la fissuration de l'interphase ou du renfort [2].

Néanmoins, la taille d'une telle zone de protection doit être limitée pour préserver les propriétés mécaniques de la matrice.

Ces exigences peuvent orienter la conception de la zone interfaciale vers l'interposition d'une barrière « éphémère », composée de couches métalliques, dont la présence protégerait le renfort et qui disparaîtrait lors de l'élaboration du matériau composite sans former de phases fragiles tout en augmentant localement la ductilité de la matrice.

La grande inertie chimique des deux couples C/Cu et Cu/W, les propriétés bétagènes du cuivre et du tungstène susceptibles d'augmenter la ductilité du titane, la compatibilité de leur point de fusion avec le procédé d'élaboration et la faible diffusivité du titane dans le tungstène par rapport à celle du tungstène dans le titane nous ont conduit à proposer, comme barrière de diffusion, la séquence de phases suivante : C/Cu/W/Ti [3][4].

Cependant, la cohabitation des quatre éléments les uns à côté des autres est susceptible de modifier leur activité chimique respective et d'empêcher les effets désirés : une légère dissolution du tungstène dans le titane et la formation d'une très faible quantité de carbure de titane. Il est donc nécessaire de vérifier la stabilité chimique d'une telle séquence susceptible d'être utilisée en tant que barrière de diffusion.

5.2.2 Etude expérimentale

Avant de vérifier l'efficacité de cette barrière de diffusion interposée directement entre les fibres de carbone et la poudre de titane au cours de l'élaboration du composite, nous avons effectué une étude modèle à l'aide de substrats plans.

5.2.2.1 Méthode

Nous avons choisi de mener ce travail en quatre étapes permettant d'étudier successivement :

1- les interactions chimiques entre le titane et le tungstène (étape I),
2- l'inertie chimique du système C/Cu/W (étape II),
3- la stabilité du système C/Cu/W/Ti (étape III),
4- l'influence de l'épaisseur du dépôt de tungstène sur le système précédent (étape IV).

Cette étude a été réalisée pour des températures de 700°C et plus, sachant que 700°C est la température d'élaboration la plus élevée déterminée au chapitre 4. De telles températures sont susceptibles d'accentuer les mécanismes d'interaction aux interfaces. En effet, à des températures inférieures à 700°C, les interactions fibres/matrice ne sont pas encore très développées et ne facilitent pas la mise en évidence de l'efficacité de l'interposition d'une zone tampon.

5.2.2.2 Préparation des échantillons

Les échantillons réalisés pour traiter les différentes étapes énoncées précédemment ont été obtenus par dépôt PVD (dépôt physique en phase vapeur) de Cu, W et carbone ou titane, sur des substrats de titane (20 x 20 x 1 mm^3) pour la première et sur des substrats de carbone (20 x 20 x 2 mm^3) de deux microstructures différentes pour les trois autres. Nous allons, en effet, étudier aussi l'influence de la microstructure sur les interactions chimiques. Les grains du substrat de carbone A sont orientés aléatoirement alors que les plans graphitiques du substrat B sont parallèles à la surface du substrat.

Les caractéristiques des différents échantillons sont résumées dans le tableau 5.1.

	Composition des différentes couches			
Echantillons	**Carbone (2 µm)**	**Cuivre**	**Tungstène**	**Titane**
Etape I	-	-	200 nm	1 µm
Etape II	Carbone A	2 µm	200 nm	-
Etape III	Carbone A et B	225 nm	165 nm	180 nm
Etape IV	Carbone A	1 µm	150 et 300 nm	300 nm

TAB. 5.1 - Composition chimique et épaisseur des couches des différentes séquences

Une fois préparés, les échantillons sont disposés dans une enceinte pour subir un traitement thermique entre 550 et 850°C grâce à un chauffage haute fréquence (figure 5.2). Les recuits sont réalisés sous argon purifié, mais pour s'affranchir de toute pollution, les échantillons sont placés dans un suscepteur en titane destiné à capter les impuretés résiduelles de l'enceinte.

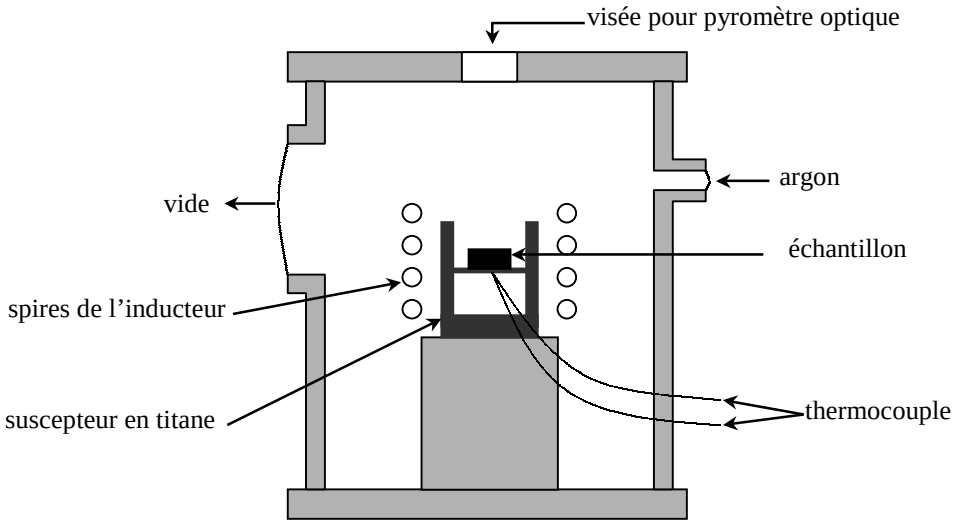


FIG. 5.2 - Schéma du dispositif de traitement thermique des échantillons

5.2.3 Résultats et discussion

Les échantillons ont été analysés par la technique RBS (Rutherford Back Scattering) et la spectroscopie d'électrons Auger (AES).

5.2.3.1 Etude du système W/Ti

Les échantillons correspondant à cette première étape d'étude ont été traités à 800 et 850°C pendant 30 minutes et comparés à l'échantillon non recuit. La figure 5.3 présente leur spectre RBS.

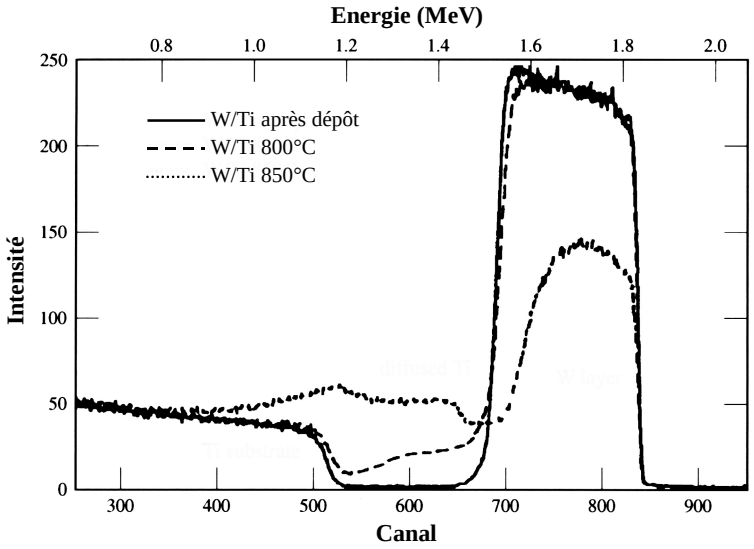


FIG. 5.3 - Spectres RBS des échantillons de la phase I

Ces analyses montrent une très faible interdiffusion entre le titane et le tungstène à 800°C et une interdiffusion modérée à 850°C. Plus précisément, les profils de concentration (figure 5.4) déduits des spectres RBS de l'échantillon traité à 800°C pendant 30 minutes, grâce à un traitement numérique utilisant le programme RUMP, indiquent que la diffusion du titane dans le tungstène est plus faible que celle du tungstène dans le titane. En effet, le tungstène pénètre jusqu'à une profondeur de 340 nm dans le titane alors que la distance de diffusion du titane dans le tungstène n'est que de 80 nm.

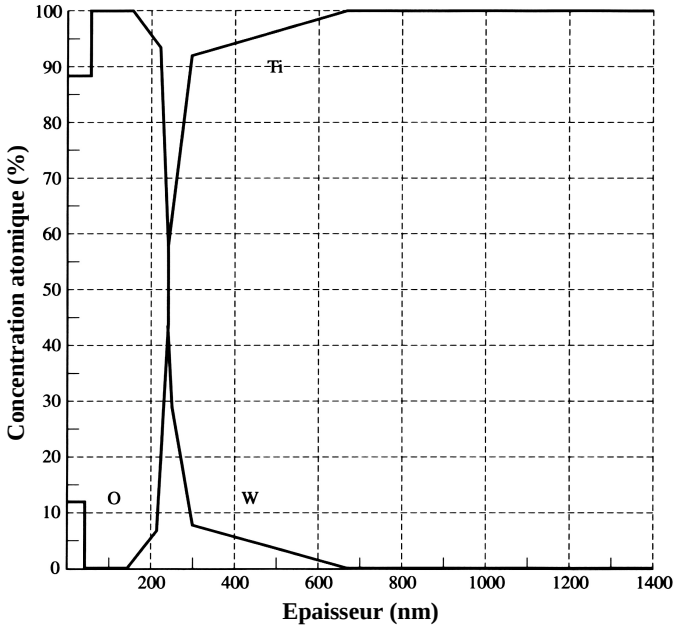


FIG. 5.4 - Profils de concentration obtenus par RBS d'un échantillon de la phase I recuit 30 minutes à 800°C

Cette plus faible diffusion du titane dans le tungstène est favorable à la protection du substrat de carbone contre l'agressivité du titane, puisqu'elle empêche le contact entre le carbone et le titane et inversement. D'un autre coté, la diffusion plus importante du tungstène dans le titane devrait tendre à maintenir une certaine proportion de phase Ti_β dans la matrice de Ti_α. En conclusion, nous pouvons dire que dans une première approche, le couple W/Ti présente le comportement attendu en vue de la protection des fibres de carbone.

5.2.3.2 Etude du système C_A/Cu/W

Les échantillons correspondant à la phase II de l'étude, permettant d'évaluer la stabilité du système C_A/Cu/W, ont été traités à 750 et 850°C pendant 30 minutes et comparés à l'échantillon non recuit à l'aide de la technique RBS (figure 5.5).

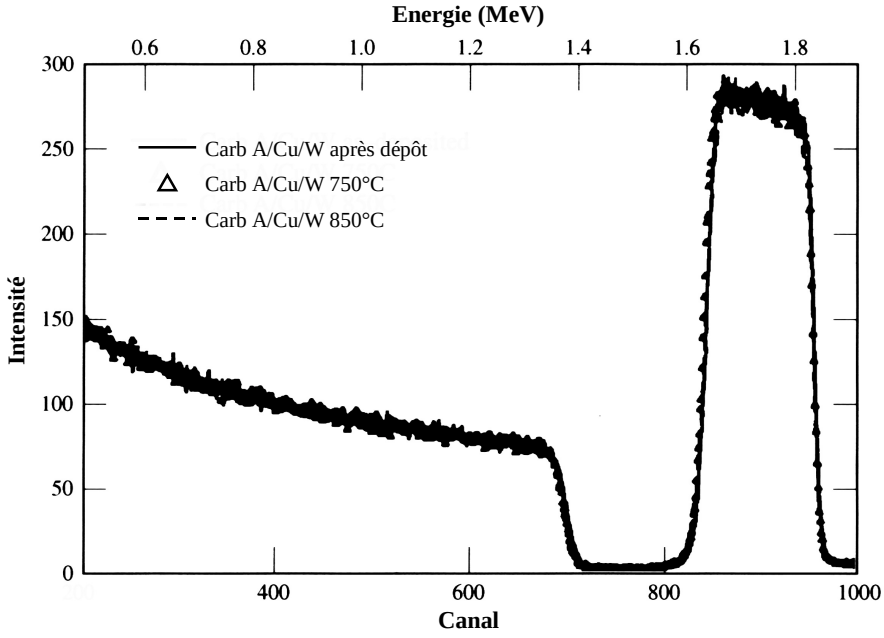


FIG. 5.5 - Spectres RBS des échantillons de la phase II

Il s'avère que les spectres des trois échantillons se superposent parfaitement, nous pouvons donc conclure que la stabilité chimique du système C/Cu/W est très grande et que le cuivre joue efficacement le rôle de barrière de diffusion entre le carbone et le tungstène. Cependant, cette grande stabilité ne permet pas d'anticiper son efficacité lorsque le titane est placé devant le tungstène. Il convient donc d'étudier maintenant le système complet C/Cu/W/Ti.

5.2.3.3 Etude du système $C_{A/B}$/Cu/W/Ti

L'analyse de ces échantillons révèle que la présence du titane modifie complètement le comportement protecteur de la barrière de diffusion.

Dans un premier temps, les spectres RBS de la figure 5.6 montrent une différence de réactivité entre les deux types de carbone. En effet, alors que les interactions entre les couches métalliques et le substrat A, pour lequel les grains de carbone sont orientés d'une manière désordonnée, deviennent notables à 700°C, il faut attendre 750°C pour le substrat B, dont les plans graphitiques sont orientés parallèlement à la surface.

Nous pouvons donc conclure qu'une orientation préférentielle des plans graphitiques perpendiculairement à la direction de diffusion entraîne une baisse de la réactivité du carbone vis-à-vis d'éléments métalliques.

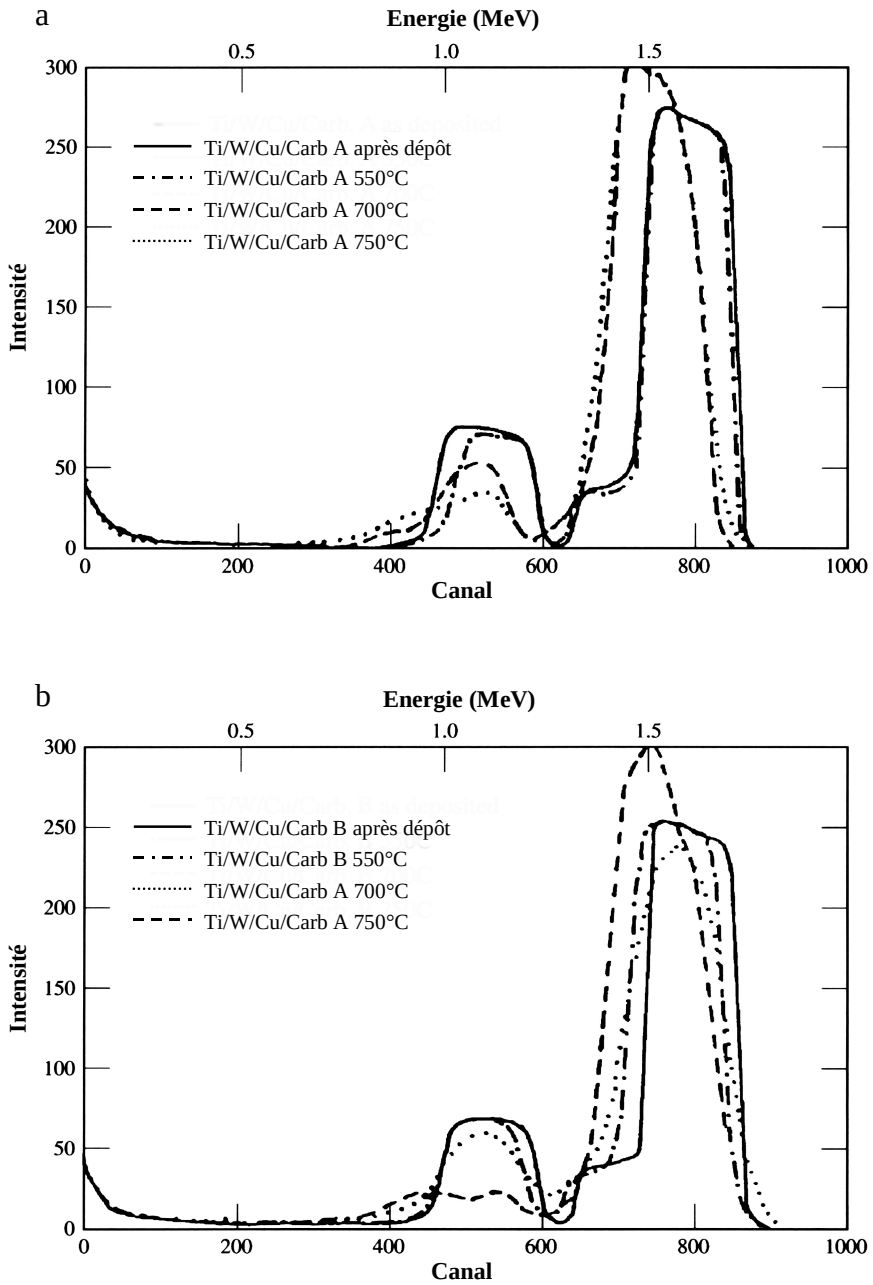


FIG. 5.6 - Spectres RBS des échantillons de la phase III

a- Carbone A b- Carbone B

Dans un second temps, les profils de concentration obtenus par AES (figure 5.7) d'un échantillon du système C_B/Cu/W/Ti traité à 750°C pendant 30 minutes montrent une diffusion significative du titane à travers les couches de tungstène et de cuivre en direction du substrat de carbone et une diffusion du cuivre vers le titane. Que ce soit pour le titane ou le cuivre, ces deux éléments ne restent pas en solution dans le tungstène. En effet, nous n'observons de gradient continu de concentration ni de l'un ni de l'autre dans le tungstène.

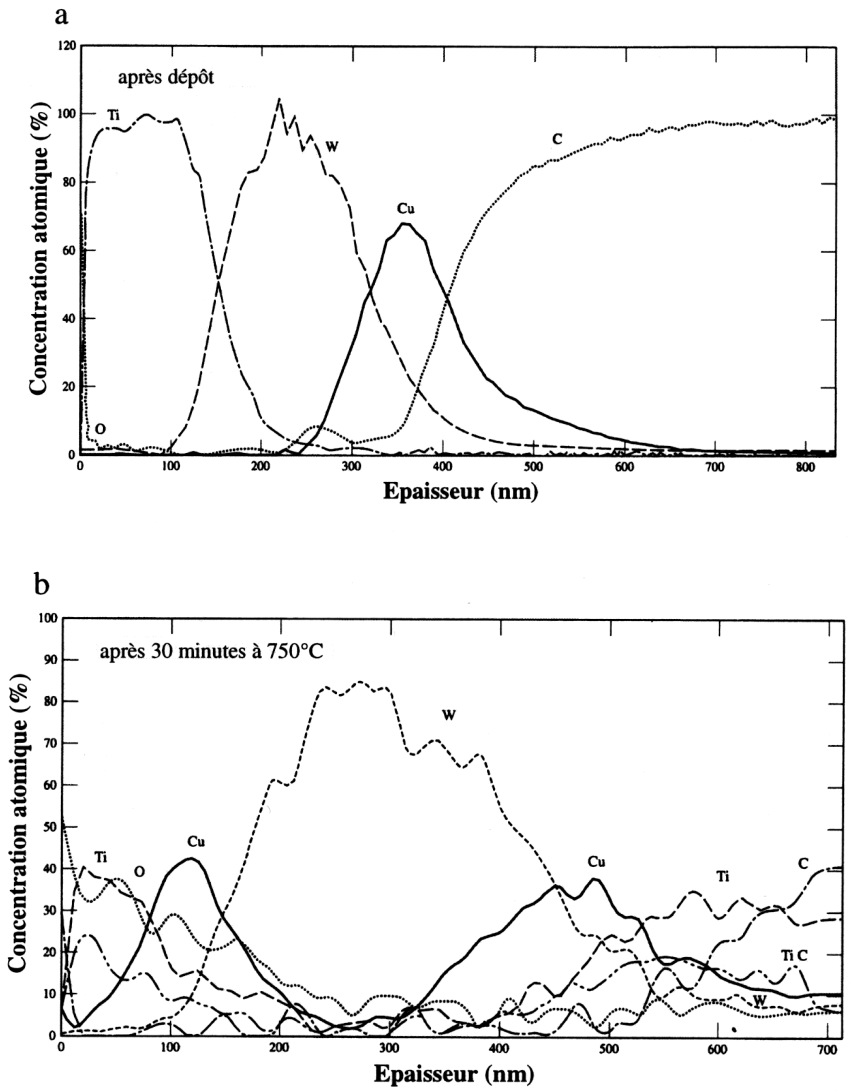


FIG. 5.7 - Profils de concentration d'un échantillon de la phase III : C_B/Cu/W/Ti

a- non recuit b- recuit 30 minutes à 750°C

Ces observations indiquent que la stabilité du système C/Cu/W est détruite par la présence de titane dans la séquence globale C/Cu/W/Ti. Cette présence permet la diffusion des différents éléments en changeant leur activité chimique. Le cuivre diffuse dans le titane à travers le tungstène et le titane diffuse dans le carbone à travers le tungstène et le cuivre. Ainsi, une quantité non négligeable de TiC se forme à l'interface Cu/C pendant qu'une grande partie du cuivre se dissout dans le titane.

Ces résultats remettent en cause l'efficacité de la barrière de diffusion proposée, puisque, malgré le dépôt de tungstène et de cuivre entre le titane et le carbone, il y a formation de carbure de titane au détriment du substrat de carbone. Il reste néanmoins à vérifier la persistance de ces résultats quand l'épaisseur des couches métalliques déposées augmente.

5.2.3.4 Système $C_{A/B}$/Cu/W/Ti

Pour étudier l'influence de l'épaisseur de cuivre et de tungstène, nous avons déposé sur le substrat de carbone A, 1 micromètre de cuivre et 150 ou 300 nanomètres de tungstène puis traité les échantillons à 850°C pendant 30 minutes. Les spectres RBS de la figure 5.8 indiquent clairement une diminution des interactions chimiques entre les différentes couches quand l'épaisseur de tungstène augmente de 150 à 300 nm.

