



HAL
open science

Compréhension et amélioration des conditions de couplage par induction à grande vitesse entre filaments SiCcvd et alliage base titane

Carine Duda

► **To cite this version:**

Carine Duda. Compréhension et amélioration des conditions de couplage par induction à grande vitesse entre filaments SiCcvd et alliage base titane. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT: . tel-00012140

HAL Id: tel-00012140

<https://theses.hal.science/tel-00012140>

Submitted on 13 Apr 2006

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 : 2864

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE BORDEAUX I
ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par DUDA Carine

POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

COMPREHENSION ET AMELIORATION DES CONDITIONS DE
COUPLAGE PAR ENDUCTION A GRANDE VITESSE ENTRE
FILAMENTS SiC_{CVD} ET ALLIAGE BASE TITANE

Soutenue le 15 octobre 2004

Après avis de : **Mme E. GAUTIER** Directeur de recherche Rapporteurs
M. N. EUSTATHOPOULOS Directeur de recherche

Devant la Commission d'examen formée de :

M. C. DELMAS	Directeur de recherche	Président
Mme E. GAUTIER	Directeur de recherche	Rapporteurs
M. N. EUSTATHOPOULOS	Directeur de recherche	
M. T. THOMAS	Responsable R&D	Examineurs
M. J.-M. QUENISSET	Professeur	
Mme C. ARVIEU	Maître de Conférences	

Remerciements

Ce travail de thèse a été mené dans le groupe de recherche des matériaux Céramiques et Composites à Matrices Métalliques (C2M2) de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB).

Pour leur accueil au sein de ce laboratoire, je tiens à remercier Messieurs Jean ETOURNEAU et Claude DELMAS ainsi que l'ensemble des membres de l'équipe C2M2.

Je remercie également l'ensemble de mon jury de thèse :

Monsieur Claude DELMAS, président du jury,

Madame Elisabeth GAUTIER et Monsieur Nikos EUSTATHOPOULOS qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire,

Monsieur Thierry THOMAS représentant Snecma Moteurs,

Monsieur Jean-Michel QUENISSET, directeur de thèse, et Madame Corinne ARVIEU qui ont encadré ce travail.

Pour leur contribution au développement technique de ce travail, je remercie Messieurs Louis ALBINGRE, Alban LOPEZ et Mademoiselle Emilie LATASTE.

Je remercie également le laboratoire LGM2B pour sa participation dans l'approche mécanique de cette étude.

Mes remerciements à Monsieur Jean-Pierre MANAUD pour son aide à l'étude du comportement thermique des matériaux synthétisés, ainsi qu'à Monsieur Michel LAHAYE, Madame Elisabeth SELLIER et Monsieur Georges CHOLLON pour leur contribution à l'ensemble des caractérisations et analyses micrographiques.

Je remercie également Monsieur Jean-François FROMENTIN, responsable Snecma Moteurs du projet, Messieurs Pierre-Eric FRAYSSINES, Nikos EUSTATHOPOULOS et Jean-Michel QUENISSET pour l'ensemble du travail effectué en collaboration durant ces trois années.

Tous mes remerciements à Madame Anne-Françoise GOURGUES pour la réalisation des analyses par EBSD et pour ses nombreux conseils scientifiques à l'interprétation des résultats obtenus.

Merci à l'ensemble du personnel administratif et technique de l'ICMCB ainsi qu'à Monsieur Stéphane TOULIN et à l'ensemble des personnes ayant contribué par leurs conseils à cette étude.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement ma famille et mes amis qui m'ont soutenue tout au long de ces trois années de thèse.

Sommaire

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE 1 : UN NOUVEAU PROCÉDÉ D'ÉLABORATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES À MATRICE D'ALLIAGE BASE TITANE7

1.1 Le renforcement des métaux par des céramiques filiformes	7
1.1.1 Les CMM à renforts filamenteux	7
1.1.2 Matériaux composites à matrice d'alliage base titane	8
1.1.3 Élaboration des CMT par voie liquide.....	9
1.2 Interaction Titane/Carbone.....	10
1.2.1 Dissociation du carbone	10
1.2.2 Diffusion du carbone.....	10
1.2.3 Formation d'une phase de carbure de titane.....	13
1.2.4 Procédé alternatif	14
1.3 Enduction à Grande Vitesse	14
1.3.1 Principes de mise en œuvre de l'EGV	17
1.3.2 Dispositif expérimental	17
1.3.3 Réalisation et mise en œuvre des composites	17
1.3.3.1 Constituants des composites élaborés	18
1.3.3.2 Technologie de fabrication des composites	18
1.3.4 Caractérisations morphologiques, physico-chimiques et mécaniques	23
1.3.5 Difficultés à surmonter pour fiabiliser le procédé EGV	24
1.3.5.1 Mouillabilité des filaments par l'alliage liquide	24
1.3.5.2 Coaxialité entre revêtement et filament	29
1.3.5.3 Instabilité capillaire	29
1.3.5.4 Fraction volumique de fibres.....	30
1.3.5.5 Transfert de carbone.....	30
1.3.5.6 Refroidissement du filament	35
1.3.5.7 Présence de contraintes résiduelles	35
1.4 Conclusion.....	35

CHAPITRE 2 : MANIFESTATIONS DE L'INTERACTION FILAMENT/MATRICE ET INFLUENCE DES CONDITIONS D'EGV .. 39

2.1 Mouillabilité des fibres par la matrice	39
2.1.1 Observations	39
2.1.2 Mouillage du carbone par le titane.....	39
2.1.2.1 Système de mouillage réactif Ti/C	39
2.1.2.2 Formation du carbure de titane.....	40
2.1.2.3 Études théoriques et expérimentales	41
2.1.2.4 Facteurs complémentaires intervenant sur le mouillage	42
2.1.3 Contrôle de la concentricité de l'enrobage et du filament.....	42
2.1.3.1 Conséquence des difficultés de mouillage	42

2.1.3.2 Confirmations expérimentales du rôle du mouillage sur la concentricité du dépôt.....	45
2.1.3.3 Améliorations envisageables.....	45
2.2 Transfert de carbone du filament vers la matrice	46
2.2.1 Observations	46
2.2.2 Consommation du revêtement de carbone du filament.....	47
2.2.3 Conséquences : modèle de Metcalfe	47
2.2.4 Performances mécaniques	48
2.2.5 Contrôle du transfert de carbone et de ses effets	53
2.3 Microstructure issue du procédé EGV.....	54
2.3.1 Structure transformée alpha+bêta	54
2.3.2 Éléments d'alliage	54
2.3.3 Stabilité.....	57
2.4 Conclusion.....	57
CHAPITRE 3 : MÉCANISMES ET CONSÉQUENCES DU TRANSFERT DE CARBONE	61
3.1 Solidification du revêtement de matrice	61
3.1.1 Étude de l'évolution thermique du filament enduit.....	61
3.1.1.1 Approche théorique	61
3.1.1.2 Résultats de la simulation numérique.....	62
3.1.1.3 Discussion	65
3.1.2 Exploitation des diagrammes de phases.....	65
3.1.3 Proposition d'un modèle.....	66
3.1.3.1 Hypothèses de base du modèle.....	66
3.1.3.2 Schématisation	66
3.1.3.3 Étapes de solidification et de formation de la zone interfaciale.....	69
3.2 Confirmation du modèle de solidification.....	70
3.2.1 Étude de l'interphase filament/matrice.....	73
3.2.1.1 Caractérisations interfaciales.....	73
3.2.1.1.1 Spectroscopie d'électrons Auger.....	73
3.2.1.1.2 Microscopie électronique en transmission	73
3.2.1.2 Évolution thermique de l'interphase	79
3.2.2 Étude des précipités de la zone interfaciale	85
3.2.2.1 Caractérisations physico-chimiques des précipités de la zone interfaciale.....	85
3.2.2.2 Stabilité et évolution thermique des précipités	86
3.2.2.3 Étude de mélanges Ti6242S + x% de C : états trempé et recuit	91
3.3 Conclusion.....	97
CHAPITRE 4 : CONTRÔLE DE L'INTERACTION FILAMENT/MATRICE A L'ÉTAT LIQUIDE.....	103
4.1 Optimisation des conditions d'enduction à grande vitesse.....	103
4.1.1 Ajustement de la vitesse d'enduction	103

4.1.2 Refroidissement par convection forcée	103
4.1.2.1 Dispositif expérimental	103
4.1.2.2 Approche numérique de l'efficacité du dispositif de convection forcée.....	104
4.1.3 Conséquences morphologiques et mécaniques	107
4.1.3.1 Morphologie des composites filamentaires obtenus	107
4.1.3.2 Amélioration des performances mécaniques.....	107
4.2 Anticipation de l'interaction	108
4.2.1 Choix et intérêt d'un revêtement préalable	108
4.2.2 Mise en œuvre d'un revêtement complémentaire par RCVD	111
4.2.2.1 Dispositif expérimental	111
4.2.2.2 Paramètres et domaine d'étude	112
4.2.2.3 Résultats de la RCVD sur filaments.....	117
4.2.2.4 Retombées sur le procédé EGV	118
4.3 Conclusion	124
CHAPITRE 5 : INTERPRÉTATION ET AJUSTEMENT	
MICROSTRUCTURAUX	129
5.1 Caractérisations microstructurales	129
5.1.1 Études préliminaires	129
5.1.2 Étude de la microstructure de Ti6242S brute d'EGV	130
5.1.3 Microstructure Ti6242S traitée thermiquement	133
5.1.4 Matériaux de comparaison.....	134
5.2 Étude mécanique des composites filamentaires	139
5.2.1 Évaluation des contraintes résiduelles.....	140
5.2.2 Dégradation des filaments de SiC	146
5.2.3 Évolution des caractéristiques de la matrice de Ti6242S	149
5.2.3.1 Corrélation entre rigidité et microstructure	149
5.2.3.2 Corrélation entre limite d'élasticité et microstructure.....	149
5.3 Conclusion	150
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	155
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	157

Introduction

Les composites à matrice métallique de type SiC/Ti font l'objet depuis plus de trente ans de nombreuses études et ont suscité un intérêt particulier dans les domaines aéronautique et spatial. Les avancées technologiques dans le domaine aéronautique requièrent en particulier des matériaux présentant de bonnes propriétés mécaniques spécifiques parfois à des températures élevées et dans des environnements agressifs. Les composites à matrice de titane renforcés par des filaments céramiques (SiC/Ti) constituent une classe de matériaux susceptibles de répondre à ces demandes.

Ces matériaux présentent l'avantage de faire supporter une part importante des sollicitations à la composante céramique du matériau, plus rigide, de meilleure tenue à haute température et dont la discrétisation et le caractère filiforme pallient sa fragilité. Les applications aéronautiques envisagées par Snecma Moteurs sont essentiellement le renforcement annulaire des disques des étages chauds de compression de turboréacteurs, permettant d'atteindre un gain de masse important en transférant l'essentiel des sollicitations circonférentielles, engendrées par la rotation des disques, à haute température, au renfort filamenteux.

Les points forts des composites SiC/Ti pour ces applications aéronautiques sont leurs résistances spécifiques accrues au fluage et à la fatigue thermomécanique. Cependant, leur coût de production ainsi que les problèmes liés aux interactions physico-chimiques entre les constituants constituent des verrous à leur industrialisation.

Pour pallier ces difficultés, Snecma Moteurs a développé un nouveau procédé bas coût de mise en oeuvre par voie liquide de ces composites, permettant une grande productivité. Ce procédé nommé Enduction à Grande Vitesse (EGV) consiste à faire défiler à grande vitesse le filament céramique, revêtu d'une couche protectrice de carbone pyrolytique, dans un bain d'alliage liquide avant de refroidir rapidement le filament enduit ainsi obtenu.

Malgré les vitesses élevées utilisées pour enduire les filaments d'alliage de titane par EGV, une quantité notable de carbone est transférée dans la gaine de titane liquide. Compte tenu de la haute réactivité en température du titane avec le carbone, ce transfert induit l'apparition d'une zone de réaction interfaciale fragilisante, au cours de la solidification de la gaine de Ti6242S déposée. De plus, les conditions extrêmes de couplage associées à la mise en oeuvre par EGV tendent à favoriser l'obtention de composites filamenteux dont la morphologie générale s'éloigne des spécifications en terme de concentricité et de circularité entre le filament et la matrice.

Le contrôle du taux de carbone transféré et de ses effets nécessitent donc une étude approfondie associant l'évaluation et la compréhension des phénomènes physico-chimiques et mécaniques mis en jeu lors de l'opération EGV. Par ailleurs, les autres types de défauts susceptibles d'affecter les performances mécaniques des composites résultants, tels que la concentricité filament/matrice, doivent être clairement identifiés et leurs effets quantifiés de manière à poursuivre l'ajustement des conditions d'élaboration et contribuer à la définition et au respect des spécifications.

Dans un but de compréhension et d'amélioration des conditions de couplage filament/matrice, afin de bénéficier conjointement des performances propres à la matrice et au renfort considérés séparément, l'étude présentée vise principalement les objectifs suivants :

- identifier l'ensemble des manifestations liées au couplage filament/matrice et l'influence des conditions d'EGV,

- évaluer la nocivité des transferts de carbone induits par l’opération d’EGV et préciser les mécanismes inhérents à la solidification dans les conditions EGV et en présence de carbone,
- limiter la mise en solution du carbone dans le titane liquide tout en favorisant le mouillage du filament par l’alliage liquide grâce au dépôt éventuel d’un revêtement céramique réfractaire et/ou consommable préalablement à l’opération d’EGV, ou par ajustement des conditions d’EGV,
- éliminer si nécessaire les effets néfastes de ces transferts de carbone grâce à des traitements thermiques
- caractériser l’ensemble de la microstructure de la gaine d’alliage de titane et plus particulièrement la zone de réaction interfaciale afin de comprendre et contrôler les phénomènes physico-chimiques associés à leur formation et à leur modification en température
- évaluer les caractéristiques mécaniques des filaments enduits de manière à mettre en évidence les évolutions des performances de la matrice et du renfort à différentes étapes de l’élaboration

Le premier chapitre de ce document est bibliographique. Il présente une synthèse des différentes études visant à renforcer des métaux par des céramiques filiformes et qui ont mis en évidence l’intérêt industriel de composites à matrice métallique de type SiC/Ti pour des applications dans des domaines de haute technologie tels que l’aéronautique. L’interaction titane/carbone généralement associée aux différentes voies de mise en œuvre de ces composites est également développée car elle représente un point clé de l’étude de ces matériaux ; il y sera fait référence à plusieurs reprises dans le manuscrit. Enfin, le nouveau procédé de mise en œuvre par voie liquide de composites SiC/Ti développé par Snecma Moteurs est détaillé avec dans un premier temps la description de la technologie du procédé et des constituants utilisés et dans un deuxième temps les premiers résultats physico-chimiques et mécaniques de ces matériaux ainsi que les problématiques à traiter pour permettre leur industrialisation.

Le deuxième chapitre du document concerne l’interprétation des manifestations de l’interaction filament/matrice lors de la mise en œuvre de composites SiC/Ti par le procédé Snecma Moteurs. La mouillabilité des filaments par la matrice liquide et le transfert de carbone depuis le revêtement des filaments SiC vers la matrice sont abordés afin de mettre en évidence leurs rôles et effets sur les caractéristiques morphologiques, chimiques et mécaniques des composites synthétisés. De plus, une première approche microstructurale est présentée.

Le troisième chapitre de ce document est composé de deux parties distinctes. Il a trait à la présentation théorique d’un modèle de refroidissement et de solidification des composites filamenteux élaborés par EGV et à la confirmation expérimentale de ce modèle par une caractérisation exhaustive de la zone interfaciale filament/matrice.

Le quatrième chapitre est consacré aux voies d’optimisation des composites SiC/Ti élaborés selon le procédé de mise en œuvre Snecma Moteurs, l’objectif étant de limiter le transfert de carbone qui tend à fragiliser le filament, la matrice et par conséquent le composite dans son ensemble. Deux voies technologiques permettant d’améliorer les performances de ces matériaux sont présentées. Chacune d’elles intervient à un niveau distinct de la mise en œuvre, soit avant même la mise en contact du filament et de la matrice liquide par un pré-revêtement du filament SCS-6 améliorant les conditions de mouillage, soit après l’enduction liquide du filament céramique par un refroidissement forcé à l’aide d’un système convectif spécifique.

Le dernier chapitre est quant à lui dédié à la description de la microstructure de la matrice d'alliage base titane ainsi qu'à la quantification des contraintes résiduelles internes au composite et à leurs effets sur les performances mécaniques en traction. Les composites filamentaires bruts d'enduction ainsi que traités thermiquement sont caractérisés afin de déterminer les évolutions microstructurales et mécaniques associées.

De l'ensemble de ces chapitres devraient émerger des réponses à la problématique brièvement abordée précédemment ou du moins des indications susceptibles d'améliorer les conditions d'élaboration des composites à matrice de titane par la voie EGV suivie d'une consolidation.

Chapitre 1 : UN NOUVEAU PROCÉDÉ D'ÉLABORATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES À MATRICE D'ALLIAGE BASE TITANE

1.1 Le renforcement des métaux par des céramiques filiformes

Les métaux et alliages métalliques font l'objet d'une utilisation encore très importante mais de moins en moins massive dans des domaines de haute technologie tels que l'aéronautique et l'aérospatial. Certes, leurs propriétés mécaniques, en terme de rigidité, de résistances, de ductilité et de ténacité, leurs confèrent d'excellents atouts et en particulier une grande fiabilité pour la réalisation de pièces de structure, mais leur densité exige des efforts d'allègement ou leur remplacement par des matériaux moins denses tels que les composites à matrice polymère (CMP). Cependant, la bonne tenue mécanique des métaux à des températures où la tenue des polymères devient problématique incite, en particulier pour des utilisations à plus de 300°C, à rechercher l'augmentation des caractéristiques spécifiques des alliages métalliques.

Dès les années 1970, un effort important a été consacré à la réalisation de matériaux composites à matrice métallique (CMM). L'objectif était de développer des matériaux légers présentant de bonnes propriétés mécaniques spécifiques en terme de rigidité, de résistance à la rupture et à la fatigue mais aussi en terme de fluage, ce que ne permettent pas les matériaux composites à matrice organique au-delà d'une température très modérée.

En effet, après de nombreuses années consacrées au renforcement des alliages métalliques par ajustement des éléments d'addition, par contrôle des microstructures et par durcissement structural, la réalisation de composites particuliers [BAC02] a montré quelle pouvait être l'efficacité d'un renforcement de taille micronique. Les fractions volumiques de particules susceptibles d'être incorporées dans un alliage métallique peuvent en effet être beaucoup plus importantes que celles des précipités d'un alliage à durcissement par précipitation. A titre d'exemple, le renforcement d'alliages base aluminium par plusieurs dizaines de pour-cent volumiques de particules de SiC de quelques microns de diamètre, a permis d'augmenter de manière très significative les caractéristiques mécaniques des alliages correspondants en leur conservant une ductilité non négligeable [BAC02].

En fait, en terme de fraction volumique d'éléments de grande dureté, il est possible de considérer que les CMM à renfort particulaire sont intermédiaires entre les Cermets, où l'alliage métallique ne constitue qu'un liant, et les alliages à durcissement par précipitation, pour lesquels les propriétés propres aux précipités ne viennent guère s'ajouter à celles de l'alliage métallique mais dont la présence retarde la plastification.

1.1.1 Les CMM à renforts filiformes

Le renforcement de matrices en alliage métallique par des particules conduit à des matériaux quasi isotropes dont les performances mécaniques et en particulier la tenue au fluage sont notablement améliorées, mais restent parfois insuffisantes pour justifier le surcoût.

C'est donc naturellement que les recherches se sont orientées vers des renforts filiformes susceptibles, par exemple, de constituer des barrières rhéologiques efficaces vis-à-vis des mécanismes de fluage. De nombreuses études ont ainsi été consacrées au renforcement des alliages métalliques par des fibres discontinues mais suffisamment longues par rapport à la longueur critique de transfert de charge [AIME77]. Ces matériaux restent néanmoins quasi isotropes et ne présentent pas l'avantage d'une architecture susceptible de reprendre des sollicitations prédominantes dans des directions privilégiées.

La nécessité de reprendre des efforts dans une direction particulière, a conduit à orienter le renfort suivant une direction privilégiée dans les CMM comme dans les autres types de composites et en particulier dans les matériaux composites à matrice organique. Ce besoin a justifié les études menées sur les composites directionnels à renforts fibreux ou filamentaires pour des applications présentant un cahier des charges fonctionnel bien spécifique.

La facilité de mise en œuvre des composites à matrice organique à basses températures, comparativement à l'élaboration des CMM, permet une utilisation aisée de mèches de fibres d'une dizaine de microns de diamètre. Par contre, dans le cas des alliages métalliques, le couplage fibre/matrice nécessite une subdivision de la matrice à l'échelle de la fibre, ce qui rend beaucoup plus difficile l'utilisation de renforts filiformes de faible diamètre, ne serait-ce qu'en raison de la grande réactivité de nombreux alliages métalliques à l'état liquide [EVE00]. Il en résulte que le renforcement des alliages métalliques les plus réfractaires doit s'appuyer sur des renforts de taille beaucoup plus importante que des fibres de faible diamètre pour lesquelles toute interaction chimique fibre/matrice peut être rédhibitoire sur le plan mécanique.

Le renforcement des alliages réfractaires par des filaments céramiques obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) s'est révélé d'autant plus justifié que ces renforts présentent simultanément des rigidités et des résistances spécifiques très élevées. De plus, le prix relativement élevé de ces renforts ne se révèle pas dissuasif par rapport aux gains de performances attendus pour des pièces cruciales de haute technologie et de coût élevé, ou dans le cas de pièces dont l'allègement conduit à des modifications très importantes et favorables des pièces environnantes, conduisant ainsi à d'intéressants taux d'échange.

Après une première avancée dans les années 1970, les années 1990 ont été marquées par une forte mobilisation pour la recherche et le développement de composites à matrice métallique renforcés par des fibres longues. Plus particulièrement, les investigations se sont focalisées sur les composites à matrice d'alliage base aluminium, obtenus le plus souvent par voie liquide, renforcés par des fibres d'alumine, de carbure de silicium ou de carbone, ainsi que sur les composites à matrice d'alliage base titane, obtenus principalement par voie solide, renforcés par des filaments de SiC_{CVD} .

1.1.2 Matériaux composites à matrice d'alliage base titane

En ce qui concerne les matériaux susceptibles de constituer une amélioration par rapport aux alliages base titane, les matériaux composites à matrice titane (CMT) du type SiC/Ti allient les résistance, rigidité et tenue au fluage des monofilaments de carbure de silicium, à la tolérance aux dommages des alliages de titane. Ces matériaux de faible densité sont ainsi devenus rapidement un thème de recherche privilégié pour les motoristes tels que Snecma Moteurs, General Electric, Pratt & Whitney et MTU. En effet, de nombreuses applications aéronautiques ont été envisagées en tant que pièces tournantes et statiques des parties basse et haute températures de turboréacteurs. Ces matériaux à haut niveau de performances mécaniques peuvent être utilisés en lieu et place d'alliages monolithiques pour réaliser des disques de compresseur, des arbres de transmission, ou des renforts locaux au sein de diverses pièces.

Si l'on considère l'introduction de composites SiC/Ti comme renfort annulaire de disques de compresseur, il est possible de passer d'une technologie DAM (disque aubagé monobloc) à celle d'ANAM (anneau aubagé monobloc) avec un gain de masse de l'ordre de 40% (figure 1.1). Le disque est remplacé par un anneau capable de supporter les sollicitations circonférentielles très importantes induites par la rotation à grande vitesse de la pièce. Tout en préservant les performances thermo-mécaniques de la pièce, la majeure partie des efforts

circconférentiels est reprise axialement par les fibres de carbure de silicium qui augmentent ainsi considérablement la résistance au fluage du matériau base titane utilisé.

Compte tenu du caractère réfractaire et de la réactivité du titane à haute température, les procédés d'élaboration majoritairement employés pour la mise en œuvre de composites SiC/Ti sont des voies d'élaboration solide.

La voie d'élaboration la plus couramment employée est la voie "fibre/feuillard". Des feuillards de titane sont disposés de manière régulière entre des radeaux de fibres de carbure de silicium maintenues entre elles par un liant organique. La structure en "sandwich" ainsi constituée est compactée sous hautes pression et température afin d'obtenir le composite.

La voie "métallurgie des poudres" consiste quant à elle à mettre en interaction une poudre de titane liée avec les filaments de carbure de silicium. Le composite est ainsi mis en œuvre par compaction isostatique à chaud et la densification s'effectue par déformation élastoplastique, par fluage ainsi que par diffusion à l'état solide.

Ces deux méthodes possèdent des inconvénients majeurs, limitant leur industrialisation à grande échelle. En effet, hormis le coût élevé des feuillards et poudres d'alliage base titane nécessaires à ces deux voies d'élaboration, chacune d'elles donne lieu à des composites au sein desquels les fibres sont réparties de manière parfois irrégulière et dont la contamination par des résidus de liant n'est pas négligeable.

Une méthode de mise en œuvre de composites SiC/Ti par voie gazeuse, employée notamment par la société 3M, permet de pallier les inconvénients cités précédemment. Il s'agit du "dépôt physique en phase vapeur" (PVD) qui consiste à revêtir les filaments par évaporation d'alliage de titane à partir, par exemple, du bombardement électronique (EB-PVD) simultané de diverses cibles métalliques. Les filaments enrobés ainsi obtenus sont ensuite arrangés dans une préforme avant compaction à haute température. Cette technique a l'avantage de fournir des fractions volumiques précises et une distribution uniforme des renforts dans le composite final. Cependant, le contrôle des composition et microstructure de la matrice de titane obtenue est difficile et la vitesse de dépôt de l'ordre de 5 à 10 μm par minute rend très coûteux ce procédé basse température (figure 1.2).

1.1.3 Élaboration des CMT par voie liquide

Pour limiter les coûts de production tout en optimisant les propriétés structurales du composite, la réalisation par voie liquide de composés SiC/Ti semblerait être en théorie la plus prometteuse. Cependant, elle se heurte à des problèmes de faisabilité liés à la forte réactivité du titane à l'état liquide, en particulier vis-à-vis des filaments de carbure de silicium revêtus de carbone.

Le procédé d'élaboration par voie liquide qui a été le plus largement étudié est le "revêtement par projection plasma" d'alliage de titane sur des filaments de carbure de silicium [COC99]. Le revêtement, à une vitesse de l'ordre de 100 μm par minute, fournit des filaments enrobés qui sont ultérieurement mis en forme et compactés. Cependant, les hautes températures associées à ce procédé provoquent des chocs thermiques importants entre le titane liquide et le substrat et endommagent par conséquent les monofilaments de carbure de silicium.

B.Toloui et S.G.Warrier se sont également intéressés à une mise en œuvre par voie liquide en infiltrant rapidement des assemblages de fibres ou en revêtant des filaments par du titane liquide à l'aide de systèmes de chauffage inductif ou par lampes infrarouges [WAR96-a,WAR96-c,WAR95-a]. L'interaction renfort/matrice de quelques dizaines de secondes seulement est néanmoins suffisante pour engendrer une forte dissolution du carbure de

silicium des fibres ou du revêtement carbone du renfort [WAR95-b,WAR93,WAR96-b,WAR99].

Au vu de ces résultats, les voies d'améliorations envisageables pour une mise en œuvre par voie liquide de composites SiC/Ti sont :

- une protection renforcée du renfort filamenteux face à la réactivité du titane liquide,
- une adaptation de la composition de la matrice pour limiter la diffusion de carbone et le cas échéant de silicium,
- l'utilisation d'un procédé permettant de diminuer la durée de l'interaction à haute température entre le renfort et l'alliage de titane

Dans tous les cas, il convient de s'attarder sur l'interaction carbone/titane qui constitue un aspect majeur de l'élaboration des composites à matrice de titane, dont les renforts filiformes sont soit en graphite soit revêtus de carbone.

Il convient également de s'intéresser à un nouveau procédé de couplage entre filaments et alliages base titane, proposé par Snecma Moteurs et basé sur le passage à grande vitesse du renfort filamenteux dans un bain d'alliage de titane liquide.

1.2 Interaction Titane/Carbone

De nombreuses études ont été menées sur l'interaction filament/matrice lors de la mise en œuvre de composites à matrice titane. Plusieurs couples d'alliages de titane et de filaments revêtus de carbone ont ainsi été analysés et sont référencés dans le tableau 1.1 [JON88,HAL92,BAI01,HAL93,RIT90,GUO97,MAR83,WAR96-c,DUD97]. Ces travaux mettent en évidence, à différentes températures et pour différentes durées de traitements thermiques, la formation de plusieurs phases à l'interface filament/matrice. Parmi celles-ci, le carbure de titane est systématiquement présent, et rend compte de l'interaction titane/carbone développée dans cette partie.

Plus généralement, l'interaction titane/carbone a été largement appréhendée dans la littérature, compte tenu de l'utilisation massive de ce système ne serait-ce qu'en ce qui concerne la fonderie du titane utilisant des moules en carbone. Le couple titane/carbone est hors équilibre dans un large domaine de températures et se trouve donc instable sur le plan thermodynamique. A haute température, la réactivité du titane avec le carbone entraîne la formation de carbure de titane.

Plusieurs mécanismes diffusionnels et réactionnels rendent compte de l'interaction titane/carbone, qui régit de manière notable le couplage filament/matrice dans les CMT.

1.2.1 Dissociation du carbone

Le contact à haute température entre un filament revêtu de carbone et une matrice d'alliage de titane se traduit en premier lieu par une dissociation du carbone. La nature des liaisons atomiques et l'orientation cristalline du substrat carbone, jouent un rôle important dans la cinétique de rupture des liaisons C-C [PAL01].

1.2.2 Diffusion du carbone

Le carbone, mis progressivement en solution, diffuse spontanément dans la matrice d'alliage de titane, sous l'effet des hautes températures utilisées pour l'élaboration des CMT.

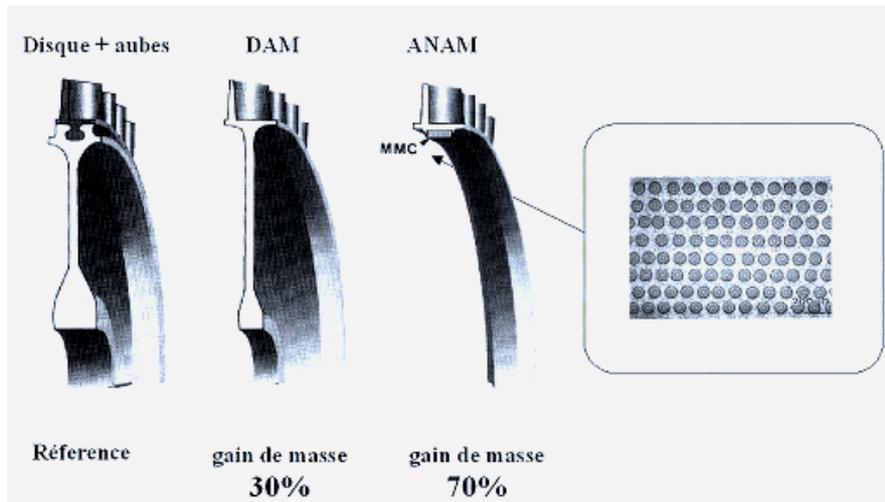


Figure 1.1 : Représentation schématique de renforts annulaires

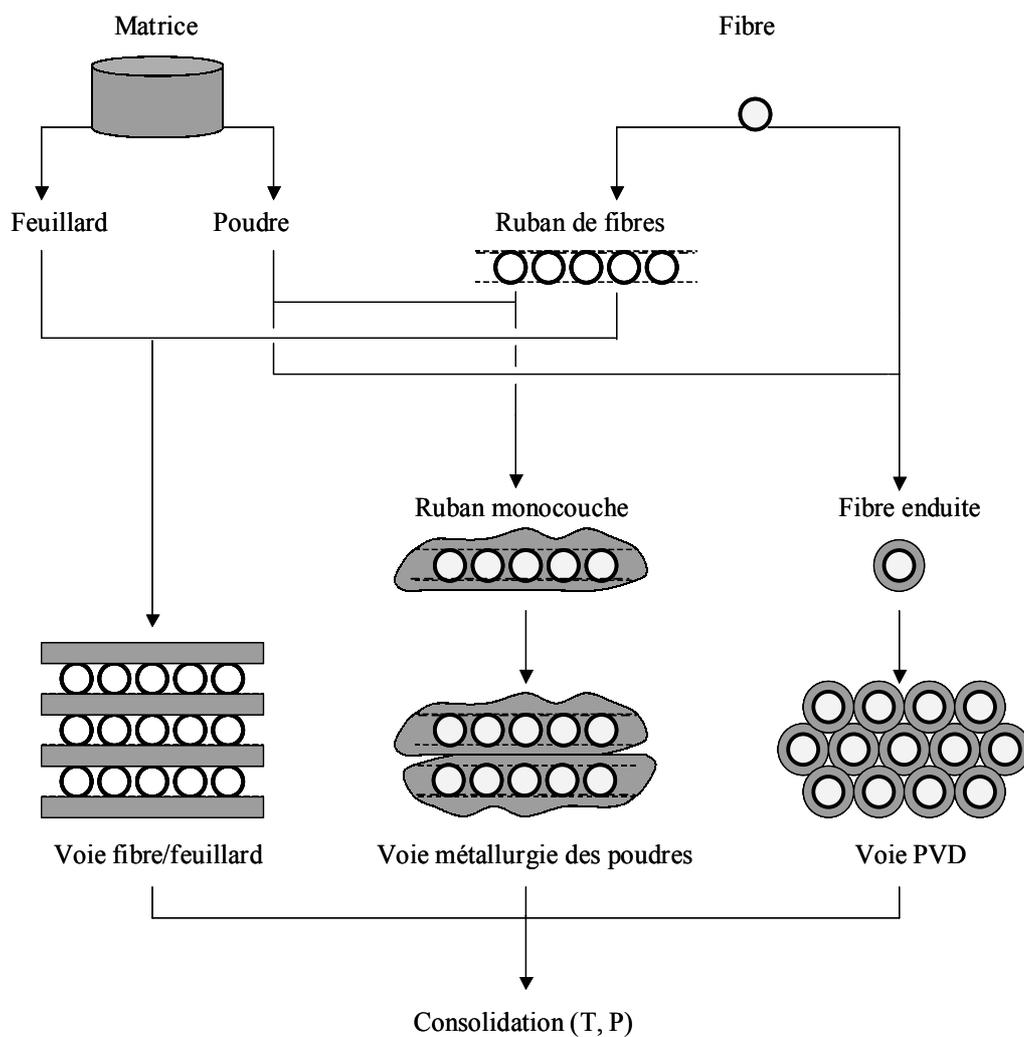


Figure 1.2 : Voies d'élaboration de composites à matrice métallique

Le flux de diffusion des atomes de carbone dans la matrice est fonction du coefficient de diffusion, dépendant de la température, et du gradient de concentration en carbone dans la matrice.

L'expression de ce flux est :

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

avec $D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$ le coefficient de diffusion du carbone

et $\frac{dC}{dx}$ le gradient de concentration en carbone dans la matrice

La matrice étant initialement exempte de carbone, le gradient de concentration $\frac{dC}{dx}$ au temps t_0 est très élevé et enrichit d'autant plus la matrice en carbone que les revêtements d'alliage de titane sont de faibles épaisseurs. Au fur et à mesure que le carbone diffuse, le gradient de concentration se réduit et par la même le flux de diffusion de l'élément carbone diminue.

La vitesse de diffusion des atomes de carbone dans l'alliage de titane est, par ailleurs, d'autant plus importante que la température d'élaboration est élevée. Ainsi, une mise en œuvre par voie liquide donne lieu à une diffusion à plus longue distance que dans le cas d'une élaboration par voie solide. L'évolution du coefficient de diffusion D du carbone dans le titane en fonction de la température est représentée à la figure 1.3. La majeure partie des résultats d'études effectuées ces vingt dernières années par différentes équipes de recherche y est répertoriée [DAH00,KOV96,COL77,SAR68,QUI84,BAD00,KRI97,BUS01,EVE00].

Il est important de noter que la diffusion du carbone dans le titane dépend également de la nature de la phase allotropique α ou β du titane. La diffusivité du carbone est en effet supérieure dans la phase β , ce qui modifie la répartition du carbone dans la matrice en fonction de la microstructure de l'alliage.

1.2.3 Formation d'une phase de carbure de titane

Compte tenu de l'évolution du coefficient de diffusion du carbone en fonction de la température, à la fois la température d'élaboration et la vitesse de refroidissement sont des paramètres essentiels dans l'interaction titane/carbone mise en jeu. Les procédés permettant de minimiser les durées d'interaction titane/carbone à haute température limitent le transfert de carbone dans la matrice et préservent ainsi les propriétés mécaniques.