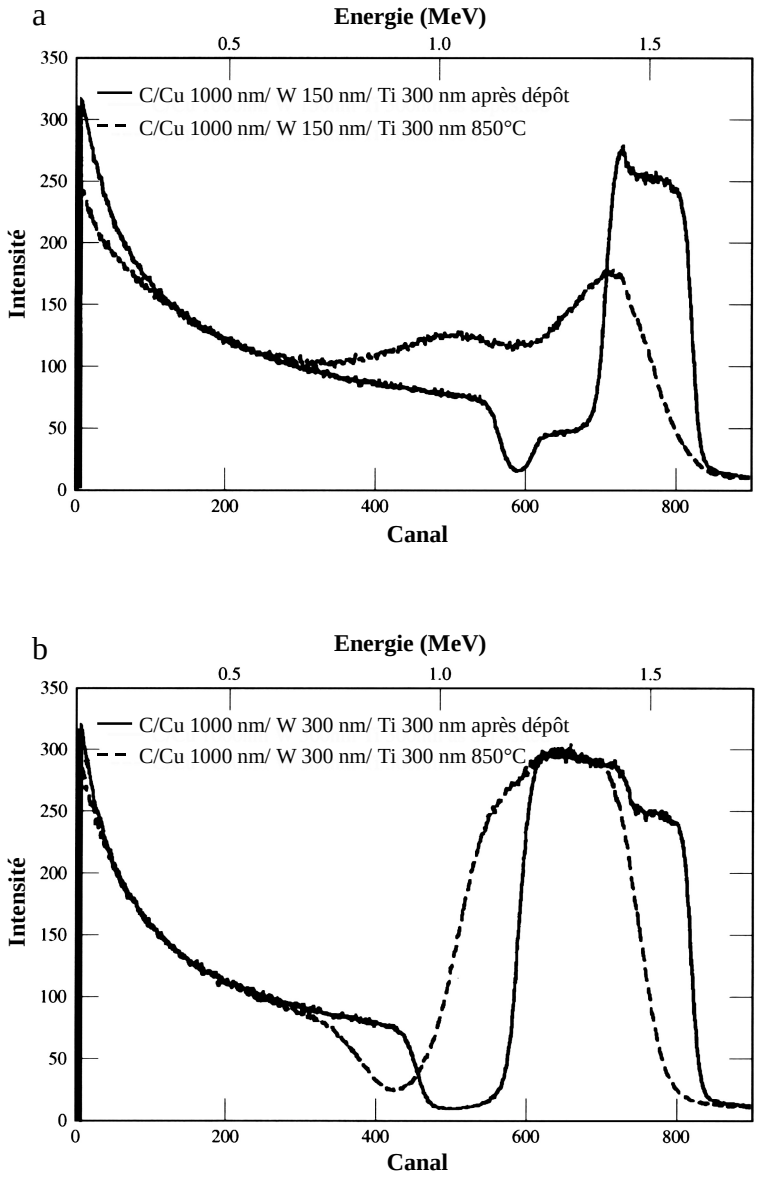


FIG. 5.8 - Spectres RBS des échantillons de la phase IV

a- avec un dépôt de tungstène de 150 nm b- avec un dépôt de tungstène de 300 nm

Cependant, les profils de concentration obtenus par AES et présentés à la figure 5.9, d'un échantillon contenant 300 nm de tungstène avant et après un recuit à 850°C pendant 30 minutes, montrent encore la diffusion du cuivre dans la couche de titane et la formation de TiC à l'interface Cu/C.

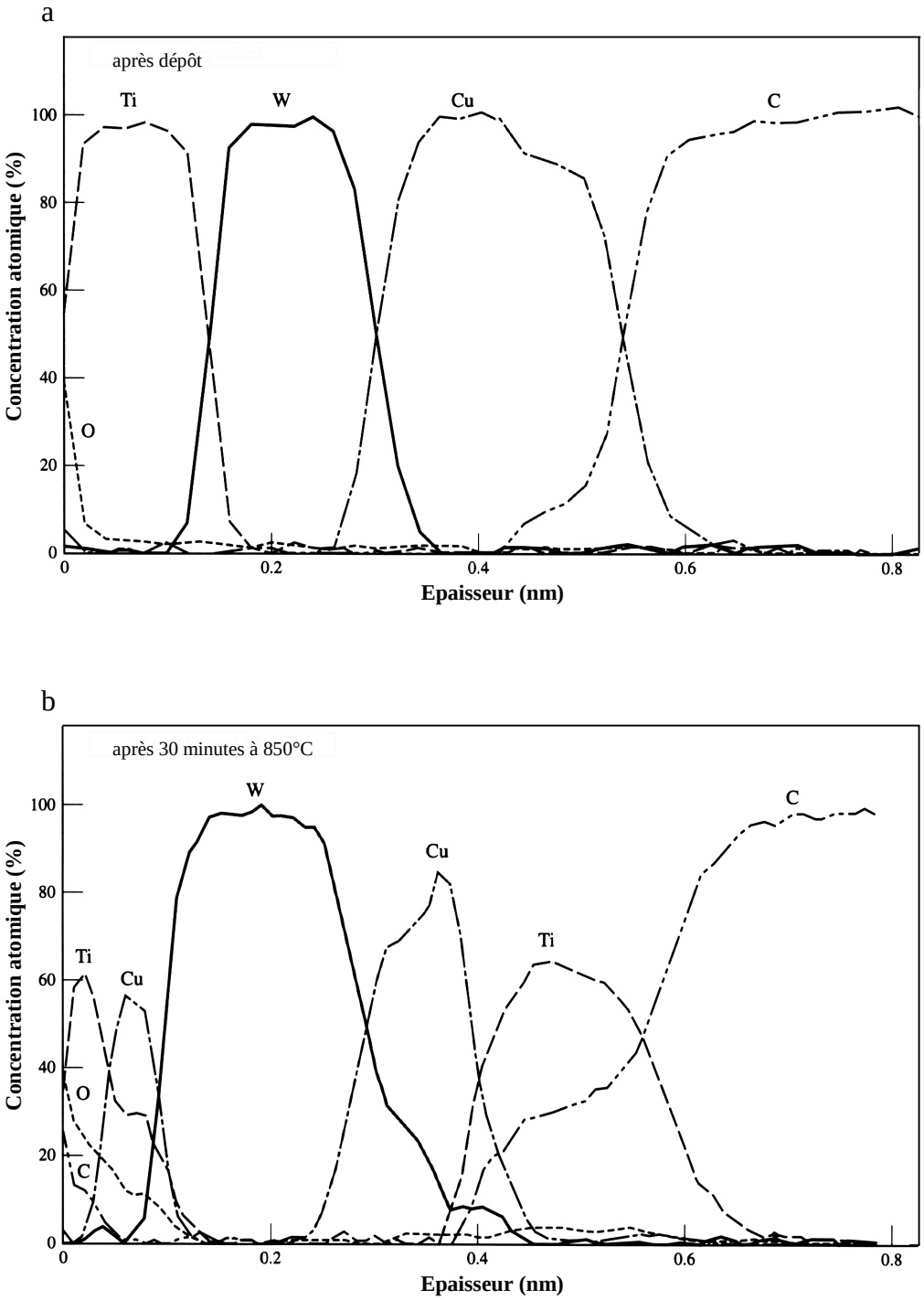


FIG. 5.9 - Profils de concentration d'un échantillon de la phase IV avec un dépôt de 300 nm de tungstène

a- non recuit b- recuit 30 minutes à 850°C

L'augmentation de l'épaisseur de tungstène a pour effet de ralentir les phénomènes de diffusion mais n'empêche nullement la formation de carbure de titane.

5.2.4 Conclusion partielle

Afin de protéger les fibres de carbone de l'extrême réactivité du titane et bien qu'elle ne cause que des zones réactionnelles limitées aux températures d'élaboration déterminées au chapitre 4, nous avons étudié la possibilité de revêtir les fibres par une barrière de diffusion. La conception d'une telle zone et les exigences correspondantes ont été déterminées par une analyse fonctionnelle du problème et nous ont conduit à choisir le système C/Cu/W/Ti comme barrière de diffusion. Nous avons testé son efficacité à l'aide d'études modèles sur substrats plans. Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

1- les stabilités des couples Ti/W et C/Cu ainsi que celle du système C/Cu/W ont été confirmées,

2- la diffusion du titane dans le tungstène est limitée par rapport à celle du tungstène dans le titane, cependant que la dissolution du tungstène dans le titane est lente et remet en cause le caractère éphémère de la barrière de diffusion,

3- la présence du titane perturbe fortement la stabilité du système C/Cu/W en changeant l'activité chimique des divers éléments constituant les différentes couches, si bien que la barrière de diffusion Cu/W n'empêche pas la formation de carbure de titane même à une température de 700°C,

4- l'augmentation de l'épaisseur de tungstène augmente l'efficacité de la barrière de diffusion sans pour autant éviter toute formation de TiC,

5- la réactivité du carbone est moindre lorsque les plans graphitiques sont orientés perpendiculairement aux directions de diffusion.

Il apparaît donc clairement, au terme de cette étude, que l'efficacité de la barrière de diffusion envisagée C/Cu/W/Ti est décevante. En effet, aux températures d'élaboration déterminées au chapitre précédent, nous n'observons que des interactions limitées entraînant la formation d'une zone réactionnelle inférieure à 500 nm. Nous étions donc en droit d'attendre d'une

barrière de diffusion, pour qu'elle soit envisageable, qu'elle empêche toute réaction et formation de carbure de titane, permettant ainsi d'augmenter les températures d'élaboration. Or, même à 700°C, la formation de TiC est significative.

L'utilisation de cette barrière de diffusion ne se justifie donc pas, d'autant que sa mise en œuvre sur un renfort fibreux serait délicate et coûteuse. Incontestablement, les diminutions des température et durée d'élaboration des composites paraissent plus efficaces.

5.3 Etude de l'interaction Ti/C à température modérée

Pour comprendre comment diminuer ou mieux gérer les interactions entre le titane et les fibres lors de l'élaboration du matériau composite, nous avons également étudié les interactions entre le titane et le carbone aux voisinages des températures d'élaboration choisies au chapitre précédent (600-700°C) et des températures d'utilisation pour de longues durées (400°C).

5.3.1 Etude expérimentale

Beaucoup de chercheurs se sont déjà intéressés à l'étude des interactions Ti/C, mais la plupart de ces travaux se situent dans des gammes de températures élevées, 600 à 1400°C, ou très élevées, 1500 à 2700°C [5-18]. Cependant, les résultats obtenus au niveau des coefficients de diffusion et des énergies d'activation sont très disparates. Ces différences s'expliquent par l'ampleur des gammes de températures étudiées, par les différences de moyens de caractérisation employés et/ou par la microstructure des matériaux utilisés (carbone amorphe ou cristallisé, titane polycristallin ou monocristallin). Il apparaît donc difficile d'extrapoler ces résultats pour les températures qui nous intéressent, entre 400 et 700°C. C'est pourquoi nous avons engagé une étude expérimentale à l'aide de substrats plans destinée à comprendre les interactions titane/carbone et déterminer les facteurs contrôlant la diffusion, tels que les coefficients de diffusion et les énergies d'activation à températures modérées.

5.3.1.1 Préparation des échantillons

Les couples titane/carbone sont préparés en déposant de fines couches de titane (quelques centaines de nanomètres) sur des substrats plans de carbone vitreux se présentant sous la forme de pastille de 14 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur.

Les dépôts sont réalisés par PVD en utilisant la technique de pulvérisation magnétron. Pour éviter toute interaction entre le substrat et le titane déposé, les échantillons sont maintenus à température ambiante pendant toute l'opération. Les échantillons ainsi préparés ont ensuite été recuits à 400, 450, 500, 550, 600 et 750°C dans l'enceinte utilisée au paragraphe précédent (figure 5.2).

La durée des recuits a été fixée à 30 minutes, mais certains échantillons ont été traités à 500°C pendant 30, 90 et 180 minutes pour déterminer la cinétique de croissance de la zone interfaciale.

5.3.1.2 Caractérisation des échantillons

Avant de commencer les traitements thermiques, nous avons vérifié que la technique PVD n'entraînait pas la formation de carbure de titane. Les échantillons ont donc été caractérisés juste après le dépôt, dans un premier temps, par diffraction des rayons X à incidence rasante (figure 5.10).

Cette analyse révèle la présence du substrat de carbone, du titane, mais ne montre pas de carbure de titane.

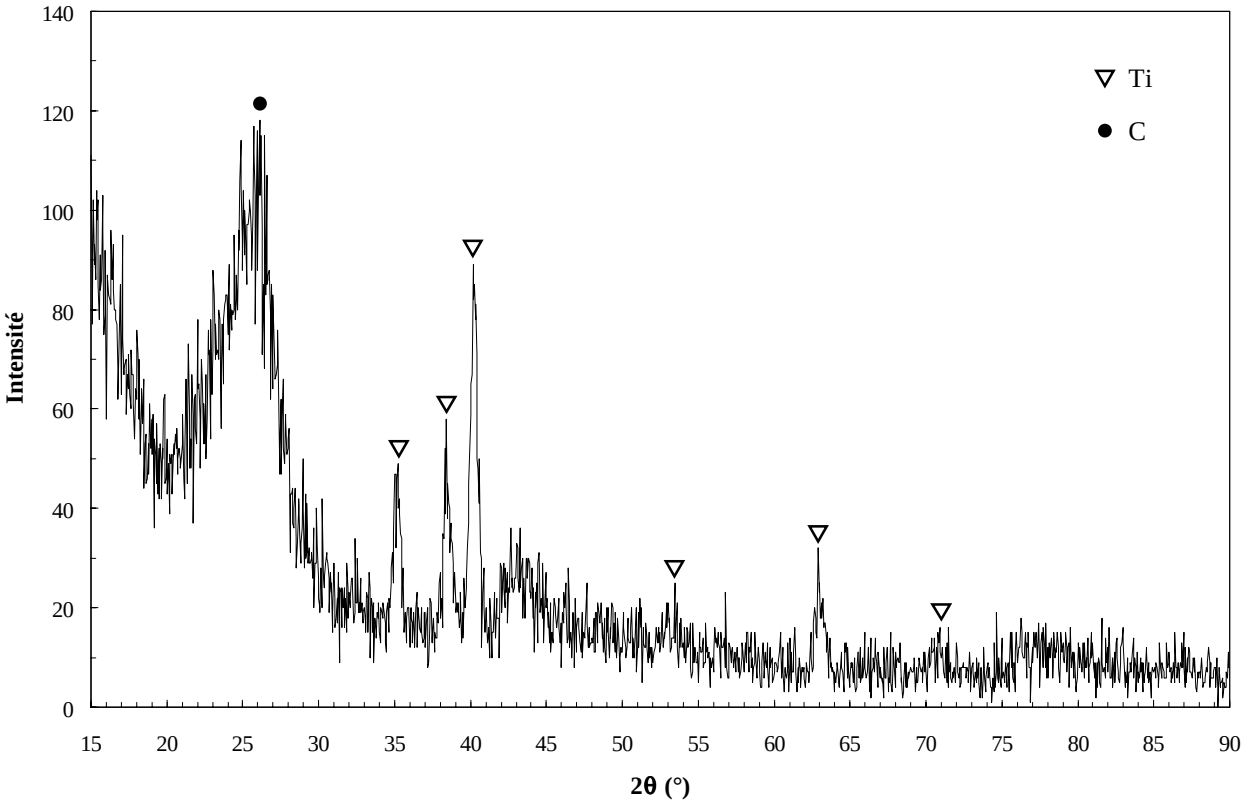


FIG. 5.10 - Diffractogramme aux RX à incidence rasante d'un substrat de carbone revêtu de titane

Pour confirmer ces observations, une analyse par XPS de l'interface Ti/C après le dépôt du titane a été entreprise (figure 5.11).

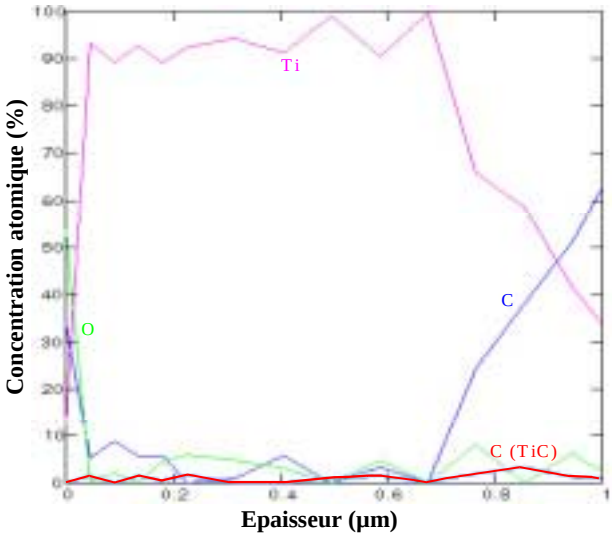


FIG. 5.11 - Spectres XPS d'un substrat de carbone après le dépôt de titane

Ces spectres n'indiquent pas non plus la présence de carbure de titane. Il est donc possible d'affirmer que le TiC observé, lors des futures caractérisations, ne proviendra que des interactions entre le titane et le carbone pendant la durée des recuits, ce qui permettra de ne pas fausser la détermination des paramètres de diffusion et l'étude du mécanisme de formation du carbure de titane à différentes températures.

Grâce à ces constatations, nous pouvons également identifier le pic observé sur le spectre RBS d'un échantillon non recuit (figure 5.12) comme celui du titane.

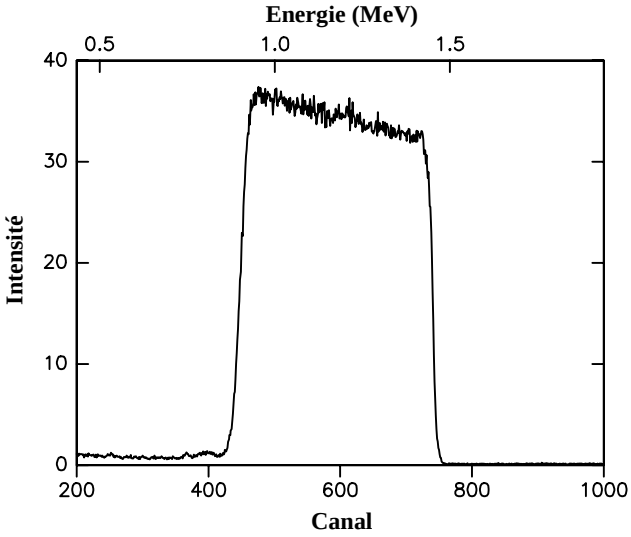


FIG. 5.12 - Spectre RBS d'un substrat de carbone après le dépôt de titane

5.3.2 Résultats et discussion

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la mise en évidence des interactions Ti/C après les recuits. Ainsi, sur le spectre RBS de la figure 5.13 d'un échantillon recuit à 500°C pendant 30 minutes, nous pouvons observer une altération du pic de titane mis en évidence à la figure 5.12. Ce nouveau pic peut être décomposé en deux parties : la première correspond à la couche de titane dans laquelle le carbone a diffusé, et la seconde au titane resté pur.

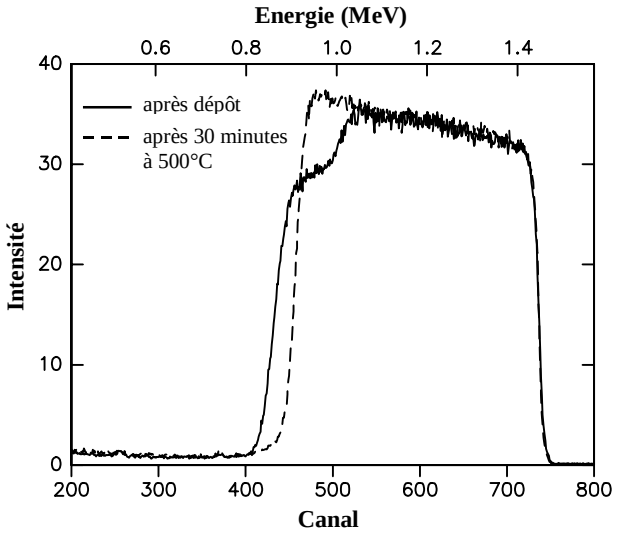


FIG. 5.13 - Spectres RBS d'un substrat de carbone + titane recuit pendant 30 minutes à 500°C

Pour valider ces observations, les échantillons recuits à 500 et 600°C pendant 30 minutes et à 750°C pendant 90 minutes ainsi qu'un échantillon non recuit ont été analysés par diffraction des rayons X à incidence rasante (figure 5.14).

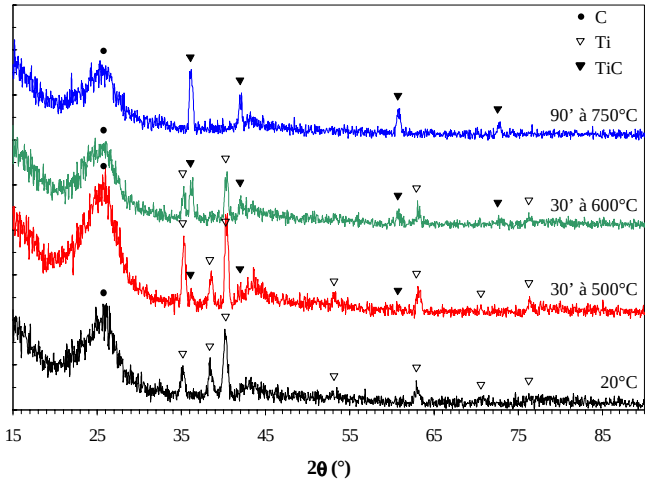


FIG. 5.14 - Diffractogrammes aux RX à incidence rasante d'échantillons de carbone revêtus de titane

A partir de 500°C, nous observons l'apparition des pics du carbure de titane et la disparition progressive des pics du titane entre 500 et 600°C. A 750°C, le titane s'est entièrement transformé en carbure de titane.

Nous pouvons donc attribuer l'épaulement du spectre du titane de la figure 5.13 à l'apparition du pic du carbure de titane.

5.3.2.1 Détermination des paramètres de diffusion

Pour pouvoir mesurer l'épaisseur de carbure de titane formé aux différentes températures choisies, tous les échantillons ont été analysés par RBS (figure 5.15).

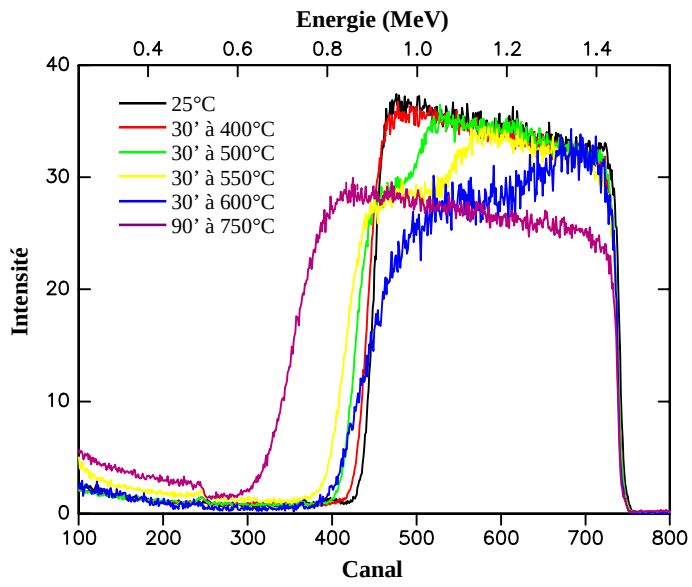


FIG. 5.15 - Spectres RBS de substrats de carbone revêtus de titane

La quantité de TiC a été calculée en comparant les largeurs des pics relatifs au titane restant et au titane partiellement transformé en carbure de titane, respectivement à la largeur du pic initial de titane d'un échantillon non recuit et à la largeur du pic final de carbure de titane de l'échantillon recuit à 750°C pendant 90 minutes pour lequel tout le titane, dont l'épaisseur du dépôt PVD initial est connue, a été transformé. Nous avons pris le rapport des quantités du titane et du carbure de titane égal à 87.5%, c'est-à-dire au rapport des volumes de leur maille élémentaire, selon le calcul suivant :

$$\frac{M_{Ti}/\rho_{Ti}}{(M_{Ti}/M_C)/\rho_{TiC}} \tag{5.1}$$

Les valeurs moyennes des épaisseurs de TiC obtenues (tableau 5.2) sont considérées comme celles d'une couche continue de TiC formée dès le début des interactions entre le titane et le carbone.

Température (°C)	400	450	500	550	600
Epaisseur de TiC (nm)	24 +/- 10	42 +/- 13	116 +/- 18	235 +/- 18	457 +/- 34

TAB. 5.2 - Epaisseur de TiC formé à différentes températures pendant 30 minutes

Nous avons ensuite calculé l'épaisseur de TiC formée en fonction du temps, grâce aux échantillons recuits à 500°C pendant 30, 90 et 180 minutes, et nous avons reporté ces valeurs sur un graphe (figure 5.16) en appliquant la formule (5.2) adoptée généralement pour décrire la croissance par diffusion d'une interphase continue :

$$x = [k.t]^{1/2} \tag{5.2}$$

où x est l'épaisseur de l'interphase, k le coefficient d'interaction chimique et t la durée du recuit isotherme.

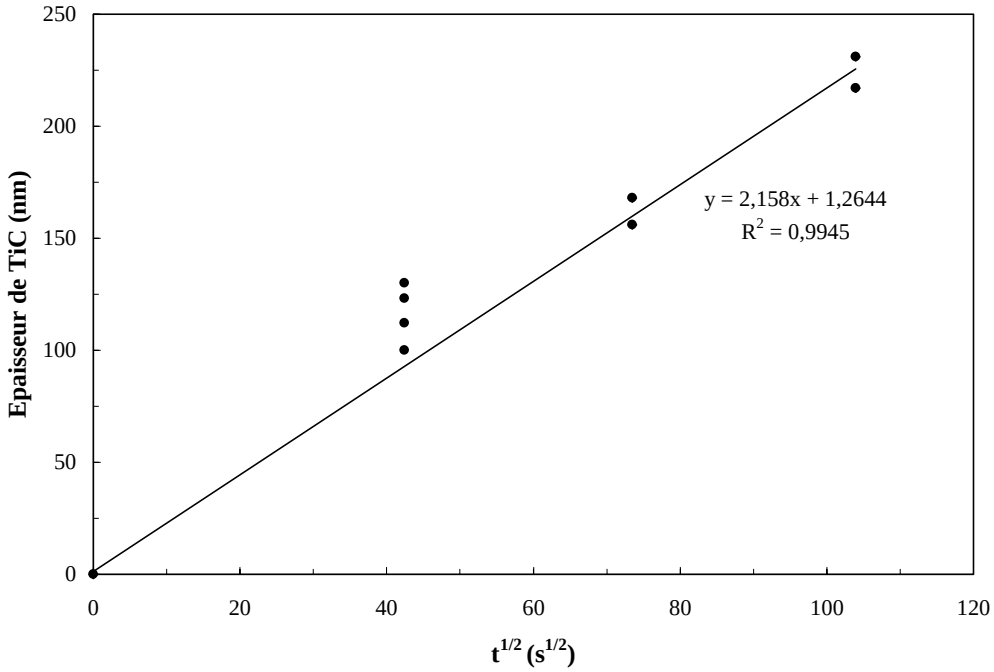


FIG. 5.16 - Evolution de l'épaisseur de TiC formé à 500°C en fonction de la racine carrée du temps

Le comportement linéaire observé à la figure 5.16 pour des temps de recuits très courts ne correspond pas à l'évolution parabolique de la formule 5.2. Une telle différence peut être expliquée par les remarques suivantes :

1- l'incertitude sur les mesures de l'épaisseur de TiC formée est particulièrement importante pour des interactions Ti/C faibles,
2- au début des interactions à basse température, les mécanismes de diffusion peuvent être différents de ceux intervenant au cours de la croissance d'une interphase continue de TiC.

Pour obtenir une estimation des coefficients d'interaction chimique, nous avons décidé d'utiliser la formule 5.2, en considérant que chaque valeur moyenne de l'épaisseur d'une couche de carbure de titane formée pour une température et un temps de recuit donnés correspond à un mécanisme principal d'interaction décrit par la formule 5.2. Les résultats des calculs sont donnés dans le tableau 5.3 qui regroupe les valeurs de l'épaisseur de TiC, les coefficients d'interaction chimique et les températures correspondantes pour des recuits de 30 minutes.

Température (°C)	400	450	500	550	600
Epaisseur de TiC (nm)	24 +/- 10	42 +/- 13	116 +/- 18	235 +/- 18	457 +/- 34
Coefficient d'interaction chimique ($10^{-14}cm^2.s^{-1}$)	0,32 +/-0,26	0,98 +/- 0,6	7,5 +/- 2,5	31 +/- 7	116 +/- 17

TAB. 5.3 - Epaisseurs de TiC formé et coefficients d'interaction chimique obtenus pour des interactions Ti/C à différentes températures pendant 30 minutes

Le tableau 5.3 fournit des données importantes qui permettront d'estimer l'amplitude des réactions Ti/C dans le temps, entre 400 et 600°C, pour le matériau composite en fonction des applications envisagées.

Les valeurs du coefficient d'interaction chimique ont ensuite été reportées dans un graphe semi-logarithmique (figure 5.17) conformément à la formule 5.3 décrivant la cinétique de croissance du carbure de titane :

$$k = k_0.\exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \tag{5.3}$$

où k_o est un coefficient de normalisation et Q l'énergie d'activation.

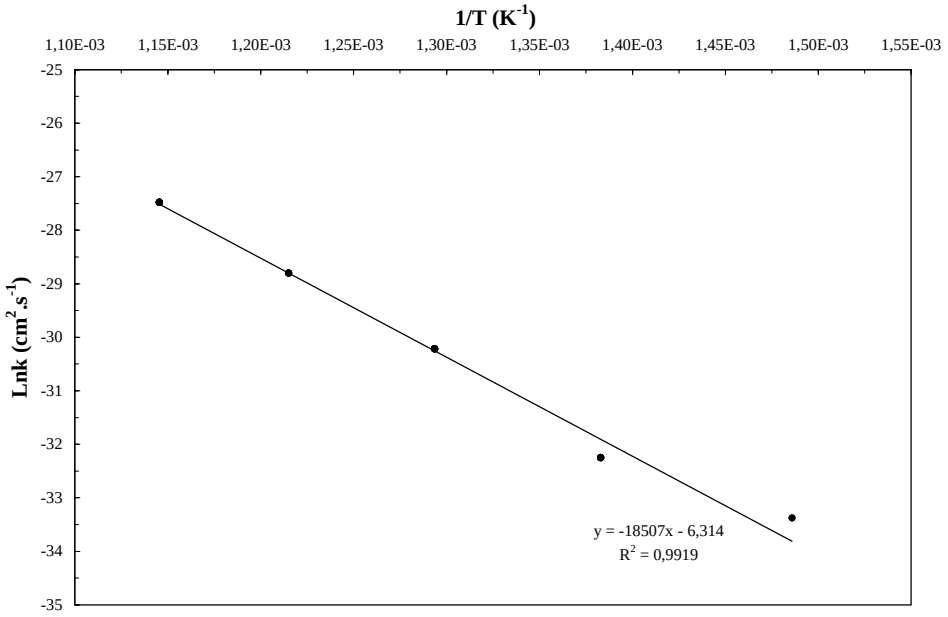


FIG. 5.17 - Courbe d'Arrhenius des coefficients d'interactions chimiques du couple Ti/C entre 400 et 600°C

Nous obtenons $k_0 = (2.55 \pm 2.5).10^{-3} cm^2.s^{-1}$ et $Q = 154 \pm 16$ kJ.mol^{-1} pour des températures comprises entre 400 et 600°C.

Comme le montre la figure 5.18, ces valeurs sont très différentes de celles qu'il a été possible de relever dans la littérature.

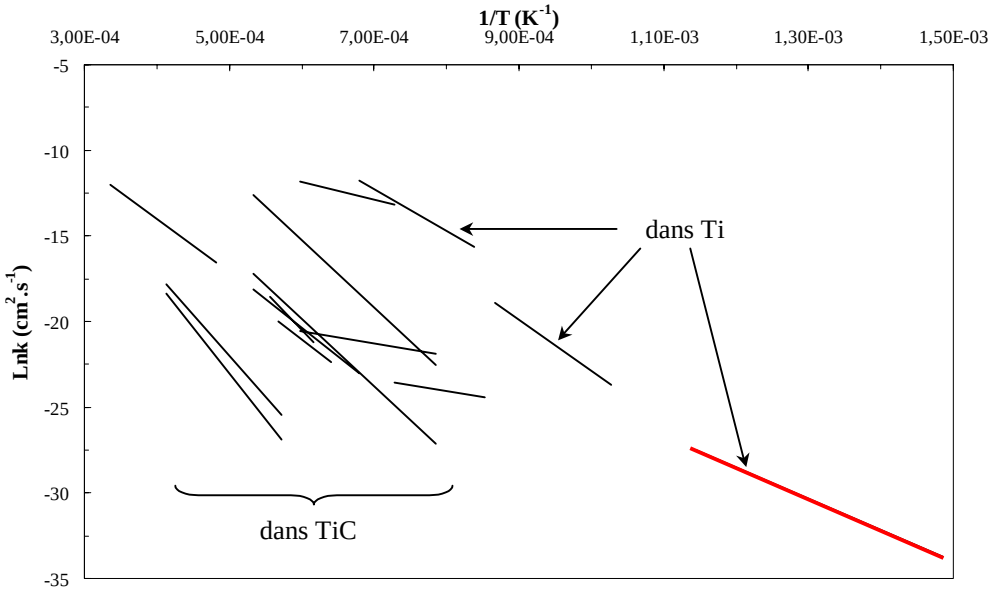


FIG. 5.18 - Courbe d'Arrhenius de la diffusion du carbone dans le titane ou le TiC regroupant les différents résultats de la littérature (en rouge nos résultats)

Considérant que le domaine de températures que nous avons étudié est très différent de celui des autres auteurs, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- l'énergie d'activation liée à l'interaction entre le titane et le carbone à température modérée est plus faible que celles obtenues dans le cas de la diffusion du carbone dans le carbure de titane à plus hautes températures (250-400 $kJ.mol^{-1}$) [8-18]. En revanche, elle est proche de celles correspondant à la diffusion du carbone dans le titane (130-180 $kJ.mol^{-1}$) [5-7] ;

- une tentative d'extrapolation vers les basses températures des résultats regroupés à la figure 5.18 montre que les coefficients d'interaction chimique que nous avons trouvés sont inférieurs à ceux de la littérature concernant la diffusion du carbone dans le titane, mais supérieurs à ceux de la diffusion du carbone dans le carbure de titane,

- une augmentation des températures de recuit entre 400 et 600°C tend à rapprocher les coefficients d'interaction chimique de ceux trouvés dans le cas d'une diffusion du carbone dans le carbure de titane.

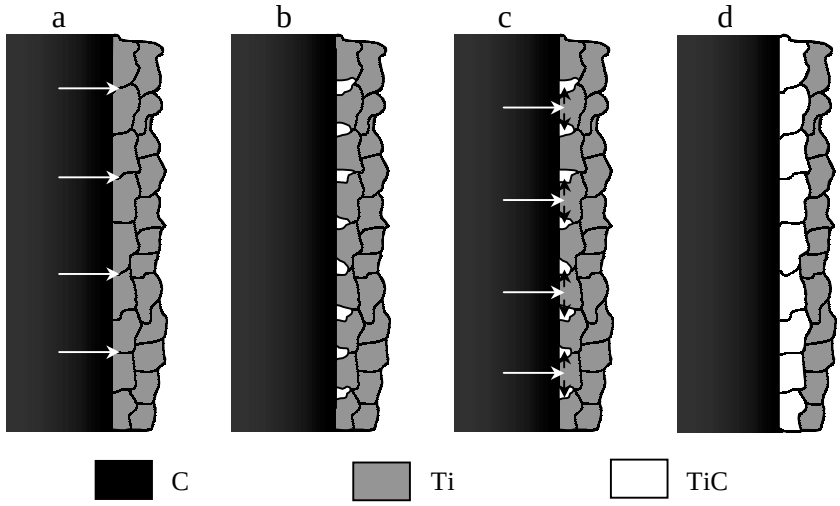
5.3.2.2 Mécanisme de formation de TiC

Les conclusions concernant la détermination des paramètres de diffusion de manière expérimentale permettent de proposer un modèle décrivant le mécanisme d'interaction entre le titane et le carbone. Ce modèle est divisé en trois étapes schématiquement représentées à la figure 5.19 :

1- durant les premières minutes d'interaction, le carbone du substrat diffuse préférentiellement aux joints de grains plutôt qu'à l'intérieur des grains de titane (figure 5.19.a). Lorsque la concentration de carbone augmente à la frontière des grains de titane, il y a formation de cristallites de TiC dans l'espace intergranulaire au détriment des grains de titane voisins. A ce stade, il n'y a pas formation d'une interphase continue à l'interface Ti/C (figure 5.19.b) ;

2- la diffusion du carbone se fait principalement au niveau de l'interface entre les grains de TiC et de titane, à travers les grains de titane adjacents plutôt qu'à travers les cristallites de carbure (figure 5.19.c). Ensuite, les cristallites croissent parallèlement à l'interface Ti/C pour finalement aboutir à une couche continue de carbure. Le chemin de diffusion du carbone passe alors obligatoirement à travers le carbure (figure 5.19.d) ;

3- enfin la couche continue de TiC peut croître radialement conformément aux modèles généralement envisagés.



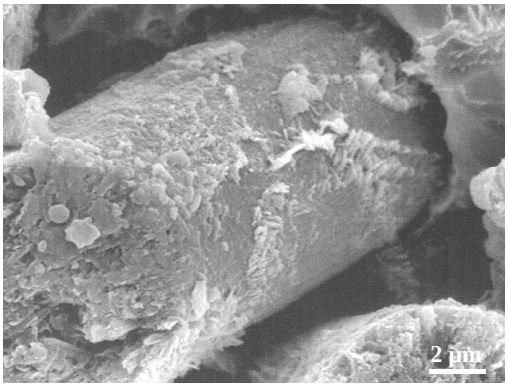
Les différentes flèches traduisent les chemins de diffusion du carbone

FIG. 5.19 - Schéma décrivant le mécanisme d'interaction Ti/C proposé

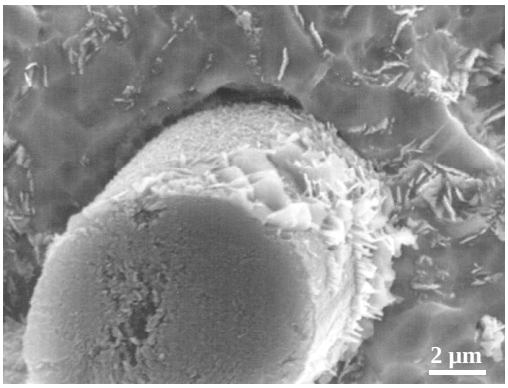
Ce mécanisme est donc régi par deux phénomènes de diffusion :

- le premier, dans les premiers temps des interactions, est la diffusion du carbone dans le titane, entraînant la croissance de cristallites de TiC jusqu'à formation d'une couche continue de carbure,
- le deuxième est la diffusion du carbone à travers le TiC.

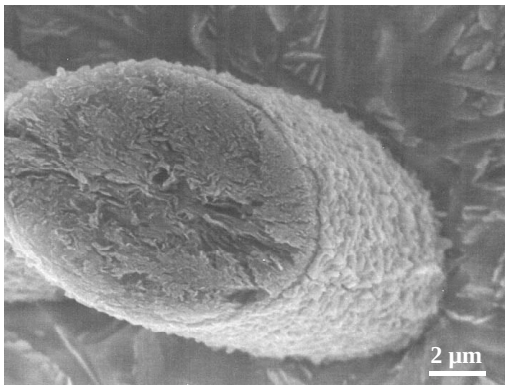
Ces conclusions tirées d'études modèles sur substrats plans sont confirmées par l'observation au MEB de l'interaction entre les fibres de carbone et la matrice de titane au cours de l'élaboration du matériau composite à 600, 650 et 700°C pendant 30 minutes (figure 5.20).



a



b



c

FIG. 5.20 - Observations au MEB du TiC formé à l'interface fibre/matrice au cours de l'élaboration, à 200 MPa, du matériau composite

a- 600°C pendant 30 minutes b- 650°C pendant 30 minutes c- 700°C pendant 30 minutes

Nous observons, en effet, l'apparition et la croissance de cristallites de carbure de titane à 600 et 650°C et la formation d'une couche continue de carbure à 700°C, comme le décrit le mécanisme que nous avons établi.

5.3.3 Conclusion partielle et perspectives

L'étude des interactions titane/carbone à partir de substrats plans à des températures comprises entre 400 et 600°C a permis de mettre en évidence le mécanisme en trois étapes de formation du carbure de titane : l'apparition de cristallites conduisant à la formation d'une couche continue de carbure de titane et la croissance de cette couche. Ces expérimentations ont également permis de déterminer les paramètres de diffusion entre le titane et le carbone à des températures modérées.

Outre la possibilité de prédire l'étendue des interactions renfort/matrice du matériau composite dans les conditions d'élaboration et d'utilisation envisagées, l'ensemble des résultats de cette étude conduit à proposer une protection des fibres de carbone, non pas de nature métallique comme nous l'avons essayé sans trop de succès, mais plutôt en TiC, c'est-à-dire une protection constituée de la phase qui se forme spontanément par interaction entre fibre et matrice. En effet, la diffusion du carbone étant moins rapide dans le carbure de titane que dans le titane pur, et la cinétique de croissance d'une interphase étant d'autant plus faible que cette interphase s'épaissit (loi de croissance parabolique), il paraît intéressant d'interposer initialement une fine couche de TiC de manière à éviter la période de croissance rapide des cristallites de TiC, dont le rôle mécanique ne peut être que néfaste, et d'empêcher toute dégradation des fibres.
De telles fibres sont actuellement en cours de développement [19] et les premiers résultats indiquent qu'il est possible de revêtir une fibre de carbone par 150 nanomètres de TiC en entraînant une diminution de la résistance de seulement 10%. Un tel dépôt est réalisable en utilisant la technique RCVD (Reactive Chemical Vapor Deposition) mettant en jeu la réaction entre un gaz précurseur, le $TiCl_4$, et le carbone de la fibre.

5.4 Discussion et conclusion

Le but de ce chapitre était triple :

1- observer les interactions qui prennent place entre les fibres de carbone et la matrice de titane pendant l'élaboration du matériau composite aux températures déterminées au chapitre précédent qui permettent d'obtenir une bonne consolidation de la matrice,

2- étudier le mécanisme d'interaction entre le titane et le carbone et proposer des protections susceptibles d'empêcher ou de retarder la dégradation du renfort,

3- déterminer les conditions définitives d'élaboration du matériau composite.

Des observations réalisées au MEB sur des fibres après élaboration du matériau composite à 600, 650 et 700°C pendant 30 ou 60 minutes ont révélé la présence de carbure de titane sous la forme de cristallites à 600 et 650°C et sous la forme d'une couche continue à 700°C, mais toujours dans des épaisseurs faibles, au maximum inférieures à 500 nm.

Pour s'autoriser si nécessaire des températures d'élaboration plus élevées et éviter la formation des cristallites de TiC dont le rôle mécanique ne peut être que néfaste, nous avons étudié la possibilité de protéger les fibres par une barrière de diffusion à base d'éléments métalliques. En interposant du cuivre et du tungstène entre le titane et le carbone, nous espérions empêcher la formation de carbure tout en acceptant la dissolution partielle de la protection au cours de l'élaboration du matériau.

L'efficacité de cette protection ne s'est pas révélée suffisante pour justifier sa mise en œuvre, mais cette étude nous a montré, par ailleurs, que la réactivité entre titane et carbone était plus faible lorsque les plans graphitiques du carbone sont parallèles à l'interface Ti/C.

L'étude de l'interaction titane/carbone entre 400 et 600°C a permis de mettre en évidence trois étapes dans la formation de la couche interfaciale de TiC : l'apparition de cristallites, puis la formation d'une couche continue, et enfin la croissance radiale de cette couche. La diffusion plus lente du carbone dans le carbure de titane que dans le titane et l'évolution parabolique de l'épaisseur de la zone d'interaction nous permettent de proposer une solution de protection des fibres de carbone grâce à un dépôt de carbure de titane avant l'élaboration du composite.

N'ayant pas pu disposer de telles fibres pour notre étude, nous avons sélectionné, comme renfort pour notre matériau composite, des fibres de carbone recouvertes d'un fin dépôt de carbone pyrolytique moins réactif grâce à l'orientation préférentielle des plans graphitiques parallèlement à l'axe de la fibre.

Il ne reste plus alors qu'à choisir les températures et durées d'élaboration de notre matériau composite. Nous avons pour cela étudié les interactions fibres/matrice, grâce au MEB (figure 5.21) au sein du composite lors de son élaboration à 600, 650 et 700°C pendant 30 ou 60 minutes, température et durée de compression permettant la consolidation de la matrice.

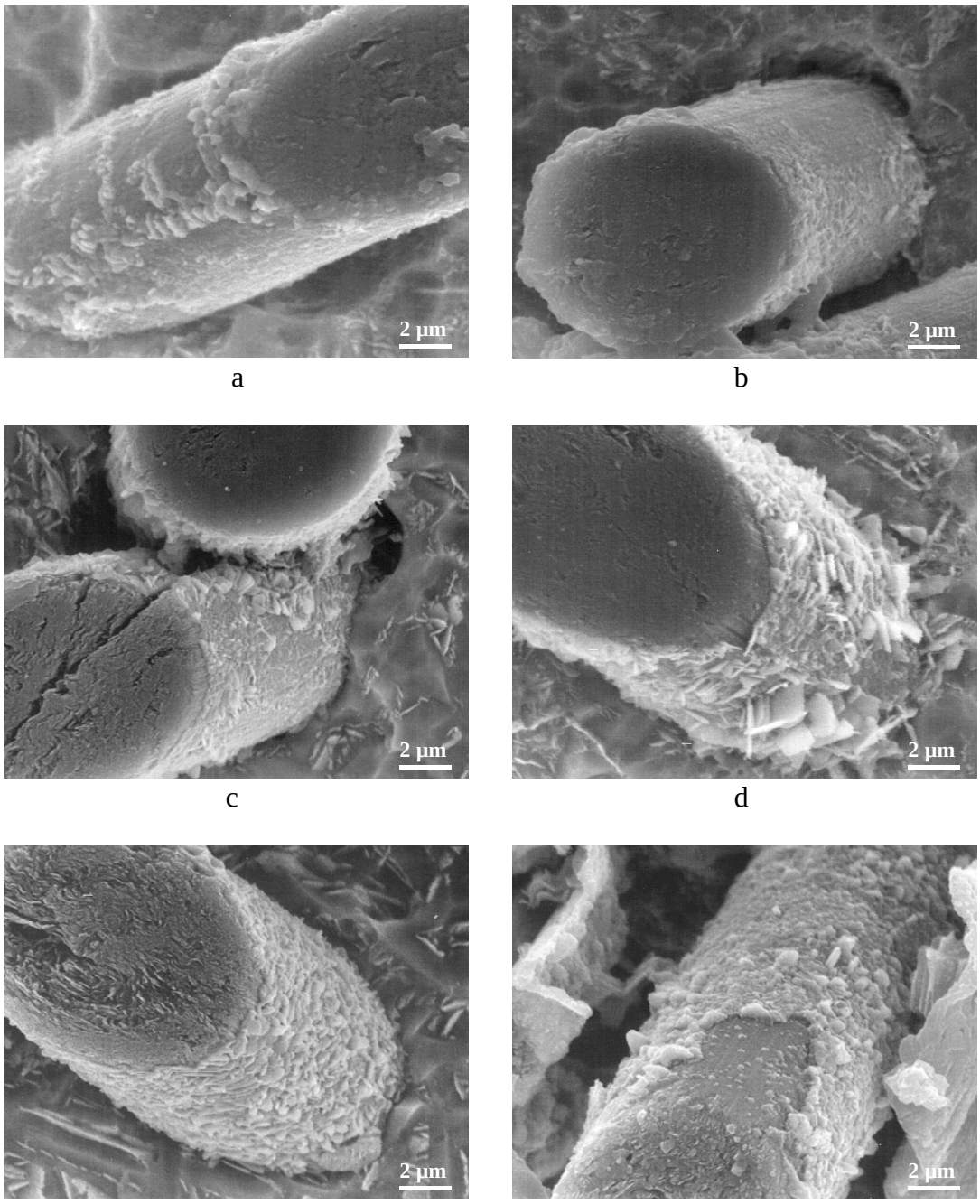


FIG. 5.21 - Observations au MEB du carbure de titane formé à l'interface fibre/matrice aux cours de l'élaboration, sous 200 MPa, du matériau composite à :

a- 600°C pendant 30 minutes b- 600°C pendant 1 heure c- 650°C pendant 30 minutes
d- 650°C pendant 1 heure e- 700°C pendant 30 minutes f- 700°C pendant 1 heure

Les images obtenues sont à comparer avec celles de la figure 5.1. Les interactions sur les fibres recouvertes de carbone pyrolytique sont semblables à celles observées sur les fibres nues. Cependant, pour ces fibres, la formation du carbure de titane se fait à partir du dépôt de carbone pyrolytique et non au détriment de la fibre dont les propriétés mécaniques doivent être préservées. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser ces fibres pour l'élaboration de notre matériau composite.