En effet, lorsque la limite de solubilité du carbone dans le titane est atteinte, à la température considérée, un composé carbure de titane fragilisant se forme. Le profil de répartition du carbone dans la matrice est tel que la zone la plus riche en carbone est l'interface filament/matrice. C'est précisément à cet endroit que précipite la phase TiC_x [JON88,BAI01,GUO97,DUD97,RIT90,KOO99]. Ce composé possède un large domaine de sous-stœchiométrie. Selon les conditions opératoires en temps et température, la phase TiC_x peut varier de $TiC_{0,5}$ à TiC d'un système à l'autre ou au sein même de la phase ainsi formée.

De manière similaire au coefficient de diffusion, la solubilité du carbone dans le titane évolue avec la température et la nature de la phase allotropique présente. Le titane liquide admet une limite de solubilité à 1700°C de près de 2% atomique de carbone, ce qui est supérieur à celle du carbone dans le titane solide, de l'ordre de 0.5 à 1% atomique en moyenne, pour les phases β et α (figure 1.4). La formation de carbure est de ce fait plus rapide en présence de la phase β dans laquelle la solubilité du carbone est la plus faible.

Par ailleurs, la formation de cette interphase modifie le système diffusionnel. La séquence C/Ti est remplacée par la séquence C/TiC_x/Ti. Une interdiffusion du carbone et du titane prend place au travers de cette couche de carbure de titane, prédominée par la diffusion du carbone plus rapide que celle du titane [GUO95, BAR99]. La croissance de TiC_x est donc contrôlée par la diffusion du carbone [WAR96-b] et la réaction se poursuit de manière préférentielle à l'interface TiC_x/Ti [BAI01, WAR96-b].

La cinétique de croissance de l'interphase suit généralement une loi parabolique de la forme $x=kt^{1/2}$, où x est l'épaisseur de l'interphase à un instant t et $k=k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ une fonction de l'activation thermique [BAI01, WAR96-b, BAR99]. Cette vitesse de croissance dépend des éléments d'alliage contenus dans la matrice de titane et de sa microstructure. Les éléments d'addition ont souvent tendance à ralentir la réaction, ce qui explique l'utilisation d'alliages complexes [WAR95-b, BRO04]. La fraction volumique des phases allotropiques et leur répartition microstructurale modifient non seulement la vitesse de croissance mais aussi la morphologie de la zone interfaciale. La croissance de TiC est notamment plus importante à proximité de la phase β, comme énoncé précédemment.

Le coefficient de diffusion du carbone dans TiC_x pour une température fixée étant environ 10⁵ fois plus faible que celui dans le titane (figure 1.3), cette couche de carbure de titane joue le rôle de pseudo-barrière de diffusion. Elle limite le transfert de carbone dans le filament, mais son efficacité est réduite par le large domaine d'existence du composé TiC_x.

Tant que la température est suffisamment élevée pour que le carbone puisse diffuser à travers l'interphase de carbure de titane d'épaisseur croissante, l'interaction titane/carbone se poursuit. Cette couche continue, à laquelle peut s'ajouter une précipitation discontinue de carbure de titane dans la matrice, caractérise l'interaction titane/carbone des CMT [WAR96-b].

1.2.4 Procédé alternatif

L'interaction titane/carbone dans la mise en œuvre des composites à matrice titane et plus particulièrement le taux de carbone transféré dépend des conditions de temps et température appliquées lors du procédé d'élaboration. De manière systématique, une couche de carbure de titane se forme à l'interface filament/matrice. Les propriétés fragilisantes de ce matériau peuvent limiter les performances mécaniques des composites si son épaisseur est importante relativement au diamètre du filament.

Dans le cas d'une élaboration par voie liquide, la consommation du revêtement en carbone du renfort est beaucoup plus forte que dans le cas d'une mise en œuvre par voie solide, d'où la nécessité de limiter la durée de contact à haute température par un procédé de refroidissement rapide et d'utiliser un filament suffisamment protégé en surface pour éviter une diminution trop importante de ses caractéristiques mécaniques.

Dans ce but et afin de diminuer le coût de production de ces matériaux, un nouveau procédé de mise en œuvre par voie liquide, nommé Enduction à Grande Vitesse, a été envisagé par Snecma Moteurs.

1.3 Enduction à Grande Vitesse

L'Enduction à Grande Vitesse (EGV) des filaments de SiC par une matrice à base de titane, consiste à revêtir les filaments d'une couche d'alliage liquide rapidement solidifiée, en faisant passer le filament à grande vitesse dans un bain d'alliage liquide [DAM98]. Il s'agit d'un procédé nouveau développé par Snecma Moteurs dans le cadre du laboratoire EPM

Filament	Matrice	Température de recuit	Durée de recuit	Séquence des phases dans la zone de réaction interfaciale	Référence
SCS-6	Ti-6Al-4V	"as received"	"as received"	TiC _x / Ti _x Si _y (C) / Ti	[JON88]
SCS-6	Ti-6Al-4V	950, 1000, 1050 °C	1 à 25 h	TiC _x / Ti ₅ Si ₄ , Ti ₅ Si ₃ / Ti	[HAL92]
SM1140 ⁺	Ti-6Al-4V	900 °C	5, 10, 50, 100 h	TiC _x / Ti _x Si _y / Ti	[BAI01]
SCS-6	Ti-14Al-21Nb	1000 °C	3 h	TiC _x / Ti ₂ AlC / Ti ₅ Si ₃ / Ti	[HAL93,RIT90]
	Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	1000 °C	3 h	TiC _x / (Ti,Zr) ₅ Si ₃ / Ti	
SCS-6	Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn	880 °C	1.5 h	TiC _x / Ti ₅ Si ₃	[GUO97]
SiC revêtu de carbone	Ti	950 °C	100 à 300 h	SiC / Ti ₃ SiC ₂ (T1) / Ti ₅ Si ₃ C _x (T2) + TiC _x / TiC _x / Ti	[MAR83]
SCS-6	Ti-6Al-4V	1700 °C	10 ⁻² h	TiC _x / Ti ₅ Si ₃	[WAR96-c]
SCS-6	Ti-6Al-4Sn-4Zr-0.7Nb-0.5Mo-0.35Si (IMI834)	930 °C	0.5 h	TiC _x / (Ti,Zr) _x Si _y / Ti	[DUD97]

Tableau 1.1 : Interaction Ti/C dans les composites à matrice métallique du type SiC/Ti

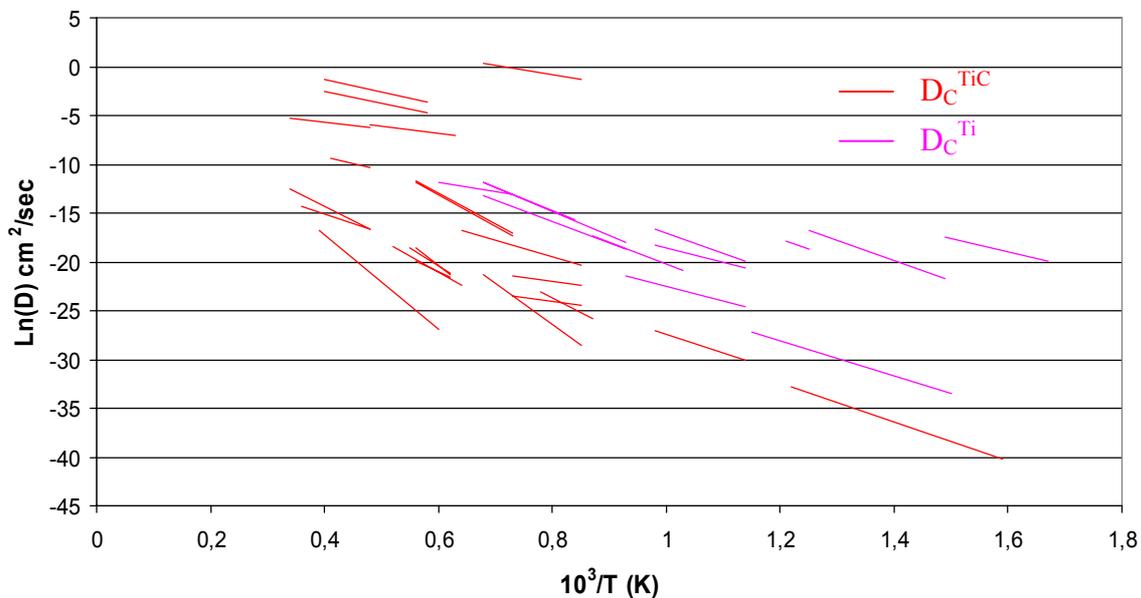


Figure 1.3 : Coefficients de diffusion du carbone à différentes températures dans TiC et Ti

Madylam de l'INPG et qui, grâce à sa grande productivité, laisse espérer une réduction significative des coûts de production des CMT à renfort filamentaire, susceptibles d'être utilisés dans les turboréacteurs.

1.3.1 Principes de mise en œuvre de l'EGV

Le défilement du filament dans l'alliage liquide, effectué à grande vitesse, permet de limiter l'interaction entre l'alliage de titane liquide et le filament, dont les performances sont très dépendantes des défauts qui pourraient être créés à sa surface. Cette grande réactivité de l'alliage de titane liquide nécessite également de proscrire tout contact avec un contenant qui pourrait le contaminer en éléments indésirables. L'utilisation d'un chauffage inductif, mettant en lévitation la charge matricielle d'alliage liquide à base titane, rend possible cette opération d'EGV.

Utilisé préférentiellement dans le cadre de composites SiC/alliages Ti, ce procédé est adaptable à tout type de matrice métallique et différents filaments céramiques. L'adaptabilité du procédé et sa transposabilité industrielle sont des atouts supplémentaires à sa grande productivité.

1.3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué de plusieurs modules (figure 1.5):

- un système de déroulement contrôlé de la fibre (module I)
- un module d'enduction (module II)
- une chambre de refroidissement (module III)
- un système de trancannage de la fibre enduite (module IV)
- des instrumentation et régulation des paramètres du procédé (module V)

Dans le premier module se trouve la bobine émettrice du filament et un système de régulation de tension du filament. Ce contrôle de la tension a pour but de faciliter l'entrée de la fibre dans la charge liquide, de stabiliser sa vitesse de défilement, et d'empêcher sa vibration.

Le module d'enduction constitue la part centrale du dispositif EGV. Il se compose d'un creuset froid, conçu pour permettre l'introduction de la fibre, et de son inducteur. La charge d'alliage métallique est placée à l'intérieur de ce creuset, chauffée par induction et maintenue en lévitation. Le filament est en cours de défilement lorsqu'il est introduit dans l'alliage liquide. L'épaisseur du dépôt est principalement contrôlée par la vitesse de défilement choisie.

Lorsque le filament est revêtu par l'alliage métallique, il est nécessaire de refroidir rapidement l'ensemble de manière à bobiner ce composite filamentaire sans le détériorer. Pour cela, il faut abaisser la température de manière significative. Dans le cas du titane dont la température de fusion est proche de 1700°C, un refroidissement aux alentours de 1000°C est nécessaire pour bobiner le filament enduit. Par conséquent, le tube de refroidissement est suffisamment long et la convection gazeuse est par sa nature et son débit adaptée à l'efficacité de refroidissement souhaitée.

Le composite filamentaire ainsi refroidi est trancanné sur une bobine réceptrice, avant d'être utilisé pour la mise en œuvre des composites massifs.

1.3.3 Réalisation et mise en œuvre des composites

Ce procédé Snecma Moteurs a jusqu'alors été utilisé pour la réalisation de composites SiC/alliages Ti et plus particulièrement SCS-6/Ti6242S dans le but de produire des anneaux

aubagés monoblocs (ANAM) pour les turboréacteurs de moteurs d'avions, mais également des trains d'atterrissages d'avions civils et militaires ainsi que différentes pièces de structure statiques ou tournantes.

1.3.3.1 Constituants des composites élaborés

Le filament de SCS-6 est un filament de carbure de silicium de 140 μm de diamètre produit par Textron (USA). Il est élaboré par dépôt chimique en phase vapeur de SiC sur une âme en carbone de 35 μm et protégé par un revêtement externe de 3 μm d'épaisseur. Ce revêtement est constitué de couches de pyrocarbone dans lesquelles ont été ajoutées des particules de SiC.

Cette zone externe a pour objectif de protéger le filament de SiC contre d'éventuelles agressions chimiques et surtout contre la propagation de micro-défauts. En effet, le pyrocarbone sert de barrière de diffusion entre la fibre de SiC et l'alliage métallique, chimiquement très réactifs notamment dans le cas du titane. Il limite les effets d'entaille et permet de dévier d'éventuelles fissures grâce aux couches de pyrocarbone disposées en peau d'oignons et à la présence de particules de SiC réparties de manière anisotrope (figure 1.6).

L'alliage de titane Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0.1Si (Ti6242S), dont la composition chimique est présentée dans le tableau 1.2, est un alliage de titane "quasi" α . Sa microstructure, dans l'état forgé $\alpha+\beta$, est composée d'une fraction volumique de 90% de grains α primaires équiaxes dans une matrice β transformée (structure aiguillée de phase α secondaire et β résiduelle) (figure 1.7).

Les éléments d'addition ont une influence sur la microstructure et par conséquent sur les propriétés de l'alliage. Les éléments alphas, tels que l'aluminium, stabilisent la phase α et ont par conséquent tendance à augmenter la contrainte à rupture et à réduire la ductilité de l'alliage. Le carbone joue également un rôle de stabilisateur de la phase α , en tant qu'élément d'insertion et non de substitution, compte tenu de son faible rayon atomique [HAN04].

Le molybdène est un élément d'alliage bêtagène qui stabilise la phase β présente en faible quantité dans l'alliage Ti6242S et améliore ainsi la résistance au fluage tout en conservant la ductilité de l'alliage. La limite d'élasticité de la phase β est en effet très nettement supérieure à celle de la phase α . Cet élément est en substitution isomorphe : il est miscible dans la phase β sans limite en proportion [HAN04].

Le zirconium et l'étain ont quant à eux un rôle neutre vis-à-vis de la nature des phases allotropiques. Le silicium a été ajouté pour améliorer la résistance au fluage de l'alliage par précipitation de siliciures. Cependant, sa contribution doit rester très faible (inférieure à 0.25% massique) pour ne pas provoquer l'apparition de précipités de taille trop importante fragilisants pour la matrice.

Le tableau 1.3 résume les propriétés physico-chimiques et mécaniques principales du filament SCS-6 et de l'alliage Ti6242S dans l'état forgé $\alpha+\beta$.

1.3.3.2 Technologie de fabrication des composites

La mise en œuvre d'un ANAM, principale application visée dans l'exploitation des composites SiC/alliages Ti, se déroule en plusieurs étapes. Les composites filamentaires obtenus par EGV sont tout d'abord bobinés en spirales, lesquelles sont maintenues en forme à l'aide d'un liant et placées à l'intérieur d'une préforme de Ti-6Al-4V. Une cinquantaine de spirales sont superposées et la préforme refermée par un chapeau adapté. Le liant est alors dissout par rinçage à l'acétone aux travers d'orifices préalablement réalisés dans la préforme.

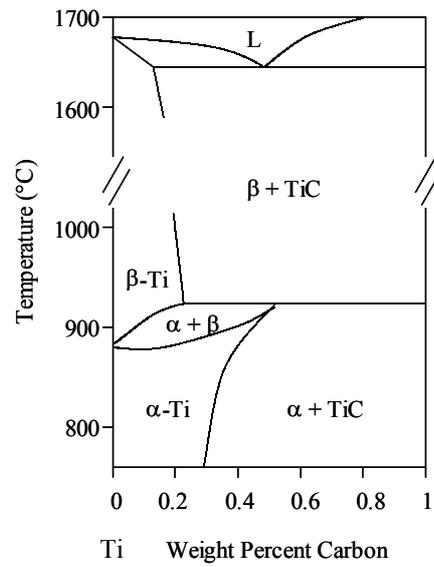


Figure 1.4 : Partie riche en titane du diagramme de phases Ti-C

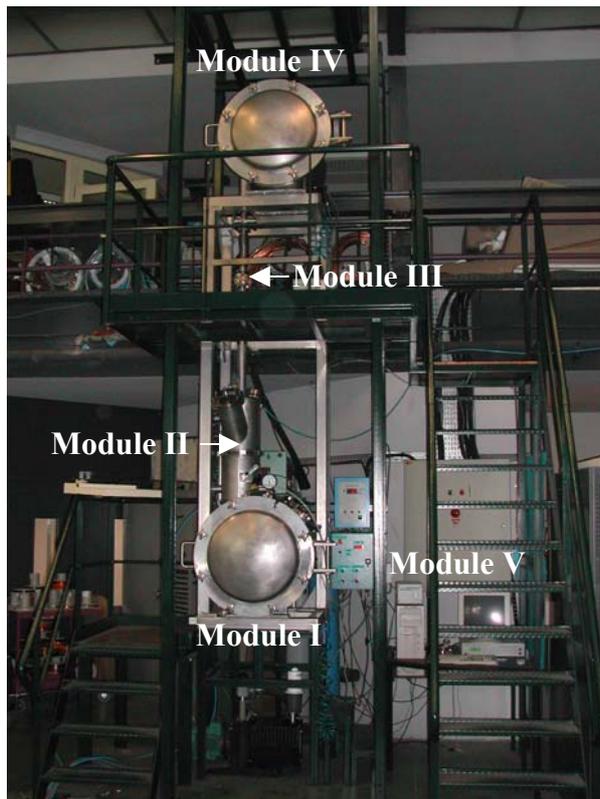


Figure 1.5 : Prototype d'Enduction à Grande Vitesse

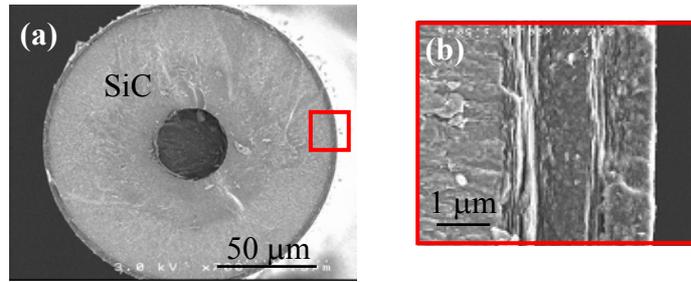


Figure 1.6 : Filament SCS-6
 (a) section
 (b) revêtement de pyrocarbone

Eléments	Ti	Al	Sn	Zr	Mo	Si
Pourcentages massiques	85.9 %	6 %	2 %	4 %	2 %	0.1 %

Tableau 1.2 : Composition chimique de l'alliage Ti6242S

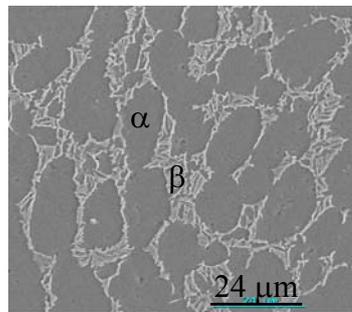


Figure 1.7 : Microstructure de l'alliage Ti6242S dans l'état forgé $\alpha+\beta$

	SCS-6	Ti 6242S
Module d'Young (GPa)	400	120
Limite d'élasticité (MPa)		1050
Contrainte à rupture (MPa)	4000	1200
Déformation à la limite d'élasticité (%)		0.9
Déformation à rupture (%)	1	11
Transus α/β (°C)		990
Coefficient de dilatation thermique ($10^{-6} K^{-1}$)	4.5	9.9
Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)		7
Densité ($kg.m^{-3}$)		4540
Capacité thermique C_p ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)		460
Chaleur latente de solidification ($KJ.Kg^{-1}$)		435.4

Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimiques et mécaniques des filaments SCS-6 et de l'alliage de titane Ti6242S [TIM96]

L'ensemble est ensuite placé sous vide secondaire dans un four de pyrolyse, à 700°C pendant 4 heures, afin d'éliminer les impuretés et pollutions résiduelles. Après purification, cette préforme est scellée par soudure à faisceau d'électrons. La compaction isostatique à chaud (CIC) est alors réalisée dans un autoclave à 965°C, sous atmosphère contrôlée d'argon permettant une mise en pression, pendant 105 minutes. Le cycle temps-température de cette opération de CIC est décrit dans le tableau 1.4. L'usinage ultérieur de la pièce permet d'obtenir un ANAM dont la partie centrale est constituée d'un renforcement composite SCS-6/Ti6242S, tel que le présente la figure 1.8.

Les ANAM constituent des pièces soumises à de fortes contraintes thermiques et mécaniques lors de leur utilisation en service. Pour s'assurer du respect des spécifications thermo-mécaniques nécessaires à une utilisation industrielle et permettre de s'affranchir d'éventuels défauts de structure, ces produits sont testés en conditions moteur pour un nombre de cycles défini.

De plus, afin de connaître précisément le comportement des composites SCS-6/Ti6242S élaborés par EGV et d'optimiser leur réalisation, ces essais de survitesse sur ANAM sont couplés à des expertises en traction, fatigue oligocyclique et mécano-thermique sur éprouvettes cylindriques.

1.3.4 Caractérisations morphologiques, physico-chimiques et mécaniques

Les premiers composites filamentaires obtenus par EGV et les premiers ANAM réalisés avec ces semi-produits ont été analysés de manière à mettre en évidence leurs principales caractéristiques morphologiques, physico-chimiques, mécaniques, ainsi que les insuffisances à surmonter.

Les composites filamenteux se présentent généralement sous la forme illustrée à la figure 1.9. Le revêtement d'alliage de titane, en l'occurrence de Ti6242S, se trouve excentré par rapport au filament de carbure de silicium SCS-6, et possède une épaisseur relativement importante dans des conditions de vitesse de défilement élevée. La fraction volumique correspondante de fibres, qui varie avec la vitesse d'enduction utilisée, est de l'ordre de 20%, alors que le cahier des charges Snecma Moteurs préconise 35%. Le contrôle de l'épaisseur de matrice et de sa répartition constitue donc une première difficulté.

Par ailleurs, l'observation de l'interface filament/matrice révèle la présence d'une interphase ainsi que de nombreux précipités dans la zone proche de l'interface ; l'ensemble formant ce qui sera nommé la zone interfaciale. La position excentrée du revêtement d'alliage base titane accentue ce phénomène réactionnel dans les zones où le dépôt de Ti6242S est de petite épaisseur, étant donnée la concentration importante d'espèces diffusantes. Malgré la présence de cette zone interfaciale, les propriétés en traction de ce composite filamentaire sont de l'ordre de 1400 à 1900 MPa en contrainte à rupture.

L'observation micrographique des ANAM et plus particulièrement de la partie renforcée par les composites SCS-6/Ti6242S élaborés par EGV, rend compte quant à elle d'une bonne répartition des filaments au sein de la matrice, malgré quelques zones de contact entre les filaments (figure 1.10).

Les caractérisations thermo-mécaniques, permettant une évaluation des performances des composites SCS-6/Ti6242S élaborés par le procédé EGV ainsi que de leur potentialité pour une utilisation en tant qu'ANAM dans les turboréacteurs de moteurs d'avions, ont été réalisés par le CEAT (Toulouse).

Les éprouvettes cylindriques de 100 mm de longueur sont constituées d'un corps en alliage Ti-6Al-4V dans lequel ont été incorporées une centaine de filaments revêtus, avant d'être

soudé aux extrémités et densifié dans les conditions de compaction isostatique à chaud suivantes :

- température : 950°C
- pression : 90 MPa
- durée : 75 min
- vide secondaire

D'après le pseudo-diagramme de phases Ti-6Al-2Sn-4Zr-xMo, ces conditions correspondent à un maintien isotherme dans le domaine $\alpha + \beta$ (figure 1.11) [HAN04].

Les résultats des essais de traction menés à 350°C et 450°C sur ces éprouvettes sont répertoriés au tableau 1.5 et ont été comparés aux spécifications minimales Snecma Moteurs, celles-ci ayant été évaluées pour des composites SiC/Ti-6Al-4V à 35% volumique de fibres élaborés par voie fibre/feuillard. Les résultats sont très encourageants.

Malgré la présence connue d'une zone interfaciale fragile, la matrice conserve un caractère ductile, caractérisé par la présence de cupules observées sur les fractographies d'éprouvettes (figure 1.12). Par ailleurs, il est important de noter que les décohésions se produisent entre le revêtement externe de carbone du filament SiC et l'interphase fragile à base titane.

Les essais de fatigue oligocyclique sur éprouvettes ont été menés à deux températures, 450°C et 20°C, correspondant aux valeurs extrêmes de température rencontrées par les ANAM durant les conditions de service. La contrainte maximale appliquée est de 1000 MPa, avec un rapport $R = \frac{\sigma_{\min}}{\sigma_{\max}} = 0.1$ et une vitesse de montée en contrainte de 340 MPa/s.

Les éprouvettes, fabriquées à partir de composites à 20% volumique de fibres de SCS-6, supportent largement les 100.000 cycles à 450°C et à 20°C, pour une spécification Snecma Moteurs minimale de 20.000 cycles.

Des essais de fatigue thermo-mécanique ont également été mis en œuvre sur les éprouvettes cylindriques. Les cycles de température et contrainte, représentés à la figure 1.13, reproduisent les conditions moteur. La contrainte maximale est de 1150 MPa pour une température de 450°C. Ce sont 1500 cycles – spécification Snecma Moteurs - qui ont ainsi été réalisés sur les éprouvettes.

Les ANAM ont été testés sur des pièces à l'échelle 1/2. Pour simuler les forces centrifuges subies par la pièce, les ANAM ont été portés à 350°C et 40.000 tr/min (ce qui correspond à une contrainte en tension de 900 MPa) pendant 10.000 cycles. Ces expertises permettent d'analyser les phénomènes et points préférentiels de rupture de la pièce.

1.3.5 Difficultés à surmonter pour fiabiliser le procédé EGV

Les premières caractérisations des composites SCS-6/Ti6242S et principalement des composés filamentaires élaborés par EGV mettent en évidence plusieurs problèmes nécessitant des améliorations. Leur description et leur compréhension sont essentielles à l'optimisation du procédé.

1.3.5.1 Mouillabilité des filaments par l'alliage liquide

Les conditions extrêmes de vitesse d'enduction du procédé EGV laissent entrevoir des problèmes de mouillage lors de l'entrée du filament SCS-6 dans la charge d'alliage liquide. Le système C/Ti met en jeu un mouillage réactif [LAN97,PAL01], de la même manière que la formation de carbure d'aluminium dans le système Al/C [LAN96,LAN98]. C'est la formation

Montée en température :	
- partie I	5 °C/min jusqu'à 750°C
- partie II	2.25°C/min jusqu'à 965°C
Maintien en température	105 minutes à 965°C
Refroidissement	
- partie I	5°C/min jusqu'à 400°C
- partie II	3 à 8 °C/min jusqu'à Tambiante

Tableau 1.4 : Cycle thermique de compaction isostatique à chaud (CIC)

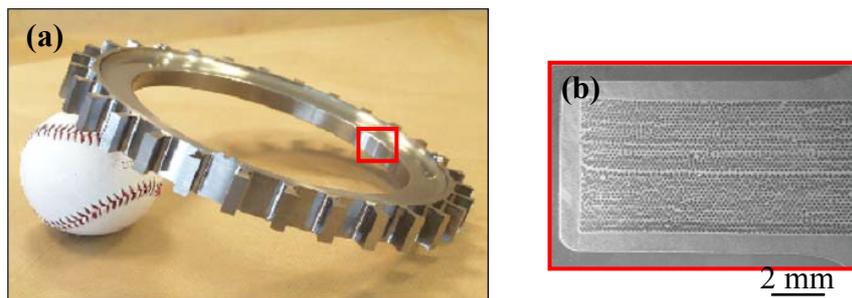


Figure 1.8 : ANAM échelle 1/2 (a) et renforcement en composite SCS-6/Ti6242S (b)

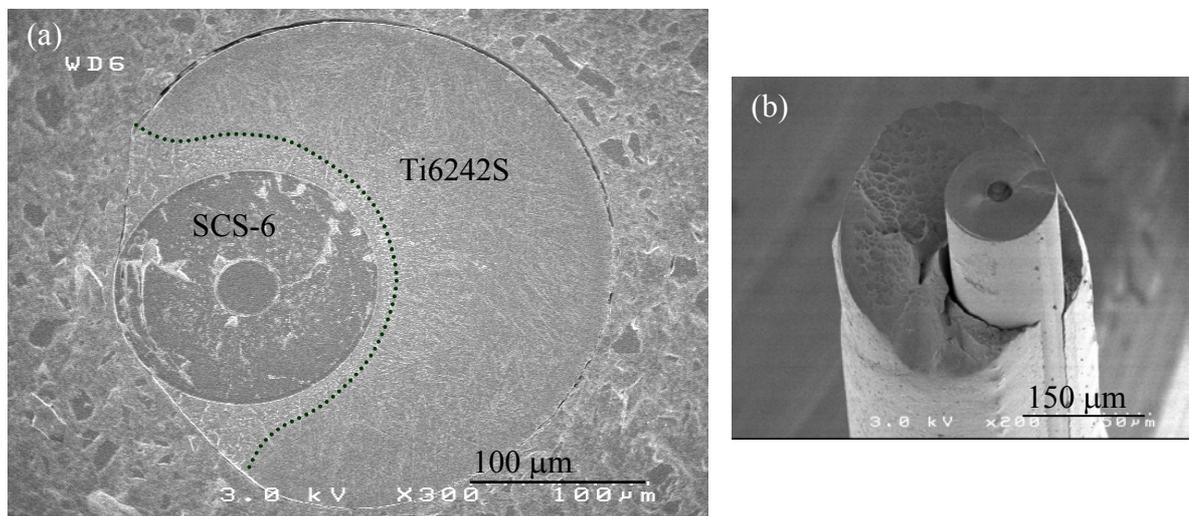


Figure 1.9 : Micrographies MEB de composite filamentaire SCS-6/Ti6242S élaboré par EGV à 3 m/s

- (a) section droite
- (b) micrographie longitudinale

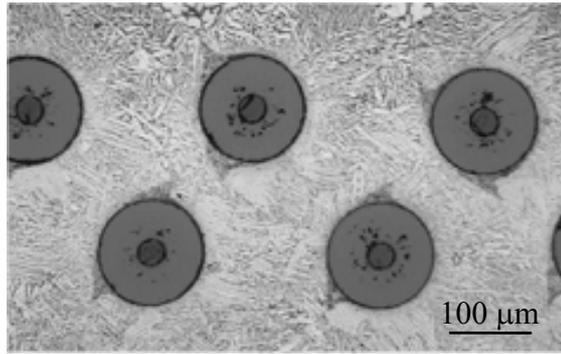


Figure 1.10 : Renforcement en composite SCS-6/Ti6242S d'un ANAM échelle ½

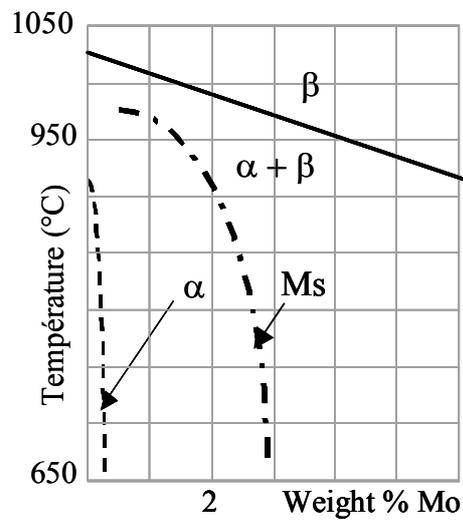


Figure 1.11 : Pseudo-diagramme binaire Ti-6Al-2Sn-4Zr-xMo [HAN04]

	CMT EGV (Vf = 20 %)	CMT spéc.mini. SnM (Vf = 35 %)
Traction à 350°C	1260 MPa	1390 MPa
Traction à 450°C	1220 MPa	1325 MPa

Tableau 1.5 : Essais de traction sur éprouvette cylindrique

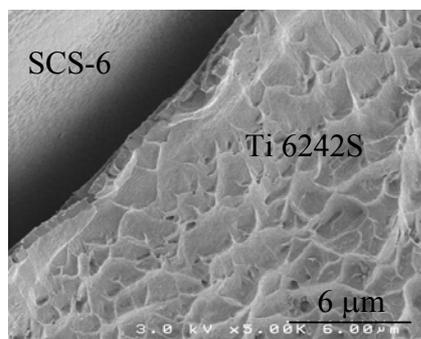


Figure 1.12 : Fractographie d'un composite filamentaire SCS-6/Ti6242S élaboré par EGV

de carbure de titane, mieux mouillé que le carbone par le titane [LAN96,DEZ01], qui engendre le mouillage progressif du filament par la matrice [DEZ01]. La morphologie et l'ensemble des propriétés des composites filamenteux vont dépendre, en partie, de ce phénomène.

L'observation expérimentale permet de mettre en évidence une influence directe de la vitesse de défilement sur les manifestations de ce mouillage. En effet, pour de grandes vitesses d'EGV (supérieures à 3 m/s), l'entrée du filament dans la charge d'alliage liquide entraîne une déformation de celle-ci. L'alliage liquide n'englobe que partiellement le filament SCS-6, contrairement aux cas de petites vitesses d'enduction à cœur de charge. Ce comportement nous conduit à faire l'hypothèse que, pour de courtes durées de contact filament/bain d'alliage liquide, le temps de formation de TiC à l'interface filament/matrice est supérieur au temps de passage dans la charge.

1.3.5.2 Coaxialité entre revêtement et filament

La morphologie des composites filamenteux dépend de plusieurs paramètres technologiques et physico-chimiques, c'est tout particulièrement le cas de la mouillabilité du filament par la matrice.

Le cahier des charges Snecma Moteurs comprend une exigence quant à la concentricité du revêtement d'alliage titane et du filament de carbure de silicium.

Cependant, il s'avère que pour des hautes vitesses d'enduction, auxquelles correspondent des épaisseurs déposées importantes, le composite présente une excentricité du revêtement par rapport au filament (figure 1.9a). Ce phénomène suggère un défaut de mouillage observable par microscopie électronique à balayage (figure 1.9b).

1.3.5.3 Instabilité capillaire

L'instabilité des colonnes liquides ou instabilité capillaire Plateau-Rayleigh est un phénomène bien identifié et assez largement traité dans la littérature [QUE98,QUE01]. Un cylindre liquide, avec ou sans noyau solide, devient instable à partir d'une certaine épaisseur. Ceci se traduit par la formation d'un perlage régulier résultant de la minimisation de la tension superficielle du liquide (figure 1.14).

L'apparition d'instabilités capillaires est gouvernée par un temps de formation τ et une longueur d'onde λ de la perturbation. Dans le cas de l'enduction d'une fibre de rayon r_0 par un liquide d'épaisseur e_0 , de viscosité dynamique η et de tension superficielle γ , les longueur d'onde et temps de formation s'expriment sous la forme suivante :

- longueur d'onde $\lambda = 2^{3/2} \cdot \pi \cdot r_0$
- temps de formation $\tau = (12 \cdot \eta \cdot r_0^4) / (\gamma \cdot e_0^3)$

Dans le cas de l'alliage de titane Ti6242S déposé sur un filament SCS-6, les temps de formation en fonction de l'épaisseur déposée sont présentés dans la figure 1.15.

Pour des épaisseurs de dépôt très faibles - des vitesses d'enduction EGV inférieures à 2.5 m/s - le temps de formation des instabilités est nettement supérieur au temps nécessaire à la solidification du dépôt. Par conséquent, la colonne liquide ne perle pas : le système est stable. Entre 2.5 et 3 m/s, les fortes épaisseurs de dépôts vont donner lieu à la formation d'instabilités capillaires. Leur temps de formation τ est en effet très inférieur à celui de solidification des couches externes du revêtement d'alliage de titane. Au delà de 3 m/s, malgré les faibles valeurs de τ , la colonne liquide instable ne forme pas d'instabilités capillaires mais est excentrée par rapport au filament. Cette configuration, résultat des problèmes de mouillage à

haute vitesse lors de l'entrée dans la charge du filament SCS-6, empêche la formation d'instabilités capillaires compte tenu du caractère non axisymétrique de la gaine et du filament.

1.3.5.4 Fraction volumique de fibres

L'évolution théorique de l'épaisseur du dépôt d'alliage de titane Ti6242S en fonction de la vitesse de tirage du filament lors de l'enduction dynamique des fibres SCS-6 est représentée sur la figure 1.16. Cette courbe évolutive peut être partagée en quatre zones distinctes [QUE98,LAN42,GOU22].

La zone I caractérise le régime visco-capillaire défini par la loi de Landau. L'épaisseur déposée est proportionnelle à $r_0 \cdot Ca^{2/3}$, r_0 étant le rayon de la fibre SCS-6 et Ca le nombre capillaire. Ca rend compte des rôles antagonistes des forces visqueuses et capillaires mises en jeu lors de l'emport dynamique d'un liquide par un solide et s'exprime sous la forme $Ca = \eta \cdot U / \gamma$, U étant la vitesse de tirage du filament. L'épaisseur de dépôt évolue par conséquent en $U^{2/3}$.