Par ailleurs, les interactions fibres/matrice observées après 1 heure de compression à chaud aux trois températures choisies sont pratiquement identiques à celles qui apparaissent après 30 minutes. Nous élaborerons donc notre matériau composite pendant 1 heure à 600, 650 et 700°C . Pour optimiser la température, nous ferons appel directement aux essais mécaniques sur les composites réalisés au chapitre 6.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **S.G. Warrier**, **C.A. Blue** and **R.Y. Lin**. « Infiltration of titanium alloy-matrix composites ». Journal of Materials Science Letters, **12**, 865-868, (1993).

[2] **S. Ochai**. "Mechanical Properties of Metallic Composites". Marcel Dekker, New York, (1994).

[3] **E.G. Kendall**. « Development of metal-matrix composites reinforced with high-modulus graphite fibers ». "Composite Materials - Metallic Matrix Composites". Edited by K.G. Kreider, Academic Press, New York, 319-397, (1974).

[4] **R.A. Signorelli**. « Wire-reinforced superalloys ». "Composite Materials - Metallic Matrix Composites". Edited by K.G. Kreider, Academic Press, New York, 229-267, (1974).

[5] **F.C. Wagner**, **E.J. Bucur** and **M.A. Steinberg**. « The rate of diffusion of carbon in alpha and beta titanium ». Transactions of American Society for Metals, **48**, 742-761, (1956).

[6] **A.T. Nakonechnikov**, **L.V. Pavlinov** and **W.N. Bykov**. Fizika Metallov-i-Metallovedenie, **22**, 234-239, (1966).

[7] **A.T. Nakonechnikov**, **L.V. Pavlinov**. Izvestiâ Akademii Nauk SSSR, Metally, **2**, 213-218, (1972).

[8] **G.V. Samsonov** and **A.P. Epik**. « Parameters of the reaction diffusion of boron and carbon in refractory transition metals ». Fizika Metallov-i-Metallovedenie, **14** (3), 479-480, (1962).

[9] **C.A. Vansant** and **W.C. Phelps Jr**. « Carbide formation from beta-titanium and graphite ». Transactions of the American Society for Metals, **59**, 105-112, (1966).

[10] **L.M. Adelsberg** and **L.H. Cadoff**. « The reactions of liquid titanium and hafnium with carbon ». Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 239, 933-935, (1967).

[11] **S. Sarian**. « Diffusion of ^{44}Ti in TiC_x ». Journal of Applied Physics, **40** (9), 3515-3520, (1969).

[12] **B.F. Ushakov**, **V.N. Zagryazkin** and **A.S. Panov**. « Reactions of graphite with titanium and zirconium ». Translated from Izvestiâ Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, **8** (11), 1921-1925, (1972).

[13] **F.J.J. von Loo** and **G.F. Bastin**. « On the diffusion of carbon in titanium carbide ». Metallurgical Transaction A, **20**A, 403-411, (1989).

[14] **D.L. Kohlstedt**, **W.S. Williams** and **J.B. Woodhouse**. « Chemical diffusion in titanium carbide crystals ».Journal of Applied Physics, **41**, 4476-4484, (1970).

[15] **C.J. Quinn** and **D.L. Kohlstedt**. « Solid-state reaction between titanium carbide and titanium metal ». Journal of the American Ceramic Society, **67** (5), 305-310, (1984).

[16] **S.G. Warrier** and **R.Y. Lin**. « Physical chemistry of interfacial reactions during the fabrication of titanium matrix composites ». ICCM 9, 720-727, (1993).

[17] **L.V. Kovalenko**, **V.I. Antipov**, **A.Yu**. **Afanas'ev** and **L.V. Vinogradov**. « Interphase interaction in production of the titanium-carbon fibre composite ». Journal of Advanced Materials, **3** (3), 215-217, (1996).

[18] **S. Krishnamurthy** and **D.B. Miracle**. « On the role of carbon diffusion during fiber/matrix reaction in SiC fiber reinforced Ti-based MMCS ». ICCM 11, **III**, 399-408, (1997).

[19] **J. Bouix**, **M.P. Berthet**, **F. Bosselet**, **R. Favre**, **M. Peronnet**, **J.C. Viala**, **C. Vincent** and **H. Vincent**. « Interface tailoring in carbon fibres reinforced metal matrix composites ». Journal de Physique IV France 7, Colloque C6, Supplément au Journal de Physique III, 191-205, (1997).

Chapitre 6

Elaboration et caractérisation mécanique des matériaux composites titane/carbone

6.1 Elaboration et préparation des échantillons 180

6.1.1 Elaboration des échantillons..... 180
6.1.2 Préparation des éprouvettes et des conditions de traction.....181

6.2 Evaluation des propriétés mécaniques de la matrice 182

6.2.1 Caractérisation mécanique..... 182
6.2.2 Caractérisation microscopique.....183
6.2.3 Conclusion partielle..... 185

6.3 Caractérisation des matériaux composites 185

6.3.1 Etude du déliantage.....185
6.3.2 Caractérisation des matériaux composites..... 188
6.3.3 Conclusion partielle..... 199

6.4 Optimisation de l'incorporation du renfort fibreux continu par imprégnation à l'aide d'une barbotine 200

6.5 Estimation des interactions fibres/matrice au cours de l'élaboration du matériau 203

6.6 Conclusion 205

Chapitre 6

Elaboration et caractérisation mécanique des matériaux composites titane/carbone

Après avoir, aux chapitres précédents, identifié et proposé des solutions aux différents problèmes posés par la mise en œuvre des matériaux composites à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone en utilisant la métallurgie des poudres, nous nous sommes attachés dans ce dernier chapitre à élaborer ces matériaux afin d'évaluer leurs performances mécaniques grâce à des essais de traction et de vérifier s'ils répondent aux différentes exigences définies dans le cahier des charges. Pour cela, nous avons adopté les valeurs des principaux paramètres d'élaboration préalablement déterminées aux chapitres 4 et 5 : températures, 600, 650 et 700°C, pression, 200 MPa et durée de compression, 1 heure. Ces paramètres sont, à ce stade de l'étude, susceptibles d'offrir le meilleur compromis entre une consolidation suffisante de la matrice et une interaction limitée entre le titane et les fibres de carbone.

Pour évaluer les propriétés mécaniques du matériau composite et notamment quantifier l'effet de renforcement des fibres de carbone, des éprouvettes de matrice ont également été élaborées et testées dans les mêmes conditions, afin de bénéficier de matériaux de référence.

Pour compléter l'étude du déliantage amorcée au chapitre 2, des essais mécaniques ont été effectués sur des échantillons contenant de la poudre de titane et du liant, et ayant subi des traitements thermiques de différentes durées.

6.1 Elaboration et préparation des échantillons

Trois types d'échantillons ont été élaborés afin de disposer de trois familles d'éprouvettes de traction destinées à tester (1) la matrice seule, (2) la matrice dans laquelle a été ajouté le liant et (3) le matériau composite. La réalisation des éprouvettes utilise les constituants suivants :

- la poudre de titane CERAC de granulométrie inférieure à 37 µm,
- le PMMA, ICI Lucite 2041,
- les fibres de carbone FT500 recouvertes d'un dépôt de carbone pyrolytique de 40 nm et fournies par le Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (LMI) de Lyon.

6.1.1 Elaboration des échantillons

Les échantillons ont été élaborés dans un creuset en carbure de tungstène avec le pilote de compression à chaud, présenté précédemment. Les échantillons de matrice ont été préparés en suivant le mode opératoire défini au chapitre 4 et ceux contenant le PMMA ainsi que les matériaux composites en utilisant la barbotine étudiée au chapitre 2. Pour ces derniers, les préformes obtenues ont été recouvertes par de la poudre de titane afin d'éviter la pénétration du nitrure de bore déposé à l'intérieur du moule et servant à faciliter le démoulage.

Le protocole de compression à chaud est légèrement diffèrent de celui défini au chapitre 4 (figure 6.1). La montée en pression se fait à 100 MPa.min^{-1} et débute quand la température est inférieure de 100°C à celle du palier. La descente qui s'effectue, elle aussi à 100 MPa.min^{-1}, commence 4 minutes environ avant la fin du palier de température. La vitesse de chauffe est de 25°C.min^{-1} et l'expérimentation est réalisée sous un vide secondaire dynamique.

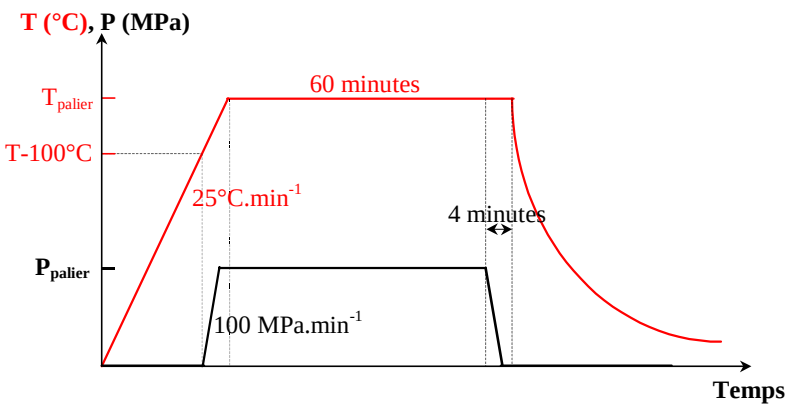


FIG. 6.1 - Evolutions des température et pression au cours du cycle d'élaboration

Ce protocole a pour objectif de n'appliquer la pression qu'au moment où la limite d'élasticité du titane a suffisamment chuté pour que les actions mécaniques exercées sur les fibres par les grains de la poudre de titane soient les plus faibles possible.
Les échantillons démoulés se présentent sous la forme d'éprouvettes de 50 mm de long, de 10 mm de large et d'environ 2 mm d'épaisseur (figure 6.2).

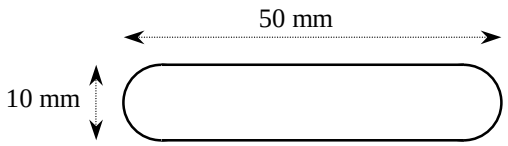


FIG. 6.2 - Forme des échantillons obtenus (échelle 1)

6.1.2 Préparation des éprouvettes et des conditions de traction

Les échantillons sont rectifiés pour rendre les faces parallèles et ramener leur épaisseur à 1,8 mm. Cette opération, très simple pour la matrice pure et contenant le PMMA, doit être réalisée avec précaution dans le cas des matériaux composites afin de garder les fibres au milieu et de conserver une répartition homogène du renfort sur toute la hauteur de l'échantillon.

Cette opération est suivie d'une découpe par électroérosion afin d'obtenir la forme définitive de l'éprouvette de traction (figure 6.3) définie grâce à une modélisation par éléments finis dans le but de garantir l'absence de concentration de contraintes notable dans la zone centrale de l'éprouvette.

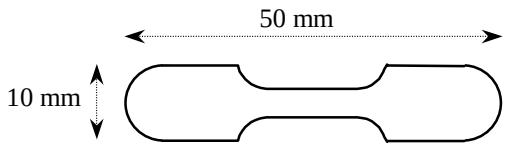


FIG. 6.3 - Forme des éprouvettes de traction (échelle 1)

Pour avoir accès aux déformations et quantifier les phénomènes de flexion parasites, et bien que des mors aient été spécialement conçus de manière à s'assurer des conditions d'application de la tension, chaque éprouvette de traction a été équipée de deux jauges de déformation.
Les essais de traction ont été effectués avec une vitesse de traverse de 0.2 $mm.min^{-1}$.

6.2 Evaluation des propriétés mécaniques de la matrice

Cette partie a trait à l'évaluation par des essais de traction, des conditions de densification et de consolidation de la poudre matricielle. Elle fournira une référence pour évaluer le renforcement dû à l'incorporation des fibres de carbone dans le matériau composite.

6.2.1 Caractérisation mécanique

Les essais ont été menés sur des éprouvettes élaborées à partir de la poudre CERAC (< 37 µm) avec les conditions suivantes : 600, 650 et 700°C sous 200 MPa et une durée de compression de 1 heure, et sur un feuillard de titane T40 dont les propriétés serviront de référence pour la matrice.

Les caractéristiques mécaniques des différents échantillons testés ont été déduites de l'interprétation des courbes contraintes/déformations et sont réunies au tableau 6.1.

Les modules ont été calculés en faisant la moyenne des valeurs fournies par les deux jauges de déformation collées sur chaque face des éprouvettes. Les allongements indiqués dans le tableau 6.1 et dans ce chapitre sont des approximations obtenues à partir du déplacement de la traverse et à l'aide de corrections prenant en compte les complaisances de la machine d'essai et du dispositif de fixation des éprouvettes puisque les jauges n'ont pas permis de les mesurer.

Echantillons		Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité à 0,02% (MPa)	Résistance à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
Feuillard de titane		101	155	356	52
Matrice (0-37 µm)	600°C-200 MPa-1h	103.5	320	668	21
	650°C-200 MPa-1h	107	405	615	36
	700°C-200 MPa-1h	105	321	581	34

TAB. 6.1 - Propriétés mécaniques du feuillard et des matrices

Ces résultats indiquent clairement la réussite de la densification et de la consolidation de la poudre de titane par compression à chaud et ce quels que soient les paramètres utilisés. Les échantillons élaborés présentent un module d'Young légèrement supérieur à celui du feuillard,

une limite d'élasticité et une résistance à rupture très supérieures. Cette augmentation des caractéristiques mécaniques s'accompagne d'un allongement à rupture inférieur à celui du feuillard mais néanmoins important.

Ces résultats confirment, non seulement une consolidation complète de la matrice avec une bonne liaison aux joints de grains, mais aussi une contamination extrêmement faible par les interstitiels et particulièrement l'oxygène dont la présence a pour effet de fragiliser le titane.

L'augmentation importante des propriétés de la matrice par rapport au feuillard est, quant à elle attribuable, même si cette interprétation reste à vérifier, à une microstructure beaucoup plus fine et/ou à une teneur en oxygène plus élevée.

6.2.2 Caractérisation microscopique

Pour confirmer la réussite de la consolidation de la matrice, une observation fractographique des échantillons testés a été effectuée par microscopie électronique à balayage. Sur les micrographies de la figure 6.4, correspondantes au feuillard, il est possible de voir nettement les cupules caractéristiques de la déformation plastique d'un matériau ductile.

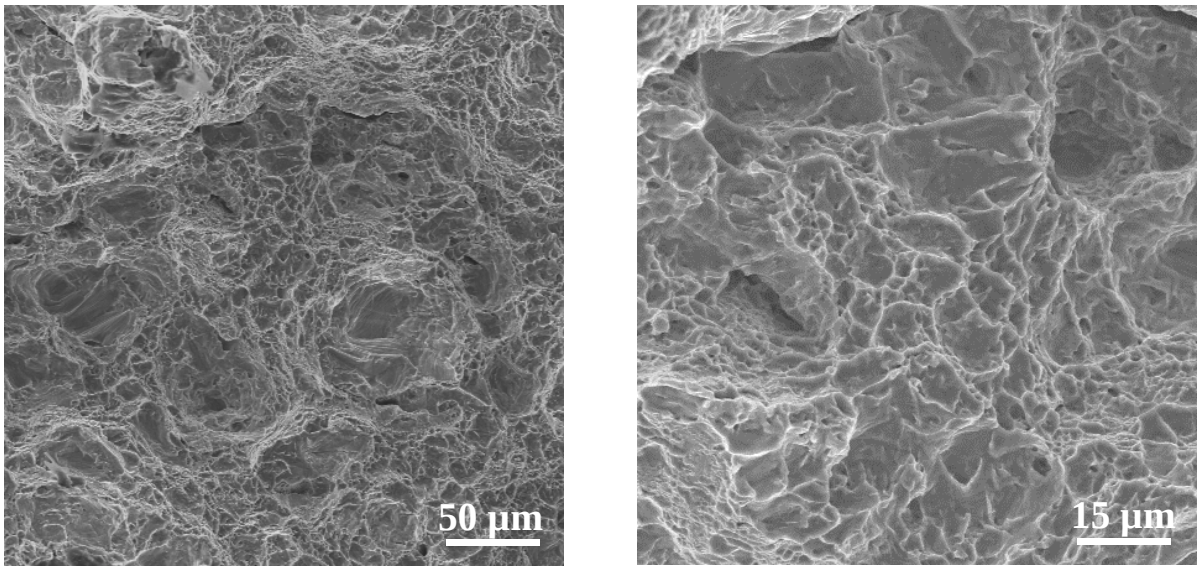


FIG. 6.4 - Fractographies du feuillard

C'est aussi le cas sur les images relatives aux trois autres échantillons de matrice compressés à 600, 650 ou 700°C (figure 6.5).

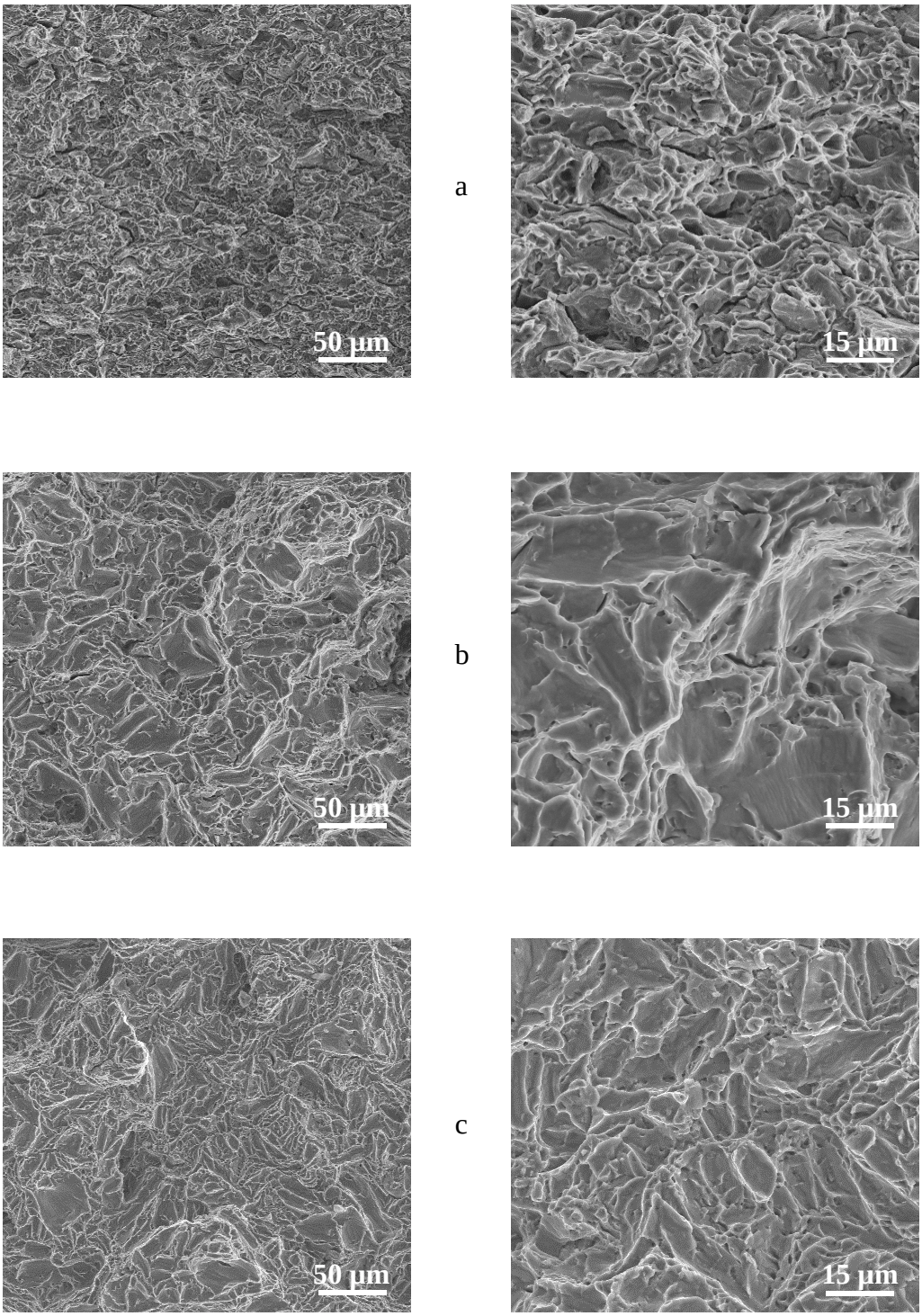


FIG. 6.5 - Fractographies des échantillons de matrice élaborés à :

a- 600°C b- 650°C c- 700°C

C'est définitivement la preuve de la bonne consolidation de la poudre, puisqu'un matériau mal consolidé aurait montré une rupture intergranulaire et l'absence de cupule.

6.2.3 Conclusion partielle

Cette première partie avait pour objectif de valider les paramètres choisis au chapitre 4 pour consolider la matrice : 600, 650 et 700°C sous 200 MPa pendant 1 heure. Des caractérisations mécaniques et microscopiques ont permis de constater les bonnes propriétés de la matrice compressée à chaud dans ces conditions. Elles ont également révélé une augmentation significative de la limite d'élasticité et de la résistance à la rupture par rapport à un feuillard de titane de type T40, tout en conservant une bonne ductilité.

Il est ainsi remarquable d'observer de tels résultats alors que les températures, durées et pressions sont faibles relativement par rapport à celles du chapitre 4. Des températures aussi basses s'accompagnaient de pressions beaucoup plus importantes et de durées de compression plus longues.

Quoi qu'il en soit, nous disposons à ce stade de l'étude d'une matrice capable de remplir ses rôles dans un matériau composite et donc de mettre en valeur le renforcement potentiel par les fibres de carbone. Il est désormais possible de s'intéresser à l'élaboration et à la caractérisation des matériaux composites.

6.3 Caractérisation des matériaux composites

Dans un premier temps, l'étude du déliantage amorcée au chapitre 2, a été prolongée pour choisir une durée optimale de traitement thermique nécessaire à la totale élimination du liant utilisé, le PMMA. Pour cela, nous avons eu recours à des essais mécaniques couplés à des observations fractographiques.

6.3.1 Etude du déliantage

Les préformes, ne contenant que de la poudre de titane, identique à celle utilisée au paragraphe précédent et du PMMA, ont été élaborées en suivant le protocole de préparation de la barbotine défini au chapitre 2. Elles ont ensuite subi différents traitements thermiques avant d'être consolidées avec les paramètres suivants : 600°C, 200 MPa, 1 heure.

La température de déliantage choisie, 380°C, est celle, déterminée au chapitre 2 grâce aux analyses thermogravimétriques. Les recuits, sous vide secondaire dynamique, ont été de 2 et 5 heures et une préforme a également été consolidée sans déliantage.

Les caractéristiques mécaniques des trois éprouvettes ainsi que celles de la matrice sans liant, élaborée dans les mêmes conditions, sont rapportées au tableau 6.2.

Echantillons		Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité à 0,02% (MPa)	Résistance à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)
Matrice + PMMA 600°C-200 MPa-1h	sans déliantage	107,5	294	586	3
	déliantage 2 h	109	280	592	3,5
	déliantage 5 h	106	300	599	4,5
Matrice 600°C-200 MPa-1h		103,5	320	668	21

TAB. 6.2 - Propriétés mécaniques de la matrice et des échantillons contenant le PMMA

Ces résultats indiquent que, quelle que soit la durée du déliantage, les modules d'Young des échantillons contenant le PMMA sont proches mais légèrement supérieurs à celui de la matrice seule. Ceci est certainement dû à la présence de précipités de carbure de titane issus de la réaction entre les résidus carbonés du PMMA, non éliminés pendant les recuits et le titane.

Ces précipités ont pour conséquence d'augmenter la rigidité des échantillons tel que cela peut être observé dans les matériaux composites à matrice métallique renforcée par des particules, notamment de TiC. Tout comme ces matériaux, nos échantillons présentent également un allongement à rupture nettement inférieur à celui de la matrice seule.
Ceci est d'ailleurs confirmé par leurs fractographies, sur lesquelles il est possible d'observer une rupture intergranulaire (figure 6.6).

Cependant, ces fractographies, ainsi que l'augmentation de l'allongement à rupture (tableau 6.2), mettent en évidence une ductilité plus prononcée de la matrice lorsque la durée de déliantage passe de 0 à 5 heures. C'est le signe d'une élimination plus complète mais encore certainement non totale du PMMA.

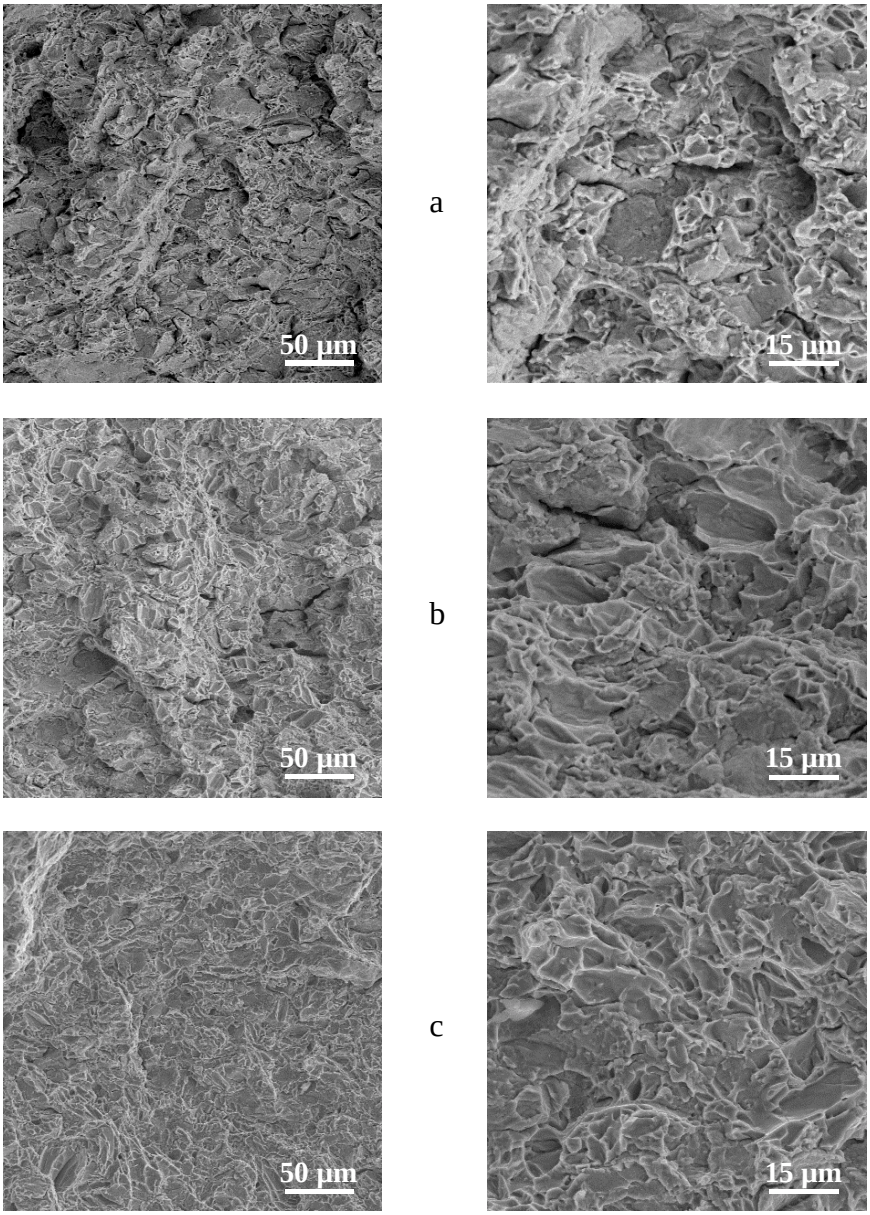


FIG. 6.6 - Fractographies des échantillons contenant le PMMA élaborés à 600°C, 200 MPa, 1 heure :
a- sans recuit b- avec un recuit de 2h c- avec un recuit de 5h

En conclusion, nous pouvons dire, en comparant les propriétés de la matrice sans liant à celles des échantillons contenant le PMMA et ayant subi des déliantages de différentes durées, qu'un recuit à 380°C pendant 5 heures permet d'éliminer en partie le PMMA.

Bien qu'il soit nécessaire de compléter cette étude, notamment par des analyses élémentaires, capables de révéler la présence de traces de carbone au sein de la matrice en fonction de la température et de la durée de déliantage, nous avons choisi ces paramètres, 380°C et 5 heures, pour réaliser les traitements thermiques lors de l'élaboration des matériaux composites.

6.3.2 Caractérisation des matériaux composites

Les échantillons ont été élaborés en utilisant les paramètres permettant de consolider la matrice et de limiter les interactions fibres/matrice : 600, 650 et 700°C, sous 200 MPa pendant 1 heure. Le mode opératoire est celui détaillé dans le paragraphe 6.1.1 auquel a été ajoutée une étape de déliantage de 5 heures à 380°C et les préformes consolidées ont été préparées suivant la méthode décrite au chapitre 2.
Les matériaux ont été testés dans les mêmes conditions que la matrice. Les caractéristiques mécaniques des différents échantillons sont rassemblées au tableau 6.3 dans lequel figurent également les caractéristiques moyennes de la matrice.

Pour avoir accès à la fraction volumique de renfort, nous avons eu recours à une observation de la section polie du matériau composite (au niveau de la zone de rupture) par microscopie électronique à balayage et à un logiciel d'analyse d'images capable, lorsque le contraste le permet, de binariser l'image (en noir et blanc) et de mesurer les surfaces respectives des deux couleurs. Le résultat est une fraction surfacique mais les préformes étant préparées à l'aide de fibres longues, cette fraction a été considérée comme volumique (V_f).

Echantillons		Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité à 0,02% (MPa)	Résistance à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)	V_f (%)
Matrice		105	350	620	30	_
Matériaux composites	600°C-200 MPa-1h	114,5	350	580	1,5	8,5
	650°C-200 MPa-1h	110	313	586	3,5	7,5
	700°C-200 MPa-1h	118	380	580	2,5	11

TAB. 6.3 - Propriétés mécaniques des matériaux composites et de la matrice

Le renfort est constitué de fibres FT500, de diamètre 10 µm recouvertes d'un dépôt de carbone pyrolytique de 40 nm d'épaisseur et dont les propriétés mécaniques sont les suivantes : module d'Young 560 GPa
contrainte à rupture 3610 MPa

Plusieurs remarques peuvent être faites en comparant les résultats des essais de traction des matériaux composites et de la matrice. Malgré une légère augmentation du module, le renforcement par les fibres de carbone n'atteint jamais celui prédit par la loi des mélanges. Il

n'y a pas d'effet du renforcement sur la limite d'élasticité et même une diminution de la résistance à la rupture. Quant à l'allongement à la rupture du matériau composite, il est nettement inférieur à celui de la matrice. Cependant, il est tout de même remarquable, que malgré la présence d'une fraction volumique de fibres fragiles pouvant atteindre 11%, le matériau présente un écoulement significatif. Cette ductilité est d'ailleurs observable sur les fractographies de la figure 6.7.

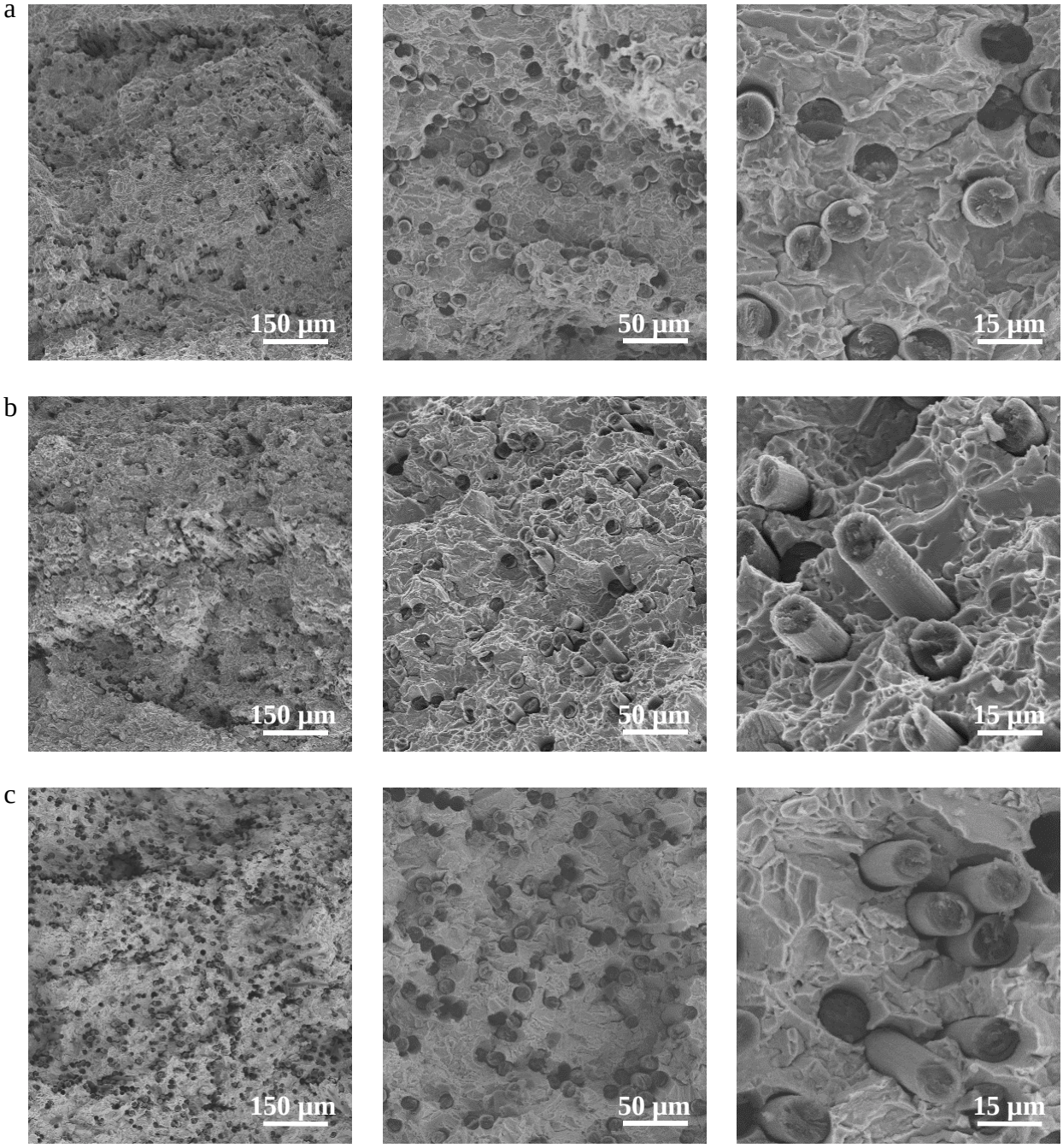


FIG. 6.7 - Fractographies des matériaux composites élaborés à :

a- 600°C b- 650°C c- 700°C

Il est possible d'observer un grand nombre de cupules, en particulier dans des zones où la densité de fibres est importante. Ces micrographies mettent aussi en évidence le faible déchaussement des fibres et un plan de rupture des fibres quasiment confondu avec celui de la matrice. Ces deux remarques laissent penser que les conditions de transfert de charge à l'interface fibre/matrice sont assimilables à une « liaison forte ».

Afin d'essayer d'expliquer le faible renforcement observé, la taille des fibres après l'élaboration a été mesurée. Pour cela, un morceau d'échantillon composite a été dissout dans de l'acide fluorhydrique pur, de manière à en extraire les fibres. Ces mesures ont été réalisées par analyse d'images au microscope électronique à balayage (tableau 6.4).

Nombre de fibres mesurées	Longueur moyenne (µm)	Longueur minimum (µm)	Longueur maximum (µm)	Ecart type (µm)
377	125,67	19,63	462,73	71,22

TAB. 6.4 - Longueur des fibres après l'élaboration (mise sous pression à 100 MPa.min^{-1})

Il apparaît que l'élaboration d'un matériau composite renforcé par des fibres longues par métallurgie des poudres se trouve confrontée à la dégradation mécanique des fibres lors de la compression à chaud, ainsi que nous l'avions anticipé au premier chapitre. L'utilisation d'une poudre dont la granulométrie moyenne se situe aux alentours de 30 µm et ayant une distribution large (0-37 µm) ne semble pas propice à la protection des fibres au moment de la mise sous pression. Par ailleurs, le protocole expérimental défini pour élaborer les matériaux composites comprend une montée en pression rapide, de l'ordre de 100 MPa.min^{-1}, qui n'est pas, elle non plus, favorable à la limitation de la rupture des fibres.

En effet, cette application rapide de la pression ne permet pas (1) un réarrangement progressif des grains de la poudre autour des fibres, (2) l'adaptation de ces grains à la forme des fibres et par conséquent (3) la diminution des contraintes exercées par les grains sur les fibres. Elle entraîne certainement alors la rupture quasi instantanée du renfort.

La longueur des fibres peut être en effet une des raisons de la faible augmentation des propriétés mécaniques des matériaux composites. Si leur longueur est insuffisante, la cission interfaciale ne peut pas permettre leur chargement jusqu'à la rupture.

C'est pourquoi dans un second temps, nous avons élaboré des échantillons composites dans les mêmes conditions que les précédents mais en appliquant la pression à environ 13 MPa.min^{-1}, ce qui n'entraîne qu'une légère modification du protocole opératoire. La diminution de la vitesse de montée en pression conduit à un raccourcissement de la durée de compression de 1 heure à 45 minutes puisque le palier de température est maintenu à 1 heure (figure 6.8).

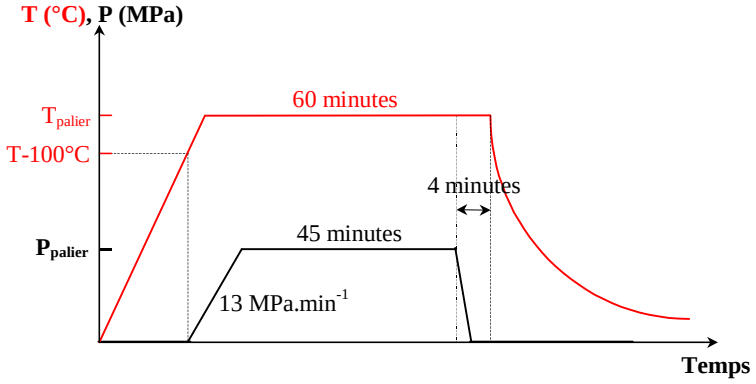


FIG. 6.8 - Evolutions des température et pression au cours du cycle d'élaboration

Comme précédemment, la dissolution de la matrice après l'élaboration a permis d'avoir accès, à la longueur moyenne des fibres (tableau 6.5).

Nombre de fibres mesurées	Longueur moyenne (µm)	Longueur minimum (µm)	Longueur maximum (µm)	Ecart type (µm)
301	350,09	42,61	1368,29	204,84

TAB. 6.5 - Longueur des fibres après l'élaboration (mise sous pression à 13 MPa.min^{-1})

Ces mesures et les histogrammes de la figure 6.9 permettent de remarquer que la longueur moyenne des fibres a presque triplé et que l'ensemble de la population des mesures de taille de fibres est décalé vers des longueurs beaucoup plus grandes.

Une forte diminution de la vitesse de montée en pression a donc permis de diminuer les risques de rupture des fibres pendant l'élaboration. C'est la confirmation que le paramètre vitesse de montée en pression, ainsi que la taille et la distribution granulométrique de la poudre, sont essentiels et que leurs valeurs doivent être optimisées pour éviter une trop importante dégradation mécanique des fibres. En ajustant convenablement ces paramètres, il

serait peut-être même possible de garder intactes les fibres avant la sollicitation mécanique du matériau composite.

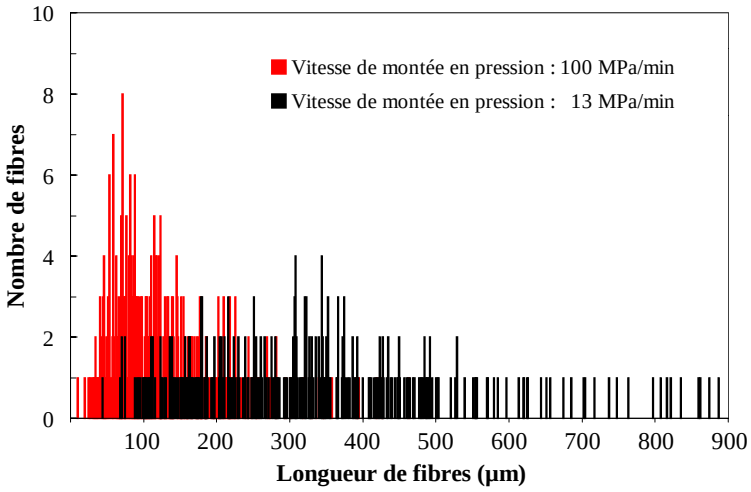


FIG. 6.9 - Histogramme de la longueur des fibres en fonction de la vitesse de montée en pression

Les échantillons avec des vitesses de montée en pression modérées ont été testés et présentent les caractéristiques mécaniques suivantes (tableau 6.6) :

Echantillons		Module d'Young (GPa)	Limite d'élasticité à 0,02% (MPa)	Résistance à rupture (MPa)	Allongement à rupture (%)	V_f (%)
Matrice		105	350	620	30	_
Matériaux composites	600°C-200 MPa-1h	111	300	563	3,5	8
	650°C-200 MPa-1h	111	345	583	13	7,5
	700°C-200 MPa-1h	114	384	599	22	7

TAB. 6.6 - Propriétés mécaniques des matériaux composites et de la matrice

L'augmentation des propriétés mécaniques lié au renforcement par les fibres de carbone n'est que légèrement observable au niveau du module d'Young des matériaux composites. Les autres propriétés, la limite d'élasticité et la contrainte à rupture ont des valeurs légèrement inférieures à celles de la matrice. En revanche, l'allongement à rupture est cette fois-ci plus important et montre que malgré la présence du renfort fragile, le composite conserve en partie la ductilité de la matrice conformément aux exigences du cahier des charges. Cette remarque est confirmée par les fractographies des éprouvettes testées (figure 6.10).

Quel que soit l'échantillon, il est possible d'observer sur ces fractographies des cupules caractéristiques de la déformation plastique d'un matériau ductile. Il est également intéressant

de souligner, encore une fois, que les fibres sont très peu déchaussées et que leur plan de rupture est pratiquement celui de la matrice. Ceci est significatif de bonnes conditions de transfert de charge à l'interface fibres/matrice qu'il est possible d'assimiler à une « liaison interfaciale forte ». Un tel résultat n'est pas surprenant car les conditions de transfert de charge dans un tel matériau composite combinent deux contributions :

- une contribution chimique par le biais de l'interaction entre le titane de la matrice et le carbone des fibres,
- une contribution mécanique, par l'intermédiaire du frettage des fibres lors de l'élaboration du matériau par compression à chaud de la poudre matricielle.