La zone II correspond au régime visco-inertiel dans lequel l'épaisseur évolue en $U^{8/3}$. Le nombre de Weber ($W = \rho \cdot U^2 \cdot r / \sigma$), comparant l'énergie cinétique par unité de volume à la pression de Laplace, croît progressivement dans cette partie.

La zone III correspond à une zone de transition entre le régime visco-inertiel et le régime de couche limite qui représente la zone IV.

Dans la zone IV, l'épaisseur déposée varie en $U^{-1/2}$. En effet, pour de grandes vitesses de tirage, la quantité de liquide emportée par un solide correspond à la couche mise en mouvement par son passage, qui sera d'autant plus petite que le temps de passage sera court.

Les résultats expérimentaux, réalisés dans une gamme de vitesse comprise entre 0.5 et 6 m/s, sont en parfaite corrélation avec la courbe théorique. Pour obtenir des composites filamenteux SCS-6/Ti6242S avec une fraction volumique de fibres de l'ordre de 35%, comme l'indique le cahier des charges Snecma Moteurs, il faut par conséquent travailler à 6 m/s. Cependant, travailler à cette vitesse fournit des composites filamenteux excentrés, donc non industrialisables en l'état. Il est par conséquent essentiel de traiter cette problématique, en relation notamment avec la mouillabilité.

1.3.5.5 Transfert de carbone

Lors de l'interaction SCS-6/Ti6242S, des phénomènes diffusionnels entrent en jeu. Le carbone du revêtement externe du filament de carbure de silicium est transféré dans la matrice. Compte tenu de la réactivité du titane avec le carbone, comme présenté dans le paragraphe 1.2, une zone de réaction interfaciale se forme dans la zone proche de l'interface filament/matrice. Cette zone interfaciale est composée de plusieurs produits de réaction fragilisants, qui ont tendance à réduire les performances mécaniques du composite.

Limiter ce transfert de carbone constitue un enjeu majeur dans la réalisation de ces composites EGV. L'étude des phénomènes mis en jeu lors de l'interaction C/Ti ainsi que la caractérisation exhaustive des produits de réaction feront l'objet du chapitre 3.

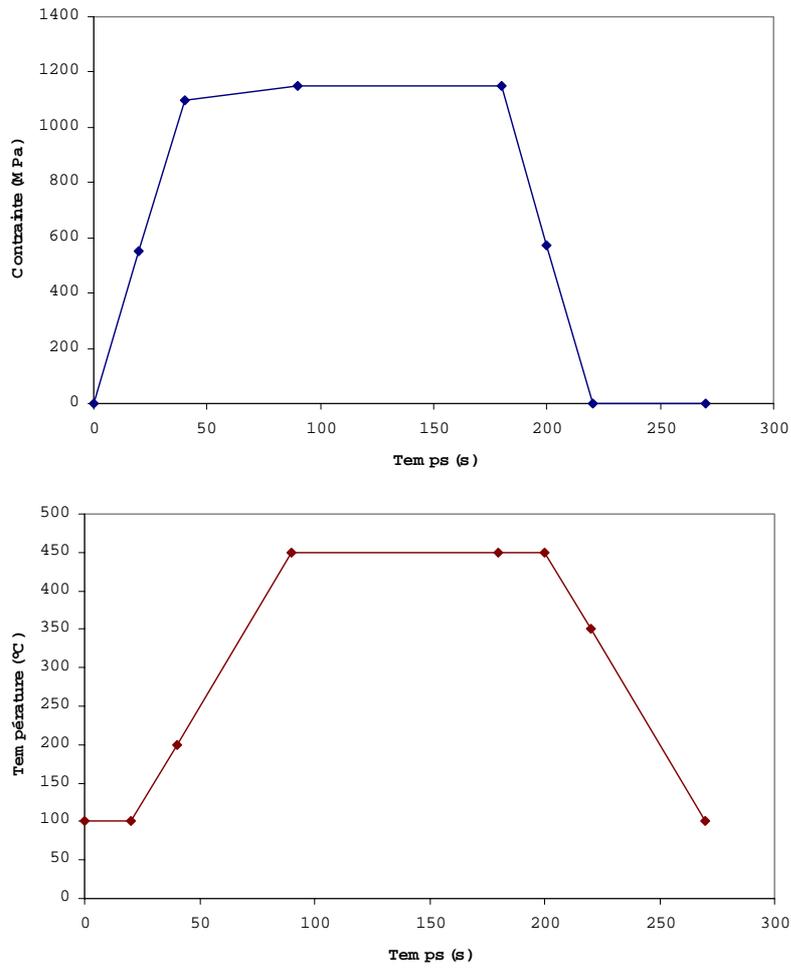


Figure 1.13 : Cycles contrainte-température des essais de fatigue thermo-mécanique

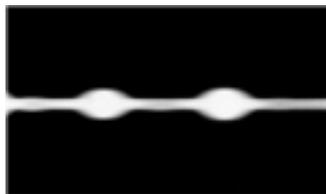


Figure 1.14 : Instabilités capillaires Plateau-Rayleigh d'un liquide déposé sur un cylindre

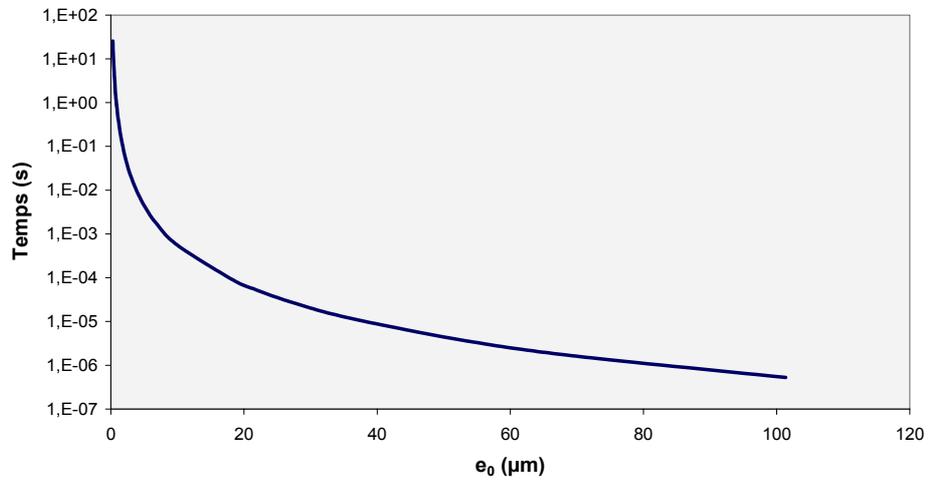


Figure 1.15 : Évolution du temps τ de formation des instabilités capillaires en fonction de l'épaisseur de dépôt d'alliage métallique [FEI02]

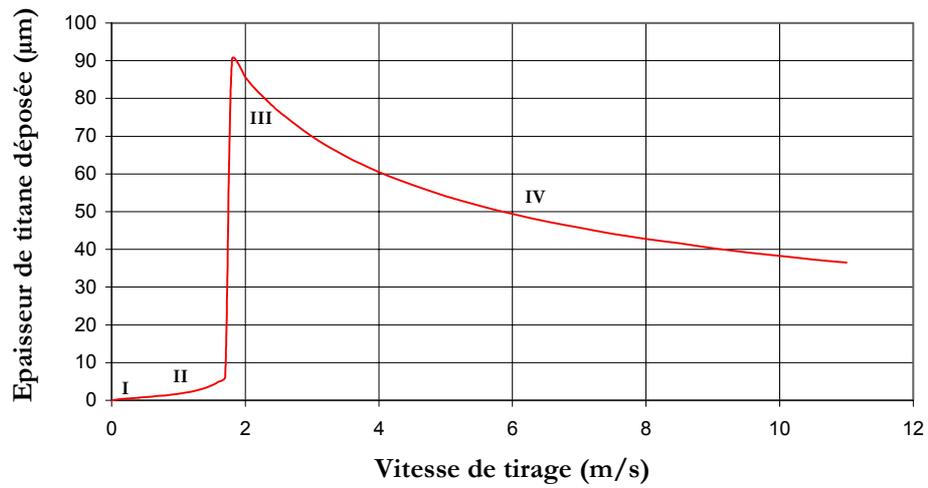


Figure 1.16 : Évolution théorique de l'épaisseur de dépôt d'alliage métallique en fonction de la vitesse de tirage du filament [FEI02]

1.3.5.6 Refroidissement du filament

Un moyen de limiter le transfert de carbone depuis le filament vers la matrice, et ainsi d'améliorer le comportement mécanique des composites, est la mise en place d'un refroidissement rapide du composite filamentaire à la sortie du bain d'alliage titane.

Plusieurs systèmes de convection naturelle ou forcée ont été envisagés à l'EPM Madylam à l'échelle numérique et expérimentale afin d'optimiser ce paramètre clé. Les observations micrographiques réalisées sur les composés mettent en effet en évidence une influence notable du type de refroidissement, notamment du gaz neutre employé, sur la morphologie de la zone de réaction interfaciale.

1.3.5.7 Présence de contraintes résiduelles

Compte tenu des différences de coefficient de dilatation thermique entre le filament SCS-6 et l'alliage de titane Ti6242S, des contraintes résiduelles existent au sein du composite filamentaire. Elles apparaissent lors du refroidissement, suite à l'EGV ou à un traitement thermique particulier.

La participation non négligeable des contraintes résiduelles sur les performances mécaniques nécessite leur prise en considération. Une évaluation de ces contraintes, tant en ce qui concerne leur répartition que leur quantification dans le composite SCS-6/Ti6242S, permet d'appréhender le comportement des matériaux considérés.

1.4 Conclusion

Le renforcement des métaux par des céramiques filiformes a conduit progressivement les recherches à s'orienter vers les composites à matrice d'alliage base titane renforcés par des monofilaments de carbure de silicium revêtus d'une couche protectrice de carbone. Le haut niveau de performances mécaniques de ces matériaux conduit à envisager leur utilisation pour le renforcement de pièces de structures soumises à des températures modérées. Cependant, l'interaction chimique en température entre les constituants entraîne la formation d'une zone de réaction interfaciale, dont la croissance est contrôlée par la diffusion du carbone, et composée de phases fragilisantes de type "carbure de titane".

Afin de limiter les coûts de production tout en optimisant les propriétés de ces composites, Snecma Moteurs a développé un procédé de mise en œuvre par voie liquide nommé EGV qui consiste au passage à grande vitesse des monofilaments céramiques dans un bain d'alliage de titane en fusion. Ce procédé a jusqu'alors été utilisé pour la réalisation de composites SCS-6/Ti6242S. Malgré les temps de contacts à haute température très courts entre le filament SCS-6 et la matrice d'alliage Ti6242S, et les propriétés thermo-mécaniques très prometteuses de ces matériaux, plusieurs difficultés sont à surmonter pour fiabiliser le procédé.

Les conditions d'opérations EGV, vitesse de défilement et de refroidissement, agissent sur les caractéristiques morphologiques et par voie de conséquence sur les performances de ces matériaux. La vitesse régit l'emport de matière selon la loi visco-inertielle et agit également sur les phénomènes de mouillage des filaments par l'alliage liquide. Les vitesses importantes limitent l'entrée du filament SCS-6 dans le bain d'alliage de titane, ce qui se traduit par l'obtention d'une excentricité de la gaine d'alliage de titane par rapport au filament. Le refroidissement extrême en sortie de bain, quant à lui, ne permet pas de stopper le transfert de carbone du filament vers la matrice.

Ces différentes problématiques, ainsi que les phénomènes d'instabilités capillaires observables à vitesse modérée et la présence de contraintes résiduelles d'ordre thermo-

mécaniques sont autant d'aspects dont l'étude et le contrôle sont indispensables à l'industrialisation du procédé.

Chapitre 2 : MANIFESTATIONS DE L'INTERACTION FILAMENT/MATRICE ET INFLUENCE DES CONDITIONS D'EGV

Le procédé d'Enduction à Grande Vitesse est caractérisé par des conditions extrêmes, que ce soit au niveau de la vitesse de défilement du filament, de la température de contact filament/matrice ou du refroidissement du composite filamentaire. Ces paramètres d'élaboration influencent l'interaction filament/matrice dans son ensemble et la microstructure de l'alliage de titane ; ils déterminent donc les caractéristiques des CMT ainsi élaborés.

Deux phénomènes caractérisent l'interaction filament/matrice : l'interaction carbone/titane à proprement parlée et le mouillage des filaments par la matrice dans le contexte dynamique du procédé.

2.1 Mouillabilité des fibres par la matrice

Le mouillage peut être défini comme l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur un substrat solide. L'angle de contact solide/liquide est appelé angle de mouillage. Il dépend du couple de matériaux en interaction et de paramètres externes comme la température et le temps d'interaction entre les deux composants.

Dans le procédé EGV, le substrat est le revêtement externe de carbone du filament SCS-6, sur lequel est mis en contact l'alliage de titane liquide à une température de l'ordre de 1700°C. La durée de contact entre le filament et le bain de matrice liquide est de quelques centièmes de seconde, mais varie avec la vitesse de défilement utilisée et le positionnement du filament dans la charge. En effet, le bain fondu ayant une forme globalement conique, la longueur de source (hauteur de contact filament/bain) est différente selon que le filament est placé à cœur ou en périphérie.

2.1.1 Observations

La vitesse de passage du filament dans la charge d'alliage de titane fondu peut varier entre 0.5 et 6 m/s compte tenu des limites technologiques du procédé. Le positionnement du filament est considéré quant à lui, à cœur ou en périphérie, ce qui correspond respectivement à une longueur de source élevée ou petite. Selon la vitesse et le positionnement employés, on remarque que le comportement du filament au contact de la charge d'alliage de titane est radicalement différent.

Pour des vitesses strictement inférieures à 3 m/s et un passage à cœur, le filament pénètre totalement dans le bain fondu. Pour des vitesses supérieures ou égales à 3 m/s, ou un passage en périphérie, la charge est déformée autour du filament qui n'est alors que partiellement recouvert par le titane liquide. Ces observations mettent en évidence un défaut de mouillage à grande vitesse ou pour de faibles temps de contact filament/bain.

2.1.2 Mouillage du carbone par le titane

2.1.2.1 Système de mouillage réactif Ti/C

Le couple Ti/C constitue un système mettant en œuvre un mouillage réactif. C'est la formation de TiC_x qui provoque le mouillage progressif du carbone par le titane. L'observation d'une goutte de titane liquide déposée sur un substrat de carbone montre que le

rayon de cette goutte évolue en fonction du temps. Cette évolution de l'angle de mouillage se manifeste au cours de trois périodes successives très distinctes (figure 2.1) [LAN98,DEZ02,LAN96].

La première période correspond à un mouillage non réactif. Le rayon de la goutte augmente brutalement, ce qui équivaut à une variation rapide de l'angle de mouillage entre le temps t_0 de mise en contact filament/matrice et un temps t_1 . Cette première période correspond au passage du système C/Ti non mouillant auquel est associé un grand angle de mouillage à l'interaction TiC_x/Ti [LAN96,DEZ02]. Ce nouveau couple mouillant est engendré par la formation de carbure de titane à l'interface carbone/titane.

La deuxième période conduit à une évolution linéaire du rayon de la goutte en fonction du temps. La vitesse de mouillage est constante et relative à la formation de carbure de titane au point triple liquide/solide/vapeur. En effet, le TiC_x formé jusqu'alors sous la goutte de titane liquide va progresser au niveau de la ligne triple, selon une croissance latérale, et permettre ainsi un mouillage du substrat par le titane au cours du temps. La vitesse de déplacement du point triple et par conséquent la vitesse d'étalement du liquide sur le substrat solide est corrélée à la vitesse de formation de TiC_x . Elle dépend de la température, de la nature du carbone et de la rugosité du substrat [LAN98,DEZ02].

Au cours de la troisième période, le rayon de la goutte reste constant. Cela signifie que l'angle de mouillage d'équilibre est atteint. Dans le cas d'un système réactif métal/céramique, cet angle de contact est égal à l'angle d'équilibre de Young entre le métal (l'alliage de titane) et le produit de réaction (le carbure de titane) [LAN97]. L'équation de Young relie les tensions interfaciales entre les trois phases et l'angle de mouillage d'équilibre θ . Dans la configuration de la figure 2.1a, cette équation s'écrit :

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{PL}}{\sigma_{LV}}$$

P : produit de réaction, TiC_x

V : atmosphère gazeuse

L : liquide, alliage de titane

S : substrat solide

2.1.2.2 Formation du carbure de titane

La description du processus de mouillage réactif permet de proposer une première hypothèse quant au comportement de non pénétration du filament à grande vitesse ou en périphérie dans la charge liquide. En effet, il est envisageable que le temps de passage dans la charge soit insuffisant pour que le filament soit entièrement recouvert de TiC_x et ainsi totalement mouillé par le titane liquide.

Pour analyser cette hypothèse, il est important de déterminer les différentes étapes de formation du carbure de titane nécessaire au mouillage et plus particulièrement celle qui constitue l'étape limitante. L'objectif est de connaître la quantité de TiC_x formée pendant le temps de passage du filament dans le bain liquide et de confronter ces résultats avec les observations expérimentales.

Conformément au descriptif de l'interaction titane/carbone, trois étapes successives décrivent la formation de carbure de titane : la dissociation du carbone et sa mise en solution dans l'alliage de titane, la diffusion du carbone à l'interface de réaction et la croissance de TiC . Une de ces étapes constitue l'étape limitante et contrôle par conséquent la vitesse de formation du carbure de titane.

Si la croissance de TiC_x était le mécanisme limitant, la vitesse d'étalement d'un alliage base titane serait indépendante de la nature du substrat de carbone sur lequel le carbure se forme. Or de nombreuses expériences sur des alliages métalliques contenant du titane en interaction avec du carbone ont montré une variation de la vitesse de mouillage en fonction du type de substrat carbone (orientations des liaisons cristallines et rugosité) [LAN98,PAL01]. Le même raisonnement est valable pour la diffusion, compte tenu du caractère local de ce phénomène au point triple.

Par conséquent, c'est la dissociation du carbone et sa mise en solution dans l'alliage de titane qui constitue l'étape limitante d'apparition de TiC_x et qui contrôle ainsi l'étalement du liquide sur le substrat, c'est à dire la vitesse de mouillage [LAN96,LAN98].

Le flux de mise en solution du carbone dans le titane peut s'exprimer sous la forme $\varphi = K_c \Delta C$. $K_c = K_o \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ est une constante cinétique, fonction de la température et associée au type de substrat de carbone par l'énergie d'activation E_a . A titre indicatif, à 1200°C, la constante cinétique associée à la dissociation du carbone vitreux est environ deux fois supérieure à celle du carbone pyrolytique et cinq fois supérieure à celle du carbone graphitique [LAN98]. La force motrice de mise en solution du carbone est représentée par ΔC , le gradient de concentration du carbone dans le liquide.

2.1.2.3 Études théoriques et expérimentales

Des études théoriques de mouillage réactif aux alentours de 1000°C entre un liquide métallique contenant du titane et un substrat de carbone ont été réalisées afin de déterminer les vitesses de mouillage associées [DEZ01], reliées à la formation de TiC_x le long de la ligne triple.

Ces résultats peuvent être extrapolés pour des températures proches de 1700°C et pour un substrat de carbone pyrolytique, paramètres caractéristiques de l'interaction filament/matrice lors de l'EGV. Ainsi, la distance parcourue par le TiC_x sur le filament pendant le temps de passage dans le bain à différentes vitesses peut être estimée.

O.Dezellus et al. ont montré que la vitesse d'avancée de TiC au cours de l'interaction entre un alliage liquide Sn-Ti et un substrat de carbone vitreux est de l'ordre de 10 $\mu m/s$ à 1100°C. Étant donné que la dissociation du carbone contrôle la formation de carbure de titane, l'extrapolation de la vitesse de mouillage pour des températures plus élevées peut être faite en utilisant l'expression de la constante cinétique $K_c = K_o \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$. Pour se placer dans les conditions opératoires de notre étude, nous considérons tout d'abord la présence de carbone pyrolytique, c'est-à-dire une vitesse de dissociation environ deux fois inférieure à celle relative au carbone vitreux. Par conséquent, la vitesse de formation de TiC_x en présence de carbone pyrolytique à 1100°C est estimée à 5 $\mu m/s$.

Pour déterminer la vitesse de formation à 1700°C (température d'élaboration de CMT par EGV), il suffit de déterminer le rapport entre K_c (1700°C) et K_c (1100°C). Un facteur mille existe entre ces deux constantes cinétiques. Il s'avère que la température augmente la vitesse d'étalement, alors qu'une anisotropie marquée du carbone avec une orientation préférentielle des plans graphitique parallèlement à la surface tend à réduire cette vitesse d'étalement.

La vitesse d'avancée de la ligne triple correspondant à la formation de carbure de titane peut ainsi être calculée comme étant de l'ordre de quelques millimètres par seconde pour une interaction à 1700°C entre un alliage de titane fondu et un substrat en carbone pyrolytique, c'est-à-dire correspondant à l'EGV.

Une vitesse de défilement du filament de 1 m/s à cœur conduit à un contact dans le bain fondu de l'ordre de cinq centièmes de seconde soit une distance parcourue par un germe de TiC_x de l'ordre de 250 μm . Lorsque la vitesse de défilement du filament est élevée jusqu'à 5 m/s, la durée de contact est divisée par cinq et la distance parcourue par un germe de TiC_x n'est plus que d'environ 50 μm . Cet écart important permet d'apporter une première explication quant au comportement en entrée de charge du filament, selon la vitesse utilisée et par conséquent selon le temps de contact filament/bain.

2.1.2.4 Facteurs complémentaires intervenant sur le mouillage

De nombreux paramètres supplémentaires influencent indirectement le mouillage, dont principalement la présence d'oxygène ou d'impuretés en surface [LAN98,LAN96], la rugosité du substrat et du produit de réaction formé dans le cas d'un mouillage réactif [LAN98,LAN96,PAL01] et la présence d'air ou de gaz entre les deux constituants dans le cas d'un nombre capillaire élevé, c'est-à-dire d'une vitesse de défilement élevée.

Le nombre capillaire Ca ($Ca=\eta.U/\gamma$) représente en effet le rapport entre la force visqueuse et la force capillaire lors d'un dépôt liquide sur un substrat solide. Pour de hautes vitesses de défilement du solide dans le liquide, l'angle de contact augmente avec Ca selon une courbe en S.

La présence d'impuretés en surface ou bien encore de couche de gaz entre le liquide et le substrat ajoute un temps d'incubation à la formation de carbure de titane. Avant que l'interaction titane/carbone ait lieu, il faut que ces inhibiteurs de mouillage soient éliminés. La rugosité, quant à elle, réduit la vitesse de la ligne triple en introduisant une surface de contact plus importante ainsi qu'une interaction solide/vapeur/liquide [FRA02,LAN96,LAN98].

Lors du passage à haute vitesse du filament dans le bain fondu, le faible temps de contact entre eux ainsi que la couche importante de gaz liée à un Ca élevé et qui vient s'intercaler entre le filament et le bain liquide, retardent l'apparition du carbure de titane. Ces deux effets complémentaires retardateurs du mouillage expliquent la difficulté de réalisation du couplage fibre/matrice pour de grandes vitesses de défilement du filament.

Compte tenu de ces remarques et de la théorie concernant la formation de TiC par étapes successives, une représentation schématique du filament progressivement mouillé par le titane est présentée à la figure 2.2.

2.1.3 Contrôle de la concentricité de l'enrobage et du filament

2.1.3.1 Conséquence des difficultés de mouillage

Les observations micrographiques des composites filamentaires mis en œuvre par EGV à différentes vitesses révèlent des morphologies d'enrobage très variables. Deux paramètres sont à l'origine de ces distinctions : la vitesse de défilement qui régit la quantité de matière emportée et le comportement en entrée de charge du filament.

Les figures 2.3 et 1.9 présentent deux composites filamentaires typiques des vitesses de 1 et 3 m/s. Pour une vitesse de défilement de 1 m/s, le dépôt d'alliage de titane a une épaisseur moyenne de 3 μm , ce qui est conforme à la théorie de l'emport de liquide par un filament défilant dans un bain liquide [QUE98,LAN42,GOU22]. Le filament est totalement recouvert par la matrice et la répartition du dépôt autour du filament est concentrique. Par contre, si à 3 m/s, la quantité globale de matière emportée par le filament lors de son passage dans le bain fondu est aussi conforme à la théorie visco-inertielle, la matrice n'est pas répartie de manière uniforme autour du filament et ne le recouvre que partiellement.

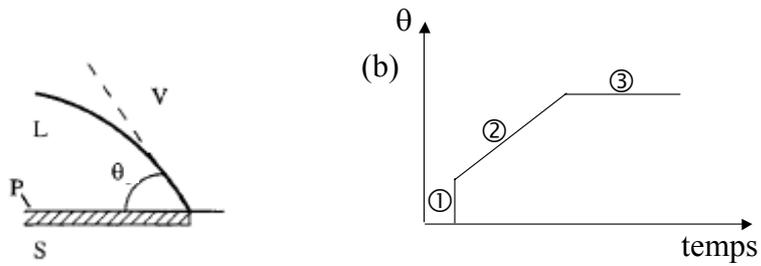


Figure 2.1 : Mouillage réactif

(a) Configuration d'équilibre d'une goutte liquide L en contact avec un substrat solide S (cas spécifique où le produit de réaction P ne s'étend pas au-delà de la goutte liquide)

(b) Représentation schématique de l'évolution de l'angle de mouillage θ en fonction du temps

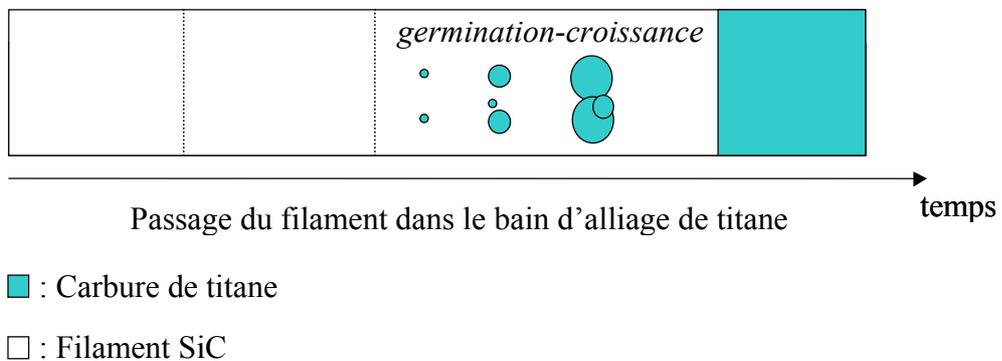


Figure 2.2 : Représentation schématique des étapes de mouillage réactif SCS-6/alliage Ti

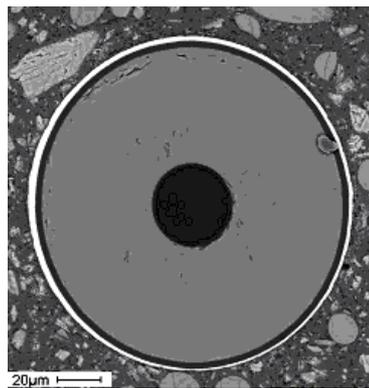


Figure 2.3 : Composite filamentaire SCS-6/Ti6242S élaboré par EGV à 1 m/s

2.1.3.2 Confirmations expérimentales du rôle du mouillage sur la concentricité du dépôt

L'ensemble des investigations précédentes semble confirmer l'hypothèse de départ selon laquelle le comportement en entrée de charge du filament est régi par le temps de contact filament/bain fondu. Ce temps de passage dans la charge dépend, pour une masse donnée de cette charge, de la vitesse de défilement du filament et de son positionnement par rapport à la charge. Le mouillage filament/matrice étant lié à la formation de carbure de titane, des temps de passage courts (grandes vitesses de défilement ou passage en périphérie), ne permettent pas au filament d'être totalement recouvert de TiC_x et donc mouillé par la matrice. C'est ainsi que l'on obtient des composites filamentaires avec un recouvrement partiel du filament par la matrice.

Pour valider cette hypothèse, deux opérations EGV sur substrats filamentaires distincts ont été comparées. Chacun de ces couplages a été réalisé en périphérie et avec des vitesses de défilement faibles, afin de s'affranchir de l'influence de la vitesse qui agit non seulement sur le temps de contact, mais également sur l'intercalation d'une couche de gaz à l'interface filament/titane liquide et sur la quantité de matière emportée.

Les premiers essais d'enduction à petite vitesse en périphérie sont des tests classiques entre filaments SCS-6 et alliage Ti6242S qui mettent en évidence une déformation de la charge autour du filament, contrairement aux résultats obtenus à cœur à petite vitesse.

Une deuxième série d'expériences tend à transformer l'interaction non mouillante Ti/C de départ en une interaction mouillante Ti/Ti. Les filaments SCS-6 sont recouverts d'une épaisseur de titane de quelques micromètres avant d'être utilisés pour l'EGV. La reproduction des conditions opératoires de la série d'expériences décrite ci-dessus donne lieu à un résultat différent. Le passage en périphérie à petite vitesse permet dans ce cas au filament revêtu de titane de pénétrer dans le bain, d'être totalement recouvert par la matrice et de donner lieu à un composite filamentaire avec une concentricité du dépôt et du filament. Ce comportement confirme le rôle du mouillage dans la configuration du revêtement du filament par l'alliage de titane.

2.1.3.3 Améliorations envisageables

D'après ces résultats, plusieurs possibilités d'amélioration de l'entrée du filament dans la charge peuvent être envisagées. Ces voies d'amélioration sont de plusieurs ordres.

Tout d'abord, il est important d'augmenter le temps de contact filament/bain. Pour cela, il est possible d'opter pour l'utilisation d'une charge de masse plus importante de manière à augmenter la hauteur de source. Cependant, la charge étant chauffée et maintenue en lévitation par induction, c'est-à-dire par des forces électromagnétiques, le volume de la charge et la hauteur de source ne peuvent être augmentés de manière radicale.

Un autre moyen d'augmenter le temps de contact est de travailler à très petite vitesse, mais la théorie de l'emport prévoit dans ces conditions de petites épaisseurs de revêtement, trop éloignées du cahier des charges Snecma Moteurs concernant la fraction volumique de fibres.

La troisième voie envisagée et qui sera développée dans le chapitre 4 consiste à revêtir le filament SCS-6 avant le dépôt EGV par un dépôt plus facilement mouillable par le titane liquide que ne l'est le carbone. En effet, l'objectif technologique est de réaliser des composites avec une fraction volumique de filaments de l'ordre de 35% et pour cela il est nécessaire de travailler à des vitesses supérieures à 3 m/s. De ce fait, même avec un passage à cœur (longueur de source importante), il est essentiel de favoriser le mouillage pour que le filament soit entièrement recouvert par l'alliage de titane.

Un pré-dépôt de titane à vitesse relativement lente étant susceptible d'induire de fortes épaisseurs d'interphase en TiC_x et de fragiliser ainsi les composites résultants, le pré-revêtement sur filament ne consistera pas en quelques μm de titane, obtenus aisément par EGV à cœur à petite vitesse, mais en un dépôt de plusieurs dizaines de nanomètres de carbure de titane. Le couple d'interaction Ti/C non mouillant est alors remplacé par un couple mouillant Ti/TiC.

2.2 Transfert de carbone du filament vers la matrice

Lors du couplage filament/matrice par EGV, l'interaction titane/carbone intervient intensivement en raison de la réactivité du titane et des températures mises en cause au cours du procédé. Au point triple solide/liquide/vapeur, cette interaction, donnant lieu à la formation de TiC_x , est contrôlée par la dissociation du carbone. Par contre, dans l'ensemble de l'épaisseur du revêtement de matrice, l'interaction Ti/C est contrôlée par la diffusion du carbone. Cette dernière, dont le mécanisme est décrit dans le chapitre 1, conduit à la formation d'une zone de réaction interfaciale s'étendant sur plusieurs microns.

Cette zone interfaciale, d'épaisseur comprise entre 10 à 30 μm selon les conditions opératoires utilisées, est située autour du filament SiC revêtu de carbone (SCS-6). Un examen précis de cette zone révèle la présence d'une interphase continue de 0.5 à 1 μm d'épaisseur à l'interface filament/matrice et d'une part importante de précipités globalement aciculaires dont la taille est comprise entre 1 et 10 μm de longueur (figure 2.4). Compte tenu du caractère fragile de ces produits du type carbures de titane, les performances mécaniques des composites filamentaires dépendent notamment de l'épaisseur de l'interphase, de la fraction volumique de précipités et de leur morphologie (en particulier de leur taille), l'ensemble étant contrôlé par les conditions de refroidissement du filament gainé.

2.2.1 Observations

Les observations micrographiques de composites filamentaires SCS-6/Ti6242S élaborés par EGV ont permis d'établir une corrélation entre les paramètres expérimentaux du procédé et l'étendue de la zone interfaciale.

L'effet de la vitesse de défilement a été appréhendé à partir d'essais EGV réalisés à refroidissement fixé et pour des vitesses de défilement de 3 et 5 m/s. Ces vitesses élevées placent ces expérimentations dans le domaine où l'emport de matière est défini par la couche limite de transfert de quantité de mouvement à l'interface filament/bain d'alliage liquide, avec pour conséquence une réduction de l'épaisseur du revêtement Ti6242S lorsque la vitesse augmente. Plus le revêtement est de faible épaisseur, plus la quantité de chaleur à évacuer est faible, plus le refroidissement du filament gainé est rapide et plus l'interaction diffusionnelle titane/carbone et la formation de produits de réaction sont limitées. La comparaison des essais à 3 et 5 m/s confirme ce raisonnement. En effet, l'épaisseur de l'interphase ainsi que la taille et le nombre des précipités sont réduits lors d'une enduction à 5 m/s. La vitesse, qui influence de manière directe l'épaisseur de revêtement, agit indirectement sur le refroidissement.

Par ailleurs, le système de refroidissement spécifique au procédé EGV est modulable. L'ensemble du prototype EGV est sous atmosphère contrôlée d'argon ou d'hélium. Le gaz utilisé modifie le coefficient d'échange convectif h entre la surface du filament gainé et l'atmosphère de l'enceinte. En convection naturelle, c'est à dire pour une atmosphère gazeuse statique ou des flux de gaz inférieurs à 2 m^3/h , les coefficients d'échange convectif de l'argon et de l'hélium valent respectivement 10 et 100 $W/m^2.K$. Les micrographies de deux échantillons de composites filamentaires réalisés à la même vitesse mais refroidis soit par argon soit par hélium en convection naturelle dans l'ensemble de l'installation EGV (figure

2.5) révèlent une différence notable d'étendue de la zone de réaction interfaciale. L'hélium favorise le refroidissement de la gaine de Ti6242S, ce qui limite l'interaction titane/carbone.

2.2.2 Consommation du revêtement de carbone du filament

L'interaction titane/carbone est associée à une consommation progressive du carbone du revêtement externe du filament SCS-6. Le carbone de cette couche protectrice de 3 μm d'épaisseur qui est en partie dissocié par interaction à haute température avec l'alliage de titane liquide se retrouve réparti dans la matrice sous différentes formes :

- interphase continue de carbure de titane à l'interface filament/matrice
- précipités de type "carbure" contenus dans la zone de réaction interfaciale
- solution solide de carbone dans les phases allotropiques du titane

Quelles que soient les conditions d'élaboration de composites filamentaires EGV, une très faible fraction du revêtement protecteur du filament est consommée, contrairement aux études de mise en œuvre par voie liquide rapportées par ailleurs [WAR95-b,TOL85]. Ce résultat peut être justifié par le faible temps de contact entre le filament et la matrice à haute température et plus particulièrement par un refroidissement vigoureux propre à la nature du procédé, ce qui limite la diffusion du carbone dans la matrice. Le renfort céramique n'est ainsi pas endommagé par une trop forte consommation du carbone protecteur.

Alors que l'interphase continue n'est à priori pas suffisamment épaisse pour induire des effets d'entaille significatifs sur le renfort filamentaire, le nombre et la taille des précipités peuvent fragiliser la matrice.

2.2.3 Conséquences : modèle de Metcalfe

Le transfert de carbone entraîne une fragilisation du composite SiC/Ti de manières diverses. Premièrement, il induit une consommation de la couche protectrice de carbone du filament SCS-6 de sorte que, même s'il n'en résulte pas de réduction propre des performances mécaniques du filament, les fissures initiées dans la matrice peuvent se propager plus aisément et fracturer le filament SiC. En effet, le revêtement de pyrocarbone de 3 μm d'épaisseur est constitué de feuillets de carbone disposés en couches afin de dévier les éventuelles fissures issues de la matrice. En diminuant l'épaisseur de cette protection de carbone, sa capacité de déviation de fissures est réduite.

A cet endommagement indirect du filament peut s'ajouter une fragilisation de la matrice par la présence de précipités de type carbure de taille importante, mais également la formation d'une interphase fragile susceptible d'induire des effets d'entaille et qu'il conviendra de minimiser.

L'épaisseur de cette interphase, liée aux conditions opératoires de mise en œuvre, joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de rupture des composites à renforts filamentaires longs [SOL74,BRO04]. Metcalfe s'est intéressé au comportement en traction de tels composites afin d'analyser l'influence de l'épaisseur d'interphase sur la rupture du renfort.

L'interphase fragile, au moment de sa fissuration, introduit des sites supplémentaires d'amorçage de fissures susceptibles de se propager par effet d'entaille dans le renfort fragile mais également dans la matrice, qui est en tension dans les CMT du fait des contraintes résiduelles. Par conséquent, il est indispensable de limiter l'épaisseur de cette interphase pour exclure tout effet de ce type. Le revêtement de carbone du filament constituant déjà une protection efficace, il suffit de s'assurer que l'épaisseur de l'interphase est inférieure à un micromètre.

Les courbes contrainte-déformation (figure 2.8) généralement obtenues mettent en évidence une modification du comportement du composite vis-à-vis de la loi des mélanges au cours de l'essai de traction. En effet, pour de faibles contraintes, le comportement du composite suit les prédictions théoriques, mais dès lors que la tension devient importante, la loi de comportement observée est celle de la matrice seule. Ce résultat laisse entrevoir que lorsque des filaments se rompent, la charge est supportée par la matrice.

Pour de faibles épaisseurs d'interphase, la rupture à faible contrainte de l'interphase n'influe pas sur le comportement du matériau. La fracture des filaments, qui gère celle du composite, se produit pour une contrainte théorique. Au-delà d'une première valeur critique d'épaisseur d'interphase, sa fissuration fragilise le filament, compte tenu de la concentration importante de contraintes supportées alors par la matrice, ce qui entraîne une rupture prématurée du filament et par conséquent du composite. Lorsqu'une deuxième valeur critique est atteinte, la fissuration de l'interphase donne lieu à une rupture simultanée du filament à la contrainte de rupture de l'interphase, l'effet d'entaille sur le composite est immédiat. Les valeurs critiques dépendent de la tolérance de la matrice et des conditions de mise en œuvre des composites (figure 2.6) [BRO04].

Ce modèle, énoncé par Metcalfe, n'est néanmoins pas directement applicable à notre cas d'étude compte tenu de la morphologie du pyrocarbone protecteur du filament SCS-6. Par conséquent, les prédictions théoriques d'épaisseurs d'interphases critiques de carbure de titane que peut supporter le filament SCS-6 sont supérieures aux valeurs calculées pour un carbone classique. De plus, la présence de contraintes résiduelles dans le matériau (matrice en tension et filament en compression) influence ces valeurs.

Ces considérations mettent en avant l'importance de limiter le transfert de carbone dans la matrice de manière à préserver les performances du filament et de l'alliage métallique.

2.2.4 Performances mécaniques

Des tests de traction sur composites filamentaires sont un moyen d'établir la relation de cause à effet entre la zone de réaction interfaciale et les performances mécaniques des CMT. Plusieurs échantillons élaborés par EGV dans des conditions de vitesse et de refroidissement variables ont été testés.

Les éprouvettes sont représentées sur la figure 2.7. Les filaments enduits ont été maintenus dans des talons en papier afin d'être positionnés dans les mors pneumatiques de l'appareillage de traction. Les essais ont été faits sur des longueurs de jauge de 40 mm. La déformation au cours du temps a été enregistrée à l'aide d'un vidéo-extensomètre qui suit l'interface noir/blanc des gommettes positionnées sur les échantillons, pour une vitesse de traction de 0.5 mm/min.

Les courbes contrainte-déformation obtenues montrent que les composites filamenteux présentent un comportement pseudo-élastique bi-linéaire (figure 2.8). Les valeurs moyennes des déformation et résistance à la rupture, pour des filaments enduits de 300 à 350 μm de diamètre, sont respectivement de 1% et d'environ 1600 MPa.

Alors qu'il existe une relation quasi linéaire entre l'épaisseur de matrice déposée et l'étendue de la zone de réaction interfaciale pour un refroidissement fixé, il n'existe pas de corrélation même monotone entre l'épaisseur du dépôt et la résistance du composite filamentaire.

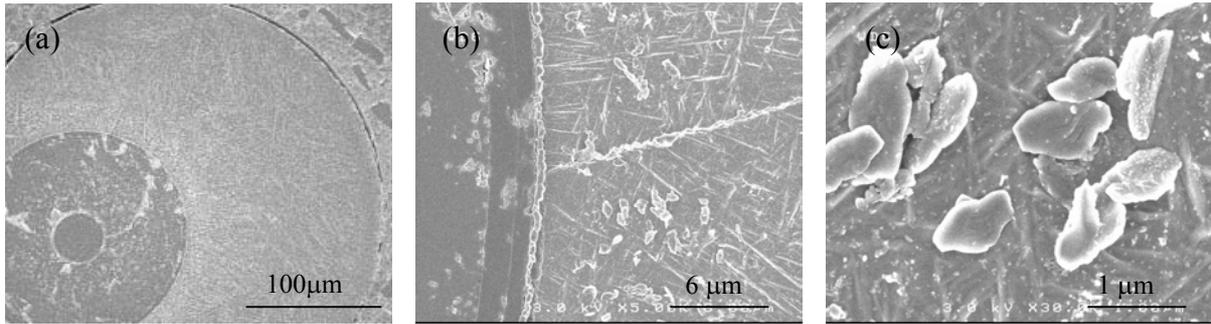


Figure 2.4 : Micrographies MEB-HR d'un composite filamentaire SCS-6/Ti6242S

- (a) section droite
- (b) interface fibre/matrice
- (c) précipités de la zone interfaciale

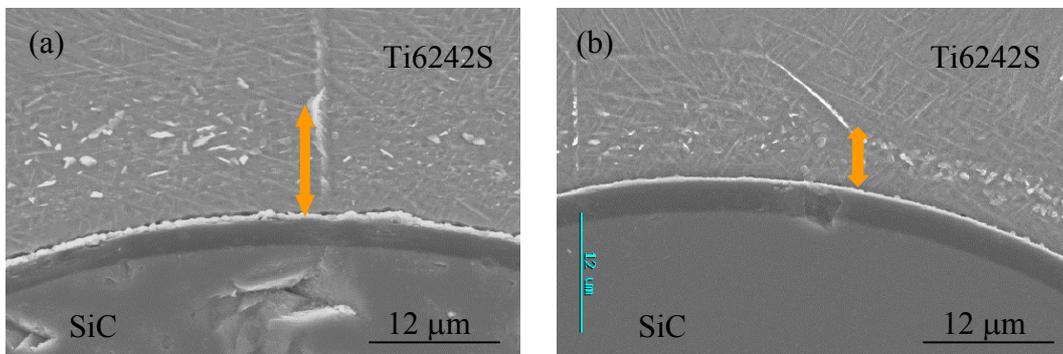


Figure 2.5 : Zone interfaciale de composites filamentaires élaborés par EGV à 3 m/s

- (a) en convection naturelle d'argon
- (b) en convection naturelle d'hélium

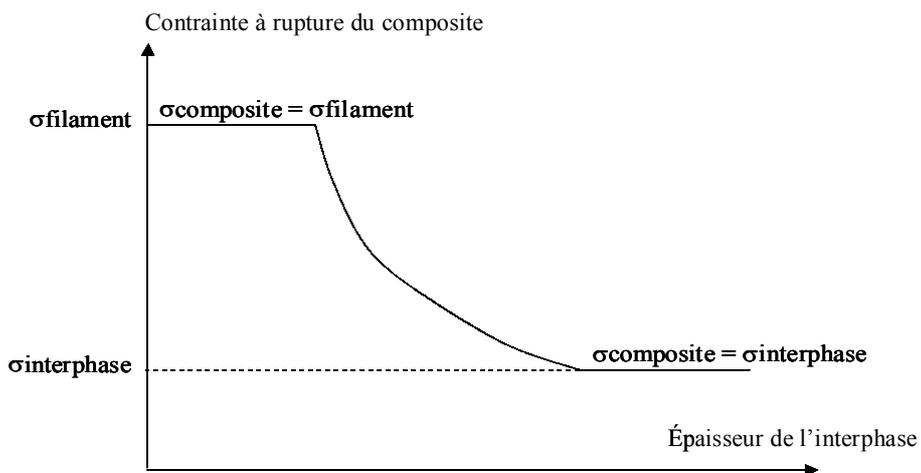


Figure 2.6 : Schématisation de la théorie de Metcalfe

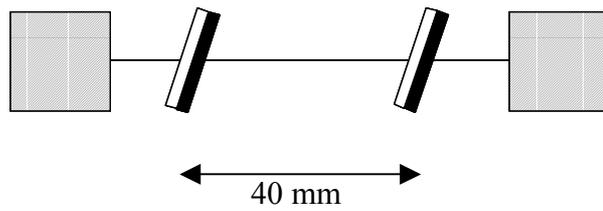


Figure 2.7 : Eprouvette de traction d'un composite filamentaire

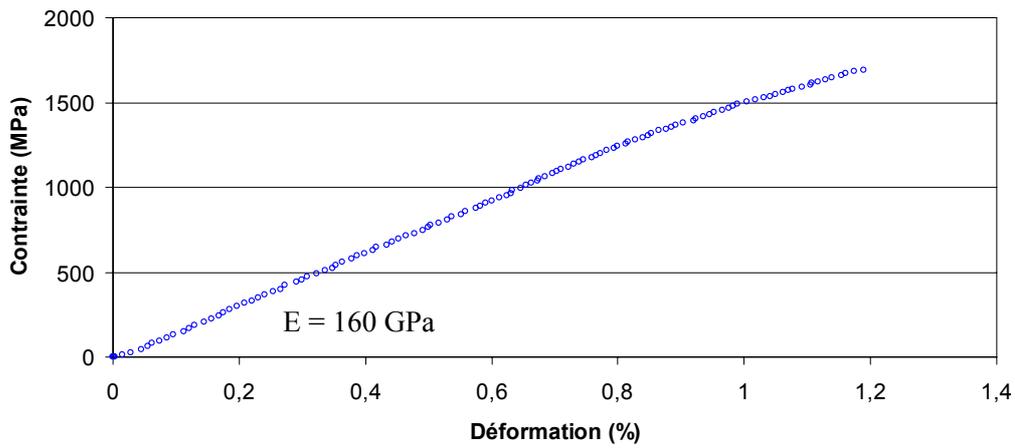


Figure 2.8 : Courbe de traction d'un composite filamentaire

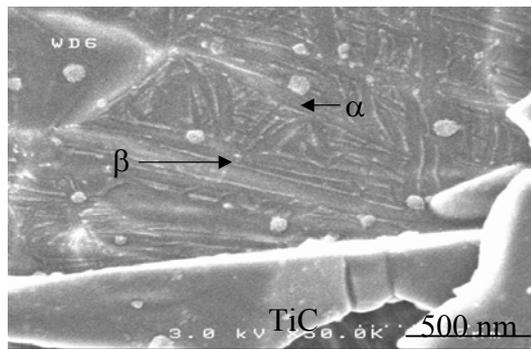


Figure 2.9 : Micrographie MEB de la gaine de Ti6242S obtenue par EGV

Plusieurs raisons peuvent être invoquées :

- les contraintes thermo-mécaniques induites dans le filament et la matrice par l'écart entre leur coefficient de dilatation, influencent de manière très significative les performances mécaniques des composites filamenteux,
- l'accroissement non linéaire de la section de matrice en fonction de l'épaisseur, augmente les contraintes résiduelles de compression dans le filament et retarde d'autant sa rupture. La rupture du composite filamenteux étant commandée par celle du filament si la matrice en tension est restée ductile, il n'est pas surprenant que pour les épaisseurs de matrice les plus importantes, pour lesquelles le carbone transféré du filament vers un volume important de matrice ne réduit pas notablement sa ductilité, la résistance à la rupture du composite soit relativement élevée,
- par contre, lorsque la vitesse de défilement est faible, la faible épaisseur de matrice entraînée au cours de l'opération d'EGV, conduit à des contraintes résiduelles faibles dans le filament ; il n'y a donc pas de retard important concernant la rupture du filament,
- de plus, pour les faibles vitesses de défilement (petites épaisseurs de dépôt), la quantité de carbone transférée peut être plus importante en raison d'une durée de maintien plus longue dans le bain liquide, ou plus faible en raison d'un refroidissement plus rapide du filament gainé. Ces deux tendances antagonistes rendent la matrice plus ou moins fragile.

Contrairement à ces résultats, l'influence de la procédure de refroidissement est facilement corrélée aux propriétés mécaniques. Les expériences ont été menées sur plusieurs types de composites filamenteux SCS-6/Ti6242S, tous mis en œuvre avec la même vitesse de défilement et possédant par conséquent la même épaisseur de revêtement de matrice, mais avec des conditions de refroidissement variables. Les résultats moyens de contrainte à rupture varient de 15% entre un refroidissement en convection naturelle argon et hélium. L'augmentation de la vitesse de refroidissement améliore la résistance à la rupture du composite de 1600 MPa à 1800 MPa pour une fraction volumique de fibres de 20%.

En limitant la consommation du carbone du revêtement protecteur des filaments SCS-6 par des vitesses de refroidissement élevées, la fragilisation de la matrice induite par la présence de précipités de taille importante est aussi réduite. Il convient néanmoins d'ajouter qu'un refroidissement rapide ne peut que réduire les relaxations de contraintes résiduelles, dont un des effets est de retarder la rupture.

2.2.5 Contrôle du transfert de carbone et de ses effets

Compte tenu des résultats présentés ci-dessus, plusieurs solutions peuvent être proposées pour contrôler le transfert de carbone et ses effets.

En fixant la fraction volumique de renfort dans les CMT, le cahier des charges fixe du même coup la vitesse de défilement du filament pendant l'opération d'EGV, de sorte que le seul degré de liberté restant au niveau technologique est la vitesse de refroidissement dont l'augmentation limite le transfert de carbone. Par conséquent, l'utilisation d'une convection forcée à l'hélium, dont les tenants et aboutissants seront détaillés dans le chapitre 4, est une solution envisageable. On peut néanmoins s'attendre à la présence d'une zone interfaciale, même réduite, composée d'une interphase et de précipités, étant donnée la diffusion rapide du carbone dans le titane liquide. De plus, un tel refroidissement est susceptible d'engendrer des contraintes résiduelles importantes.

Pour réduire la fragilisation induite par les précipités de taille importante et dans un même temps éventuellement relaxer les contraintes résiduelles, un traitement thermique approprié peut être envisagé. Le but de ce traitement est de redistribuer le carbone contenu dans la matrice sous forme de solution solide ou de précipités carburés sub-microniques pour transformer l'effet fragilisant de gros précipités [NIS95] en un durcissement structural de la matrice induit par des précipités de petite taille. En effet, pour des précipités particulièrement résistants au cisaillement, de fraction volumique fixée par la nature de l'alliage, la distance entre précipités est d'autant plus faible que leur taille est petite. La contrainte nécessaire pour permettre aux dislocations de dépasser ces entraves au cours de leur glissement étant inversement proportionnelle aux distances entre précipités, l'affinage morphologique de la précipitation devrait conduire à un renforcement de la gaine matricielle sans induire pour autant une importante diminution de sa ductilité.

2.3 Microstructure issue du procédé EGV

Les conditions extrêmes de l'EGV, en ce qui concerne la température de contact filament/matrice et la vitesse de refroidissement appliquée à l'ensemble, donnent lieu à un état particulier de la microstructure de la matrice Ti6242S.

2.3.1 Structure transformée α + β

La microstructure α/β issue de l'EGV est une structure β transformée. Cette structure aciculaire consiste en des aiguilles α secondaire séparées par la phase β résiduelle. La persistance de la phase β au sein de cet alliage à température ambiante est liée à la présence d'éléments d'alliage bétagènes.

Ainsi que l'illustre la figure 2.9, la microstructure de la matrice en alliage Ti6242S du composite filamentaire élaboré par EGV est homogène et très fine, à tel point que les joints de grains sont difficilement observables. La finesse de cette microstructure est le résultat des vitesses élevées de refroidissement appliquées pendant l'élaboration et qui équivalent largement à celles utilisées pour des trempes.

Les observations par MEB mettent en évidence la structure α/β et permettent de déterminer la taille des petites cristallites α , de quelques centaines de nanomètres de longueur sur quelques dizaines de nanomètres de largeur. La microstructure de l'alliage Ti6242S est néanmoins bien cristallisée ainsi que l'illustre la figure 2.10.

2.3.2 Éléments d'alliage

L'alliage de titane Ti6242S comprend de nombreux éléments d'addition, tels que l'aluminium alphasène et le molybdène bétagène. La transformation allotropique de la phase β en phase α s'accompagne généralement d'une répartition sélective des éléments d'alliage en fonction de leur caractère alphasène ou bétagène. Ainsi, la phase α se trouve en théorie enrichie en aluminium et la phase β en molybdène [HAN04]. La réalisation de cartographies élémentaires par microsonde de Castaing (EPMA), de résolution spatiale $1 \mu\text{m}^3$, permet de fournir une image de la distribution des éléments d'alliage et de diffusion présents dans la matrice.

Compte tenu de la difficulté de dosage du carbone, l'EPMA ne permet pas de quantifier le carbone de diffusion présent dans l'ensemble de la matrice et d'illustrer sa répartition. Cet élément joue néanmoins un rôle très important car il agit sur le pourcentage de phase α dans l'alliage Ti6242S et modifie ainsi l'allure du diagramme de phases Ti-C. La détermination par

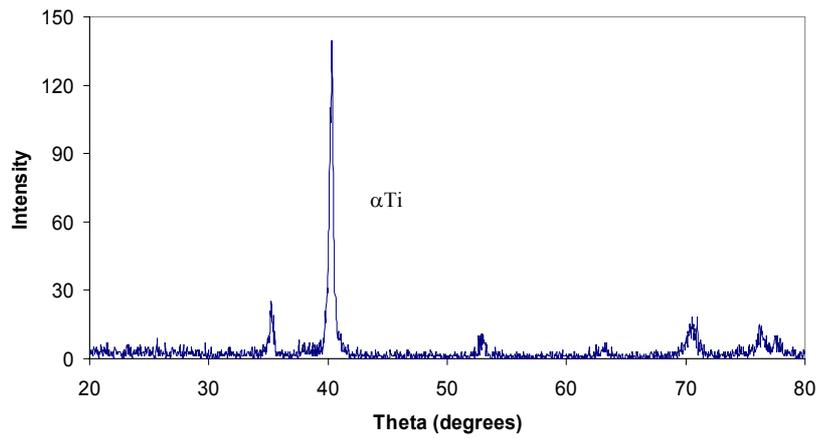


Figure 2.10 : Spectre de DRX rasante de la matrice Ti6242S des composites filamenteux

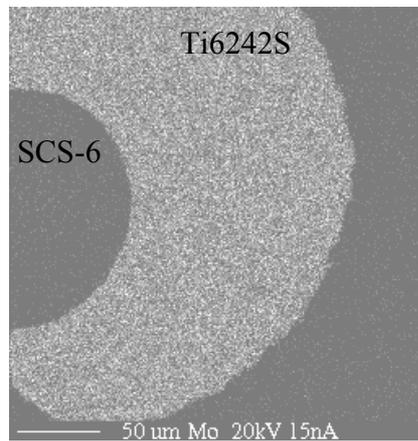


Figure 2.11 : Cartographie élémentaire EPMA du molybdène dans la gaine de Ti6242S d'un composite filamentaire brut d'EGV

analyse d'images du pourcentage de phase α peut être un moyen de déterminer la part de carbone transféré dans la matrice.

La cartographie élémentaire du molybdène, fortement bétagène, montre quant à elle une fine répartition de cet élément d'alliage dans l'ensemble de la microstructure $\alpha+\beta$ (figure 2.11). Ces observations sont en accord avec les résultats de mise en œuvre par "magnetron sputtering" décrits par H.J.Dudek et al. [DUD97] et nous amènent à considérer la microstructure EGV comme métastable. Cependant, la poire d'interaction associée à l'analyse par microsonde de Castaing étant supérieure à la taille des phases allotropiques de la microstructure Ti6242S brute d'EGV (figure 2.9), il n'est pas possible de conclure quant à la distribution du molybdène dans chacune de ces phases.

2.3.3 Stabilité

Ces résultats tendent à montrer que la microstructure du composite filamentaire obtenue par le procédé Snecma Moteurs est hors équilibre. Elle résulte d'un refroidissement tellement rapide depuis le domaine de haute température que certains des phénomènes microstructuraux associés à la séquence de transformation de phase n'ont pas lieu. Cependant, un déplacement coopératif des atomes aboutit à une cohérence cristallographique, telle qu'une transformation martensitique, décrite en détail dans le chapitre 5.

Dans le but d'évaluer la stabilité microstructurale des composites filamenteux SCS-6/Ti6242S élaborés par EGV, les matériaux ont été traités thermiquement. L'ensemble des résultats est présenté dans le chapitre 3.

2.4 Conclusion

L'interaction filament/matrice associée à l'EGV est caractérisée par trois manifestations principales que sont le mouillage des filaments par la matrice, le transfert de carbone et l'obtention d'un état particulier de la microstructure de l'alliage Ti6242S.

Le mouillage réactif associé au système d'étude SCS-6/Ti6242S est régi par la formation de carbure de titane, contrôlée par la dissociation du carbone et sa mise en solution dans l'alliage de titane. La spécification relative à l'obtention dans les composites d'une fraction volumique de filaments fragiles qui n'excède pas 30 à 35% vol., impose l'utilisation de vitesses d'EGV supérieures à 3m/s. A ces vitesses et compte tenu du volume de la charge d'alliage de titane liquide, la cinétique de formation du TiC nécessaire au mouillage du filament par la matrice liquide n'est pas suffisante pour permettre un enrobage concentrique des filaments. De plus, la présence éventuelle d'oxygène et d'une couche de gaz introduisent un temps d'incubation supplémentaire au mouillage. L'augmentation de la hauteur de source n'étant guère possible, il est indispensable de prévoir un revêtement mouillant qui pourrait être un des constituants du système, c'est-à-dire du titane ou du TiC. Un pré dépôt de Ti par EGV à vitesse lente pouvant être fragilisant, il convient d'envisager des dépôts de TiC par voie chimique en phase vapeur.

L'interaction titane/carbone lors de l'EGV est associée à une consommation progressive du revêtement protecteur de carbone du filament SCS-6, et à la formation d'une zone de réaction interfaciale. Celle-ci est composée d'une part d'une interphase continue peu épaisse, n'induisant pas d'effets d'entaille significatifs sur le renfort filamentaire, et d'autre part d'une quantité significative de précipités fragilisants dont la taille et le nombre dépendent des conditions de refroidissement de la gaine de titane d'épaisseur variable. Afin de contrôler le transfert de carbone et ses effets, un refroidissement par convection forcée d'hélium ainsi qu'un ajustement par traitement thermique post-EGV sont envisagés.

Chapitre 3 : MÉCANISMES ET CONSÉQUENCES DU TRANSFERT DE CARBONE

Les chapitres précédents ont montré d'une part le caractère inévitable d'un transfert de carbone du renforcement du filament vers la matrice d'alliage base titane et émis des hypothèses quant aux conséquences qu'un tel transfert peut engendrer en particulier sur les performances mécaniques des matériaux composites résultants. Il convient désormais pour contrôler ce transfert et ses effets, de comprendre les mécanismes qui lui sont associés et d'évaluer précisément leurs conséquences. Dans cette optique, un modèle de solidification a été proposé et validé.

3.1 Solidification du revêtement de matrice

Les premières observations des composites filamentaires élaborés par EGV nécessitent des investigations complémentaires dans le but d'évaluer l'amplitude du transfert de carbone du revêtement C+SiC du filament vers la matrice et de comprendre les mécanismes de formation de l'ensemble de la zone interfaciale.

La simulation thermique du procédé offre une évaluation de la vitesse de solidification et de refroidissement de l'alliage de titane Ti6242S dans lequel une part notable de carbone est dissoute. Ces résultats, complétés par l'exploitation des diagrammes de phases associés au système Ti/C permettent de proposer un modèle de solidification et de formation de la zone interfaciale.

3.1.1 Étude de l'évolution thermique du filament enduit

3.1.1.1 Approche théorique

Sachant que les conditions de solidification influencent la microstructure de la gaine de titane et les caractéristiques de la zone interfaciale, le temps t de solidification et de refroidissement du revêtement de Ti6242S prend toute son importance. Il dépend de l'épaisseur e de matrice et du système gazeux convectif employé. Son calcul nécessite la connaissance des propriétés de conduction et de rayonnement de l'alliage Ti6242S ainsi que du coefficient d'échange thermique convectif h du système.

Pour atteindre les valeurs de t dans différentes configurations d'EGV (conditions de vitesse et de refroidissement), un modèle numérique spécifique a été développé au laboratoire EPM Madylam. Il permet de calculer la température en chaque point de la gaine de titane en fonction du temps. Plusieurs épaisseurs de matrice correspondant à plusieurs vitesses d'enduction et différents types de refroidissement ont ainsi pu être analysés.

La distribution de la température en fonction du temps dans le revêtement métallique est obtenue en résolvant l'équation de diffusion thermique et en prenant en compte l'enthalpie de solidification de la gaine de Ti6242S.

Le calcul numérique des températures dans le revêtement d'alliage de titane en fonction du temps est réalisé avec un pas de $1\ \mu\text{m}$ dans l'épaisseur e de la gaine de Ti6242S et un pas de temps de $1\ \mu\text{s}$ nécessaire à la visualisation du palier de solidification.

Le temps total sur lequel porte le calcul correspond au temps de passage du composite filamentaire dans l'enceinte EGV avant bobinage, c'est-à-dire le temps s'écoulant depuis l'instant où un petit élément de filament sort du bain fondu et l'instant où ce même élément

atteint la bobine réceptrice ; ce temps dépend évidemment de la vitesse de défilement du filament.

3.1.1.2 Résultats de la simulation numérique

L'ensemble des résultats des simulations numériques qui ont été effectuées suivant l'approche précédente, est présenté aux figures 3.1, 3.2 et 3.3. La connaissance des températures permet en particulier de connaître l'état de la matrice lorsqu'elle entre en contact avec la bobine réceptrice. Dans le cas où sa température correspondrait à un état pâteux, des déformations de la gaine de matrice sont envisageables.

La figure 3.1 réunit l'ensemble des profils temps-température pour des refroidissements par convection naturelle d'argon (coefficient d'échange convectif $h = 10 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$) et pour diverses vitesses de défilement. Les valeurs des épaisseurs de revêtement pour chaque vitesse de défilement sont régies par la théorie visco-inertielle (figure 1.16). Pour des conditions de refroidissement données, plus l'épaisseur de revêtement matriciel est importante, plus le palier thermique à haute température est étendu conformément à l'extension de la durée de solidification.

Dans la figure 3.2, le paramètre variable est le coefficient d'échange convectif lié au refroidissement utilisé. L'augmentation de h contribue à accroître la vitesse de refroidissement. Deux cas sont présentés, la convection naturelle hélium et argon.

Par ailleurs, il convient d'argumenter quelque peu sur un aspect essentiel relatif à la distribution des températures dans chacune des sections du filament enduit : les très faibles dimensions radiales du filament gainé n'autorisent guère de différence de température importante au sein d'une même section du filament gainé. Ce comportement est mis en évidence sur la figure 3.3 où, pour une épaisseur e et un coefficient d'échange convectif fixés, la température de la gaine présente, à tout instant t , un écart de l'ordre du degré entre deux points d'une même section droite espacés de $50 \mu\text{m}$ l'un de l'autre. Cette différence de température conduit à un gradient thermique radial de l'ordre d'une centaine de K/cm . Ce gradient radial GT_r est important et très largement suffisant pour transférer par conduction à travers la gaine de matrice le flux d'énergie rayonnée par la surface du filament gainé à la température de fusion T_f du titane.

L'ordre de grandeur de ce gradient radial peut être grossièrement estimé en ignorant dans une première approche les sources de chaleur internes liées à la solidification de la gaine, à l'aide de la relation $GT_r = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_f^4 / k$ où ε est le coefficient d'émissivité de la surface du filament gainé ($\varepsilon_{\text{Ti6242S}} = 0.3$ à 1700°C [PAR00]), σ la constante de Stephan-Boltzman ($\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$) et k la conductivité thermique du titane.

Le gradient thermique dans la direction longitudinale du filament GT_l étant lui aussi de l'ordre d'une centaine de degrés par centimètre lorsque le filament sort du bain, les surfaces isothermes au sein de la gaine de titane s'écartent donc notablement de la section droite. Il n'est donc pas possible de considérer dans l'absolu que la température est homogène dans la section droite, même si une telle supposition permettra par la suite de faciliter la compréhension du mécanisme de solidification.

En effet, la connaissance des surfaces isothermes ne permet pas pour autant d'associer à l'une d'entre elles le front de solidification de la gaine d'alliage de titane, puisqu'il est possible que des écarts de composition entre l'alliage à la surface de la gaine de matrice et l'alliage en contact avec le filament conduisent à des écarts notables de température de fusion dans une même surface isotherme.

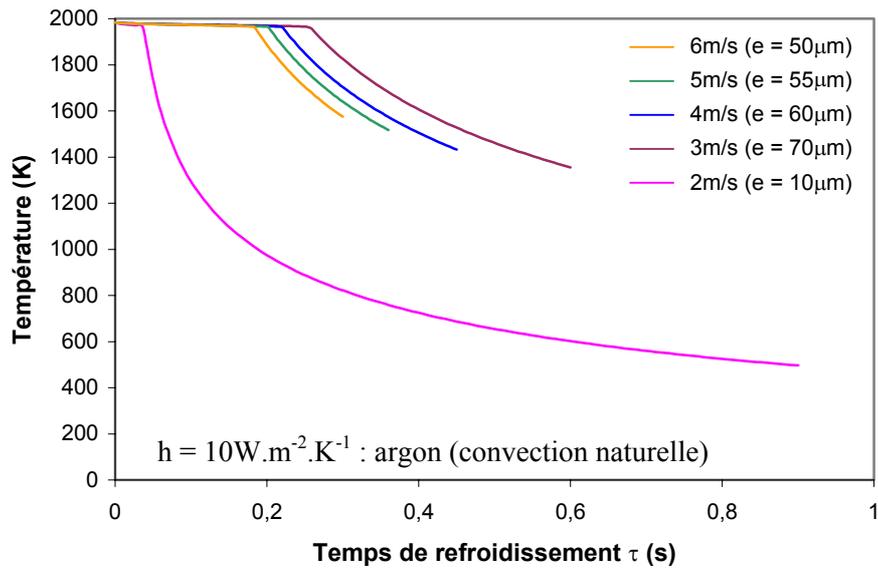


Figure 3.1 : Évolution de la température de la gaine de Ti6242S de composites filamenteux en fonction du temps [FRA04]

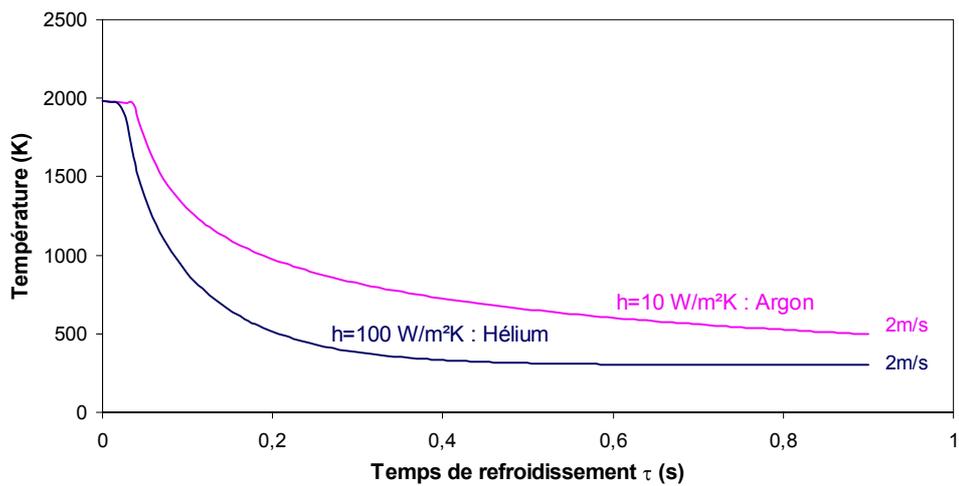


Figure 3.2 : Évolution de la température de gaine de Ti6242S de composites filamenteux SCS-6/Ti6242S élaborés à 2 m/s (e=10 μm) et refroidis en convection naturelle d'argon ou d'hélium [FRA04]

Il en résulte que dans l'absolu, le mécanisme de solidification de la gaine de matrice est gouverné par l'interaction entre d'une part des surfaces isothermes inclinées par rapport à la section droite et d'autre part des surfaces iso-composition de normales plus proches des directions radiales.

3.1.1.3 Discussion

Les résultats numériques et approches précédents conduisent à retenir quelques remarques conclusives :

- la simulation numérique de l'histoire thermique du composite filamentaire en sortie du bain d'alliage de titane fondu permet de préciser le rôle des paramètres expérimentaux et constitue un guide pour toute interprétation des phénomènes se produisant au cours de l'EGV,
- le refroidissement de l'alliage de titane Ti6242S dans l'enceinte EGV est particulièrement rapide, évoluant entre 1000 °C/s et 1600 °C/s selon le gaz utilisé en convection naturelle et l'épaisseur de gaine considérés,
- ces conditions de solidification et de refroidissement sont telles qu'il est envisageable que des phases métastables formées à haute température soient maintenues à température ambiante,
- l'homogénéité de la température dans la gaine d'alliage ne peut être parfaite mais est suffisante pour aborder la compréhension du mécanisme de solidification en supposant les sections droites quasi isothermes,
- les variations de vitesses de refroidissement observées en fonction de l'épaisseur d'alliage métallique et du type de refroidissement employé confirment les observations micrographiques détaillées au chapitre 2,
- un refroidissement rapide limite le transfert de carbone depuis le filament vers la matrice et limite ainsi la formation de phases fragilisantes.
- cependant, les températures de contact filament gainé/poulie de bobinage relativement importantes, calculées pour des composites filamenteux mis en œuvre à des vitesses supérieures à 3 m/s, laissent entrevoir la possibilité de déformation de la gaine.

3.1.2 Exploitation des diagrammes de phases

Pour construire un modèle de solidification associé au procédé d'Enduction à Grande Vitesse, il est essentiel d'explorer les diagrammes de phases relatifs aux éléments prédominants de la matrice. Dans le cas des composites SCS-6/Ti6242S, nous allons essentiellement travailler sur le diagramme Ti-C, compte tenu du contact haute température entre le carbone du filament SCS-6 et le titane de l'alliage, tout en considérant le pseudo-diagramme de phases Ti-6Al-2Sn-4Zr-xMo (figure 1.11).

Le diagramme de phases Ti-C est illustré à la figure 3.4 [MAS90]. A la température de fusion de l'alliage de titane Ti6242S ($T_f = 1705^\circ\text{C}$), à laquelle le filament céramique est mis en contact avec le bain liquide, la limite de solubilité du carbone dans le titane est de 2% atomique. Au-delà de cette concentration de carbone, une phase de carbure de titane se forme. Le domaine de sous-stœchiométrie de ce composé apparaît clairement sur le diagramme. En effet, à 1705°C , la composition du carbure TiC_x évolue entre $\text{TiC}_{0.5}$ en équilibre avec le titane liquide et TiC en équilibre avec le carbone.

Lorsque la température diminue, le diagramme Ti-C fait état d'une transformation eutectique aux alentours de 1650°C. En deçà de cette température, le titane est sous la forme allotropique β , et le carbure TiC_x voit sa composition minimale en carbone augmenter.

A 990°C a lieu la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ de l'alliage Ti6242S. Lorsque l'on s'approche de la température ambiante, le carbure de titane évolue et son domaine de stœchiométrie se restreint à $TiC_{0,8}-TiC$.

3.1.3 Proposition d'un modèle

Les observations microstructurales décrites dans les chapitres précédents, ainsi que la simulation numérique du refroidissement et l'exploitation du diagramme de phases Ti-C, conduisent à proposer une succession de séquences pour la solidification du revêtement matriciel et la formation de la zone interfaciale.

3.1.3.1 Hypothèses de base du modèle

L'hypothèse de départ consiste à postuler que les conditions extrêmes de refroidissement imposées au composite filamentaire figent des états formés à haute température, conduisant à des phases métastables observables à température ambiante.