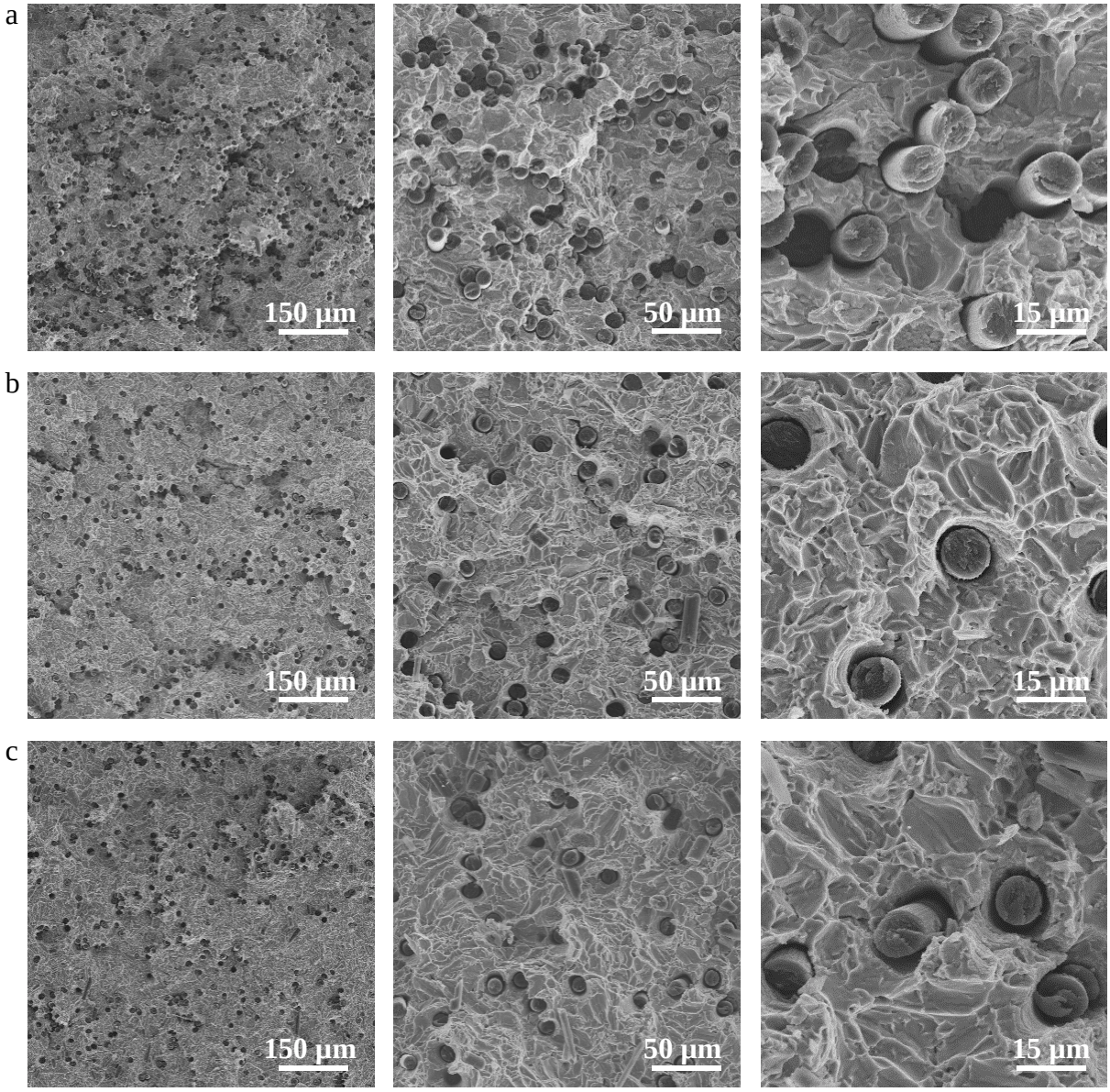


FIG. 6.10 - Fractographies des matériaux composites élaborés à :

a- 600°C b- 650°C c- 700°C

Pour confirmer cette conclusion, les tailles de fibres ont été mesurées, mais cette fois-ci dans la zone de la rupture (tableau 6.7), et sont rassemblées dans l'histogramme de la figure 6.11.

Nombre de fibres mesurées	Longueur moyenne (µm)	Longueur minimum (µm)	Longueur maximum (µm)	Ecart type (µm)
425	29,71	9,38	299	23,69

TAB. 6.7 - Longueur des fibres après l'essai de traction de l'échantillon compressé à 700°C

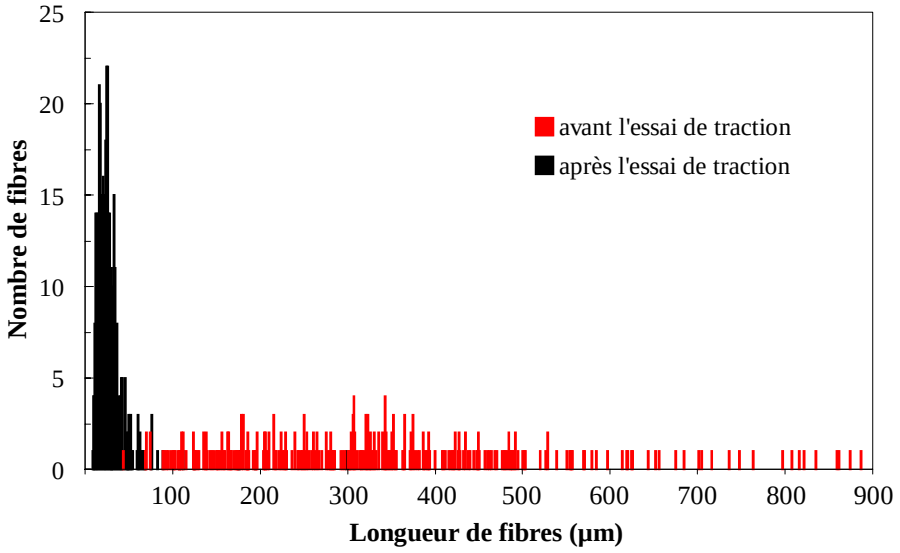


FIG. 6.11 - Histogramme de la longueur des fibres avant et après l'essai de traction

La longueur moyenne des fibres a diminué au cours de l'essai mécanique, de 350 µm à 30 µm, avec une réduction très importante de la distribution de taille. Il s'est donc produit lors des sollicitations en traction une subdivision des fibres. Ces résultats révèlent encore les excellentes conditions de transfert de charge à l'interface fibres/matrice. Ainsi les fibres sont généralement suffisamment longues pour permettre, grâce à une forte cission interfaciale, leur chargement jusqu'à la rupture en supportant une part importante de la sollicitation du composite.

Cette conclusion est très importante puisqu'elle permet de confirmer que le couple fibre de carbone/matrice de titane est capable de constituer effectivement un matériau composite dont l'intérêt est la prise en charge de l'effort par le renfort alors que la matrice protège et garde les fibres alignées.

De manière à préciser les conditions de transfert de charge à l'interface fibres/matrice, nous avons évalué la cission interfaciale en estimant les longueurs critiques de transfert de charge au sein des composites étudiés. En considérant les deux situations illustrées à la figure 6.12, la longueur moyenne des fibres après la rupture du matériau peut être assimilée à la longueur critique l_c nécessaire à la mise en charge de la fibre.

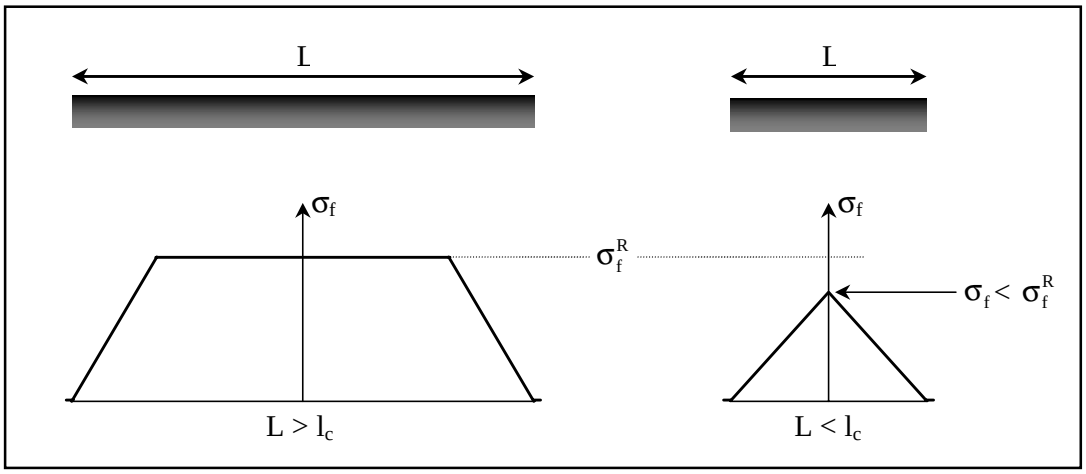


FIG. 6.12 - Représentation schématique du chargement d'une fibre discontinue dans un composite

En effet, pour cette longueur (30 µm), la fibre ne se subdivise plus, sa longueur ne lui permet donc plus de se charger et d'atteindre sa résistance à rupture. Dans le cas contraire, elle continue à se briser jusqu'à la longueur critique de 30 µm.

La cission τ à l'interface fibres/matrice est donnée par la formule suivante :

$$\tau = \frac{\sigma_f^R}{l_c}\frac{d}{2}$$

où l_c est la longueur critique nécessaire au chargement de la fibre
σ_f^R est la contrainte à rupture de la fibre
d est le diamètre de la fibre

Pour les composites faisant l'objet de cette étude, la relation précédente conduit à une valeur de τ de l'ordre de 600 MPa. Cette valeur est très importante puisqu'elle correspond au triple de celles obtenues par divers expérimentateurs par fragmentation ou micro-indentation sur des CMT renforcés par des filaments de SiC (réf. 20, chap. 1).

Connaissant la longueur de chargement critique des fibres (30 µm), il est possible de remonter à la fraction volumique effective de fibres dans les matériaux composites élaborés. En effet,

comme il a été constaté précédemment, les fibres se brisent partiellement au cours de la compression et une grande partie d'entre elles sont trop petites pour pouvoir jouer le rôle de renfort. Quant aux autres, il faut leur enlever la longueur critique pour connaître la fraction volumique effective de fibres.

Pour cela, les relations suivantes ont été établies et utilisées pour calculer la fraction volumique de fibres jouant un rôle effectif dans les matériaux composites élaborés, à une vitesse de montée en pression de 100 MPa.min^{-1} (tableau 6.8) et de 13 MPa.min^{-1} (tableau 6.9).

$$V_{f_{totale}} = \sum n_i l_i S_f$$

$$V_{f_{utile}} = \sum n_i (l_i - l_c) S_f$$

$$\eta = \frac{\sum n_i (l_i - l_c)}{\sum n_i l_i}$$

n_i : nombre de fibres de longueur i

l_i : longueur de la fibre i

S_f : section des fibres

l_c : longueur critique

η : « taux d'efficacité »

$$\boxed{V_{f_{réelle}} = V_{f_{mesurée}} \times \eta}$$

Fraction volumique (%)		**Module d'Young (GPa)**	
mesurée	réelle	mesuré	loi des mélanges avec $V_{f\ réelle}$
8.5	6.5	115	135
7	5.3	110	129
11	8.3	118	143

TAB. 6.8 - Fractions volumiques réelles et loi des mélanges pour les échantillons compressés à 100 MPa.min^{-1}

Fraction volumique (%)		**Module d'Young (GPa)**	
mesurée	réelle	mesuré	loi des mélanges avec $V_{f\ réelle}$
8	7,3	111	138
7,5	6,8	111	136
7	6,4	114	134

TAB. 6.9 - Fractions volumiques réelles et loi des mélanges pour les échantillons compressés à 13 MPa.min^{-1}

L'influence du « taux d'efficacité η » est plus manifeste dans le cas des échantillons compressés à 100 MPa.min^{-1} puisque les fibres sont beaucoup plus courtes (figure 6.9). Ce taux d'efficacité rapproche quelque peu les modules mesurés et ceux calculés grâce à la loi des mélanges mais l'écart reste important.

Pour expliquer l'absence voire même une légère diminution de la résistance à la rupture des matériaux composites, nous avons tracé le graphe basé sur la loi des mélanges à la figure 6.13. Il donne accès à la fraction volumique limite, en dessous de laquelle la présence de fibres abaisse les propriétés mécaniques des composites.

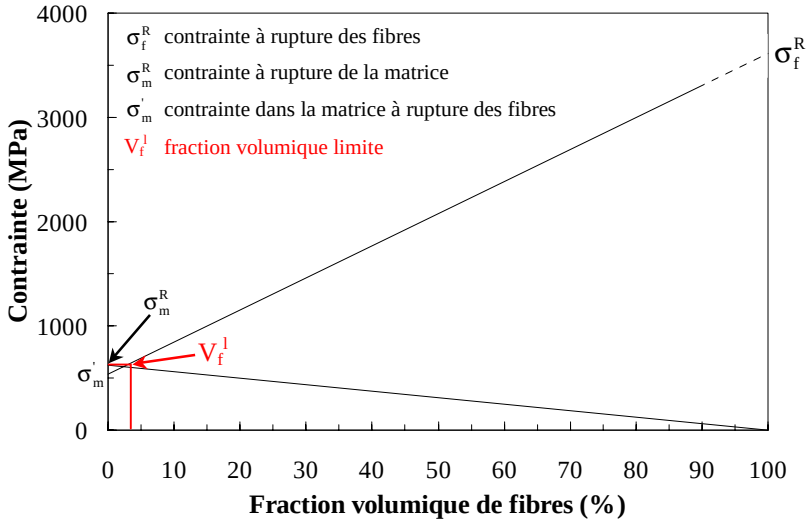


FIG. 6.13 - Détermination du V_f limite

En utilisant une valeur moyenne des propriétés mécaniques des matrices testées, la fraction volumique limite se situe non loin de 5%. Il n'est alors pas étonnant, en considérant cette valeur, le peu de fibres incorporées dans les matériaux et leur rupture prématurée au cours de l'élaboration, d'observer une faible diminution de la résistance à la rupture des échantillons composites.

Il reste cependant à essayer d'expliquer pourquoi il existe un tel écart entre les modules des différents composites élaborés et ceux calculés avec la loi des mélanges. Pour ce faire, il faut rappeler que le module spatial des fibres de carbone est très faible et que la moindre désorientation du renfort entraîne une chute du module d'Young.

Une telle désorientation peut très probablement apparaître pendant la fabrication des préformes détaillées à la figure 2.7. En effet, cette méthode de laboratoire n'utilise à aucun

moment de système de fixation des fibres à leur extrémités. Une ondulation des fibres peut alors intervenir, se répercuter durant les différentes étapes du processus et même s'amplifier pendant le transport de la préforme encore visqueuse dans le moule de compression.

Par ailleurs le calcul montre qu'une désorientation de 10° des fibres par rapport à leur axe de sollicitation entraîne une diminution de presque 50% de leur module. Or une telle désorientation peut certainement être atteinte lors de la préparation de la préforme.
Considérant ce nouveau point, nous avons calculé les modules d'Young des composites en appliquant la loi des mélanges et en prenant comme module corrigé des fibres 280 GPa (tableaux 6.10 et 6.11).

Fraction volumique (%)		**Module d'Young (GPa)**	
mesurée	réelle	mesuré	loi des mélanges corrigée (E_f =280 GPa) avec $V_{f\ réelle}$
8,5	6,5	115	116
7	5,3	110	114
11	8,3	118	119,5

TAB. 6.10 - Fractions volumiques réelles et loi des mélanges pour les échantillons compressés à 100 MPa.min^{-1}

Fraction volumique (%)		**Module d'Young (GPa)**	
mesurée	réelle	mesuré	loi des mélanges corrigée (E_f=280 GPa) avec $V_{f\ réelle}$
8	7,3	111	117,5
7,5	6,8	111	117
7	6,4	114	116

TAB. 6.11 - Fractions volumiques réelles et loi des mélanges pour les échantillons compressés à 13 MPa.min^{-1}

Cette fois-ci, la correspondance entre les deux valeurs est bonne et confirmerait donc l'hypothèse de la désorientation des fibres dans le matériau composite.

6.3.3 Conclusion partielle

La caractérisation mécanique des premiers matériaux composites à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone, élaborés par compression à chaud permet de faire plusieurs remarques :

- la présence d'une faible fraction volumique de fibres, dont certaines sont brisées, n'a pas permis de mettre en évidence un renforcement significatif de la matrice,
- lorsque la montée en pression est trop rapide, elle entraîne une subdivision des fibres dont une grande partie ne peut plus atteindre leur résistance à rupture et participe peu au renforcement de la matrice,
- en faisant varier la vitesse de mise sous pression, il a été possible de tripler la longueur des fibres à l'issue de l'élaboration. Ce paramètre ainsi que la taille et la distribution granulométrique de la poudre sont les facteurs essentiels pour préserver les fibres des dégradations mécaniques au cours de la compression à chaud ;
- les paramètres utilisés, pression, température, durée de compression, ainsi que les température et durée de déliantage, permettent, même préalablement à toute optimisation, l'élaboration et la caractérisation mécanique du matériau composite,
- malgré la présence de fibres, jusqu'à 11%, et grâce à l'élimination du liant, le matériau présente une ductilité non négligeable conformément aux exigences du cahier des charges du matériau,
- la méthode d'imprégnation utilisée avec la poudre employée ne permet pas d'atteindre régulièrement des fractions volumiques élevées de renfort et occasionnerait une désorientation des fibres responsable de la faible augmentation des propriétés mécaniques des matériaux composites,
- lors des essais mécaniques en traction, les fibres se sont subdivisées et leur longueur moyenne est passée de 350 à 30 µm. Les conditions de transfert de charge fibres/matrice sont donc particulièrement bonnes (τ = 600 MPa), ce qui laisse penser que le couple titane/carbone est un très bon candidat pour être un matériau composite très performant à condition de réussir à incorporer une plus grande quantité de fibres intactes.

En conclusion, et à condition de vérifier que la méthode d'incorporation proposée est capable d'aboutir à des fractions volumiques suffisamment importantes pour bénéficier d'un renforcement intéressant et dans l'attente de son optimisation dans le but de garder les fibres alignées, nous pouvons considérer que l'étude préliminaire du matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres de carbone élaboré par métallurgie des poudres, permet le développement d'une nouvelle classe de matériau composite.

6.4 Optimisation de l'incorporation du renfort fibreux continu par imprégnation à l'aide d'une barbotine

Pour espérer réussir le développement de ce nouveau matériau, il est impératif de déterminer la ou les raisons de la limitation de la fraction volumique de fibres incorporée.

Comme le montre la figure 6.14, la méthode d'imprégnation des mèches par une barbotine contenant de la poudre de titane de granulométrie moyenne de 30 µm et de distribution assez large permet localement d'obtenir des fractions volumiques de renfort de 15%.

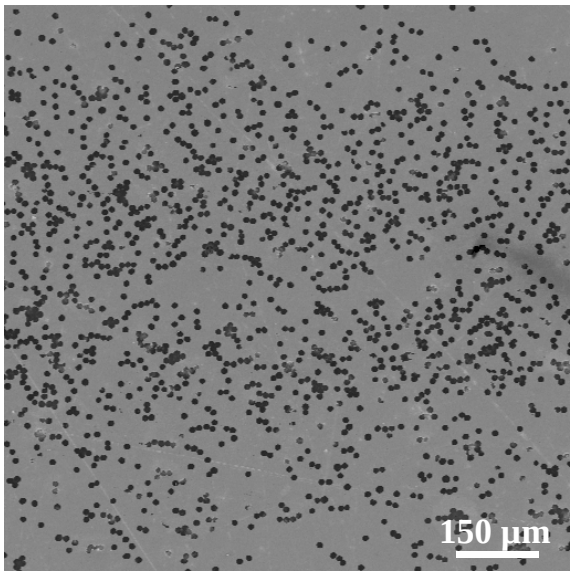


FIG. 6.14 - Micrographie de la surface polie du matériau composite élaboré à 700°C

Malheureusement, ce bon résultat est pondéré par de nombreuses zones où les fibres sont beaucoup moins nombreuses, voire totalement absentes (figure 6.15).

Dans le meilleur des cas, la fraction volumique de renfort atteint 11%, mais dans la majorité des échantillons que nous avons préparés, elle se situe autour de 7 à 8%.

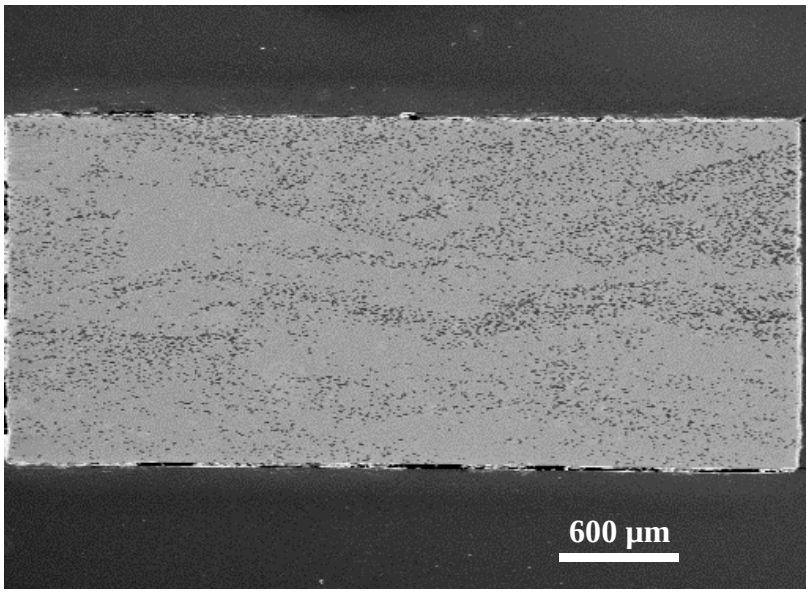


FIG. 6.15 - Micrographie de la section polie du matériau composite élaboré à 700°C

Ces résultats remettent-ils en cause la fiabilité de la méthode proposée ? Pour répondre à cette question, il convient de rappeler qu'au chapitre 2, relatant l'étude d'une méthode d'incorporation d'un renfort fibreux dans de la poudre métallique, plusieurs limitations avaient été identifiées :

- l'obligation d'optimiser la technique d'imprégnation en la rendant plus régulière, continue et désormais capable de maintenir les fibres alignées,

- la nécessité d'utiliser de la poudre fine et monodisperse pour pouvoir d'une part incorporer plus de fibres, puisque la fraction volumique de renfort est directement liée à la taille de la poudre, et d'autre part limiter les risques de rupture des fibres pendant l'élaboration.

Afin de vérifier le deuxième point et tout en gardant la technique simple qui a été développée, une préforme a été réalisée à l'aide de poudre d'hydrure de titane commerciale, dont le broyage est très facile (voir le chapitre 3) et de granulométrie comprise entre 1 et 3 µm.

Après avoir consolidé cette préforme à 600°C, 200 MPa pendant 1 heure, la section polie de l'échantillon a été observée au microscope électronique à balayage (figure 6.16).