Plusieurs hypothèses complémentaires permettent d'aborder la modélisation de la solidification de la gaine matricielle :

- la température de la gaine d'alliage de titane est considérée quasi homogène dans l'ensemble de la section du filament revêtu,
- l'interaction Ti/C est caractérisée par une interdiffusion entre carbone et titane. Toutefois, la mobilité du carbone prédomine sur celle du titane, compte tenu des différences de coefficients de diffusion associés [GUO95, BAR99, DUD97] et de l'état initialement liquide du titane. Par conséquent, seule la diffusion du carbone dans le titane sera considérée dans ce qui suit (système Ti + x% C),
- malgré la présence de silicium dans la couche de carbone protectrice du filament SCS-6, sous la forme de particules de SiC, le transfert de silicium à partir du filament vers la matrice est considéré comme secondaire. Les quantités de silicium diffusées lors de l'EGV pendant des courtes durées de contacts à haute température, sont considérées trop faibles pour permettre la formation d'une phase ternaire Ti-Si-C dont la température de solidification serait de toute façon basse relativement à celles du système Ti-C (figures 3.4 et 3.5) [DU00, GOR99].

3.1.3.2 Schématisation

Ces hypothèses et tout particulièrement la prise en compte d'une température quasi constante dans les sections droites vis-à-vis d'un mécanisme de solidification, nous permettent entre autre de mettre en parallèle le diagramme de phases Ti-C avec notre système d'étude ainsi que l'illustre la figure 3.6. Les deux extrémités du diagramme, en terme de composition minimale et maximale en carbone, correspondent aux limites physiques du filament revêtu. La partie titane pur équivaut à la zone externe du revêtement d'alliage de titane, considérée comme dépourvue de carbone de diffusion. La partie carbone pur est quant à elle représentative de la couche de carbone protectrice du filament de SiC. Ainsi, en parcourant le diagramme suivant des compositions croissantes en carbone, on se déplace de manière schématique sur la section du filament revêtu et précisément dans l'épaisseur de matrice, laquelle présente un très fort gradient de composition en carbone lié à sa diffusion. La température de la matrice étant quasi uniforme pendant le refroidissement, le déplacement d'une ligne horizontale sur le diagramme Ti-C met en lumière les phases formées en

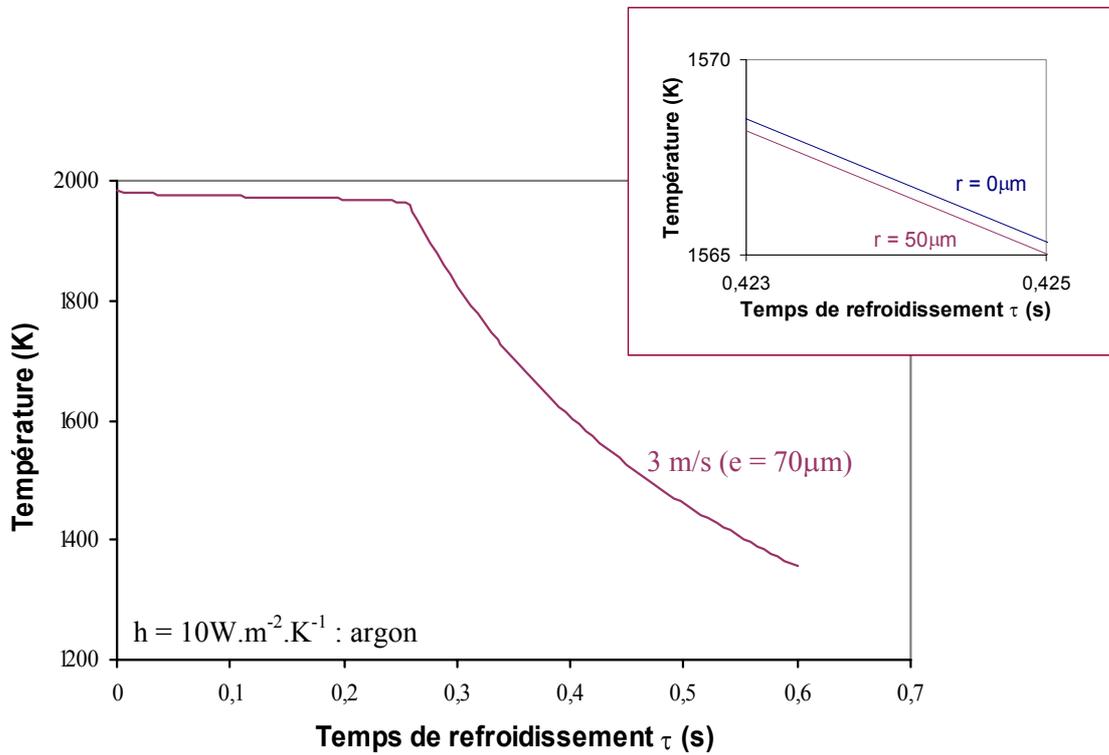


Figure 3.3 : Evolution de la température de différents points de coordonnée radiale r de la gaine de Ti6242S de composites filamenteux élaborés à 3m/s [FRA04]

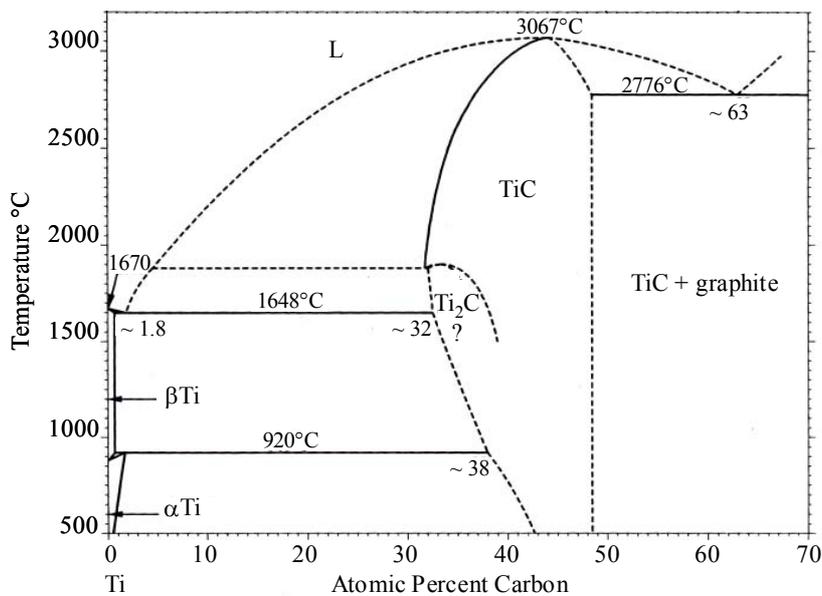


Figure 3.4 : Diagramme de phases Ti-C [MAS90]

différents points du revêtement au cours du refroidissement. Pour décrire les différentes étapes de solidification, la température de la gaine de Ti6242S à un instant t du refroidissement est comparée aux températures de solidification définies par les liquidus.

3.1.3.3 Étapes de solidification et de formation de la zone interfaciale

Dès que l'alliage Ti6242S liquide entre en contact avec le filament SiC revêtu d'une couche C + SiC, un transfert important de carbone depuis le revêtement vers la matrice liquide donne lieu à la formation d'une couche limite de transfert de masse. A l'intérieur de celle-ci, la composition en carbone augmente progressivement au cours du temps. Quand la température de liquidus croissante avec la teneur en carbone et la température du filament revêtu en cours de refroidissement se rejoignent, une couche continue de carbure de titane se forme et croît. D'après le diagramme, celle-ci possède un gradient de composition interne. Cette précipitation a pour conséquence de diminuer le taux de carbone dans la matrice liquide à proximité, créant ainsi une déplétion en carbone.

Lorsque la température de la section de filament revêtu continue de décroître, elle rencontre la température de solidification du titane pauvre en carbone, correspondant à la partie externe de la gaine d'alliage de titane. Ainsi, la surface externe du revêtement métallique commence à se solidifier quand sa température de solidification, supérieure à la température eutectique dans des conditions de germination hétérogène, est rejointe par la température de refroidissement du filament. Sachant que la surface externe du filament déjà solidifiée sert de substrat à la germination hétérogène, on peut considérer qu'il y a solidification vers l'intérieur du revêtement. Cette croissance radiale du front solide/liquide vers l'axe du filament et le phénomène de ségrégation qui lui est associé tendent à restreindre l'étalement du carbone provenant du filament dans la matrice liquide restante. Par conséquent, plus le revêtement de matrice est de faible épaisseur, pour des conditions similaires de refroidissement et de transfert de carbone, plus la concentration en carbone du volume liquide restant est importante et plus les précipités sont de grande taille.

Quand le liquide face au front de croissance de la couche de carbure de titane atteint la composition eutectique, une co-précipitation de la matrice base titane et de carbure de titane sous-stœchiométrique se produit. Compte tenu du diagramme de phases Ti-C, la proportion de carbure de titane composant l'eutectique est très faible.

Selon ce modèle, les conditions de refroidissement du revêtement de matrice liquide associées au procédé Snecma Moteurs conduisent à la juxtaposition des trois composantes microstructurales suivantes :

- une couche continue de carbure de titane TiC_x à l'interface filament/matrice
- une zone eutectique qui entoure cette interphase et qui contient des précipités de carbure de titane sous-stœchiométrique du type $TiC_{0.5}$ et l'alliage Ti6242S
- une microstructure très fine α/β ("quasi" α) de Ti6242S

Ces séquences de solidification du revêtement de matrice et de formation de la zone interfaciale sont schématisées à la figure 3.6.

Il est raisonnable de considérer que le résultat de ces séquences obtenues à l'état haute température est figé par le refroidissement rapide. C'est la raison pour laquelle seules la formation et la stabilisation des phases issues de ces hautes températures sont considérées : conservation de la microstructure eutectique et d'une interphase TiC_x largement sous-stœchiométrique. Néanmoins, même pour des vitesses de refroidissement très rapides, la transformation allotropique ne peut être empêchée, d'où la microstructure α/β de Ti6242S.

Ce modèle est en parfait accord avec le profil radial microstructural de la gaine d'alliage de titane proche de l'interface (figure 3.7).

La modélisation et les interprétations qui viennent d'être proposées, supposent en particulier que la solidification est essentiellement gouvernée par les écarts de compositions qui induisent des écarts de température de solidification bien plus importants dans une section droite du composite filamentaire que les différences de température effectives au sein d'une même section droite. Cette hypothèse est consolidée par le fait que sur la faible épaisseur du revêtement de matrice, la concentration en carbone varie de manière très significative entre le revêtement protecteur de carbone et la surface extérieure de la gaine de matrice qui contient très peu de carbone. Il n'en reste pas moins que l'ensemble des hypothèses faites exige une confirmation expérimentale.

3.2 Confirmation du modèle de solidification

Afin de confirmer ce modèle de solidification, de nombreuses caractérisations microstructurales ont été mises en œuvre. La zone interfaciale dans son ensemble a ainsi été analysée par :

- microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un système d'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) de 1 μm de résolution,
- microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEBHR)
- spectroscopie d'électrons Auger (AES)
- microscopie électronique en transmission (MET) couplée à des analyses par EDX de 5 nm de résolution et par imagerie en haute résolution

Les observations micrographiques ont été effectuées sur des échantillons polis à l'aide de pâtes diamantées et attaqués chimiquement par un réactif de Kroll (HF/HNO_3) de manière à mettre en relief les produits de réaction de la zone interfaciale. Elles ont ainsi fourni des informations sur la morphologie des phases en présence ainsi que sur leur abondance et leur localisation.

Les analyses semi-quantitatives par AES permettent quant à elles de déterminer les profils de concentration d'éléments à l'interface filament/matrice ainsi que la composition élémentaire de plusieurs types de précipités. Réalisées par profil longitudinal en surface ou par décapage en profondeur, ces analyses possèdent une résolution de l'ordre de 20 nm, ce qui constitue un atout majeur pour l'étude de précipités de petite taille.

Compte tenu de la difficulté de préparation de lames minces sur les composites filamenteux, constitués de composants de dureté très différentes et dont le diamètre n'excède pas les 300 μm , les échantillons nécessaires aux analyses par MET ont été élaborés par "focus ion beam" (FIB). Cette technique, destinée initialement à des utilisations en électronique, est utilisée depuis quelques années pour la préparation de lames minces. Le principe consiste à décaper la matière par un faisceau d'ions Gallium, dont le diamètre varie de 5 à 20 nm selon l'intensité appliquée. L'avantage majeur de ce procédé réside dans la possibilité de localisation de manière très précise de la zone à échantillonner. Ainsi, des lames minces de 10 μm de longueur sur 5 μm de hauteur et d'épaisseur inférieure à 1000 Å ont pu être préparées (figure 3.8).

Par ailleurs, des traitements thermiques spécifiques ont été réalisés sur les composites filamenteux élaborés par EGV de manière à apporter des précisions sur les mécanismes de croissance de la zone interfaciale, sur sa stabilité ainsi que sur le comportement en service de ce matériau.

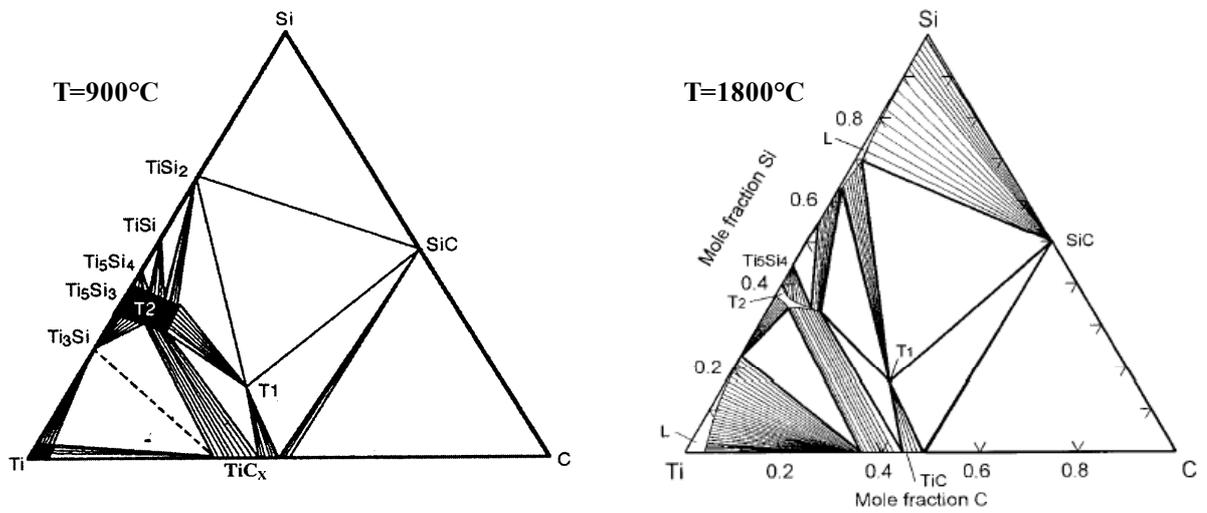


Figure 3.5 : Digrammes ternaires Ti-Si-C [GOR99],[DU00]

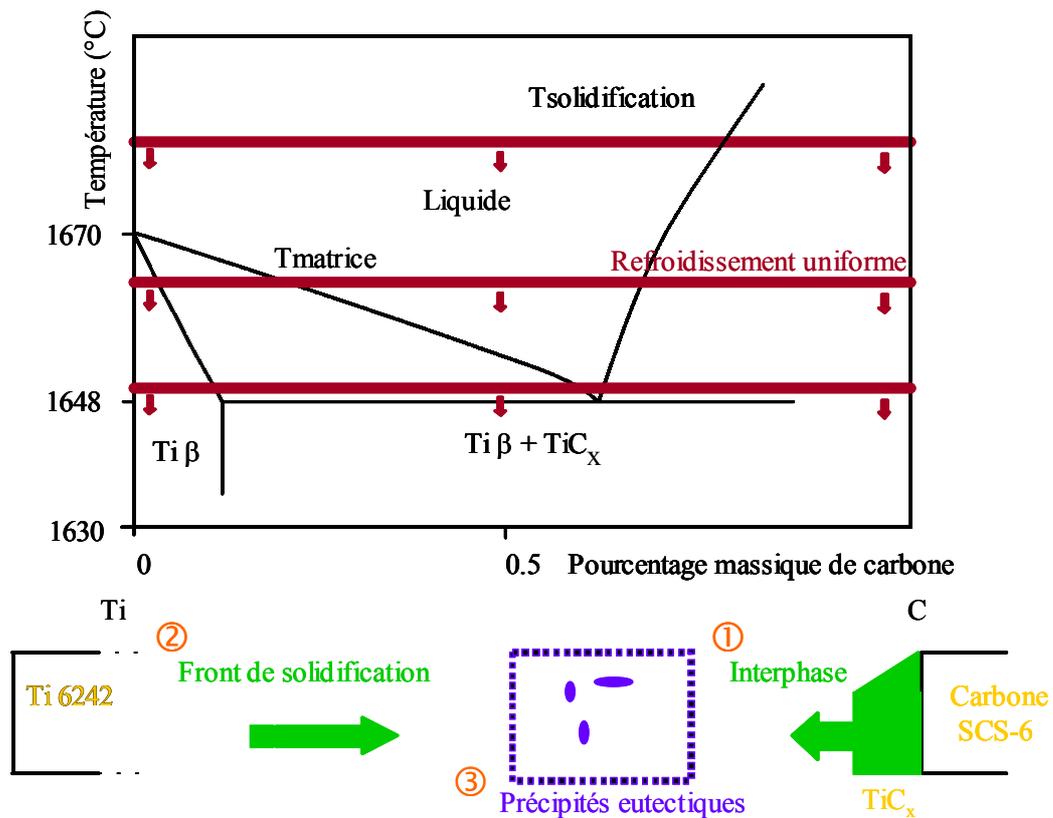


Figure 3.6 : Représentation schématique du modèle de solidification

3.2.1 Étude de l'interphase filament/matrice

L'interphase filament/matrice fait partie intégrante de la zone interfaciale formée lors du couplage filament/matrice par EGV. Sa morphologie, son épaisseur et sa composition dépendent des conditions opératoires de mise en œuvre et peuvent éventuellement contrôler le comportement à la rupture des composites filamentaires. Pour mieux appréhender les mécanismes de formation et de croissance associés à cette interphase, une analyse approfondie a été menée par les techniques et traitements brièvement présentés précédemment.

3.2.1.1 Caractérisations interfaciales

3.2.1.1.1 Spectroscopie d'électrons Auger

Les analyses par spectroscopie d'électrons Auger de l'interphase continue mettent en évidence, quelles que soient les conditions opératoires de mise en œuvre par EGV, une phase unique de carbure de titane d'épaisseur variable. Cette phase se forme par interaction haute température entre le revêtement de carbone pyrolytique protecteur du filament SCS-6 et la matrice d'alliage de titane liquide Ti6242S.

Cette phase continue de carbure de titane possède une composition variable depuis le filament vers la matrice. A l'interface filament/ TiC_x , le rapport atomique C/Ti est proche de 1 alors qu'à l'interface TiC_x /Ti6242S, ce rapport est égal à 0.5 (figure 3.9). Le carbure de titane évolue par conséquent sur l'ensemble de son domaine de sous-stœchiométrie, de TiC à $TiC_{0.5}$.

Ce résultat corrobore le fait que les conditions de refroidissement du filament revêtu correspondent à une trempe au cours de laquelle l'interphase de carbure de titane formée possède une composition équivalente aux données haute température du diagramme de phases Ti-C. En effet, d'après ce diagramme, le carbure de titane en équilibre avec le titane liquide à 1700°C est Ti_2C ou $TiC_{0.5}$ et celui en équilibre avec le carbone est du type TiC.

Malgré la présence de silicium dans le revêtement pyrolytique du filament SCS-6 sous forme de particules SiC, les caractérisations AES ne révèlent pas la présence de silicium et encore moins celle de siliciure. Ce résultat se distingue de la plupart des études concernant les composites SiC/alliages Ti où l'interphase est composée de carbure de titane mais également de siliciures de titane du type $Ti_xSi_yC_z$ (tableau 1.1).

Ce résultat est une conséquence des conditions extrêmes de refroidissement de l'alliage de titane – faible temps de contact filament/matrice à haute température - lors de l'élaboration EGV. En effet, la mesure par microscopie électronique à balayage de l'épaisseur résiduelle de revêtement C+SiC du filament SCS-6 montre que la part consommée est inférieure à 0.5 μm . Par conséquent, le faible taux de silicium transféré, présent dans l'interphase ou rejeté dans la matrice, ne peut être mis en évidence ou distingué du silicium déjà en solution dans l'alliage de titane Ti6242S. Ce comportement a également été observé lors de la mise en œuvre de composites SiC/Ti par infiltration liquide sous lampe infra-rouge, où les faibles temps de contact haute température engendrent une zone interfaciale exempte de siliciures [WAR96-b].

Pour conforter ces premières investigations et confirmer qu'à l'interface seul le TiC_x est présent, des caractérisations par microscopie électronique en transmission ont été réalisées.

3.2.1.1.2 Microscopie électronique en transmission

Plusieurs lames minces mises en œuvre par FIB au niveau de l'interface filament/matrice ont permis d'analyser l'interphase créée lors de l'EGV (figure 3.8). Aux images obtenues par MET s'ajoutent des clichés de diffraction ainsi que des analyses par EDX et des images en

haute résolution. L'ensemble de l'interface filament/matrice a ainsi été étudié en détails, depuis le carbone du revêtement du filament SCS-6 jusqu'à la matrice d'alliage de titane Ti6242S.

Le carbone turbostratique de la couche de protection est composé de couches successives à l'intérieur desquelles sont réparties de manière anisotrope des particules cristallisées de carbure de silicium de structure cubique (figure 3.10).

Autour de ce revêtement globalement amorphe se trouve l'interphase à proprement parlé qui peut être décomposée en deux zones distinctes.

La première zone, la plus proche du carbone, apparaît sous la forme de particules de taille nanométrique contenues dans du carbone amorphe et qui ont pu être mises en évidence par imagerie MET en haute résolution (figure 3.11). Les analyses EDX de cette zone révèlent la présence de titane (10% atomique), de silicium (10% atomique) et de carbone. L'exploitation des clichés de diffraction associés (figure 3.12) permet de dire qu'il ne s'agit pas de siliciure de titane du type Ti_5Si_3 ou bien encore de Ti_3SiC_2 , mais que les distances inter-réticulaires correspondent à des particules de carbure de titane, tel que Kuo et al. l'ont observé [KUO00], ou de carbure de silicium (tableau 3.1). La similarité entre ces deux structures est telle que nous ne pouvons conclure sur la nature exacte de ces particules. Des particules de SiC correspondraient à celles contenues initialement dans les couches de carbone pyrolytique protégeant le filament SCS-6 alors que des particules de carbure de titane seraient issues de l'interaction chimique C/Ti à haute température.

La deuxième zone, quant à elle, est composée de gros grains de carbure de titane, de taille moyenne 300 nm par 600 nm, étalés le long de l'interface (figure 3.13). Il apparaît très clairement que cette phase n'est composée sur son épaisseur que d'un seul grain de TiC_x , dont la taille est fonction du temps de contact filament/matrice à haute température. La morphologie globale de cette interphase est dentelée, ce qui tend à faciliter la diffusion d'espèces aux joints de grains et va dans le sens d'une fragilisation de la zone interfaciale d'où pourraient être amorcées des propagations de fissures.

Des analyses systématiques par EDX (résolution 5 nm) permettent de donner un résultat statistique quant à la variation interne de la composition des grains de carbure de titane au sein de cette zone. Malgré les difficultés de dosage du carbone par EDX, il semble que le carbure de titane soit stœchiométrique dans la partie proche du carbone et sous-stœchiométrique en contact avec le titane, de manière identique aux résultats obtenus par spectroscopie d'électrons Auger. Les mesures ont montré une variation moyenne de composition comprise entre TiC et $TiC_{0,6}$.

Le paramètre de maille de TiC_x évolue en fonction du rapport atomique C/Ti. Néanmoins, compte tenu de la faible variation de ce paramètre (0.429nm à 0.433 nm) sur l'ensemble du domaine d'existence de TiC_x , les clichés de diffraction effectués ne permettent pas de visualiser cette différence de composition (figure 3.14) [PIE96].

La délimitation entre ces deux zones n'est pas franche. En effet, certaines particules de petite taille se retrouvent dans les gros grains de TiC_x .

Au-delà de cette interphase, on retrouve l'alliage de titane Ti6242S dont la microstructure est présentée dans le chapitre 5.

L'ensemble de ces résultats de microscopie électronique en transmission vient confirmer et étoffer les premières investigations obtenues par AES. Au voisinage de l'interface, l'interphase de carbure de titane, de composition et de morphologie variable, est représentative d'un état formé à haute température, dont la composition n'a pas été modifiée

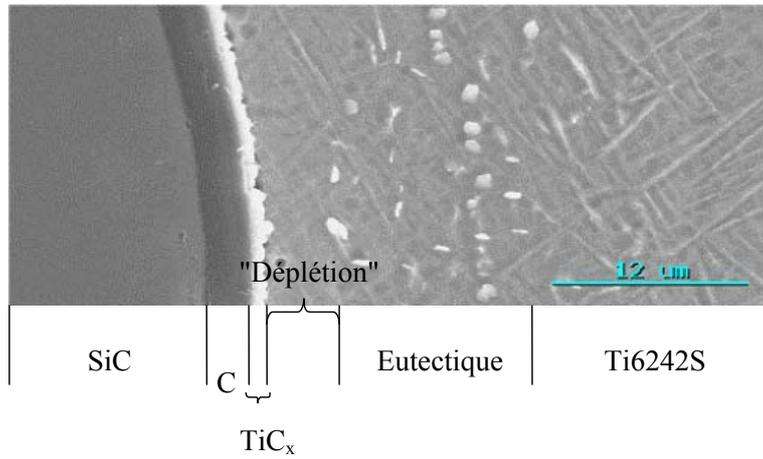


Figure 3.7 : Correspondance micrographique du modèle de solidification

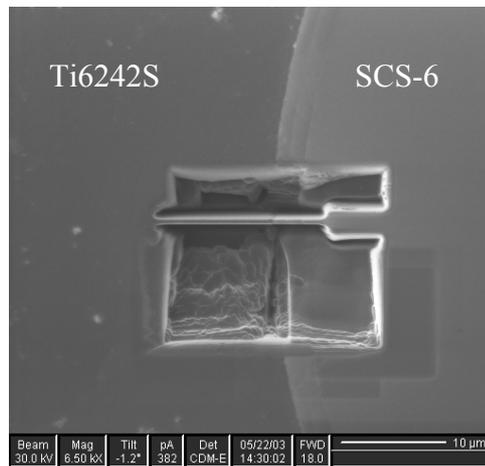


Figure 3.8 : Image d'une lame FIB en préparation à l'interface filament/matrice

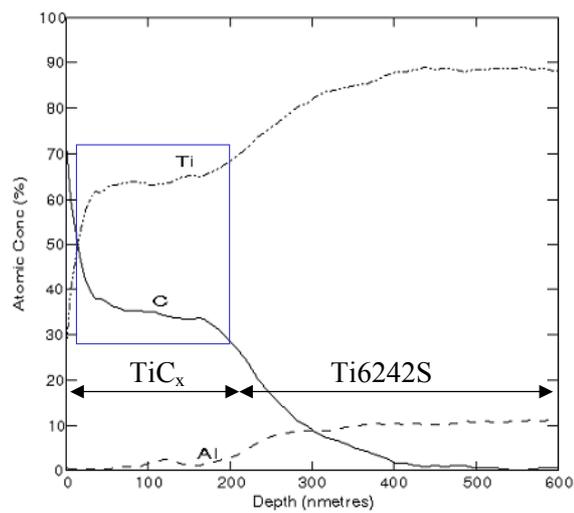


Figure 3.9 : Profil AES de l'interphase filament/matrice

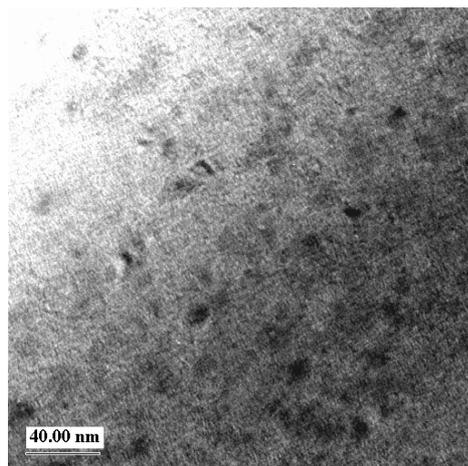


Figure 3.10 : Particules SiC cristallisées contenues dans le revêtement de carbone pyrolytique (MET haute résolution)

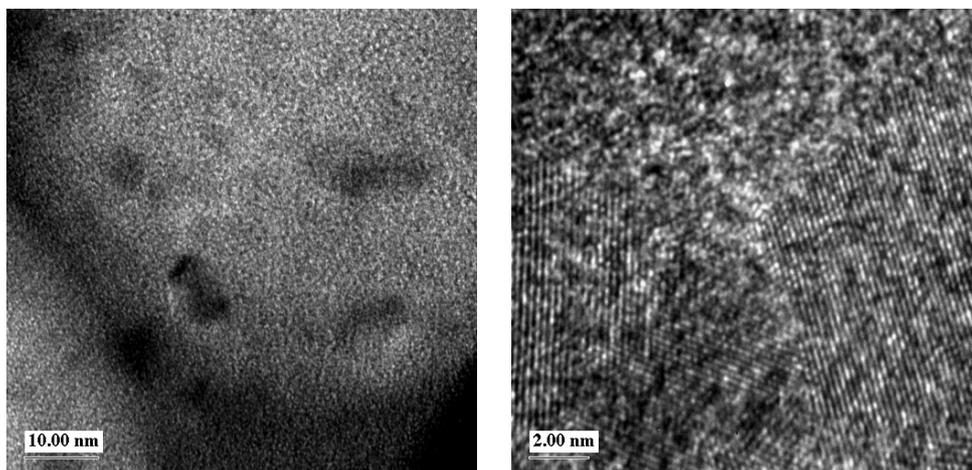


Figure 3.11 : Particules cristallisées de taille nanométrique (MET haute résolution)

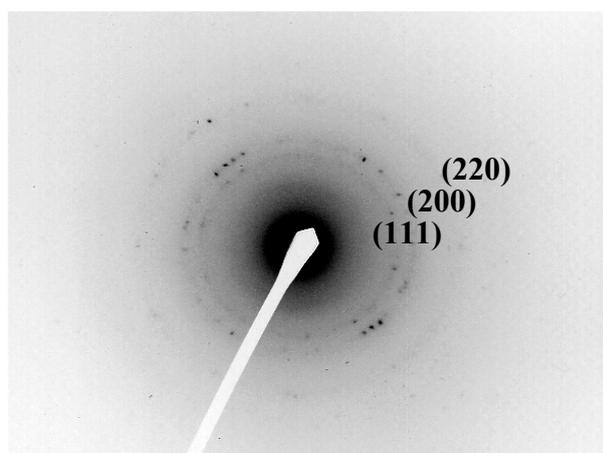


Figure 3.12 : Cliché de diffraction électronique des particules nanométriques

au cours du refroidissement, conformément au diagramme de phases Ti-C. Ceci est en parfait accord avec la première étape du modèle de solidification présenté précédemment.

Compte tenu de ces résultats, il est possible de faire l'hypothèse que cet état métastable à température ambiante évolue de manière spontanée vers un état plus stable lors d'un traitement thermique adapté.

Dans tous les cas, il est supposé que la cinétique des formations et transformations est contrôlée par le carbone dont la diffusion est beaucoup plus rapide que celle des éléments métalliques.

3.2.1.2 Évolution thermique de l'interphase

Afin d'estimer la stabilité de la microstructure des filaments revêtus de Ti6242S et plus particulièrement celle de l'interphase, les composites filamentaires élaborés par EGV ont été traités à 965°C pendant 105 minutes. Ce cycle thermique, décrit au tableau 1.4, correspond à celui subi par les composites lors de la compaction isostatique à chaud.

Le traitement a été réalisé sous atmosphère d'argon purifié, dans un four en titane chauffé par hautes fréquences et jouant le rôle de "getter" pour les interstitiels de manière à éviter l'oxydation de la gaine de Ti6242S (figure 3.15).

Les observations par microscopie électronique à balayage et en transmission montrent que l'épaisseur de l'interphase à base de carbure de titane a augmenté au détriment de celle du carbone du filament SCS-6, conformément aux observations de H.J.Dudek et al. [DUD97]. L'épaisseur de l'interphase évolue en moyenne de 0.5 μm dans le composite filamentaire brut d'EGV à 1 μm après traitement thermique (figure 3.16). Le traitement en température conduit à une diffusion du carbone à travers l'interphase déjà existante et à la formation de carbure de titane à l'interface $\text{TiC}_x/\text{Ti6242S}$ [BAI01,WAR96-b]. Ce phénomène s'opère d'autant plus facilement que le carbure de titane est connu pour être assez peu efficace en tant que barrière de diffusion en raison principalement de son large domaine d'existence.

L'évolution constatée de l'interface filament/matrice ne concerne pas uniquement l'épaisseur de l'interphase mais également sa constitution.

L'interphase laisse apparaître deux populations de grains de TiC_x de tailles différentes, croissantes depuis le filament vers la matrice (figure 3.17). Cet aspect a déjà été observé par K.Ho Baik, H.J.Dudek, A.M.Ritter, Y.Q.Yang et al. [BAI01,DUD97,YAN04,RIT90] et résulte de phénomènes de germination-croissance le long de l'interphase. De manière analogue au composite filamentaire brut d'EGV, les analyses EDX mettent en évidence une évolution de la composition du carbure de titane, variant de TiC à $\text{TiC}_{0.8}$, depuis le filament vers la matrice.

Une nouvelle phase discontinue est observée au sein même des grains de carbure de titane de taille importante, dans la zone proche de l'interface entre les deux populations de particules TiC_x . Les images de la figure 3.18 attestent de la présence de ces particules sombres. De morphologie nodulaire ou aciculaire, elles ont une taille moyenne comprise entre 50 et 250 nm et contiennent une part importante de silicium, détecté par EDX, dont la présence peut être attribuée à la dissociation des particules de SiC contenues dans le revêtement de carbone du filament SCS-6 et diffusant en température. Ces particules correspondent à la phase hexagonale de siliciure de titane Ti_5Si_3 , caractérisée par diffraction électronique (figure 3.19 et tableau 3.2).

Ces résultats corroborent de précédentes investigations montrant la présence de la phase discontinue Ti_5Si_3 à l'interface filament/matrice (tableau 1.1) et plus particulièrement au sein

des grains de carbure de titane de l'interphase filament/matrice de composites SiC/alliages Ti. B.J.Kooi et al. ont en effet mis en évidence la présence d'une phase discontinue de Ti_5Si_3 précipitée dans les grains de TiC d'un composite particulaire SiC/Ti-6Al-4V élaboré par un procédé laser (SiC/C/TiC/ Ti_5Si_3 /Ti) [KOO99].

Plus récemment, Y.Q.Yang et al. ont étudié la zone interfaciale de composites SCS-6/ Ti_2AlNb préparés par "magnetron sputtering" suivi d'une étape de consolidation à $920^\circ C$ pendant 30 minutes. Ils ont révélé une succession de phases à l'interface filament/matrice très proche de celle observée dans les composites SCS-6/Ti6242S élaborés par EGV et traités thermiquement à $965^\circ C$ pendant 105 minutes. En plus des deux populations de particules de TiC de tailles différentes apparaît une phase discontinue Ti_5Si_3 entre ces deux populations, caractérisée par diffraction électronique [YAN04].

Cette étude expérimentale a été complétée par une étude théorique utilisant les diagrammes de phases Ti-Si-C à différentes températures (figure 3.5), afin de visualiser les différentes étapes de formation et d'évolution en température de l'interphase. Deux configurations particulières se succèdent : l'interaction Ti/C lors de l'opération EGV et l'interaction Ti/Si/C mise en jeu lors du traitement thermique.

En effet, lors de la mise en contact du filament SCS-6 avec la matrice Ti6242S, l'interaction correspond au système C/Ti. La ligne représentative du diagramme ternaire Ti-Si-C décrit la présence de carbure de titane de composition variable. Ceci correspond à l'interphase observée suite à l'EGV. Le carbone diffusant plus vite que le silicium dans le titane, les temps de contact haute température sont tels que l'on néglige la quantité de silicium transférée par diffusion.

Lors du traitement thermique à $965^\circ C$ pendant plus d'une heure, le silicium qui est présent dans la couche de carbone protectrice des filaments SCS-6 sous forme de particules de SiC, diffuse vers l'alliage de titane. L'ajout de silicium entraîne une modification des équilibres thermodynamiques en présence. D'après le diagramme de phases à $900^\circ C$, l'addition de silicium situe l'alliage dans une zone d'équilibre binaire. Lorsque la phase TiC_x est fortement sous-stœchiométrique, l'équilibre binaire existe entre TiC_x et la phase nommée T2 qui correspond au composé $Ti_5Si_3C_x$. Lorsque la phase TiC_x est quasi stœchiométrique, l'équilibre binaire décrit par le diagramme, existe entre TiC_x et la phase T1 = Ti_3SiC_2 .

Ces considérations confirment l'énoncé précédent concernant la présence de la phase Ti_5Si_3 dans les grains de carbure de titane de taille importante, équivalents aux grains les plus sous-stœchiométriques de par leur proximité avec l'alliage de titane Ti6242S.

Par ailleurs, les petits grains de TiC_x , plus proche du carbone du filament SCS-6 et par conséquent plus riches en carbone, peuvent contenir des particules de phase T1 comme cela a été mis en évidence par B.J.Kooi et al. (SiC/C/ Ti_3SiC_2 /TiC/Ti) [KOO99]. La difficulté d'analyse de cette zone, compte tenu des tailles des phases en présence, n'a cependant pas permis jusqu'alors de visualiser cette nouvelle phase de siliciure de titane.

Il est important de noter que des traitements de longue durée à la température d'utilisation du composite, de l'ordre de $550^\circ C$, permettraient d'analyser son comportement en service et particulièrement l'évolution structurale de la zone interfaciale.

Par ailleurs, les observations micrographiques par MET nous permettent de remarquer qu'à proximité des particules sombres de siliciure de titane se trouvent des particules blanches facettées plus légères (figure 3.18). Cette différence de contraste est conservée quelle que soit l'orientation. D'après les images MET ainsi que les clichés de diffraction électronique réalisés sur ces particules claires, il s'agit de carbure de titane de structure cubique à faces centrées d'écart à la stœchiométrie différent de celui du grain dans lequel ce phénomène est observé.

Structure	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille
TiC	Cubique	Fm3m	a=b=c=4.3274 Å

d(Å)	Intensité	h	k	l
2.499	80	1	1	1
2.1637	100	2	0	0
1.5302	60	2	2	0
1.3047	30	3	1	1
1.2492	17	2	2	2

Structure	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille
SiC	Cubique	F-43m	a=b=c=4.3581 Å

d(Å)	Intensité	h	k	l
2.5161	999	1	1	1
2.1790	177	2	0	0
1.5408	357	2	2	0
1.3140	246	3	1	1
1.2580	33	2	2	2

Tableau 3.1 : Propriétés cristallographiques des structures TiC et SiC

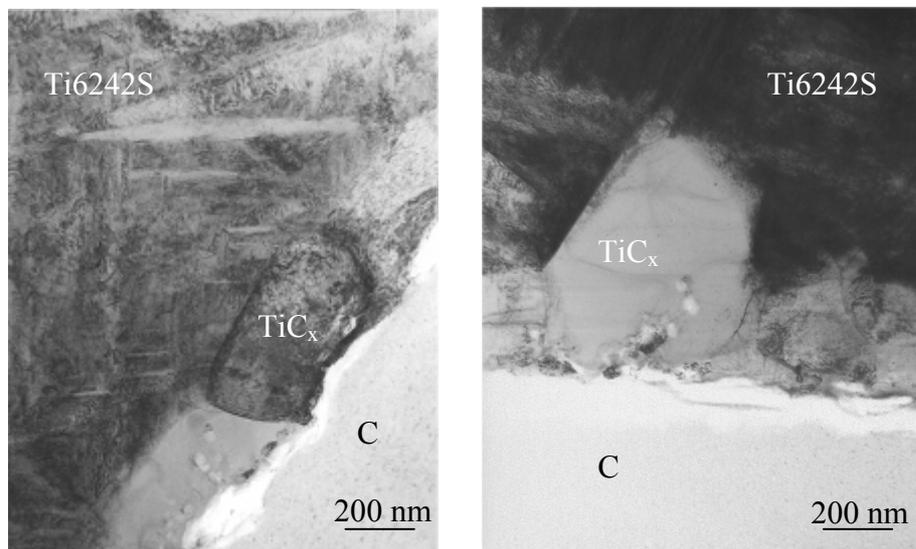


Figure 3.13 : Grains de carbure de titane de l'interphase filament/matrice

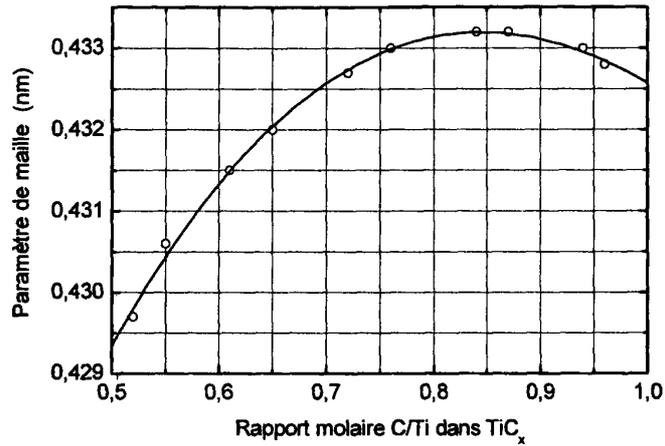


Figure 3.14 : Variation du paramètre de maille de TiC_x en fonction du rapport atomique C/Ti [PIE96]

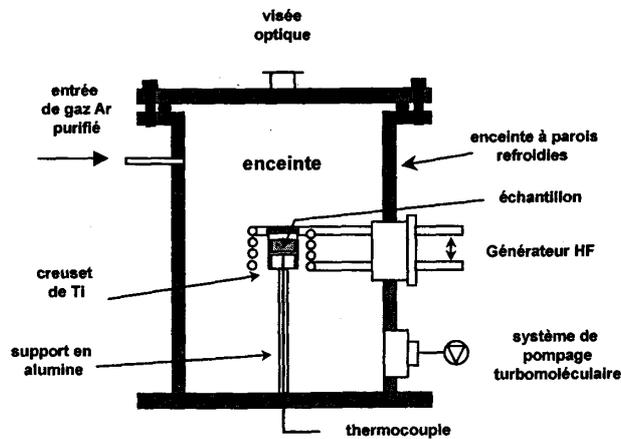


Figure 3.15 : Four et creuset en titane utilisés pour les traitements thermiques

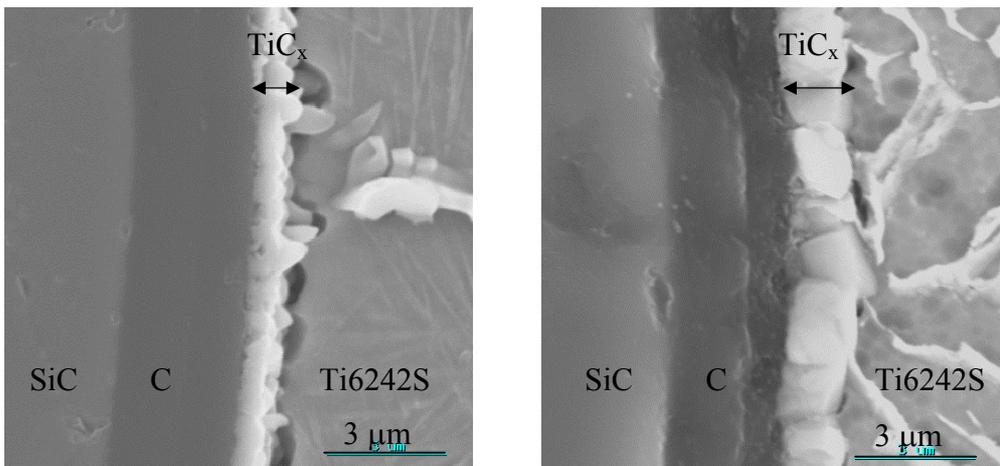
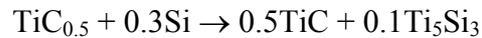


Figure 3.16 : Micrographies MEB de l'interphase filament/matrice
 (a) brute d'EGV
 (b) après traitement thermique

A ce stade, il semble possible de faire l'hypothèse que la formation de ces particules blanches est régie par celle de Ti_5Si_3 . En effet, lorsque le silicium, non soluble dans le carbure de titane, diffuse dans les grains de TiC_x , le composé Ti_5Si_3 se forme par consommation de titane, ce qui tend à modifier la composition d'un sous-grain de TiC_x selon l'équation bilan :



Le composé TiC stœchiométrique issu de la consommation d'une part de titane est plus léger que TiC_x initial d'où une couleur plus claire de ce composé en comparaison avec le gros grain de carbure au sein duquel la réaction a lieu. Ce phénomène de juxtaposition de TiC_x et Ti_5Si_3 a également été mis en évidence par S.Q.Guo et al. [GUO97] dans la caractérisation de composites SiC/Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn.

Le système réactionnel filament/matrice évolue pendant le traitement thermique, conformément à ce qui était attendu. En effet, la température permet aux espèces en présence de diffuser et les réactions d'interaction se poursuivent entre carbone, silicium et titane principalement. La composition de l'interphase correspond alors à celle prédit et observée dans de nombreuses études de composites SiC/alliages Ti.

3.2.2 Étude des précipités de la zone interfaciale

La zone interfaciale, composée d'une interphase essentiellement formée de grains de carbure de titane de composition variable, comprend également de nombreux précipités présents dans la zone proche de l'interface filament/matrice.

D'après le modèle de solidification, ces composés du type carbure de titane se sont formés à haute température. Leur état métastable à température ambiante rend par conséquent ces produits intéressants du point de vue de leurs caractéristiques physico-chimiques et de l'évolution de leurs propriétés par traitement thermique.

Les investigations par spectroscopie d'électrons Auger et microscopie électronique en transmission sont confortées par la réalisation de mélanges synthétiques $Ti + x\% C$ soumis à une trempe depuis l'état liquide.

3.2.2.1 Caractérisations physico-chimiques des précipités de la zone interfaciale

Les observations micrographiques réalisées par microscopie électronique à balayage montrent que les précipités présents dans la matrice Ti6242S sont concentrés dans une ceinture entourant le filament SCS-6, dans la zone définie dans le modèle de solidification comme étant le lieu de la co-précipitation eutectique de titane et de carbure de titane sous-stœchiométrique (figure 1.9).

La morphologie de ces composés précipités dépend fortement des conditions opératoires de mise en œuvre. Les micrographies permettent de visualiser les écarts de taille et de forme de ces composés sur des filaments revêtus élaborés dans des conditions différentes de refroidissement et de vitesse d'enduction (figure 3.20).

Alors que la faiblesse de l'épaisseur de l'interphase est cohérente avec la faible consommation du revêtement C+SiC du filament SCS-6 consommé, l'importance de la fraction volumique de précipités dans la matrice est quelque peu surprenante. Seule une composition plus proche de Ti_2C que de TiC pourrait expliquer ce phénomène. En effet, le volume molaire du carbure fortement sous-stœchiométrique est deux fois plus important que celui du carbure stœchiométrique.

Cette première analyse micrographique est en parfait accord avec le modèle de solidification, selon lequel les conditions particulièrement rapides de solidification et de

refroidissement de l'alliage de Ti6242S déposé sur le filament entraînent une conservation à température ambiante des phases Ti_2C métastables formées à haute température.

Il convient de vérifier la composition et la nature chimique de ces précipités par AES. Dans le but de limiter toute participation de la matrice environnante sur les résultats semi-quantitatifs des analyses, celles-ci sont menées par décapage ionique sur des précipités de taille supérieure à 100 nm. L'ensemble des mesures effectuées révèle la présence de composés de type TiC_x , x variant entre 0.5 et 0.7.

Les caractérisations par microscopie électronique à balayage et en transmission permettent de visualiser ces particules. Ce sont des plaquettes de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur (figure 3.21) et dont la morphologie globale est variable (dendritique, aciculaire).

L'analyse statistique des clichés de diffraction obtenus montre que ces précipités de structure cristalline cubique à faces centrées possèdent de manière systématique un paramètre de maille correspondant à un carbure sous-stœchiométrique de composition Ti_2C (figure 3.22).

Malgré le caractère fortement sous-stœchiométrique de ces précipités de carbure de titane, la phase ordonnée haute température répertoriée par Murray et Gorezki [MUR87,GOR67-a] – Ti_2C cubique à faces centrées de paramètre de maille 8.6 Å et stable jusqu'à 1900°C – n'a à aucun moment été visualisée. Seule la structure cristalline cubique à faces centrées de paramètre de maille proche de 4.3 angströms est observée. Cette phase correspond à une structure désordonnée TiC_x susceptible d'exister au-delà de 950 K (figure 3.23) [KOR02,GUS97]. Cette phase correspondant à un état haute température vient corroborer le modèle de solidification qui a été proposé.

3.2.2.2 Stabilité et évolution thermique des précipités

La stabilité de ces précipités à des températures inférieures à 1000°C et en particulier aux températures d'utilisation des composites de l'ordre de 550°C semble improbable compte tenu du diagramme de phases Ti-C et plus spécifiquement de leur état métastable sous-stœchiométrique. Des évolutions morphologique, structurale et chimique sont par conséquent attendues lors de traitements thermiques à des températures s'éloignant notablement des hautes températures auxquelles se sont formés les précipités mais restant suffisamment élevées pour activer les transferts par diffusion ; c'est tout particulièrement le cas des températures voisines de la transformation allotropique du titane (voisines des températures de consolidation des composites) pour lesquelles les solubilités du carbone dans le titane varient de manière importante.

Ainsi, de manière identique à l'étude de l'interphase, un cycle thermique correspondant à la compaction isostatique à chaud du composite a été mis en œuvre pour observer l'évolution de cette phase précipitée.

Les premières observations par MEB montrent une évolution drastique de la microstructure. Le traitement thermique conduit à une microstructure classiquement observée pour l'alliage "quasi" α Ti6242S et dans laquelle la phase discontinue de carbure de titane n'est alors plus observable (figure 3.24).

La dissolution des précipités de la zone eutectique peut être en partie corrélée à leur composition et en particulier à l'évolution du taux de carbone du carbure lors du traitement thermique. Le cycle thermique comprend un refroidissement lent qui laisse envisager l'obtention de phases stables de composition proche de $TiC_{0.8}$. La modification de fraction volumique associée à cette variation de composition peut expliquer la difficulté d'observation de ces précipités pouvant atteindre des tailles sub-microniques (figure 3.25).

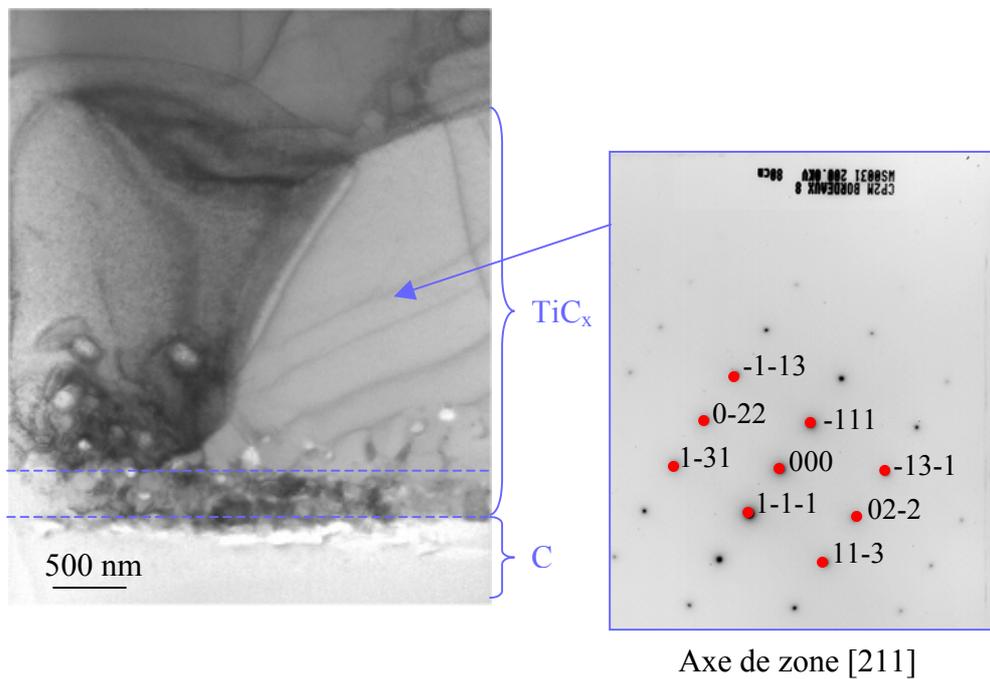


Figure 3.17 : Image MET de l'interphase filament/matrice traitée thermiquement et cliché de diffraction associé aux larges grains de TiC_x

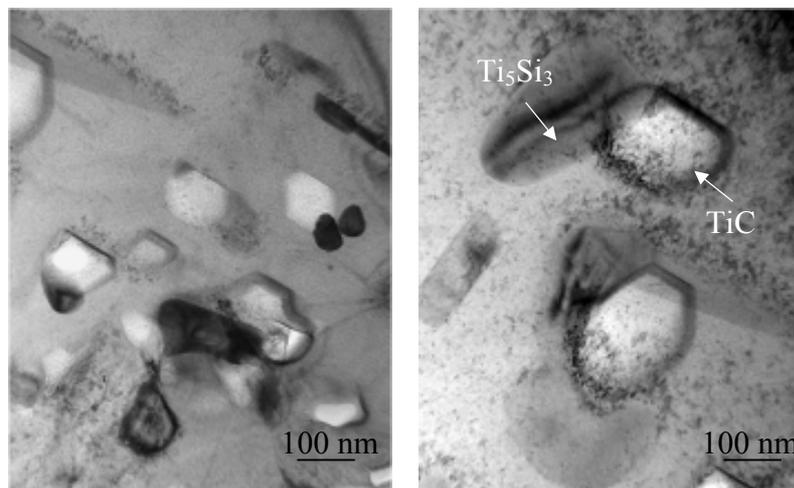


Figure 3.18 : Particules observées au sein des larges grains de TiC_x de l'interphase

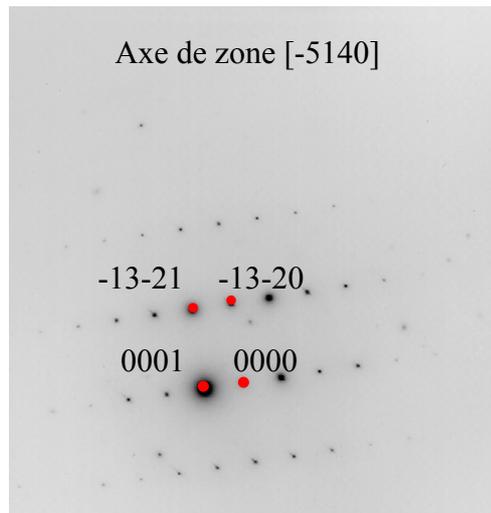


Figure 3.19 : Cliché de diffraction électronique des particules de siliciure de titane Ti_5Si_3

Structure	Système	Groupe d'espace
Ti_5Si_3	Hexagonal	$P6_3/mcm$
	$1/d^2=4(h^2+k^2+hk)/3a^2 + l^2/c^2$	
Paramètres de maille	Théorie	Expérience
a	7.448 Å	7.5 Å
c	5.114 Å	5.1 Å

Tableau 3.2 : Paramètres de maille théoriques et expérimentaux de Ti_5Si_3 (composite filamentaire SCS-6/Ti6242S élaboré à 3 m/s)

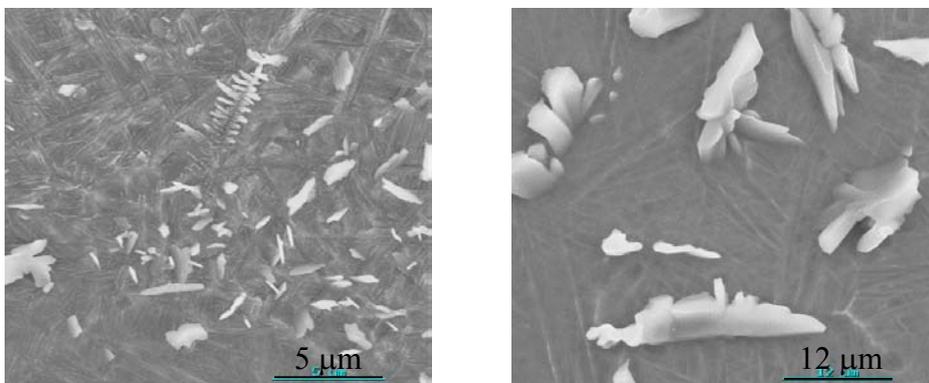


Figure 3.20 : Précipités de morphologie variable contenus dans la zone interfaciale

Plusieurs hypothèses quant à l'évolution en température des carbures de titane peuvent être formulées :

- rejet du titane dans la matrice ou regroupement du carbone vers le centre des précipités générant une diminution de l'écart à la stœchiométrie des précipités lors du traitement thermique, accompagné d'une sphéroïdisation des dendrites initiales [RIA99]
- coalescence des particules de carbure de titane, contrôlée par la diffusion du carbone [HU94]
- phénomène de dissolution (par diffusion du carbone) et de re-précipitation dans les zones riches en carbone sous forme de TiC stœchiométrique

Cependant, un autre facteur peut expliquer la dissolution de la phase TiC_x . Il s'agit de l'étalement spontané du carbone transféré dans l'ensemble de la matrice, dû à une diffusion active dans Ti6242S à 965°C. En effet, le coefficient de diffusion du carbone dans le titane est plus important que celui du carbone dans l'interphase de carbure de titane. Le flux de carbone de la matrice vers l'extérieur du revêtement Ti6242S, pauvre en carbone, peut par conséquent être plus important que celui provenant de l'interface filament/matrice.

Par conséquent, l'ensemble du carbone transféré lors de l'étape d'élaboration et au cours du traitement thermique, se trouve réparti de manière quasi homogène dans la section de la gaine de Ti6242S sous la forme de carbone en solution et de précipités globalement sub-microniques. Certaines images de microscopie électronique à balayage en haute résolution ont permis de visualiser ces précipités dans la phase allotropique α secondaire (figure 3.25).

Dans le cas particulier de dépôts EGV de faible épaisseur, quelques précipités résiduels de taille micrométrique et de type "carbure" sont visualisés après traitement thermique. La concentration importante de carbone dans une zone restreinte donne lieu à un phénomène de coalescence. Les analyses par AES, EDX et MET ont mis en évidence le caractère stœchiométrique de ces composés ainsi que leur structure cubique à faces centrées. Par ailleurs, des particules nodulaires de 250 nm de diamètre ont été observées au sein de ces précipités. Elles sont composées de 27% atomique de Zr, 7% atomique de Si et 65% atomique de Ti. La diffraction électronique associée à l'ensemble "précipité + particule" permet de distinguer la structure cubique à faces centrées du TiC ainsi qu'une structure hexagonale correspondant à un siliciure de titane du type S2 riche en zirconium caractérisé par H.J.Dudek et al. [DUD97].

Il ressort de ce qui précède que les carbures de titane formés lors de l'élaboration EGV sont de composition Ti_2C et sont métastables à température ambiante. Un traitement thermique approprié modifie leurs caractéristiques et plus spécifiquement la répartition du carbone dans la matrice. Ces résultats confirment le modèle de solidification relatif à la co-précipitation eutectique de structures carbures haute température.

3.2.2.3 Étude de mélanges Ti6242S + x% de C : états trempé et recuit

Afin de reproduire les conditions de refroidissement subies par l'alliage de titane Ti6242S lors de l'élaboration EGV, des mélanges synthétiques de Ti6242S forgé et de poudre de carbone ont été réalisés. Plusieurs taux de carbone ont été utilisés pour représenter différents états du diagramme de phases Ti-C (cinq compositions hyper et hypoeutectiques).

Ces mélanges sont portés en fusion grâce à un arc électrique, dans une enceinte balayée par un flux d'argon purifié, puis sont refroidis par contact avec une plaque de cuivre maintenue à température ambiante par une circulation d'eau, ce qui permet d'obtenir des vitesses de refroidissement importantes et variables d'un côté à l'autre de l'échantillon.

Ces échantillons ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'électrons Auger. Parmi les cinq essais de composition, le plus intéressant pour atteindre notre objectif correspond au taux de carbone de 0.25%. En effet, pour cette proportion de carbone, le diagramme de phases Ti-C présente à la fois une précipitation de carbure de titane à haute température et une solution solide de carbone dans le titane à température ambiante.

Par conséquent, si ces expérimentations permettent de simuler une vitesse de refroidissement du même ordre de grandeur que celle de l'EGV, le mélange Ti6242S + 0.25% C trempé, depuis l'état liquide, devrait comporter des précipités du type TiC_x , conformément au modèle décrit ci-dessus (figure 3.4).

Les analyses par MEB montrent une population importante de précipités de type carbure, principalement répartis le long des joints de grains, avec une modification de leur morphologie suivant la position dans l'échantillon de la zone observée, c'est à dire suivant les conditions du refroidissement. Il apparaît clairement que plus la vitesse de refroidissement diminue, plus les précipités passent d'un état aciculaire à une morphologie nodulaire dont la taille augmente selon un phénomène de coalescence et sphéroïdisation [RIA99]. La figure 3.26 illustre cette évolution.

Afin de corréliser à la fois les aspects morphologiques et les caractéristiques physico-chimiques, des analyses AES par décapage ionique ont été effectuées sur les précipités. Dans chacune des zones spécifiques de l'échantillon, une cinquantaine de précipités ont ainsi été analysés, en prenant soin de ne pas englober la matrice environnante.

L'écart à la stœchiométrie des précipités de carbure de titane évolue de manière continue, de $TiC_{0.5}$ à $TiC_{0.65}$ depuis les zones de refroidissement rapide vers les zones de refroidissement plus modéré. Cela correspond au domaine de température d'équilibre TiC_x/Ti solide compris entre 1648°C et 950°C du diagramme de phases Ti-C. Une variation d'écart à la stœchiométrie est par conséquent associée à la variation de morphologie observée [RIA99].

La caractérisation par microscopie électronique en transmission de ces précipités donne lieu à des clichés de diffraction de structure cubique à faces centrées, quelle que soit la zone analysée (figure 3.27).

Afin de confirmer la mise en solution du carbone des précipités, prédite par le diagramme de phases Ti-C, par un maintien en température suivi d'un refroidissement lent, cet échantillon massif a été traité thermiquement, selon le cycle thermique relatif à la compaction isostatique à chaud.

De manière identique aux composites filamenteux mis en œuvre par EGV et traités thermiquement, l'ensemble des précipités ont été dissous et répartis dans la matrice. Le mélange synthétique Ti6242S + 0.25% C représente donc fidèlement le matériau de gainage des composites filamenteux, et apporte ainsi des éléments complémentaires justificatifs des mécanismes de solidification proposés.

De plus, il est remarquable que la microstructure α/β de l'alliage Ti6242S fine de départ, caractéristique d'un refroidissement rapide, a également évolué par traitement thermique (figure 3.28). La microstructure obtenue, proche de celle de l'alliage brut de forgeage, se présente sous la forme de grains de taille nettement supérieure. Ce phénomène, observé sur les composites filamenteux SCS-6/Ti6242S, est détaillé dans le chapitre 5.

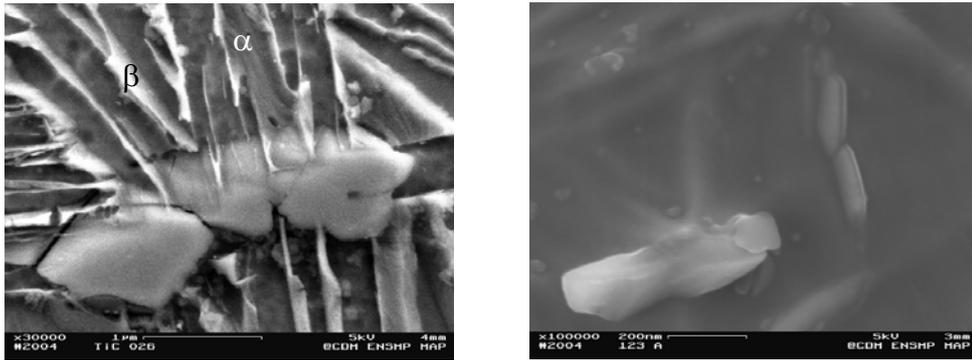


Figure 3.21 : Micrographies MEB de précipités de morphologie plaquette

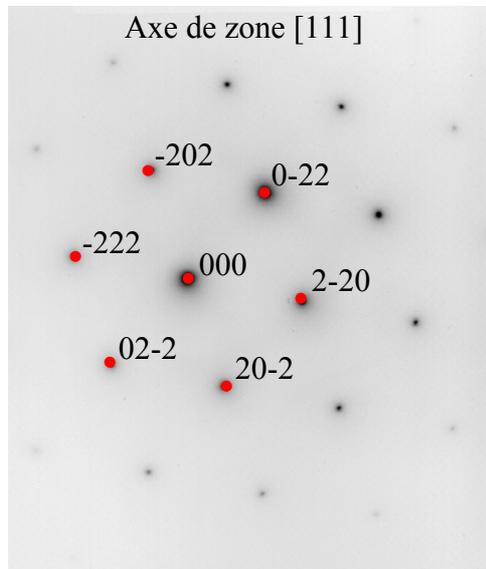


Figure 3.22 : Cliché de diffraction électronique de $TiC_{0.5}$

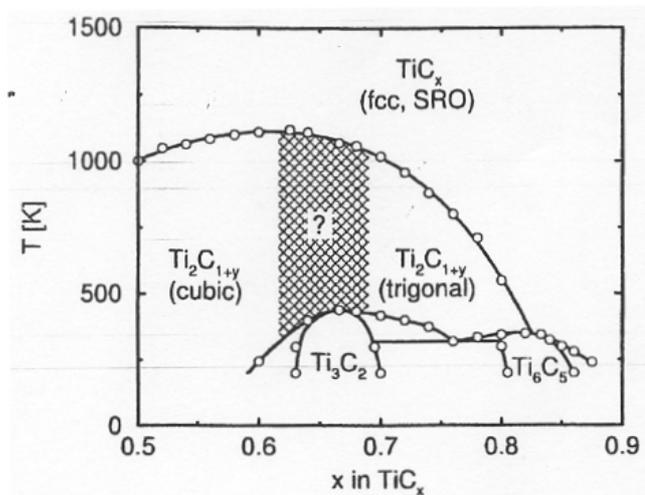


Figure 3.23 : Diagramme de phases TiC_x [KOR02]

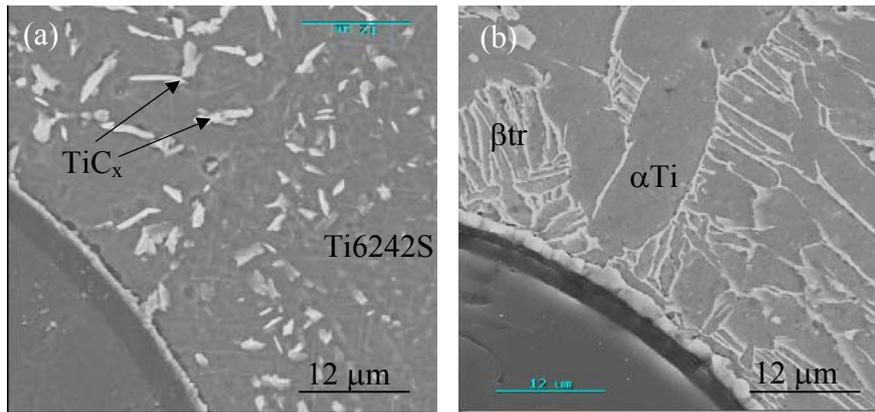


Figure 3.24 : Micrographies MEB de la zone interfaciale (composite filamentaire SCS-6/Ti6242S élaboré à 3 m/s)
 (a) brute d'EGV
 (b) traitée thermiquement

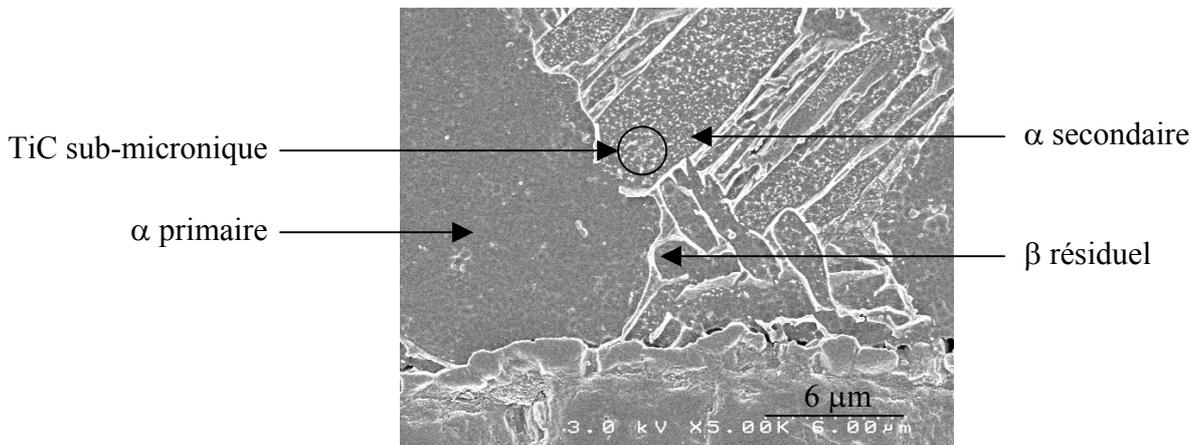


Figure 3.25 : MEB haute résolution de précipités sub-microniques de TiC sur composite filamentaire traité thermiquement

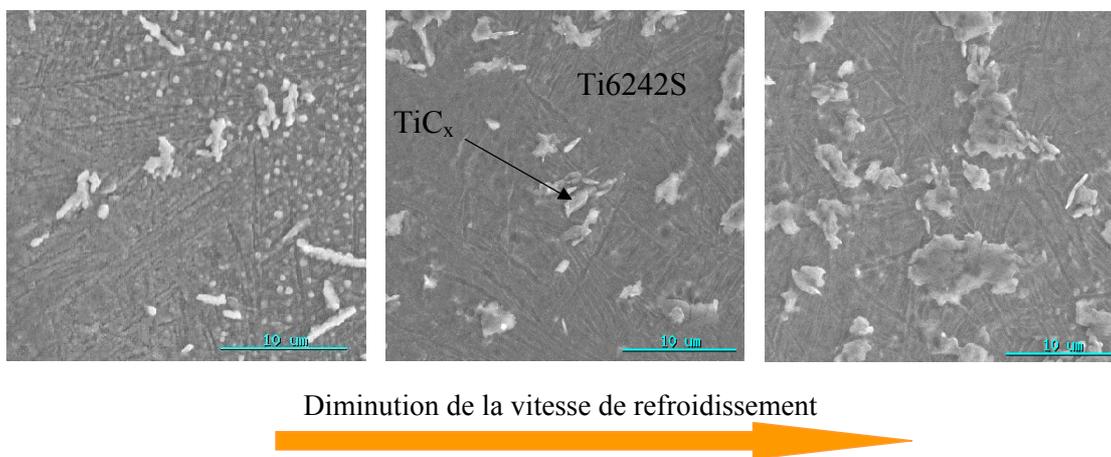


Figure 3.26 : Précipités de TiC_x de l'échantillon Ti6242S+0.25% C

3.3 Conclusion

La compréhension des mécanismes physico-chimiques et thermiques relatifs à la formation de la zone de réaction interfaciale filament/matrice a été abordée à partir de la simulation numérique de la solidification et du refroidissement de la gaine d'alliage Ti6242S. Le modèle de solidification proposé, à l'issue de l'exploitation de ces résultats numériques et du diagramme de phases Ti-C, prévoit l'existence de trois séquences successives à haute température dont le résultat est figé par le refroidissement particulièrement rapide associé au procédé EGV : la formation d'une interphase continue de TiC_x largement sous-stœchiométrique à l'interface filament/matrice, la progression d'un front de solidification centripète de la gaine de Ti6242S et la co-précipitation eutectique de $TiC_{0.5}$ et de Ti6242S dans la zone proche du filament.

La validation expérimentale de ce modèle a permis de mettre en évidence, au sein même de l'interphase de carbure de titane, une double population de tailles de grains de composition variable. Le traitement thermique du composite filamentaire brut d'EGV a montré une augmentation de l'épaisseur de cette interphase, l'apparition de précipités de siliciures de titane Ti_5Si_3 dans les grains de carbure de titane mais également une évolution du domaine de composition de TiC_x de l'interphase. De manière similaire, le carbone des précipités de la zone interfaciale de type " Ti_2C " a été redistribué dans la gaine de Ti6242S à l'issue du traitement thermique, sous forme de carbone en solution et de carbures de titane plus proches de la composition stœchiométrique. Prédites par le diagramme de phases Ti-C, ces modifications confirment l'état haute température métastable de la zone de réaction interfaciale après EGV, qui résulte d'un refroidissement équivalent à une trempe depuis l'état liquide.