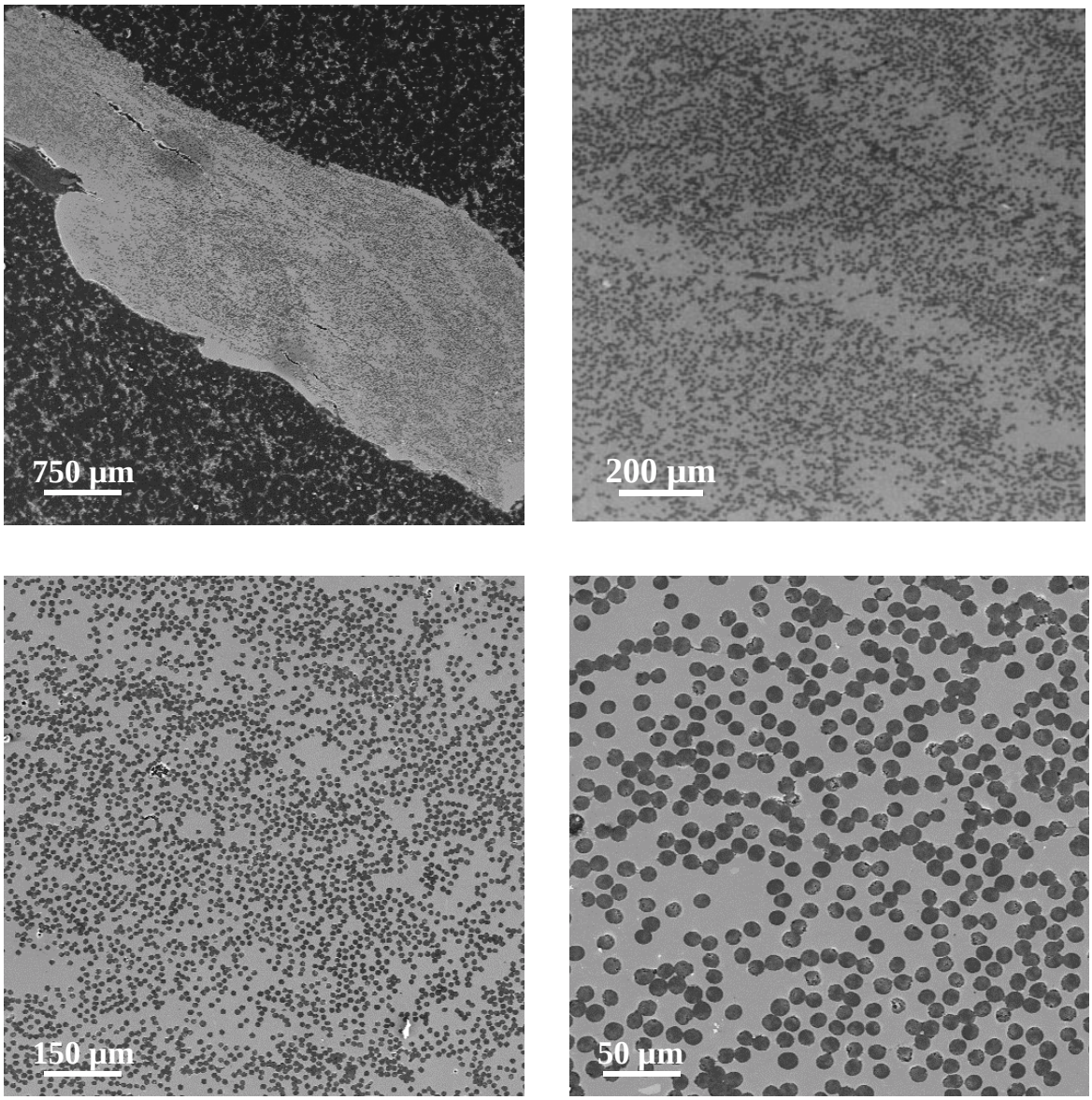


FIG. 6.16 - Micrographies de la surface polie de l'échantillon préparé à partir de poudre d'hydrure

L'observation des micrographies de la figure 6.16 ne laisse aucun doute sur la réussite de l'incorporation des fibres de carbone dans cette poudre. Il a ainsi été possible d'obtenir une fraction volumique proche de 30% sur l'ensemble de l'échantillon et de 40% localement.

Ces valeurs sont toutes les deux largement suffisantes pour espérer, par la suite, observer une forte augmentation des propriétés mécaniques de notre matériau composite possédant un tel renforcement.

La conclusion de ce paragraphe est, qu'à la condition de bénéficier de poudres de titane adéquates, c'est-à-dire, de granulométrie permettant d'obtenir une fraction volumique précise de renfort et de distribution relativement fine pour assurer une répartition homogène des fibres, et de grande pureté, il est possible d'incorporer de manière optimale les fibres de carbone dans la matrice de titane, grâce à la méthode que nous avons mise au point.

Par ailleurs, l'utilisation de telles poudres aurait, de toute évidence, comme avantage de limiter au maximum les risques de rupture des fibres lors de l'élaboration du matériau composite par compression, comme le laissait supposer la figure 1.11. En revanche, les risques de contamination de la matrice par des interstitiels deviennent un facteur primordial.

6.5 Estimation des interactions fibres/matrice au cours de l'élaboration du matériau

La dernière partie du travail rapportée dans ce chapitre a consisté à vérifier les interactions qui interviennent entre le renfort, les fibres de carbone et la matrice, le titane, au cours de l'élaboration du matériau composite à 600, 650 ou 700°C pendant 1 heure.

Une étude préliminaire, menée au chapitre 5, avait abouti à la conclusion que ces interactions occasionnaient la croissance de cristallites de carbure de titane à 600 et 650°C et la formation d'une couche continue de TiC à 700°C. Dans tous les cas, l'épaisseur de la couche formée restait inférieure à 500 nm.

Cependant, le protocole opératoire utilisé pour élaborer le matériau composite comprend un traitement thermique de 5 heures à 380°C nécessaire à l'élimination du liant, il est donc opportun de vérifier quelles peuvent être les conséquences d'une telle opération sur la morphologie et l'épaisseur de l'interphase de TiC entre les fibres et la matrice.

Nous avons donc observé les fibres de carbone, après rupture des échantillons élaborés à 600, 650 et 700°C pendant 1 heure et ayant subi l'étape de déliantage. Les micrographies obtenues ont été disposées à coté de celles d'échantillons étudiés au chapitre 5 (mélange uniquement de poudre de titane et de fibres courtes compressé à 600, 650 et 700°C sous 200 MPa pendant 1 heure) de manière à faciliter la comparaison (figure 6.17).

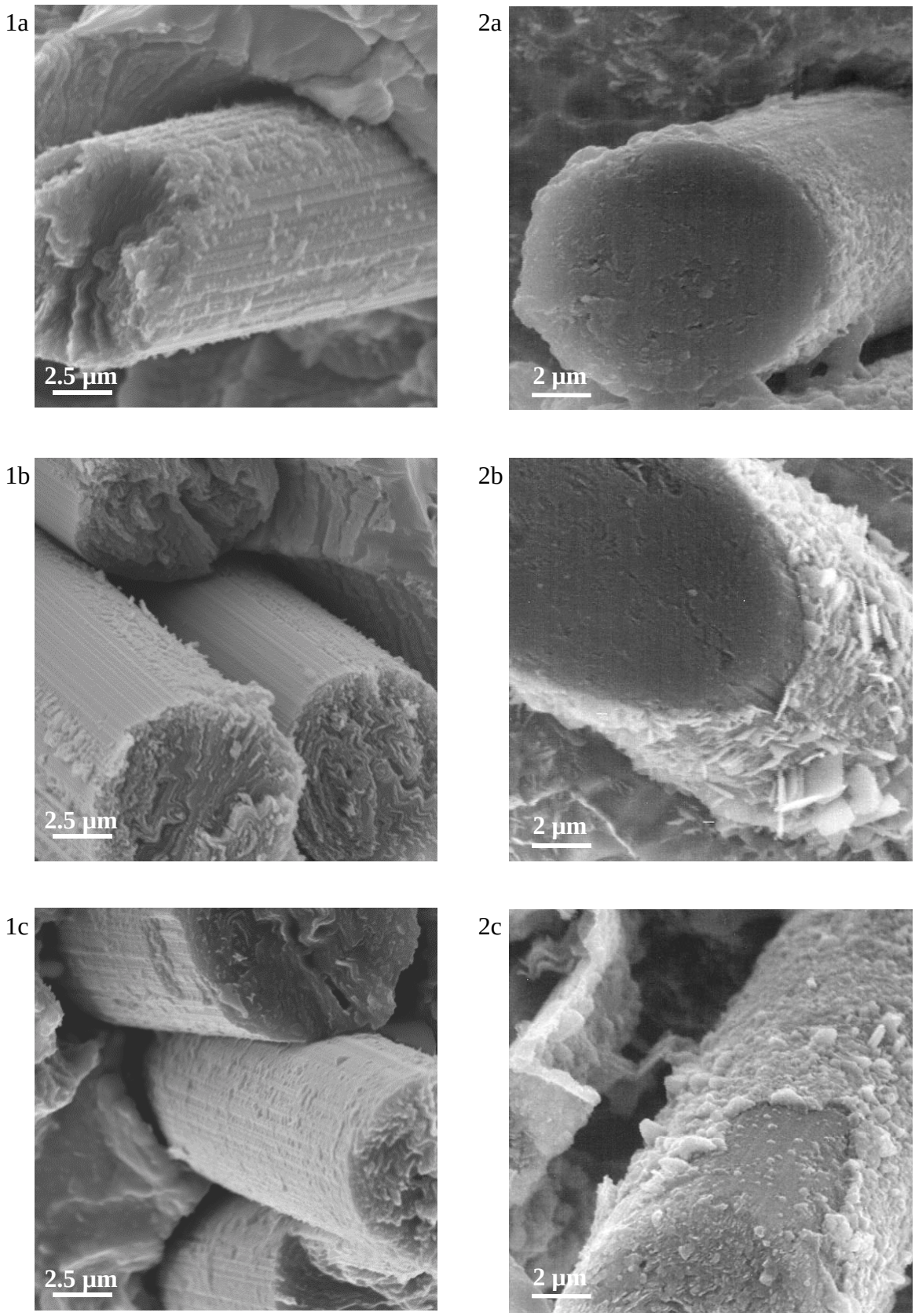


FIG. 6.17 - Micrographies (1) des matériaux composites déliantés et (2) du mélange poudre de titane/fibres de carbone compressés pendant 1 heure à :

a- 600°C b- 650°C c- 700°C

L'examen des micrographies de la figure 6.17 laisse apparaître un état de surface très propre des fibres du matériau composite ayant subi le déliantage. Quelle que soit la température, les fibres ne présentent quasiment plus de cristallites de TiC, observées sur les échantillons du chapitre 5.

Deux hypothèses peuvent expliquer une telle absence de cristallites de TiC :

- le recuit de 380°C pendant 5 heures entraîne non pas l'apparition de cristallites de TiC, mais la formation d'une couche uniforme de morphologie très lisse,

- les cristallites de TiC qui se seraient formées sur les fibres auraient pu être arrachées au moment de la sollicitation du matériau et donc des fibres.

Quelle qu'en soit la raison, cette observation a permis de vérifier que les fibres ne sont pas détériorées pendant l'élaboration aussi bien d'un point de vue chimique que mécanique. Le dépôt de carbone pyrolytique a donc été efficace et il est fort probable que les propriétés mécaniques des fibres soient conservées ce qui est de bonne augure pour observer des caractéristiques mécaniques élevées sur le matériau composite. A ce titre, il pourrait être envisager d'utiliser des fibres de très haut module ou de très haute résistance.

6.6 Conclusion

L'élaboration et la caractérisation des premiers matériaux composites à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone en utilisant la métallurgie des poudres ont été rapportées dans ce chapitre.

Il a d'abord été vérifié que les paramètre pression, température et durée de compression fixés au chapitre 4 aboutissent non seulement à la densification mais aussi à la consolidation de la matrice. Celle-ci, grâce certainement à une microstructure plus fine, présente des propriétés mécaniques supérieures à celles d'un feuillard de titane commercial. La métallurgie des poudres, grâce à l'action simultanée de la température et de la pression a permis l'élaboration d'éprouvettes en titane à des températures basses, entre 600 et 700°C, pouvant servir de matrice performante pour accueillir les fibres de carbone.

La deuxième étape a consisté à figer la durée du traitement thermique nécessaire à l'élimination du liant utilisé dans la préparation des préformes fibreuses, le PMMA sachant que la température, 380°C, avait été déterminée au chapitre 2. L'étude menée grâce à des essais mécaniques a fixé cette durée à 5 heures.

Enfin, la dernière partie concerne la caractérisation mécanique de notre matériau composite grâce à des essais de traction. Ils n'ont pas permis de mettre en évidence une augmentation importante des propriétés mécaniques en relation avec le taux de fibres incorporées. Ceci s'explique par une faible fraction volumique de renforts présents au sein de la matrice, une rupture des fibres lors de l'élaboration par compression à chaud et une probable désorientation lors de la fabrication de la préforme. Une légère amélioration de la rigidité a quand même été observée ainsi qu'une déformation plastique non négligeable témoignant de la ductilité du matériau malgré la présence d'un renfort fragile et l'utilisation d'un liant.

La diminution de la vitesse de montée en pression a triplé la longueur résiduelle des fibres après l'élaboration et la longueur moyenne des fibres après l'essai de traction a permis de constater que les conditions de transfert de charge à l'interface fibres/matrice, dont la cission a pu être mesurée, sont excellentes.

Cette dernière remarque associée à la réussite d'une incorporation d'un très grand nombre de fibres dans une poudre matricielle très fine (1 à 3 µm) grâce à la méthode que nous avons mise au point et l'observation d'un état surface de fibres très propre, assurant un maintien de leurs propriétés mécaniques après l'élaboration, aboutit à la conclusion suivante : à condition de bénéficier d'une poudre de titane suffisamment fine et pure et de réussir à maintenir le renfort aligné, il est possible d'élaborer le matériau composite Ti/C en espérant raisonnablement obtenir de très bonnes performances mécaniques.

CONCLUSION

L'objectif de l'étude présentée dans ce mémoire consistait à concevoir et à mettre en œuvre un multi-matériau répondant à un cahier des charges précis dont les exigences ne pouvaient être satisfaites par un matériau monolithique. Après avoir réalisé une étude prospective au niveau industriel, nous avons opté pour le renforcement sélectif d'une matrice de titane par des fibres continues de carbone. Le très petit nombre d'études consacrées à ce type de matériau n'étant pas concluantes, il a fallu choisir parmi toutes les voies d'élaboration des CMT, une combinaison de méthodes adaptables au multi-matériau proposé. Notre choix s'est porté sur la métallurgie des poudres en empruntant toutefois certaines techniques aux céramistes et plasturgistes des matériaux composites à matrice polymère. Il en résulte un procédé dont le principe de mise en œuvre se heurte à bien des difficultés pour lesquelles des solutions nouvelles ont été proposées.

Une technique originale d'incorporation de fibres continues a été appliquée aux matériaux. Elle utilise une barbotine, mélange d'un liant, le PMMA, en solution dans de l'acétone et de la poudre de titane ou d'hydrure de titane. Les conditions nécessaires à l'élimination du liant ont été fixées à 380°C pendant 5 h sous vide secondaire dynamique. L'observation de la distribution du renfort au sein des préformes constituées de poudres, du liant et des fibres, a montré que seules des poudres de taille inférieure au diamètre des fibres permettaient d'atteindre des fractions volumiques intéressantes voisines de 30%.

Des poudres de titane de granulométrie suffisamment fine n'étant pas couramment disponibles, une étude sur la préparation de poudres fines de titane non polluées a été réalisée. Après avoir constaté qu'une technique de décrépitation, c'est-à-dire de subdivision spontanée de poudre par hydruration/déshydruration ne présentait pas l'efficacité observée dans le cas d'intermétalliques, nous avons étudié la possibilité de subdiviser le titane par broyage, sous argon, d'éponges hydrurées ou par broyage réactif, sous hydrogène, de poudres grossières de titane. Moyennant une optimisation des paramètres, notamment en ce qui concerne la pureté, ces deux techniques sont capables de fournir les poudres désirées, mais sous la forme d'hydrure.

Alors que l'hydruration du titane est une opération très facile, il s'est avéré que sa déshydruration est beaucoup plus délicate et nécessite des traitements thermiques à très hautes températures incompatibles avec la présence des fibres de carbone dans les préformes. C'est pourquoi, l'opération consistant à éliminer l'hydrogène pour récupérer du titane pur devra être menée préalablement à l'élaboration du matériau composite.

La préparation de matériaux composites nécessite de disposer d'une matrice dont les propriétés sont équivalentes à celles du titane seul, aussi une étude de la densification et de la consolidation de poudres de titane a été menée grâce à un pilote de compression uniaxiale à chaud sous vide, mise au point durant ce travail de thèse. De nombreuses expérimentations, couplées à la mise en place d'un modèle numérique, ont permis de déterminer les paramètres pression, température et durée de compression nécessaires à une bonne consolidation de la poudre de titane par compression uniaxiale à chaud. Le principal intérêt du procédé de métallurgie des poudres réside dans l'action simultanée de la température et de la pression offrant la possibilité de diminuer considérablement les températures. En effet, dans le cas d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres de carbone, il est indispensable de réussir à consolider la matrice en prenant en compte l'extrême réactivité du titane vis-à-vis du carbone entraînant la détérioration des fibres. C'est la raison principale pour laquelle cette étude a cherché à diminuer au maximum les températures d'élaboration. L'importance du rôle de la pression alors appliquée est telle qu'au cours de la densification, la contribution du mécanisme de frittage devient négligeable par rapport à la déformation plastique et au fluage des grains de la poudre comprimée.

Les interactions interfaciales entre le titane de la matrice et le carbone des fibres ou de leur revêtement ont été quantifiées aux températures et durées fixées pour l'élaboration des composites. Les épaisseurs de carbure de titane formé à l'interface fibre/matrice sont toujours inférieures à 500 nm et peuvent même être limitées à une centaine de nanomètres pour peu que les fibres de carbone soient revêtues d'une couche de carbone pyrolytique dont les plans graphitiques sont préférentiellement orientés parallèlement à la surface des fibres. C'est dire combien les épaisseurs obtenues sont, sans commune mesure, beaucoup moins importantes que celles observées lors des quelques tentatives d'élaboration du matériau composite Ti/C par la voie liquide. Néanmoins, la possibilité de protéger les fibres de l'agressivité du titane au cours de l'élaboration par une barrière de diffusion métallique éphémère, soluble dans la matrice, a été envisagée à partir du couple Cu/W. Une telle protection n'ayant pas prouvé son efficacité, la compréhension des interactions Ti/C a été approfondie par des études sur substrats plans.

L'ensemble des résultats obtenus sur cet aspect, incite à améliorer encore la protection des fibres de carbone en sacrifiant une partie de la couche de carbone pyrolytique. Réaliser une fine couche de TiC par CVD réactive devrait en effet ralentir la diffusion du carbone dans le

titane en tout début d'élaboration et empêcher la formation de cristallites de TiC néfastes sur le plan mécanique.

Après avoir proposé des solutions pour débloquer les différents verrous entravant la mise en œuvre par métallurgie des poudres, des composites à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone, les matériaux ont été élaborés sous forme d'éprouvettes de 50 mm de long, 12 mm de large et 2 mm d'épaisseur.

Compte tenu de la très bonne consolidation de la matrice avec les paramètres pression, température et durée de compression choisis (700°C, 200 MPa, 1h), et des conditions d'élimination du PMMA, l'élaboration des échantillons composites a permis une caractérisation mécanique en traction. L'incorporation d'une trop faible quantité de fibres, leur rupture au cours de l'élaboration par compression et leur probable désorientation lors de la fabrication de la préforme, n'ont pas permis d'apprécier réellement les potentialités du renforcement. Il a tout de même été possible de vérifier que le matériau composite présentait toujours une certaine ductilité malgré la présence du renfort fragile. Par ailleurs, nous avons mis en évidence les très bonnes conditions de transfert de charge à l'interface fibres/matrice confirmant le choix de la matrice de titane renforcée par des fibres de carbone. Il a également été montré que l'utilisation de poudres particulièrement fines de 1 à 3 µm, au lieu de 30 µm, permettait d'atteindre des fractions volumiques de fibres de plus de 30%. Il se révèle alors nécessaire de déshydrurer totalement les poudres avant leur utilisation pour éviter la présence fragilisante d'hydrogène résiduel au sein de la matrice de titane.

Malgré l'obtention de résultats ne correspondant pas à nos espérances sur le plan mécanique, l'ensemble des travaux qui ont été menés a permis des avancées suffisantes dans tous les domaines pour considérer comme réalisable des composites à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone. Ceux-ci présentent une zone interfaciale fibres/matrice d'excellente qualité, des conditions de transfert de charge a priori excellentes et une ductilité résiduelle non négligeable. Il apparaît finalement que l'utilisation de poudres de titane non polluées de granulométrie proche d'une dizaine de microns et l'optimisation de la méthode d'incorporation du renfort permettraient de développer et de valoriser ce type de matériaux.

ANNEXES

ANNEXE 1

Détermination de σ^E

$$Mf_x^E = \frac{P^E}{2}L \qquad \text{et} \qquad \frac{I_x}{h/2} = \frac{bh^2}{6} \qquad \text{donc} \qquad \boxed{\mathring{u}^E = 3\frac{P^E L}{bh^2}}$$

Détermination de σ^M

ü équilibre des actions intérieures

$$Mf_x = \frac{PL}{2} = 2\int_0^{h/2} \mathring{u}bydy \qquad \text{et si traction} \equiv \text{compression} \qquad Mf_x = 2b\int_0^{a/2} \mathring{u}ydy + 2b\int_{a/2}^{h/2} \mathring{u}ydy$$

et en posant
- $\mathring{u} = ky$ pour le domaine élastique
- $\mathring{u} = (\breve{U}y + \mathfrak{b})\mathring{u}^E$ pour le domaine plastique

$$Mf_x = 2bk\int_0^{a/2} y^2dy + 2b\mathring{u}^E\int_{a/2}^{h/2}(\alpha y + \mathfrak{b})ydy = 2bk\left[\frac{y^3}{3}\right]_0^{a/2} + 2b\mathring{u}^E\left(\breve{U}\left[\frac{y^3}{3}\right]_{a/2}^{h/2} + \mathfrak{b}\left[\frac{y^2}{2}\right]_{a/2}^{h/2}\right)$$

$$Mf_x = 2bk\frac{a^3}{24} + 2b\mathring{u}^E\left[\breve{U}\left(\frac{h^3}{24} - \frac{a^3}{24}\right) + \mathfrak{b}\left(\frac{h^2}{8} - \frac{a^2}{8}\right)\right]$$

ü détermination de la constante k

dans le domaine élastique, la contrainte peut s'écrire sous la forme : $\mathring{u} = ky$

et pour $y = a/2$ (limite d'élasticité) $\mathring{u} = \mathring{u}^E$ donc $\sigma^E = k\frac{a}{2}$ et $\boxed{k = \frac{2\mathring{u}^E}{a}}$

l'expression de Mf_x devient : $Mf_x = b\mathring{u}^E\left[\frac{a^2}{6} + \frac{\breve{U}}{12}\left(h^3 - a^3\right) + \frac{\mathfrak{b}}{4}\left(h^2 - a^2\right)\right]$

ü détermination des constantes α et β

dans le domaine plastique, la contrainte peut s'écrire sous la forme: $\mathring{u} = (\breve{U}y + \mathfrak{b})\mathring{u}^E$

et pour $y = a/2$ $\qquad \mathring{u} = \mathring{u}^E = \left(\breve{U}\frac{a}{2} + \mathfrak{b}\right)\mathring{u}^E \qquad (1)$

et $y = h/2$ $\qquad \mathring{u} = \mathring{u}^M = \left(\breve{U}\frac{h}{2} + \mathfrak{b}\right)\mathring{u}^E \qquad (2)$

$$(2) - (1) \quad \Leftrightarrow \quad \breve{U}\left(\frac{h}{2} - \frac{a}{2}\right) = \frac{\mathring{u}^M}{\mathring{u}^E} - 1 \quad \text{donc} \quad \breve{U} = \frac{2\left(\frac{\mathring{u}^M}{\mathring{u}^E} - 1\right)}{h - a} \qquad (3)$$

d'après (1) $\quad \breve{U}\frac{a}{2} + \mathfrak{b} = 1 \qquad$ donc $\quad \mathfrak{b} = 1 - \frac{a}{h-a}\left(\frac{\mathring{u}^M}{\mathring{u}_E} - 1\right) \qquad (4)$

Dans le domaine plastique : $\mathring{u}^M = \mathring{u}^E + K\mathring{U}^M$

$$\frac{\mathring{U}^E}{a/2} = \frac{\mathring{U}^M}{h/2} \quad \text{avec} \quad \mathring{u}^E = E\,\mathring{U}^E \quad \text{donc} \quad \mathring{U}^M = \frac{h}{a}\frac{\mathring{u}^E}{E} \qquad (5)$$

$$\text{et :} \quad \mathring{u}^M = \mathring{u}^E\left(1 + \frac{K}{E}\frac{h}{a}\right) \qquad (6)$$

en remplaçant $\mathring{u}^M/\mathring{u}^E$ de (6) dans les expressions (3) et (4), nous obtenons les valeurs de α et β :

$$\boxed{\breve{U} = \frac{2}{h-a} \times \frac{Kh}{E\,a}} \qquad \boxed{\beta = 1 - \frac{Kh}{E(h-a)}}$$

en remplaçant α et β dans l'expression de Mf_x :

$$Mf_x = b\mathring{u}^E\left[\frac{a^2}{6} + \frac{(h^3 - a^3)}{12} \times \frac{2}{h-a} \times \frac{Kh}{Ea} + \frac{(h^2 - a^2)}{4}\left(1 - \frac{Kh}{E(h-a)}\right)\right]$$

$$Mf_x = -\frac{b\mathring{u}^E}{12Ea}\left[a^3E - 3Eh^2a - 2Kh^3 + Kh^2a + Kha^2\right] = -\frac{b\mathring{u}^E}{12Ea}\left[a^3E + a^2Kh + ah^2(K - 3E) - 2Kh^3\right]$$

$$\boxed{a^3 + a^2\left[\frac{Kh}{E}\right] + a\left[h^2\left(\frac{K}{E} - 3\right) + \frac{12Mf_x}{b\mathring{u}^E}\right] - \frac{2Kh^3}{E} = 0}$$

en résolvant cette équation, nous obtenons la valeur de a qui permet de calculer ε^M et σ^M grâce aux équations (5) et (6).

$$\boxed{\boldsymbol{\varepsilon^M = \frac{h}{a}\frac{\sigma^E}{E}} \qquad \boldsymbol{\sigma^M = \sigma^E\left(1 + \frac{K}{E}\frac{h}{a}\right)}}$$

<u>Définition des variables</u>

σ^E : limite d'élasticité

σ^M : résistance à la rupture

ε^E : déformation à la limite d'élasticité

ε^M : déformation à la rupture

E : module de Young

Mf_x : moment fléchissant

P : charge appliquée

L : distance entre appui et chargement

I_x : moment quadratique de l'éprouvette

h : épaisseur de l'éprouvette

b : largeur de l'éprouvette

k : coefficient de proportionnalité

α : coefficient de proportionnalité

β : coefficient de proportionnalité

a : épaisseur non plastifiée

K : facteur d'écrouissage

ANNEXE 2

L'objectif est d'exprimer la densité en fonction des paramètres définis, x (écrasement du grain)et r_0 (rayon du grain avant compaction). Pour cela, considérons un cube de côté a. Les grains sont disposés selon un arrangement CFC : ils occupent les sommets et le centre des faces. La densité correspond au volume occupé par les grains dans ce cube.