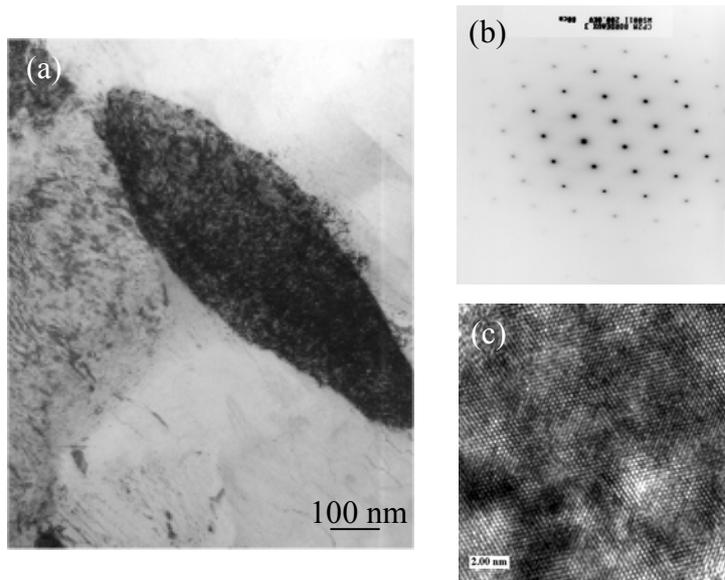


Figure 3.27 : Précipités de carbure de titane
 (a) image MET
 (b) diffraction électronique
 (c) image haute résolution

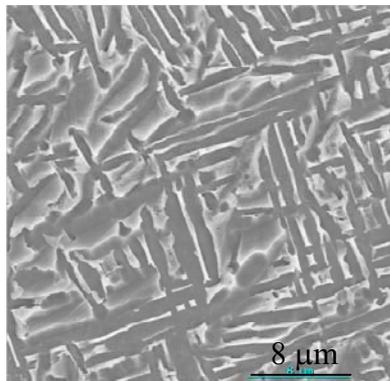


Figure 3.28 : Micrographie MEB de l'échantillon Ti6242S + 0.25%C après traitement thermique

Chapitre 4 : CONTRÔLE DE L'INTERACTION FILAMENT/MATRICE A L'ÉTAT LIQUIDE

L'ensemble des investigations réalisées sur les composites filamentaires SCS-6/Ti6242S a permis de mettre en évidence plusieurs verrous limitant l'industrialisation de ces matériaux. Les deux principaux sont le transfert important de carbone depuis le filament vers la matrice liquide et les difficultés de mouillage du filament par la matrice.

Il est par conséquent essentiel de contrôler l'interaction filament/matrice dans son ensemble. Dans ce cadre, nous avons envisagé une adaptation des conditions opératoires de l'EGV, permettant de réduire et contrôler le transfert de carbone lors de l'opération d'EGV, ainsi que l'ajout d'une étape supplémentaire préalable au procédé de mise en œuvre par EGV, dans le but d'améliorer le mouillage filament/matrice.

4.1 Optimisation des conditions d'enduction à grande vitesse

L'étape intermédiaire d'enduction EGV du filament SCS-6 doit permettre d'obtenir après compression à chaud un matériau composite SCS-6/Ti6242S de fraction volumique de fibres comprise entre 25% et 35%, conformes aux spécifications industrielles.

Il est donc nécessaire d'obtenir par EGV un dépôt régulier d'alliage Ti6242S autour du filament SCS-6 ainsi qu'une zone interfaciale réduite. Les conditions opératoires, à savoir les vitesses d'enduction et de refroidissement, doivent être optimisées en ce sens.

4.1.1 Ajustement de la vitesse d'enduction

La vitesse d'enduction régit l'épaisseur d'alliage Ti6242S déposé sur le filament lors du procédé EGV. L'évolution épaisseur-vitesse, établie à partir de la théorie visco-inertielle, est présentée à la figure 1.16.

Le cahier des charges constructeur incite à travailler à des vitesses égales ou supérieures à 3 m/s ne serait-ce que pour respecter les objectifs de fraction volumique de fibres. Les temps de solidification et de refroidissement de l'alliage Ti6242S étant d'autant plus importants que les épaisseurs de dépôt sont grandes, de telles vitesses de défilement donnent lieu à un transfert de carbone suffisamment grand pour déprécier les performances du composite filamentaire résultant.

Les conditions de vitesse de défilement étant par conséquent régies par les spécifications industrielles, l'étude a été orientée naturellement vers l'amélioration du refroidissement. Pour cela, le dispositif EGV a été modifié et équipé d'un système capable de réaliser un refroidissement non plus par convection naturelle de gaz neutre mais par convection forcée d'hélium.

4.1.2 Refroidissement par convection forcée

4.1.2.1 Dispositif expérimental

Le système de convection forcée mis au point par l'EPM Madylam et installé sur le prototype EGV est placé à quelques dizaines de centimètres du creuset et vient remplacer le tube de refroidissement jusqu'alors utilisé. Ce dispositif en plexiglas d'environ un mètre de hauteur comprend 45 buses de refroidissement de 2 mm de diamètre. Pour optimiser l'effet du

flux gazeux, ces buses sont disposées par groupe de trois de manière hélicoïdale le long du tube. Un schéma de ce système est présenté à la figure 4.1.

4.1.2.2 Approche numérique de l'efficacité du dispositif de convection forcée

Dans le but de valider l'intérêt d'une telle modification d'appareillage et d'optimiser son utilisation, les vitesses de refroidissement issues de l'utilisation de cette boîte à gaz ont été calculées pour différents coefficients d'échange convectif et comparées aux résultats obtenus en convection naturelle. Les hypothèses utilisées pour cette simulation numérique correspondent à celles détaillées dans le chapitre précédent.

Afin d'appréhender le comportement de la gaine de Ti6242S le plus précisément possible, l'ensemble de la gamme de vitesses de défilement a été étudié. En effet, la vitesse de défilement du filament régit d'une part l'épaisseur de dépôt de Ti6242S et d'autre part la durée de passage du composite filamentaire dans le dispositif de refroidissement par convection forcée, donc la vitesse de refroidissement.

Ainsi, il est important de noter que pour des vitesses de défilement comprises entre 3 et 6 m/s, deux effets antagonistes existent. Une augmentation de la vitesse diminue l'épaisseur de dépôt, ce qui tend à diminuer la durée du refroidissement, mais réduit également le temps de passage dans l'enceinte à débit de gaz neutre et diminue par conséquent l'efficacité du refroidissement. Il existe donc bien un besoin d'optimisation qui, faute de pouvoir s'appuyer sur un nombre important d'expériences même limité par l'utilisation d'un plan d'expériences, sera abordé par la simulation numérique.

Trois coefficients d'échange convectif principaux sont considérés et associés à des configurations de gaz neutre et de débit particuliers dans le dispositif de refroidissement : $h = 10, 100$ et $300 \text{ W/m}^2\text{K}$.

La valeur de $10 \text{ W/m}^2\text{K}$ sert de référence et équivaut à l'utilisation d'argon en convection naturelle. La valeur de $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ est la représentation d'une convection forcée à $10 \text{ m}^3/\text{h}$ d'hélium. La valeur intermédiaire choisie correspond à de faibles débits d'hélium ou de forts débits d'argon.

L'objectif est de déterminer dans chacun des cas d'étude la température du filament revêtu, lors de son entrée en contact avec la bobine réceptrice de l'appareillage EGV.

Il est important de noter que ce calcul numérique englobe désormais deux étapes distinctes successives. La première est la simulation du refroidissement en convection naturelle sur les quelques dizaines de centimètres séparant le creuset du tube en plexiglas. Le temps de passage relatif à cette étape est noté τ_1 et le gaz considéré est l'argon en convection naturelle pour lequel $h = 10 \text{ W/m}^2\text{K}$. La deuxième étape est la simulation du refroidissement dans le nouveau système équipant l'EGV pour laquelle le temps de passage est noté τ_2 .

Ainsi, la température initiale prise en compte pour la modélisation de la seconde étape est égale à la température obtenue au bout du temps τ_1 de la première étape. Cette température est extraite de la simulation numérique du refroidissement par convection naturelle d'argon présentée à la figure 3.1.

La figure 4.2 présente les résultats de la simulation du refroidissement dans la boîte à gaz. Les refroidissements qui peuvent être attendus pour trois hautes vitesses de défilement et des coefficients d'échange convectifs égaux à 100 et $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ sont illustrés. Le temps τ_2 correspond, comme énoncé précédemment, au temps de parcours du filament enduit dans le tube muni de buses de refroidissement.

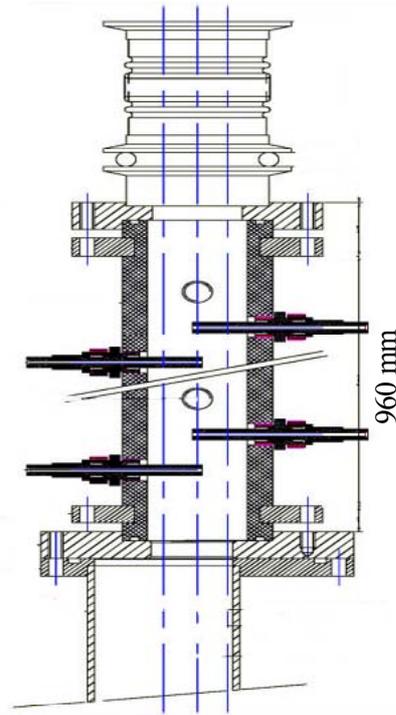


Figure 4.1 : Schéma technique du système de convection forcée [FRA04]

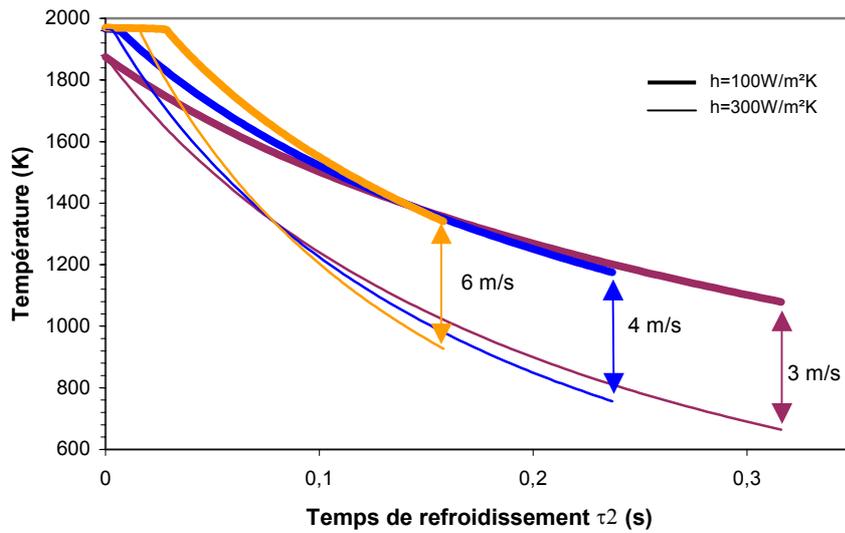


Figure 4.2 : Approche numérique du refroidissement en convection forcée (temps τ_2) [FRA04]

Pour une même durée de refroidissement, le gain en efficacité de ce refroidissement est proche de 400°C entre $h = 100$ et $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ pour chacune de ces hautes vitesses d'enduction. Ces résultats laissent espérer une grande efficacité du système et permettent d'envisager des modifications microstructurales importantes des matériaux obtenus, notamment en ce qui concerne le taux de carbone transféré.

L'ensemble des températures finales – c'est-à-dire les températures du filament au moment du contact avec la bobine réceptrice - calculées pour des vitesses de défilement variant de 2 à 6 m/s et pour les trois valeurs pré-sélectionnées du coefficient d'échange convectif dans la boîte à gaz sont regroupées à la figure 4.3. Il apparaît clairement que pour de faibles vitesses, telles que 2 m/s, correspondant à un dépôt de l'ordre de quelques micromètres, la modification apportée à la température finale par un système de convection forcée est limitée. Néanmoins, ceci ne constitue pas un frein au développement de ce nouveau système car les objectifs industriels conduisent à travailler à plus haute vitesse, pour lesquelles la convection forcée est très bénéfique.

4.1.3 Conséquences morphologiques et mécaniques

De nombreux essais expérimentaux ont été réalisés afin de valider l'apport du système de convection forcée en terme de morphologie et de performances mécaniques des composites filamentaires.

4.1.3.1 Morphologie des composites filamentaires obtenus

Étant donné le très faible impact de la convection forcée d'hélium sur les composites filamentaires élaborés à petite vitesse, ainsi que leur faible intérêt industriel, les observations micrographiques ont porté de manière exclusive sur les échantillons réalisés pour des vitesses de défilement égales ou supérieures à 3 m/s.

Deux constats principaux ont pu être fait après l'étude de ces micrographies. Le premier est le maintien de l'excentricité du filament par rapport à la gaine de Ti6242S, ce qui n'est pas surprenant puisque l'amélioration du refroidissement n'agit pas sur les conditions de mouillage du filament par la matrice en entrée de charge. Le deuxième constat est une modification de la zone interfaciale. En effet, comme cela a déjà été observé sur des échantillons EGV refroidis en présence de convection naturelle de gaz neutres différents, la fraction volumique de phases précipitées fragilisantes est réduite par l'utilisation d'importants coefficients d'échange convectif. Les figures 4.4a et 4.4b permettent de comparer deux types d'échantillons dont les refroidissements ont été simulés : il s'agit d'une convection naturelle d'argon suivie d'un refroidissement dans une atmosphère à coefficient d'échange convectif h égal respectivement à 100 et $300 \text{ W/m}^2\text{K}$. Une quantification par analyse d'image de la fraction volumique de phases précipitées met en évidence une réduction de 70% par modification du coefficient d'échange convectif h de 100 à $300 \text{ W/m}^2\text{K}$ (figures 4.4).

4.1.3.2 Amélioration des performances mécaniques

Pour comparer objectivement la variation en terme de contrainte à rupture des composites filamentaires en fonction du coefficient d'échange thermique mis en œuvre, seule la vitesse de 3 m/s a été considérée. En effet, dans le chapitre 2, il a été constaté que l'évolution des performances mécaniques n'est pas linéaire avec l'épaisseur de matrice, mais dépend aussi des états de contraintes résiduelles qui modifient le comportement en traction du composite filamentaire et ne permettent donc pas d'extrapolation pour des vitesses de défilement différentes.

Sur l'ensemble des opérations d'EGV réalisées avec différentes configurations de refroidissement, il est possible de définir quatre types de composites filamenteux décrits au tableau 4.1. A chacun d'entre eux correspond une contrainte à rupture moyenne, calculée à partir de plus de trente éprouvettes de traction de longueur de jauge expérimentale 40 mm.

Il apparaît clairement que l'augmentation du coefficient d'échange thermique dans l'enceinte de l'appareillage d'EGV, améliore les performances mécaniques des composites filamenteux. Ce résultat est lié à une limitation du transfert de carbone dans la matrice et à une formation plus modérée des phases fragilisantes du type "carbure de titane".

Le remplacement de l'argon par de l'hélium en première partie de refroidissement, qui constitue une expérience spécifique, conduit à une réduction de l'interaction filament/matrice et induit une amélioration des performances mécaniques des composites filamenteux associés. Cependant, les problèmes technologiques de fusion de charge associés ne permettent pas d'envisager cette configuration comme industrialisable.

Par conséquent, c'est la configuration relative à une convection naturelle d'argon suivie d'une convection forcée d'hélium à débit élevé qui s'impose naturellement comme étant optimale, donnant lieu à l'obtention de composites filamenteux présentant les meilleures performances mécaniques en traction à température ambiante.

Le développement et la mise au point d'un système de convection forcée par boîte à gaz et débit d'hélium a donc été validé par des résultats expérimentaux très encourageants et conformes aux prévisions des simulations numériques.

4.2 Anticipation de l'interaction

Afin de promouvoir le mouillage du filament par la matrice et améliorer ainsi la concentricité filament/matrice, l'ajout d'une étape au procédé d'enduction à grande vitesse a été envisagé. Le principe consiste à revêtir le filament SCS-6, préalablement à l'enduction de la gaine de Ti6242S, par un composé mouillable par le titane.

4.2.1 Choix et intérêt d'un revêtement préalable

Plusieurs critères de choix ont été formulés pour tenir compte de l'ensemble des attentes physico-chimiques, mécaniques et technologiques du revêtement de la surface des filaments mis en contact avec le titane liquide.

Les caractéristiques exigées peuvent être résumées selon les points suivants :

- mouillage par le titane
- préservation des performances mécaniques du filament
- faibles coûts de mise en œuvre en continue
- limitation de l'interaction filament/matrice

Ces exigences ainsi que l'ensemble des caractérisations effectuées sur les composites filamenteux nous ont conduits à envisager un dépôt régulier de carbure de titane d'une épaisseur de l'ordre de 100 nanomètres.

Ce composé est le constituant majoritaire de l'interphase filament/matrice, qui se forme naturellement lors de l'interaction titane/carbone. Malgré les propriétés fragiles de cette interphase dentelée de 0.5 μm d'épaisseur en moyenne, les performances mécaniques des composites filamenteux obtenus par EGV restent conformes aux spécifications Snecma Moteurs. Il est donc envisageable qu'un dépôt régulier de même nature et d'une présence encore plus discrète ne déprécie pas les performances des filaments.

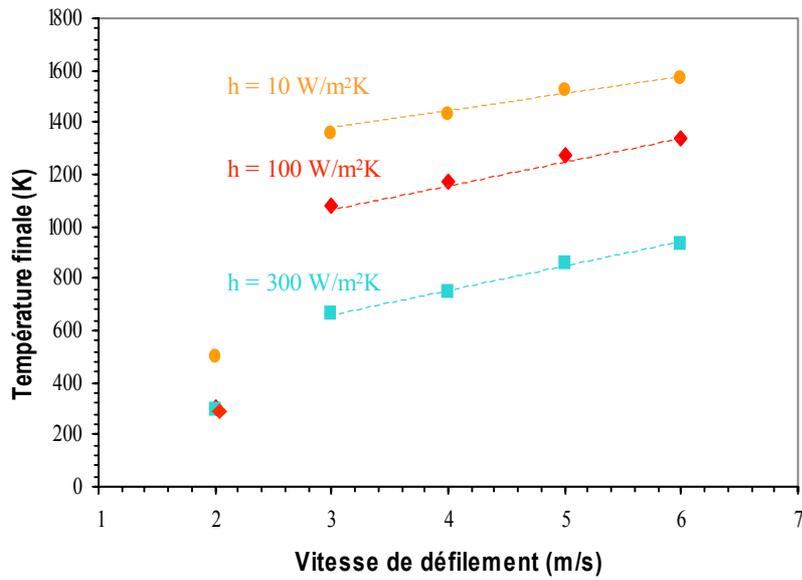


Figure 4.3 : Températures de bobinage pour des vitesses de défilement et coefficient d'échange convectif variables [FRA04]

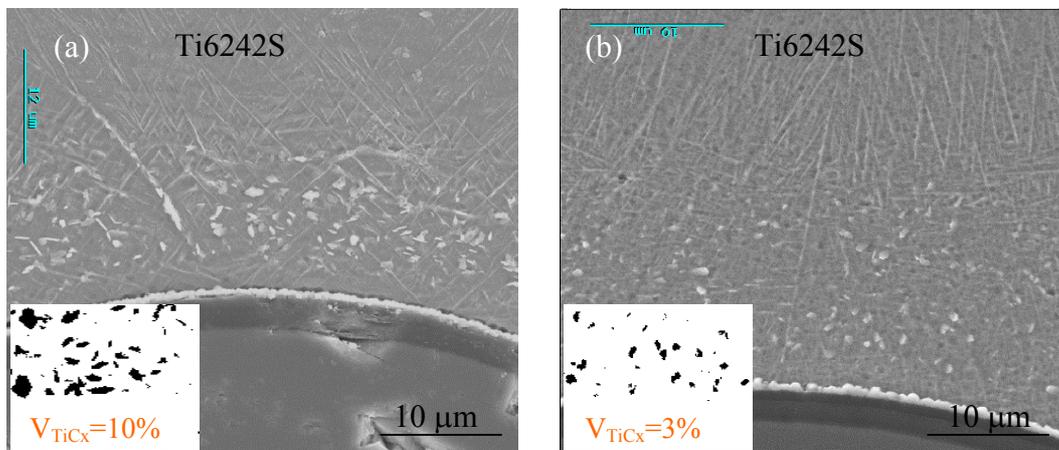


Figure 4.4 : Zone interfaciale de deux composites filamentaires élaborés à 3 m/s
 (a) $h = 100 \text{ W/m}^2\text{K}$
 (b) $h = 300 \text{ W/m}^2\text{K}$

Ce dépôt constitue par ailleurs une pseudo-barrière de diffusion du carbone. En effet, comme le montre la figure 1.3, le coefficient de diffusion du carbone dans TiC_x est inférieur à celui du carbone dans le titane, quelles que soient les températures considérées, même si son large domaine de sous-stœchiométrie limite son efficacité en tant que barrière de diffusion.

Ainsi, lors de la mise en contact avec le titane liquide, l'interaction C/Ti liquide sera remplacée par une interaction C/ TiC_x /Ti liquide pour laquelle il existe des équilibres chimiques (C/TiC stœchiométrique d'une part et TiC sous-stœchiométrique/Ti d'autre part) alors que le titane ne peut être en équilibre avec le carbone.

Enfin, et c'est le plus important par rapport à l'objectif de ce dépôt, TiC est le composé qui permet au carbone d'être revêtu par du titane [LAN96,DEZ01], celui-ci ne mouillant le carbone que grâce à la formation de ce carbure.

4.2.2 Mise en œuvre d'un revêtement complémentaire par RCVD

La méthode de mise en œuvre choisie est un dépôt chimique en phase vapeur réactif (RCVD) dynamique. Cette technique consiste à déposer une phase sur un substrat par réaction chimique entre un précurseur gazeux et le substrat solide maintenu à haute température. Contrairement à la CVD classique, un des éléments nécessaires pour former le nouveau dépôt est contenu dans le substrat. Dans notre cas, il s'agit du carbone du revêtement externe du filament SCS-6. Par conséquent, la phase vapeur est seulement constituée d'un précurseur de titane, le $TiCl_4$, et d'un gaz vecteur, l'hydrogène.

Lorsque le précurseur se trouve à proximité du filament chauffé, il se décompose et le titane adsorbé à la surface réagit avec le carbone pour former le carbure de titane (figure 4.5). Au fur et à mesure que cette couche se forme, le carbone doit diffuser à travers elle pour rencontrer la phase gazeuse riche en titane, ce qui se traduit par une évolution de l'épaisseur de dépôt en fonction du temps de la forme $e = kt^{1/4}$. L'équation globale de la réaction est $TiCl_4 + 2H_2 + C \rightarrow TiC + 4HCl$.

Cette technique d'élaboration possède par ailleurs plusieurs avantages :

- vitesse de dépôt élevée : 10^3 à 10^4 Å/min
- possibilité de contrôle de l'épaisseur, de la stœchiométrie, de la morphologie et de la structure cristalline du dépôt en fonction des conditions expérimentales
- haute pureté du dépôt
- bonne adhésion et homogénéité du revêtement sur le substrat, contrairement à la CVD classique [BOU87]

De plus, son caractère dynamique lui confère la possibilité d'une intégration sur chaîne de production.

4.2.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental conçu, réalisé et schématisé à la figure 4.6, est constitué de trois parties principales :

- un réacteur vertical à parois froides
- un système de distribution de gaz
- un système de défilement du filament

Le réacteur en lui-même est divisé en trois cellules distinctes destinées au nettoyage, au revêtement et au refroidissement du filament. La cellule de nettoyage, parcourue par un mélange d'argon et d'hydrogène, purifie la surface externe du filament de carbure de silicium

revêtu de pyrocarbone. La deuxième cellule correspond au réacteur de dépôt, dans laquelle se trouve le précurseur TiCl_4 et le gaz vecteur hydrogène. Enfin, la troisième cellule possède une atmosphère réductrice d'hydrogène qui permet le refroidissement du filament SCS-6+TiC en évitant ainsi l'oxydation du carbure de titane en sortie de réacteur.

Les débits d'argon et d'hydrogène sont contrôlés par des débitmètres à flotteurs. Le transport de TiCl_4 gazeux depuis un bulleur à température contrôlée est quant à lui effectué par de l'hydrogène vecteur. La concentration en précurseur du gaz vecteur dépend directement du débit d'hydrogène dans le bulleur et de la température de consigne de ce dernier. Compte tenu des faibles débits d'hydrogène vecteur utilisés, la pression partielle de TiCl_4 dans le bulleur est considérée égale à la pression de vapeur saturante à la température de consigne. Par conséquent, le rapport $R = [\text{H}_2] / [\text{TiCl}_4]$ est respectivement égal à 59.6 et 14.2 à 25°C et 60°C [VIN89].

Pour faciliter le nettoyage du filament et pour obtenir effectivement le dépôt de carbure de titane, le filament SCS-6 est chauffé par effet Joule dans les deux premières cellules du réacteur vertical, à l'aide d'un mélange Hg/In contenu dans les électrodes de RCVD. La température du filament a été mesurée par un pyromètre optique et calibrée en atmosphère hydrogène en fonction de l'intensité appliquée.

Un système de défilement est utilisé pour la réalisation en dynamique du dépôt par RCVD. Une bobine émettrice est couplée à un frein mécanique pour maintenir une tension constante dans le filament, et une bobine réceptrice couplée à un moteur impose une vitesse de 1 à 3 mètres par minute au filament SCS-6.

4.2.2.2 Paramètres et domaine d'étude

Les paramètres expérimentaux qui ont une influence sur les caractéristiques physico-chimiques et morphologiques du dépôt sont au nombre de trois :

- la température du substrat
- le rapport $R = [\text{H}_2] / [\text{TiCl}_4]$
- la vitesse de défilement du filament

L'effet de chacun de ces paramètres a été étudié pour déterminer les conditions opératoires optimales pour l'obtention d'un dépôt de TiC homogène de l'ordre de 100 nanomètres d'épaisseur.

Pour obtenir des taux de conversion $\eta = [\text{TiC}] / [\text{TiCl}_4]$ et $\rho = [\text{TiC}] / [\text{C}]$ élevés, et éviter les réactions secondaires telles que $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ [BOU87,VIN89], le domaine d'étude suivant a été choisi:

- $T \in [1280\text{K} - 1650\text{K}]$
- $R = 14.2$
- $V \in [1\text{m/min} - 3 \text{ m/min}]$, ce qui correspond pour le prototype réalisé à des durées de dépôts comprises entre 18 secondes et 6 secondes

Les vitesses choisies sont régies par la taille du réacteur de notre prototype industriel de RCVD et par conséquent par le temps de passage du filament dans le réacteur de dépôt de 300 mm de hauteur.

Les conditions en température sont quant à elles dictées par des résultats d'études antérieures menées par plusieurs auteurs [BOU87,VIN89].

Il convient de noter que l'épaisseur de dépôt ne dépend pas du débit total mais du rapport R , c'est la raison pour laquelle il est nécessaire de travailler avec un faible débit d'hydrogène

atmosphère "creuset"	argon	hélium	argon	argon
h (W/m ² .K)	10	100	10	10
atmosphère "tube de refroidissement"	argon	hélium	hélium	hélium
h (W/m ² .K)	10	100	100	300
σ_r (MPa)	1600	1800	1650-1700	1850-1900

Tableau 4.1 : Configurations d'expérimentations en convection variable de composites filamenteux élaborés par EGV à 3 m/s et contraintes à rupture associées

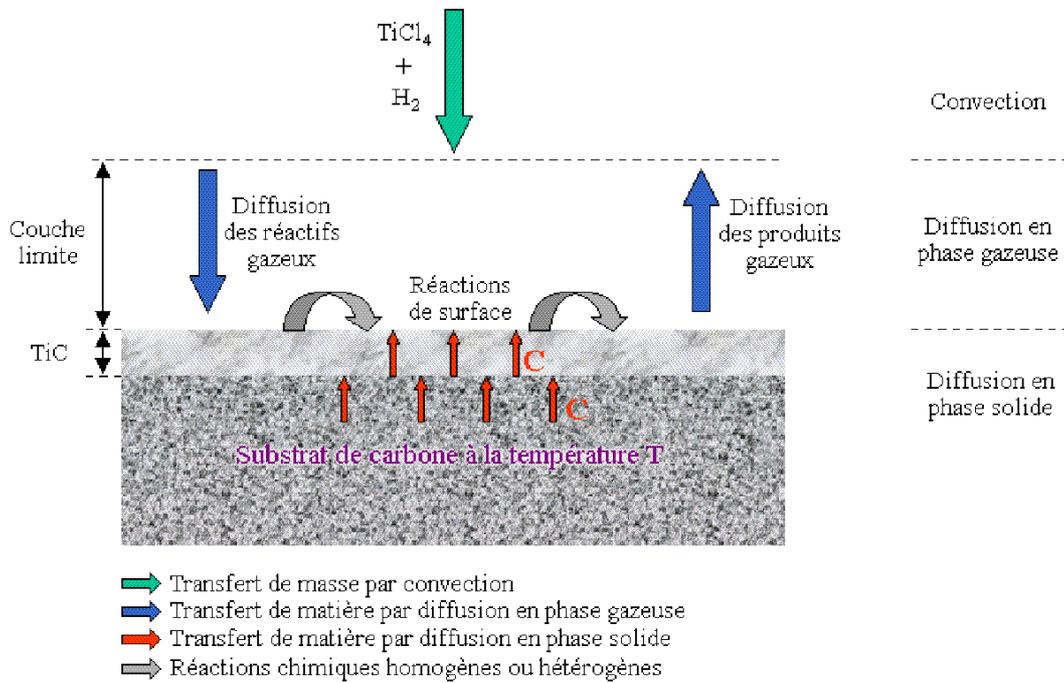


Figure 4.5 : Dépôt chimique en phase vapeur réactif de TiC sur substrat de carbone

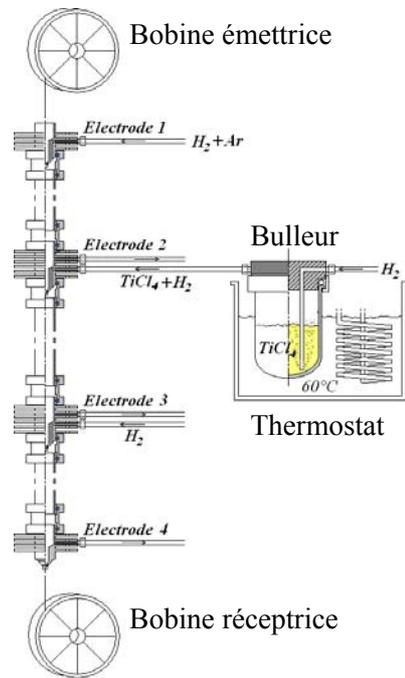
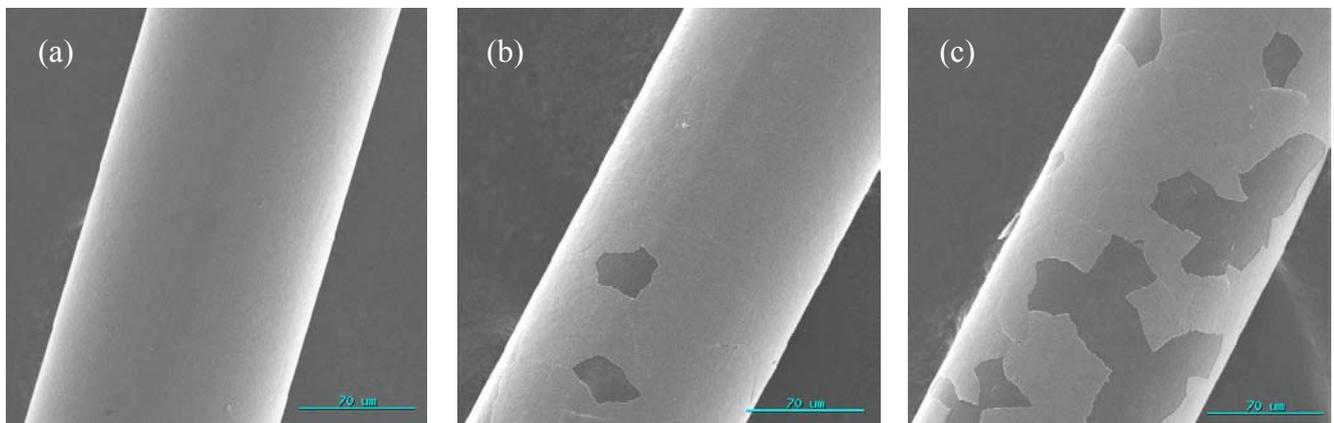


Figure 4.6 : Schéma de principe de l'appareillage RCVD



Augmentation de l'épaisseur de dépôt



Figure 4.7 : Micrographies MEB de filaments SCS-6 revêtus de TiC par RCVD

(proche de 150 cm³/min) de manière à pouvoir contrôler R sans être préoccupé par la cinétique d'évaporation de TiCl₄ dans le bulleur.

4.2.2.3 Résultats de la RCVD sur filaments

Les premiers essais réalisés ont permis de réduire la gamme de température dont l'exploration était précédemment envisagée. En effet, même pour une durée de dépôt de 18 secondes, la limite inférieure en température permettant l'obtention d'un dépôt est de 1480 K.

Les caractérisations physico-chimiques menées sur les filaments revêtus de TiC ont également permis de déterminer une borne supérieure pour les températures. Plus le temps de dépôt est long et la température élevée et plus le revêtement de carbure de titane est épais et fissuré (figure 4.7). La température maximale d'élaboration a par conséquent été fixée à 1530K, au-delà de laquelle la plupart des filaments revêtus élaborés à différentes vitesses présentent des fissures de taille et de densité plus ou moins importante.

Plusieurs paramètres antagonistes influencent l'état de fissuration du dépôt de TiC. Compte tenu du couplage thermo-mécanique entre le filament SCS-6 et le dépôt de carbure de titane de coefficients de dilatation thermiques très différents ($CTE_{SCS-6}=4,5.10^{-6}K^{-1}$ et $CTE_{TiC}=7,7.10^{-6}K^{-1}$), le revêtement de TiC est soumis à des contraintes résiduelles de tension qui diminuent lorsque l'épaisseur du dépôt augmente. Cependant, plus l'épaisseur du dépôt est importante et plus la probabilité de présence de défauts augmente, ce qui tend à favoriser les phénomènes de fissuration. Par ailleurs, la nature même du dépôt et plus particulièrement sa cristallinité constitue un facteur d'influence supplémentaire.

Dans le domaine d'étude réduit en températures, compris entre 1480 K et 1530 K, les filaments revêtus de TiC ont été caractérisés de manière approfondie par spectroscopie d'électrons Auger, microsonde de Castaing et microscopie à force atomique (AFM). Il est important de noter que pour une température de 1480 K, seules les durées de dépôts supérieures à 12 secondes permettent la formation de TiC (tableau 4.2).

Les analyses AES, réalisées par décapage ionique, permettent d'évaluer les écarts à la stœchiométrie des dépôts ainsi que leurs épaisseurs. Les résultats révèlent un rapport atomique C/Ti constant et égal à 1 sur l'épaisseur et d'un échantillon à l'autre, mais des épaisseurs variant de 50 à 300 nanomètres dans les conditions opératoires décrites ci-dessus (tableau 4.2 et figure 4.8). De plus, l'oxygène n'a pas été détecté dans le TiC, ce qui constitue un résultat important en ce qui concerne la capacité du revêtement à être mouillé par l'alliage de titane liquide. En effet, la présence d'oxygène a tendance à retarder le mouillage par l'alliage métallique [FRA02,LAN96,LAN97].

Ces analyses ont été couplées à des expertises par microsonde de Castaing. Étant donné que le rapport atomique C/Ti=1 quelles que soient les conditions opératoires de mise en œuvre, il est possible de définir un modèle couche TiC/substrat C, dont la densité et la composition de TiC sont connues. Ainsi, la réalisation d'un pointé d'analyse suffit à déterminer l'épaisseur de TiC, à partir du pourcentage massique de titane obtenu.

La rugosité de surface, qui agit de manière non négligeable sur les temps nécessaires au mouillage, a été caractérisée par des analyses au microscope à force atomique AFM. Une forte rugosité correspond en effet à une surface effective plus importante et donc à un allongement du temps nécessaire au mouillage [LAN96,FRA02,LAN98]. La technique AFM consiste à réaliser une topographie de surface en trois dimensions d'un échantillon, avec une résolution atomique, par balayage d'une pointe maintenue à l'extrémité d'une mini poutre cantilever. Dans le mode de mesure "tapping" utilisé, le cantilever oscille à fréquence fixée à proximité de l'échantillon et se déplace sur la zone d'analyse. Un dispositif permet de

contrôler la distance pointe–échantillon de manière à maintenir une amplitude d’oscillation du cantilever et une force d’interaction constantes. Les déplacements, induits par une céramique piézo-électrique, sont enregistrés et exploités pour reconstruire la topographie de l’échantillon.