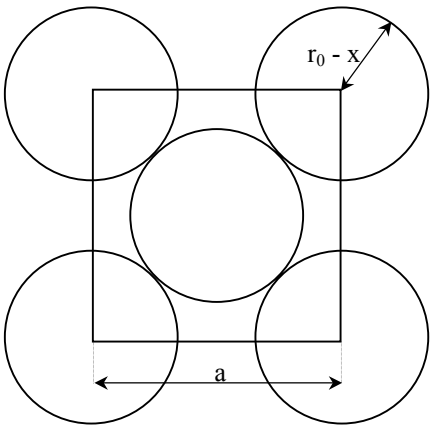
Le volume occupé par un grain est $V_0 = \frac{4}{3}\pi r_0^3$

Le volume du cube est $V = a^3$

Sachant qu'il y a $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ motifs par cube (8 grains partagés entre 8 cubes et 6 grains partagés entre 2 cubes), la densité est donnée par :

$$d = \frac{4Vo}{V}$$

D'autre part, d'après le schéma suivant, $a\sqrt{2} = 4(r_0 - x)$.



Projection dans le plan de base du cube

L'expression de la densité peut alors être déduite :

$$\boxed{d = \frac{\pi r_0^3}{3\sqrt{2}(r_0 - x)^3}}$$

En l'absence de compression (x = 0), la densité est de 74 %.

ANNEXE 3

ETAPE 1 : la déformation élasto-plastique

Sous la contrainte extérieure, chaque grain est soumis à une contrainte locale qui, au début de la compression, est supérieure à la limite d'élasticité (σ_E). Elle provoque la déformation plastique des grains jusqu'à ce qu'elle soit égale à la limite d'élasticité.

1- Les différentes étapes du calcul

a- Relation entre la contrainte hydrostatique appliquée à l'ensemble de la poudre et les contraintes locales qui s'exercent sur chaque grain.

- Calcul du travail de la contrainte : $(dW)_1 = -12\sqrt{2}\sigma_{hydr}(r_0 - x)^2 dx$
- Calcul du travail de la force de réaction f : $(dW)_2 = 12\ f\ dx$.
- Expression de la force f en fonction de x et r qui va nous permettre d'éliminer f dans $(dW)_2$

$$f = \frac{S}{1-\alpha}\sigma_E \text{ avec } \alpha = \sqrt{\frac{S}{S_{max}}}$$

- Calcul de l'expression de la surface de contact S (hypothèse : les surfaces restent circulaires)
- Bilan énergétique : $(dW)_1 = (dW)_2$ qui permet de donner la relation entre σ_{hydr} et σ_E

b- Relation entre x et r

- Réorganisation de la matière lors de l'écrasement des sphères : équation entre $\frac{x}{r_0}$ et $\frac{r}{r_0}$
- Calcul de la limite de validité de l'équation définie ci-dessus correspondant au moment où les surfaces de contact ne sont plus circulaires
- Calcul de $\frac{x}{r_0}$ et $\frac{r}{r_0}$ pour une densité de 1
- Calcul de S_{max}

2- Calcul de la contrainte extérieure en fonction de $\frac{x}{r_0}$, $\frac{r}{r_0}$ et σ_E

Par un bilan énergétique, la contrainte hydrostatique appliquée à la poudre est reliée à la contrainte locale qui s'exerce sur chaque grain.

L'expression de l'énergie en fonction de la contrainte hydrostatique est $dU = 3\ \sigma_{hydr}\ d\varepsilon$ où ε est l'allongement relatif. Il s'exprime en fonction du volume v d'un grain auquel a été incluse une porosité résiduelle suivant la relation $d\varepsilon = \frac{1}{3}\frac{dv}{v}$ avec $v = \frac{Vo}{Vs} = 4\sqrt{2}(r_0 - x)^3$. Ce qui donne :

$$d\varepsilon = -\frac{dx}{r_0 - x}$$

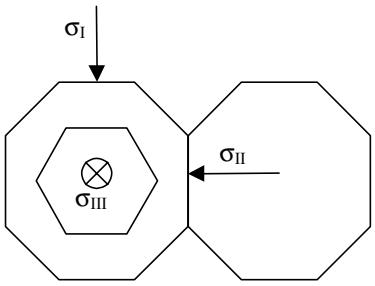
L'expression de dU devient : $dU = -3\sigma_{hydr}\frac{dx}{r_0 - x}$

L'expression du travail exercé par la contrainte est alors déduite sachant que $dW = vdU$:

$$dW = -12\sqrt{2}\sigma_{hydr}(r_0 - x)^2 dx \qquad (1)$$

Soit f la force s'exerçant sur les surfaces de contact. Le travail local est défini par la relation : dW = 12 . f . dx (chaque grain a 12 voisins, il y a donc 12 surfaces de contact).

Déterminons l'expression de la force de contact : nous considérons un grain soumis à une contrainte hydrostatique ; σ_I, σ_{II} et σ_{III} sont les contraintes principales. Lorsque les grains sont uniquement en contact ponctuel, nous pouvons considérer que la contrainte est uniaxiale. Nous avons donc $\sigma_I = \sigma_{hydr}$ et $\sigma_{II} = \sigma_{II\ I} = 0$. Lors de la compaction, les contacts ponctuels deviennent des surfaces de contact et nous avons alors une triaxialité des contraintes.



Triaxialité des contraintes

Les directions II et III se comportent de la même manière. D'après le critère de Von Mises, la déformation plastique cesse quand $(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_I - \sigma_{III})^2 = \frac{\sigma_E^{\ 2}}{2}$.

Comme σ_{II} et σ_{III} sont égales, $\sigma_I - \sigma_{II} = \sigma_E$

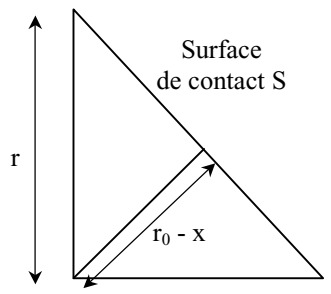
Les contraintes sont supposées évoluer selon une loi linéaire :

$\sigma_{II} = \sigma_{III} = \alpha \frac{f}{S}$ où S est la surface de contact et $\alpha = \sqrt{\frac{S}{S_{max}}}$

Il en est déduit : $$\sigma_E = \frac{f}{S}(1-\alpha)$$

$$\boxed{f = \frac{S}{1-\alpha}\sigma_E}$$

Calculons à présent la surface de contact S : au début de la compression les surfaces sont circulaires, elles se rejoignent pour une certaine valeur de r et x qui seront calculées dans le paragraphe suivant. Ensuite, la nature des surfaces étant difficile à modéliser, nous supposons qu'elles restent circulaires durant la compression, la surface de contact entre grains est donc un cercle de rayon $\sqrt{r^2-(r_0-x)^2}$ (cf. schéma suivant).



Calcul de la surface de contact

$S = \pi\,[r^2 - (r_0 - x)^2]$

En remplaçant dans l'expression du travail : $dW = 12fdx = 12\sigma_E \frac{\pi[r^2-(r_0-x)^2]}{1-\sqrt{\frac{\pi[r^2-(r_0-x)^2]}{S_{max}}}}$

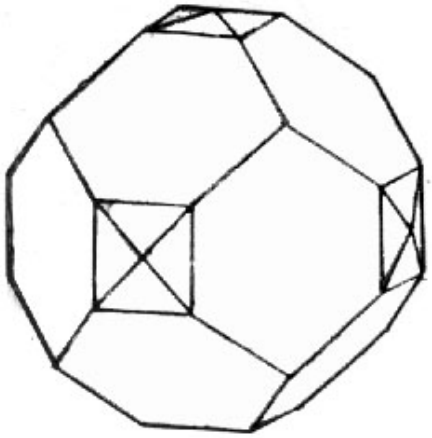
Et en égalant avec la relation (1) : $-12\sqrt{2}\sigma_{hydr}(r_0-x)^2dx = 12\sigma_E \frac{\pi[r^2-(r_0-x)^2]}{1-\sqrt{\frac{\pi[r^2-(r_0-x)^2]}{S_{max}}}}$

Nous obtenons l'expression de la contrainte hydrostatique :

$$\sigma_{hydr} = -\sigma_E \frac{\pi[r^2 - (r_0 - x)^2]}{\sqrt{2}(r_0 - x)^2[1 - \sqrt{\frac{\pi[r^2 - (r_0 - x)^2]}{S_{max}}}]} \qquad (2)$$

3- Relation entre $\frac{x}{r_0}$ et $\frac{r}{r_0}$

Au cours de la compaction, nous supposons que la forme des grains passe progressivement de la forme sphérique à un dodécaèdre rhomboïdal et cube pyramidé :



Dodécaèdre rhomboïdal et cube pyramidé

Lors de cette évolution, les surfaces de contact sont circulaires jusqu'à une valeur limite de r à partir de laquelle elles se coupent. Tant que les surfaces de contact restent circulaires, les volumes des calottes sphériques se répartissent sur les surfaces libres (figure 4.15). Leur volume est :

$$\beta = \frac{\pi[r - (r_0 - x)]^2}{3}[2r + (r_0 - x)]$$

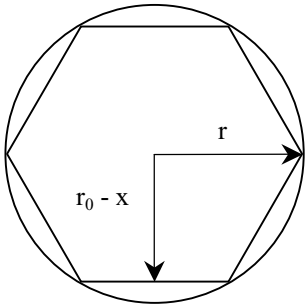
La conservation du volume V_0 implique la relation :

$$\frac{4}{3}\pi r_0^{\ 3} = \frac{4}{3}\pi r^3 - 12\beta$$

Ce qui équivaut à résoudre l'équation suivante pour déterminer (r/r_0) en fonction de (x/ r_0) :

$$1 + 5(\frac{r}{r_0})^3 - 9(\frac{r}{r_0})^2(1 - \frac{x}{r_0}) + 3(1 - \frac{x}{r_0})^3 = 0 \qquad (3)$$

Déterminons à présent la valeur limite de r pour laquelle l'équation ci-dessus n'est plus valable. Chaque grain sphérique est entouré de six voisins si nous nous plaçons dans un système à deux dimensions. Lorsque les surfaces de contact se touchent, le grain (représenté par un cercle sur la figure) devient hexagonal.



Calcul de la limite de validité de l'équation 3

La relation entre r et x est : $r_0 - x = \frac{\sqrt{3}}{2} r$. Nous remplaçons ($r_0$ - x) dans l'équation (3). La valeur limite de validité est donc (r_{limite}/r_0) = 1,057 et (x/r_0) = 0,0846. Il est alors possible de calculer la valeur correspondante de la densité en remplaçant (x/r_0) dans l'expression de la densité. Les surfaces de contact se rejoignent pour une densité de 96,53 %.

Comme il a été dit précédemment, les surfaces de contact au delà de cette limite sont difficiles à modéliser, les valeurs finales de (r/r_0) et (x/r_0) sont calculées lorsque la compaction est totale ($V_S = 1$).

x/r_0 est facilement déterminable à partir de la relation 4.1 (chapitre 4) donnant la densité avec $V_S = 1$. Ce qui donne $x/r_0 = 0{,}0953$.

Pour calculer la valeur finale de r/r_0, le principe de conservation de la masse d'un grain est utilisé. La forme finale du grain est un dodécaèdre dont le volume est donné par la relation suivante :

$$V_d = \frac{8r^3}{(2+\sqrt{6})^3}(4\sqrt{6}+11)$$

donc

$$\frac{4}{3}\pi r_0^{\ 3} = V_d \qquad (4)$$

La relation (4) donne $r/r_0 = 1{,}30$.

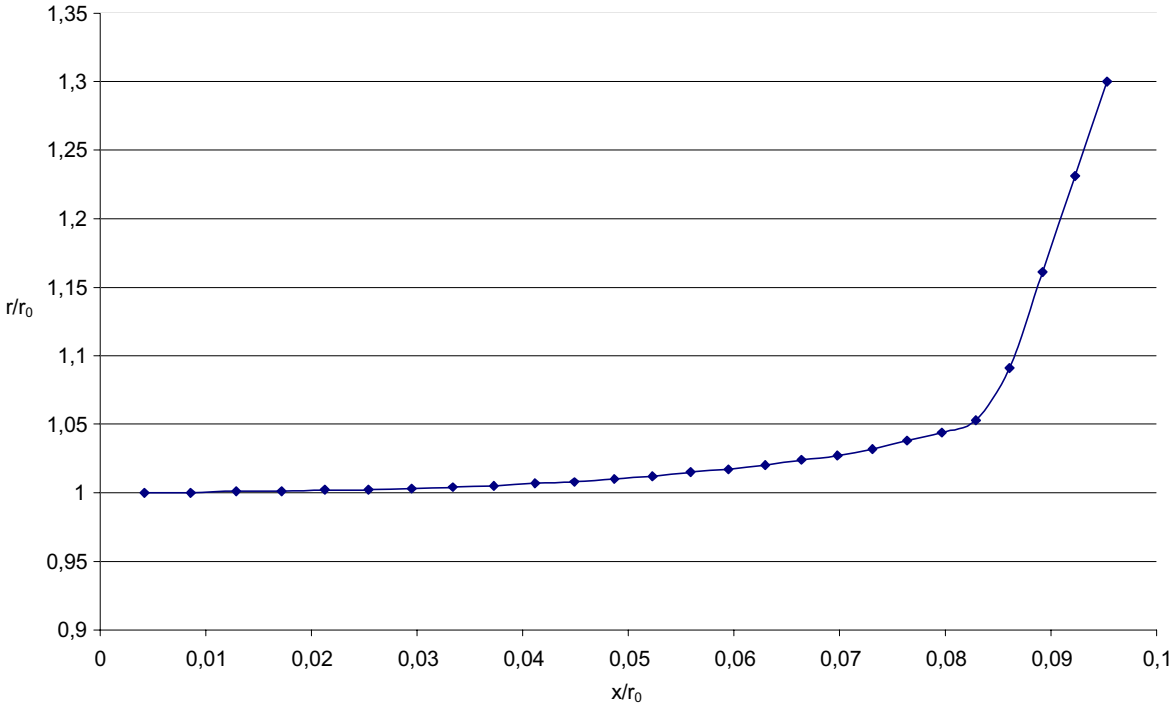
Les valeurs finales nous permettent de calculer $S_{max} = \pi(1{,}30^2-(1-0{,}0953)^2)r_0^2 = 2{,}738r_0^2$

Nous avons ainsi tous les éléments pour tracer la courbe de r/r_0 en fonction de x/r_0 :

Pour une densité entre 0,74 et 0,9653, l'équation (3) doit être résolue :

$$1+5(\frac{r}{r_0})^3-9(\frac{r}{r_0})^2(1-\frac{x}{r_0})+3(1-\frac{x}{r_0})^3=0$$

et pour une densité entre 0.9653 et 1 : $\frac{r}{r_0}=22{,}71\frac{x}{r_0}-0{,}864$



Graphe de $\frac{r}{r_0}$ en fonction de $\frac{x}{r_0}$

4- Détermination de la densité à l'issue de l'étape de déformation élasto-plastique

A partir de la densité, il faut calculer x/r_0, puis en déduit r/r_0 ce qui permet avec la relation 5 de calculer la contrainte hydrostatique.

$$\sigma_{hydr}=-\sigma_E\frac{\pi[(\frac{r}{r_0})^2-(1-\frac{x}{r_0})^2]}{\sqrt{2}(1-\frac{x}{r_0})^2[1-\sqrt{\frac{\pi[(\frac{r}{r_0})^2-(1-\frac{x}{r_0})^2]}{2{,}738}}]} \qquad (5)$$

ETAPE 2 : le fluage

Il existe plusieurs types de loi pour décrire le fluage. Nous avons choisi une loi du type de Norton - Hoff :

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{K}{T^p}\sigma^n \qquad (6)$$

où σ est la contrainte locale qui s'exerce sur un grain. Elle est égale à la contrainte équivalente définie précédemment et à la limite d'élasticité au début du fluage et diminue ensuite au fur et à mesure que les surfaces de contact s'agrandissent. Le fluage s'arrête lorsqu'elle s'annule. La variation de l'allongement est en valeur absolue.

Les coefficients K, n et p sont déterminés à partir des résultats expérimentaux. Notamment, le coefficient n dépend de la taille des grains. Pour $d\varepsilon$, nous reprenons l'expression de l'étape 1

$$d(\frac{x}{r_0}) = \frac{K}{T^p}\sigma^n(1-\frac{x}{r_0})dt \qquad \sigma \text{ en MPa et T en Kelvin}$$

Valeurs des coefficients :

$K = 5{,}238.10^{-9}$ MPa^{-n}

$p = 1$

Taille des grains (µm)	n
0-10	3
10-32	3
32-44	3,5
50-74	4,5
100-149	4,5
0-32	3,5
< 44	3

Valeurs de n suivant la taille des grains

Comme nous ne connaissons pas l'expression de x/r_0 et r/r_0 en fonction du temps, il faut tracer la courbe par la méthode des trapèzes. Les valeurs de x/r_0, de r/r_0 et donc de la contrainte locale à l'instant t = 0 sont connues. Nous calculons alors la pente de la tangente à la courbe à t = 0 avec la relation (6) en choisissant un intervalle de temps adéquate ; il dépend de la pente : plus la pente est élevée, plus l'intervalle de temps est petit. Nous déduisons ensuite un second point de la courbe :

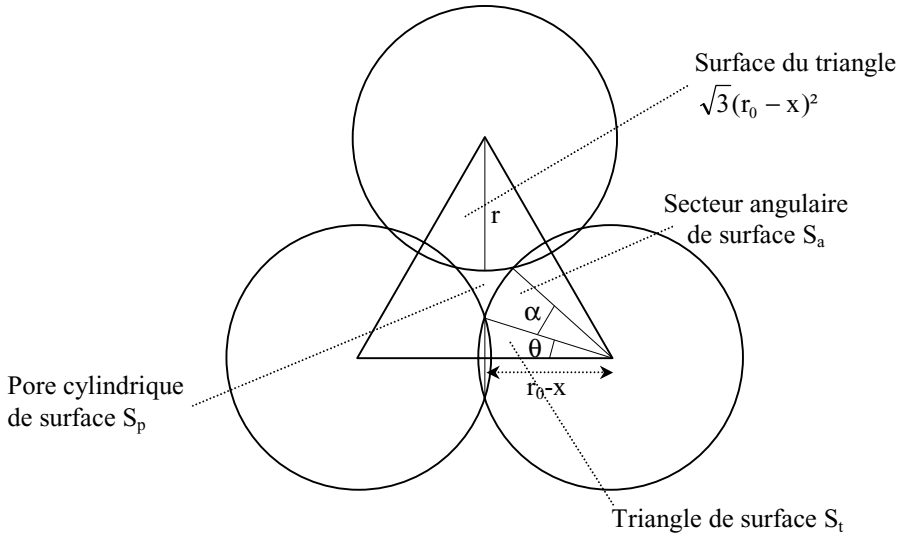
$$d(x/r_0) = \text{pente} \times dt$$

$$(x/r_0)_1 = \text{pente} \times dt + (x/r_0)_0$$

Il est ainsi possible de tracer la courbe de l'évolution de la densité en fonction du temps au cours du fluage.

ANNEXE 4

Calcul du rayon des pores cylindriques



En calculant la surface du pore, nous pouvons en déduire le rayon.

Les trois portions du cercle peuvent être divisées en deux triangles et un secteur angulaire.

La surface d'un triangle est :

$$S_t = \frac{r_0{}^2(1-\frac{x}{r_0})\sqrt{(\frac{r}{r_0})^2-(1-\frac{x}{r_0})^2}}{2}$$

La surface du secteur angulaire est :

$$S_a = \frac{\alpha}{360}\pi r^2$$

$$\text{avec} \quad \alpha = \frac{\pi}{3} - 2\cos^{-1}\left(\frac{1-\frac{x}{r_0}}{\frac{r}{r_0}}\right)$$

La surface du pore est donc : $S_p = \sqrt{3}(r_0 - x) - 6S_t - 3S_a = \pi r_p{}^2$

Le rayon du pore est alors :

$$\boxed{r_p = \sqrt{\frac{S_p}{\pi}}}$$

Calcul du rayon des pores cylindriques

La porosité p s'exprime en fonction de la densité relative suivant la relation : p = 1 - d. Elle s'exprime également en fonction du volume d'un pore par la relation :

$$p = \frac{4V_p}{V_0} = \frac{V_p}{4\sqrt{2}(r_0 - x)^3}$$

Comme les pores sont sphériques : $V_p = \frac{4}{3}\pi r_p^3 = 4\sqrt{2}(r_0 - x)^3(1-d)$. En remplaçant d grâce à la relation 4.1 (chapitre 4), l'expression de r_p devient :

$$\boxed{r_p = \sqrt[3]{r_0(\frac{3}{\pi}\sqrt{2}(1-\frac{x}{r_0})-1)}}$$