Les filaments revêtus et analysés par cette technique présentent de faibles variations de rugosité moyenne en fonction des conditions d’élaboration et par conséquent des épaisseurs de dépôt. Le paramètre Ra (rugosité moyenne arithmétique) est de l’ordre de 10 à 20 nanomètres sur des surfaces d’analyses de 4 μm^2 . Compte tenu de ces faibles valeurs de rugosité, la morphologie de la surface des dépôts est propice à l’obtention de faibles temps de mouillage.

L’ensemble de ces caractérisations conduit à relever plusieurs couples temps/température susceptibles d’engendrer un dépôt de TiC d’environ 100 nanomètres. Ces conditions d’élaboration sont rapportées dans le tableau 4.2.

Pour confirmer la possibilité d’utiliser ces filaments SCS-6/TiC dans la mise en œuvre de composites à matrice titane, des essais mécaniques ont été réalisés avec pour objectif de s’assurer que les performances mécaniques de ces matériaux n’ont pas été dégradées de manière significative lors de l’étape RCVD. En effet, la formation de carbure de titane donne lieu à une consommation du carbone protecteur du filament SCS-6, ce qui peut constituer une source d’endommagement susceptible d’induire des effets d’entaille sur le filament.

Les essais de traction avec des longueurs de jauge de 40 mm ont été menés à l’aide d’un vidéo extensomètre. L’hypothèse de distribution aléatoire d’une famille de défauts permet de décrire la distribution des résistances des filaments à l’aide d’une loi de Weibull unimodale. La probabilité de rupture d’un filament de longueur L soumis à une contrainte uniaxiale σ est donnée par :

$$P_r = 1 - \exp\left(-\frac{L}{L_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_{L_0}}\right)^m\right) \text{ où } (L_0, \sigma_{L_0}, m) \text{ sont les paramètres de la loi de Weibull}$$

Ce traitement statistique a été réalisé sur 50 échantillons de chaque lot testé. La contrainte moyenne déterminée pour les filaments SCS6 nus est de 4500 MPa alors qu’elle n’est plus que de 3500 MPa après dépôt de 100 nm de TiC (figures 4.9 et 4.10). L’agression relative au procédé de dépôt du TiC et la présence même du carbure de titane réduisent d’environ 20% les performances mécaniques en traction des filaments, ce qui est tout de même acceptable pour l’utilisation visée.

4.2.2.4 Retombées sur le procédé EGV

Pour tester l’intérêt des filaments SCS-6/TiC pour les opérations d’EGV, il est nécessaire de mettre en œuvre de grandes longueurs de filaments revêtus de TiC par RCVD, compte tenu des conditions extrêmes de vitesse du procédé EGV. Aussi, pour répondre aux besoins de telles opérations, les conditions de RCVD dynamique suivantes ont été choisies :

- T = 1480 K
- R = 14.2 (température du bain de 60°C)
- V = 1 m/min

Des caractérisations chimiques par AES ont permis de vérifier l’homogénéité du dépôt sur plus de 300 mètres de longueur de filaments revêtus en terme d’épaisseur et de stœchiométrie.

Temps de dépôt (s)	18	12	9	7	6
Température (K)					
1480	H 155nm				
1505	H 210 nm	H 120 nm	H 100 nm	H 90 nm	H 50 nm
1530	H 215 nm	H 200 nm	H 175 nm	H 160 nm	H 145 nm
1580	F 245 nm	F 235 nm	F 230 nm	F 220 nm	H 215 nm
1650	F	F	F	F	F

Tableau 4.2 : États de surface (H : homogène, F : fissuré) et épaisseurs des revêtements de TiC mis en œuvre par RCVD sur filaments SCS-6

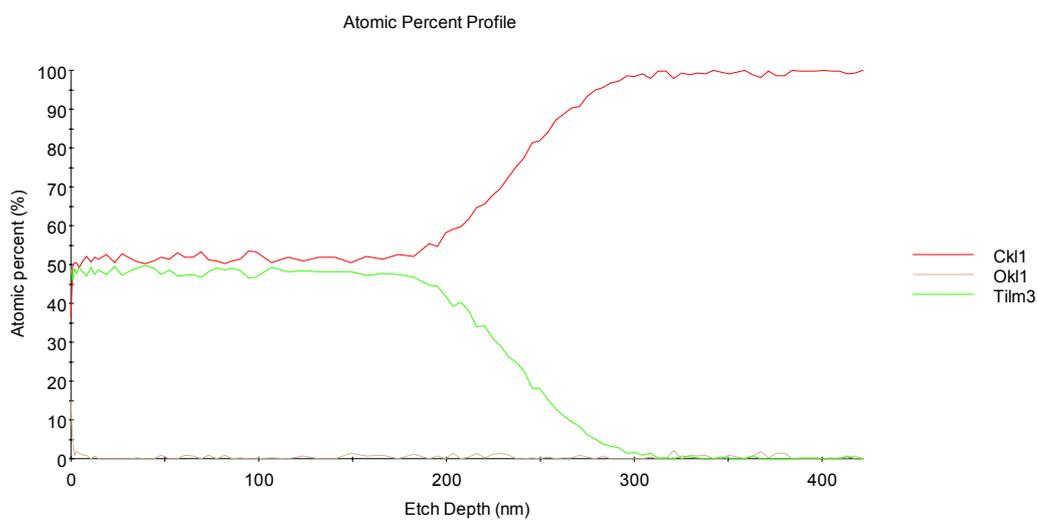


Figure 4.8 : Profil de concentrations par AES d'un dépôt de TiC par RCVD

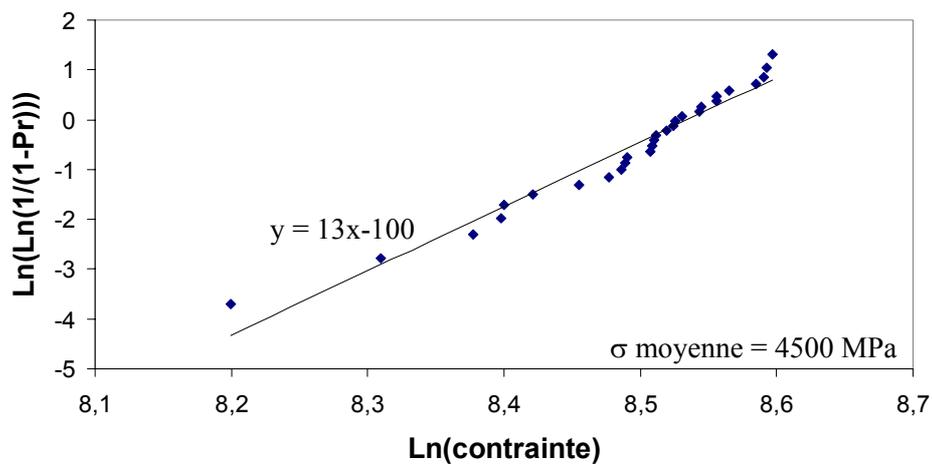


Figure 4.9 : Droite de Weibull des essais de traction sur SCS-6

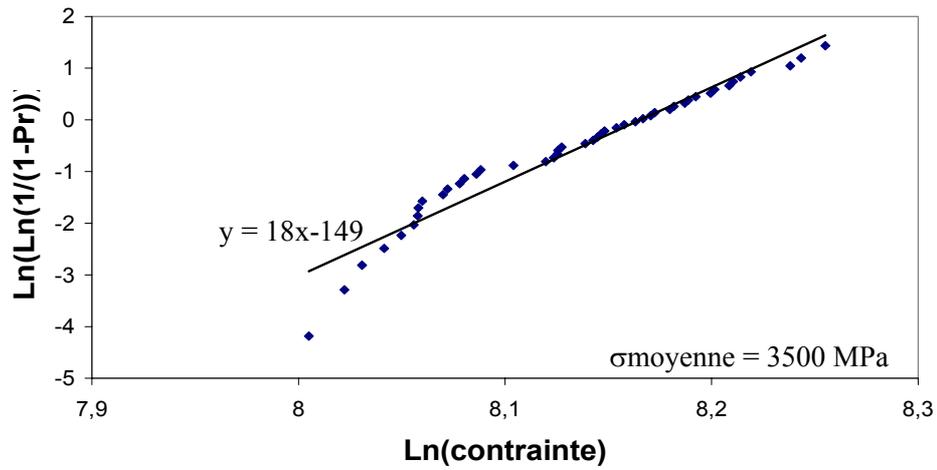


Figure 4.10 : Droite de Weibull des essais de traction sur SCS-6 + TiC (155nm)

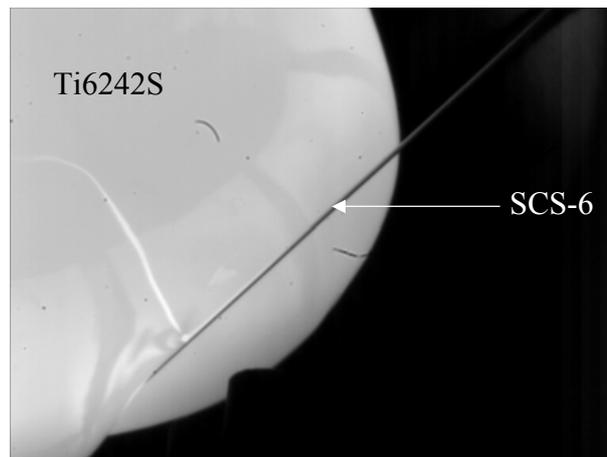


Figure 4.11 : Couplage SCS-6 / bain liquide Ti6242S

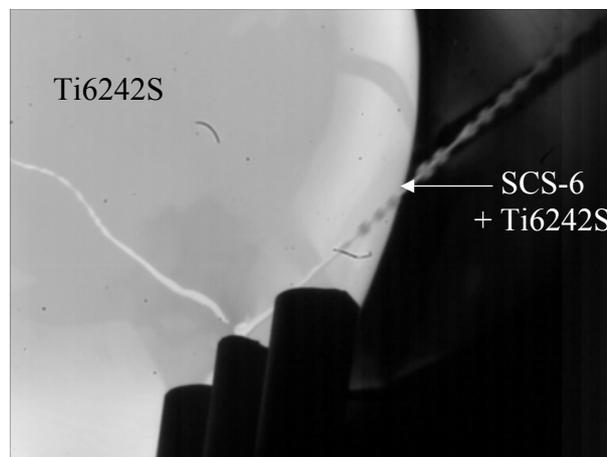


Figure 4.12 : Couplage SCS-6 + Ti6242S / bain liquide Ti6242S

Dans le but d'évaluer l'intérêt de ce dépôt visant l'amélioration du mouillage filament/matrice et le ralentissement du transfert de carbone du filament vers la matrice, plusieurs opérations EGV comparatives ont été mises en œuvre.

Les expériences ont été réalisées à vitesse variable croissante avec plusieurs types de substrats filamenteux et dans des conditions de convection naturelle d'argon sur l'ensemble du procédé :

- filament SCS-6
- filament SCS-6 revêtu de quelques micromètres de Ti6242S par une première passe en EGV à 1 m/min
- filament SCS-6 revêtu de 100 nm de TiC par RCVD

Les substrats filamenteux ont été placés en périphérie de la charge de Ti6242S ce qui correspond à une courte durée de passage dans la charge. Comme énoncé précédemment, le filament SCS-6, placé en périphérie, ne pénètre pas dans la charge de manière globale même pour les vitesses de défilement les plus faibles (figure 4.11). Le composite filamentaire obtenu présente une excentricité du filament par rapport à la gaine de titane.

Le filament possédant au préalable quelques micromètres d'alliage de titane en surface pénètre quant à lui quasi instantanément dans la charge. L'augmentation de la vitesse engendre la formation d'instabilités capillaires pour des vitesses avoisinant 2.5 m/min et la rupture du filament enduit lorsque ces gouttes solidifiées arrivent sur la bobine réceptrice. Ces instabilités capillaires, de forte amplitude, résultent à la fois d'une minimisation d'énergie de surface – instabilité Plateau-Rayleigh – et de l'emport d'une goutte hors du ménisque supérieur de la charge de Ti6242S (figure 4.12).

Les observations micrographiques effectuées sur ces filaments revêtus révèlent une interphase de carbure de morphologie très irrégulière et d'épaisseur moyenne généralement supérieure à 1 μm . Il est à noter que cette morphologie n'est pas propice à la stabilité mécanique du système. Toutefois, aucune caractérisation mécanique n'a été effectuée à ce jour pour confirmer une détérioration des performances de ces matériaux.

Le filament SCS-6/TiC réagit quant à lui initialement comme le filament pré-revêtu de Ti6242S. Il est mouillé par le Ti6242S lors de son passage dans la charge et totalement englobé par celle-ci (figure 4.13). Le rôle mouillant du TiC dans ce procédé EGV est par conséquent d'ores et déjà confirmé. Lorsque la vitesse de défilement est augmentée, des instabilités capillaires de faible amplitude se forment également. Toutefois, c'est l'apparition d'une goutte entraînée hors du ménisque en sortie de charge, de manière plus accidentelle, qui entraîne la rupture du composite filamentaire, retardée à 3.1 m/min.

Ce filament SCS-6/TiC/Ti6242S ainsi élaboré a été caractérisé par MEB en focalisant les investigations sur la longueur de filament correspondant à une vitesse de l'ordre de 3 m/min. Contrairement aux résultats précédemment obtenus pour des vitesses identiques, le filament SCS-6 est entièrement recouvert de Ti6242S et se trouve centré dans la gaine d'alliage de titane déposée (figure 4.14a). Cependant, le caractère axisymétrique de ce filament enduit donne lieu à la formation d'instabilités capillaires Plateau-Rayleigh. En effet, pour de telles épaisseurs de gaine de Ti6242S, les temps de formation de ces gouttes sont très inférieurs à celui de solidification de la gaine, pour ce refroidissement et pour des refroidissements plus importants. Le filament enduit présente par conséquent une fraction volumique de fibres très variable.

Ce filament enduit a été également observé suite à une attaque au réactif de Kroll. Les observations nous ont permis de vérifier que l'interphase de carbure de titane est de plus faible épaisseur et de morphologie plus régulière que celle observée dans des conditions de

vitesse et de refroidissement identiques d'EGV sur filament SCS-6 sans dépôt préalable de TiC. L'opération de RCVD permet donc de contrôler la morphologie et l'épaisseur de l'interphase obtenue après dépôt EGV. Cependant, de nombreux carbures de titane sont visibles dans la matrice (figure 4.14b).

Le dépôt TiC par RCVD améliore de manière significative le mouillage filament/matrice lors de l'entrée dans la charge de Ti6242S, mais ne permet que partiellement une limitation de la diffusion de carbone.

4.3 Conclusion

Afin de promouvoir l'industrialisation des composites SCS-6/Ti6242S, deux voies d'optimisation principales ont été étudiées : une amélioration des conditions d'élaboration EGV visant à limiter le transfert de carbone et l'ajout d'une étape pré-EGV dans le but d'améliorer le mouillage.

Les conditions de vitesses étant régies par les spécifications Snecma Moteurs en terme de fraction volumique de fibres dans les composites, l'étude s'est portée dans un premier temps sur l'amélioration du refroidissement. Le système de convection forcée d'hélium développé a révélé, conformément aux prévisions des simulations numériques, qu'une augmentation du coefficient d'échange convectif dans l'enceinte de l'appareillage EGV améliore les performances mécaniques des composites filamentaires SCS-6/Ti6242S.

Dans un second temps, un revêtement pré-EGV de carbure de titane stœchiométrique de quelques dizaines de nanomètres d'épaisseur a été réalisé par RCVD. Malgré le caractère fragile de ce dépôt, les performances mécaniques des filaments SCS-6 ainsi revêtus ne sont que faiblement dépréciées. Les opérations EGV mises en oeuvre sur ces filaments SCS-6/TiC ont confirmé l'amélioration du mouillage lors de l'entrée du filament dans la charge liquide. Les composites filamentaires obtenus présentent une concentricité du filament et de la gaine d'alliage Ti6242S, mais la fraction volumique de fibres est altérée par la présence d'instabilités capillaires de type Plateau-Rayleigh, qui restent cependant de faible amplitude.

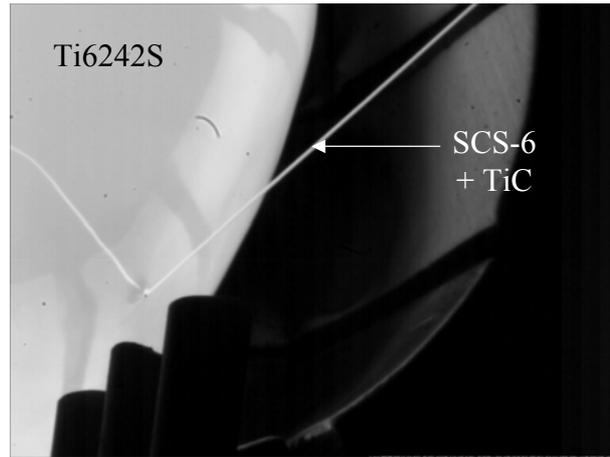


Figure 4.13 : Couplage SCS-6 + TiC / bain liquide Ti6242S

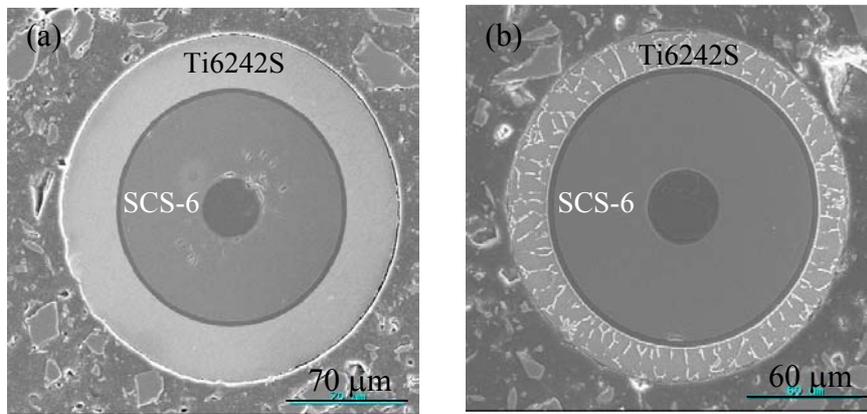


Figure 4.14 : Micrographies MEB du composite filamentaire SCS-6 + TiC/Ti6242S

Chapitre 5 : INTERPRÉTATION ET AJUSTEMENT MICROSTRUCTURAUX

Les études portant sur la zone interfaciale nous ont permis de décrire sa composition et de proposer des mécanismes physico-chimiques représentatifs de sa formation et de son évolution en température. De manière similaire, nous nous intéressons dans ce chapitre à la caractérisation des microstructures de la gaine de Ti6242S après EGV et après traitement thermique, ainsi qu'à la confirmation des évolutions et possibilités d'ajustements microstructuraux à l'aide d'approches mécaniques prenant en compte les états de contraintes résiduelles.

5.1 Caractérisations microstructurales

Les caractérisations microstructurales ont été effectuées par diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). Cette technique d'analyse est couplée à un microscope électronique à balayage. Le principe de fonctionnement peut être décrit simplement de la manière suivante. Un faisceau incident d'électrons vient frapper la surface de l'échantillon poli et tilté de 70°. Les électrons rétrodiffusés issus des familles de plans du réseau atomique respectant la condition de Bragg ($2d \cdot \sin\theta = n\lambda$) forment des cônes. Récupérés sur un écran de phosphore, ces cônes d'électrons génèrent des bandes appelées "bandes de Kikuchi" dont l'ensemble forme un diagramme de diffraction. Chaque bande de Kikuchi correspond à une famille de plans du réseau cristallin.

Avec une résolution spatiale de l'ordre de 5 à 10 nanomètres, l'EBSD permet d'examiner individuellement les grains d'un échantillon cristallin, d'en déterminer leur structure cristalline, grâce à l'étude des bandes de Kikuchi, et leur orientation cristalline (angles d'Euler). Ainsi réitérée sur l'ensemble d'une microstructure cristalline, les analyses EBSD permettent de construire une cartographie d'orientations ou de phases cristallines.

L'étude de la microstructure α/β de l'alliage de titane Ti6242S d'échantillons élaborés par EGV et traités thermiquement porte essentiellement sur la détermination des phases cristallines en présence et des relations d'orientations entre grains de ces phases. L'exploitation de ces données permet alors de déterminer le type de microstructure de l'alliage de titane Ti6242S et de la comparer à celle de l'alliage brut de forgeage ou celle observée dans les ANAM.

La figure 5.1 illustre le schéma de principe de la technique EBSD [SAR94].

5.1.1 Études préliminaires

Plusieurs auteurs se sont d'ores au déjà penchés sur l'étude des microstructures d'alliages de titane et des mécanismes de transformations de phases par EBSD [GEY02,GEY00,WAG02,CAR01,GLA03-b]. N.Gey and M.Humbert ont notamment proposé plusieurs méthodes de détermination des caractéristiques du grain β haute température dont sont issus à température ambiante les grains α analysés [GEY02,HUM99,GEY96].

L'exploitation des résultats d'analyses EBSD nécessite cependant la connaissance de données cristallographiques relatives aux alliages de titane et qui sont présentées ci-dessous.

Les alliages de titane possèdent des relations d'orientations définies entre les phases allotropiques α (hexagonal compact, $c/a=1.586$) et β (cubique centré), appelées relations de Burgers α/β (figure 5.2).

Les plans denses et les directions denses des structures cristallines α et β sont parallèles entre eux [GEY02,SAN02,GEY03] :

$$(110)_\beta // (0001)_\alpha$$

$$[111]_\beta // [11\bar{2}0]_\alpha$$

Compte tenu des relations de Burgers et des symétries des phases α et β , un total de douze orientations α distinctes peut émaner de l'orientation d'un grain β de départ lors de la transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ [HUM02]. Ces variants, exprimés dans le repère du grain β , sont détaillés dans le tableau 5.1.

Afin de reconnaître de manière systématique les variants α appartenant au même grain β de départ, les relations d'orientations spécifiques entre le variant 1 et les 12 variants possibles ont été calculées. Pour cela, les matrices de rotations entre deux variants spécifiques ont été générées et exploitées afin de déterminer l'angle de rotation minimal entre ces variants et l'axe de rotation associé. Ceci nous permet d'en déduire un tableau de désorientations possibles entre variants α issus d'un même grain β , avec pour référence le variant 1 (tableau 5.2). Ces résultats viennent compléter de précédentes investigations menées par N.Gey and M.Humbert [GEY03]. Les paires axe-angle déterminées sont représentatives des relations de Burgers α/α en complément des relations pré-définies α/β .

La caractérisation des microstructures de Ti6242S nécessite non seulement l'étude des relations d'orientations entre phases et du respect des relations de Burgers, mais également la connaissance des plans d'habitat (interfaces entre les réseaux cristallins des phases initiale et finale) de la phase α . La procédure de détermination et d'analyse de ces plans d'habitat peut être décrite synthétiquement de la manière suivante :

- mesure des traces expérimentales de plans d'habitat α par EBSD : angles d'Euler ($\varphi_1, \phi, \varphi_2$) et angle γ (figure 5.3)
- expression des coordonnées de la trace expérimentale dans le repère du cristal
- calcul de la trace des plans d'habitat théoriques à la surface de l'échantillon dans le repère du cristal : produit vectoriel de la normale au plan d'habitat théorique par la normale à l'échantillon
- comparaison des traces expérimentales et théoriques : écart angulaire

La bibliographie nous fournit les plans d'habitat théoriques de la phase α , exprimés dans le repère α ou β , correspondant à la transformation de phase martensitique : $\{\bar{1}50\}_\alpha, \{\bar{5}10\}_\alpha, \{334\}_\beta, \{344\}_\beta$ [BLA97].

Ces études préliminaires nous permettent maintenant d'exploiter les analyses EBSD mises en oeuvre sur différents matériaux.

5.1.2 Étude de la microstructure de Ti6242S brute d'EGV

Il a été observé que la matrice d'alliage de titane α/β dans les composites filamenteux SCS-6/Ti6242S bruts d'EGV, issue d'un refroidissement très rapide depuis l'état liquide, possède une microstructure métastable très fine (figure 2.9). La phase β résiduelle est difficilement observable, contrairement à la phase α majoritaire qui apparaît sous forme d'aiguilles d'épaisseur moyenne 0.1 μm (figure 5.4a).

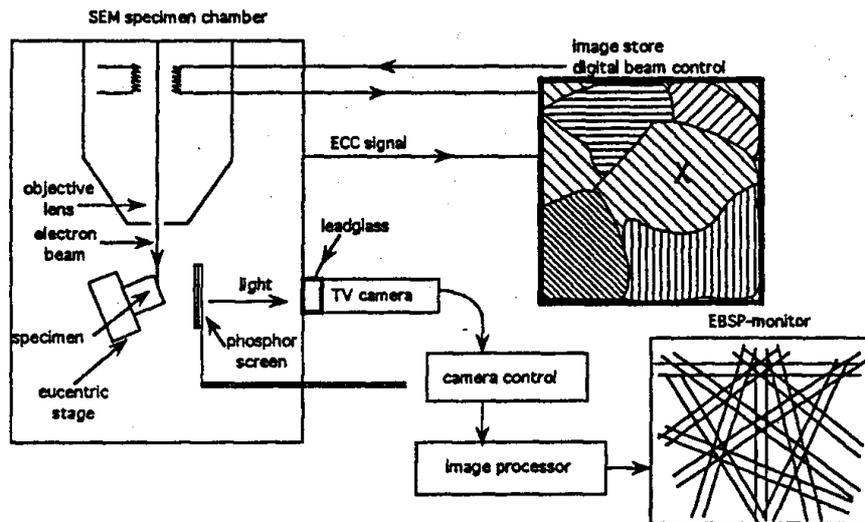


Figure 5.1 : Schéma de principe de l'appareillage EBSD

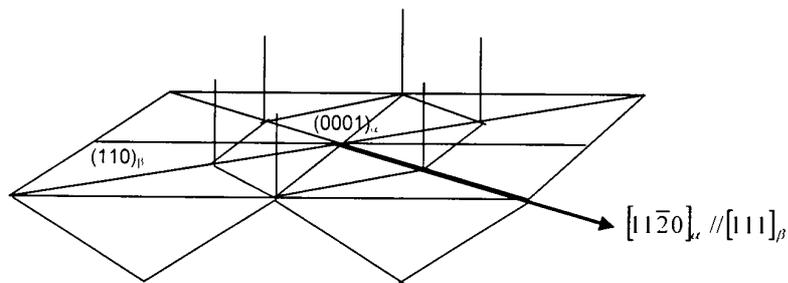


Figure 5.2 : Relations d'orientations de Burgers α/β

n° variant	indices du plan dense bêta			indices de la direction dense bêta		
1	1	1	0	-1	1	-1
2	1	1	0	1	-1	-1
3	1	-1	0	1	1	-1
4	1	-1	0	-1	-1	-1
5	0	1	1	1	1	-1
6	0	1	1	-1	1	-1
7	0	1	-1	1	1	1
8	0	1	-1	-1	1	1
9	1	0	1	1	1	-1
10	1	0	1	1	-1	-1
11	1	0	-1	1	1	1
12	1	0	-1	1	-1	1

Tableau 5.1 : Expression dans le repère β des 12 variants α issus d'un même grain β

Les relations de Burgers α/β ont pu être étudiées grâce à la réalisation d'un pointé EBSD sur la phase β résiduelle et de plusieurs pointés EBSD sur la phase α (figure 5.5). L'ensemble de ces points d'analyse se situe dans une même zone, correspondant à haute température à un même grain β .

Les matrices de rotation entre le pointé β et chacun des pointés α ont été générées à partir des angles d'Euler et comparées aux matrices de rotation prédéfinies entre la phase β et les différents variants α en relations de Burgers. Les écarts angulaires entre les relations d'orientations expérimentales et théoriques sont compris entre 1,3 et 3,5° ce qui permet de considérer que les relations de Burgers α/β sont respectées. Ces relations d'orientations α/β ont également été mises en évidence par microscopie électronique en transmission (figure 5.4b).

De manière similaire, nous avons analysé les relations d'orientations expérimentales α/α et les avons comparées aux données théoriques du tableau 5.1. Le calcul de la trace de la matrice ε , reliant les matrices de rotation α/α expérimentales et théoriques selon l'expression $\Delta\exp = \varepsilon \cdot \Delta th$ [GEY03], nous permet de déterminer l'écart angulaire θ entre les matrices $\Delta\exp$ et Δth . Les valeurs de θ , comprises entre 0,5 et 2,5°, respectent la tolérance habituelle de 5° [GEY03].

L'ensemble de ces expertises confirme par conséquent le respect des relations de Burgers α/β ainsi que α/α dans la microstructure de la gaine d'alliage Ti6242S issue de l'EGV.

La mesure des traces expérimentales est relativement délicate étant donnée la finesse de la microstructure de l'alliage Ti6242S à l'issue de l'EGV. Cependant, 20 traces α ont pu être mesurées dont 6 dans la zone de réalisation du pointé β (figure 5.6). Ces dernières ont été comparées aux traces des plans d'habitat théoriques $\{334\}_\beta$ et $\{344\}_\beta$. Les résultats révèlent un écart avec la théorie de 3.6°, inférieur à l'incertitude expérimentale, mais ne permettent pas de départager les deux types de plans d'habitat proposés.

Par ailleurs, l'ensemble des traces expérimentales mesurées ont été comparées aux traces des plans d'habitat théoriques $\{\bar{1}50\}_\alpha$ et $\{\bar{5}10\}_\alpha$ exprimés dans le repère α . L'histogramme de la figure 5.7 représente la fréquence cumulée des écarts entre trace expérimentale et trace théorique. Il met en évidence qu'environ 80% des mesures expérimentales se situent à moins de 5° d'écart avec la théorie.

Cette correspondance entre traces théoriques et expérimentales, étayant les observations micrographiques et les résultats d'orientations entre phases α/α et α/β , permet de conclure au caractère martensitique de la microstructure Ti6242S brute d'EGV. Ce résultat est en parfait accord avec l'étude menée par T.Ahmed et al. sur les transformations de phases d'alliages de titane $\alpha+\beta$, montrant que des taux de refroidissement excédant 410°C/s produisent une microstructure totalement martensitique [AHM98].

L'étude par EBSD de la microstructure des composites filamentaires SCS-6/Ti6242S brute d'EGV nous a permis de montrer que la microstructure Ti6242S après EGV, obtenue par un refroidissement très rapide depuis l'état liquide, est très fine, métastable et possède une microstructure du type martensitique.

5.1.3 Microstructure Ti6242S traitée thermiquement

La microstructure de la gaine de Ti6242S obtenue après un traitement thermique équivalent au cycle thermique de la compaction isostatique à chaud (figure 5.8b) présente une

morphologie générale proche de celle de l'alliage Ti6242S brut de forgeage (figure 1.7), très différente de celle brute d'EGV (figure 5.8a).

La matrice du composite filamentaire traité thermiquement est constituée de grains α primaire dont la taille varie entre 10 et 50 μm et d'une microstructure β transformée (figure 5.8b). Cette dernière se compose d'aiguilles α de quelques micromètres d'épaisseur entre lesquelles subsiste une phase β résiduelle de 0.5 μm d'épaisseur en moyenne (figure 5.9). Les grains α primaires se situent de manière préférentielle dans la zone proche de l'interface filament/matrice riche en carbone, ce dernier ayant un caractère alphagène.

Malgré la visualisation de la phase β par MEB, il demeure très difficile de réaliser un pointé EBSD sur cette phase, dont les angles d'Euler caractéristiques sont nécessaires à l'étude des mécanismes d'évolutions microstructurales susceptible d'être envisagée. Pour pallier cette difficulté et en vue d'une étude ultérieure des transformations de phases, nous avons utilisé une méthode graphique permettant, à partir de pointés EBSD sur la phase α et en considérant les relations de Burgers α/β respectées, de déterminer indirectement les angles d'Euler du grain β parent. Contrairement à d'autres méthodes de détermination de l'état microstructural haute température d'un alliage, celle-ci ne nécessite pas la connaissance de fonctions de densité d'orientations [HUM99] ou bien encore de considérations sur la sélection de variants [HUM99] et de calculs matriciels [GLA03-a, GLA03-b]. Les figures de pôles des plans denses $\{0001\}_\alpha$ et des directions denses $\langle 2\bar{1}10 \rangle_\alpha$ des pointés α sont présentées à la figure 5.10. Ces projections stéréographiques permettent de reconstruire directement les pôles des plans denses $\{110\}_\beta$ et des directions denses $\langle 111 \rangle_\beta$. Ainsi, les angles d'Euler du grain β haute température correspondant sont déterminés, sans qu'il ne soit nécessaire de réaliser une analyse EBSD sur la phase β résiduelle.

Par ailleurs, les analyses EDX des phases α et β en présence mettent en évidence une partition des éléments d'alliage selon leur caractère alphagène ou bêtagène. Cette manifestation est très visible dans le cas du molybdène (figure 5.9). Ces analyses sont confortées par la réalisation d'une cartographie élémentaire du molybdène à l'aide d'une microsonde de Castaing (figure 5.11).

Par conséquent, le traitement thermique du composite filamentaire SCS-6/Ti6242S, qui induit une évolution de la microstructure globale de l'alliage de titane, tend à favoriser les évolutions microstructurales telles que la redistribution des éléments d'addition et la stabilisation de la matrice de Ti6242S.

5.1.4 Matériaux de comparaison

Les microstructures de la gaine de Ti6242S des composites filamenteux après EGV et après traitement thermique sont comparés avec celles de l'échantillon synthétique obtenu par mélange de Ti6242S+0.25% C trempé depuis l'état liquide (figure 3.26) et d'un ANAM.

L'échantillon Ti6242S+0.25% C présente une microstructure très fine, analogue à celle de la microstructure Ti6242S brute d'EGV. Les conditions de refroidissement appliquées au mélange Ti6242S+0.25% C sont représentatives de celles subies par le composite filamentaire lors de l'EGV. Après traitement thermique, la microstructure Ti6242S du mélange évolue vers une structure aux grains de taille plus importante, telle que celle rencontrée dans les composites filamenteux. Cette correspondance microstructurale entre matériaux "simulés" et matériaux "réels" confirme les analogies présentées au chapitre 3 concernant le comportement des précipités du type TiC_x .

2e variant	angle (°)	description de l'axe de rotation
1	0,00	identité
2	10,54	axe c
3	90,00	à +5.263° de l'axe (a1), dans le plan basal
4	90,00	à 180+5.263° de l'axe a1, dans le plan basal
5	60,83	à 99.03° de l'axe c, dans un plan contenant c et un axe à +5.26° de (a1+240°) dans le plan basal
6	60,00	axe (a1 + 240°) = a3
7	63,26	à 72.44° de l'axe c, dans un plan (a2,c) soit (a + 120°,c)
8	60,83	à 80.97° de l'axe c, dans un plan contenant c et un axe à +5.25° de (a+120°) dans le plan basal
9	63,26	à 72.44° de l'axe c, dans un plan (-a2,c) soit (a +300°,c)
10	60,83	à 80.97° de l'axe c, dans un plan contenant c et un axe à +5.25° de (a+240°) dans le plan basal
11	60,83	à 99.03° de l'axe c, dans un plan contenant c et un axe à +5.26° de (a1+60°) dans le plan basal
12	60,00	axe a1 + 60° (-a3)

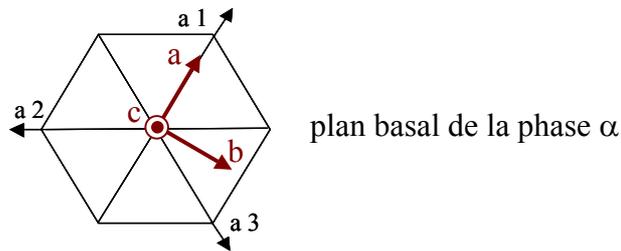


Tableau 5.2 : Désorientations entre variants α issus d'un même grain β en relations de Burgers α/β

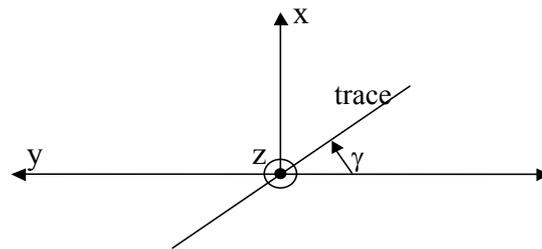


Figure 5.3 : Représentation d'une trace et de l'angle γ associé

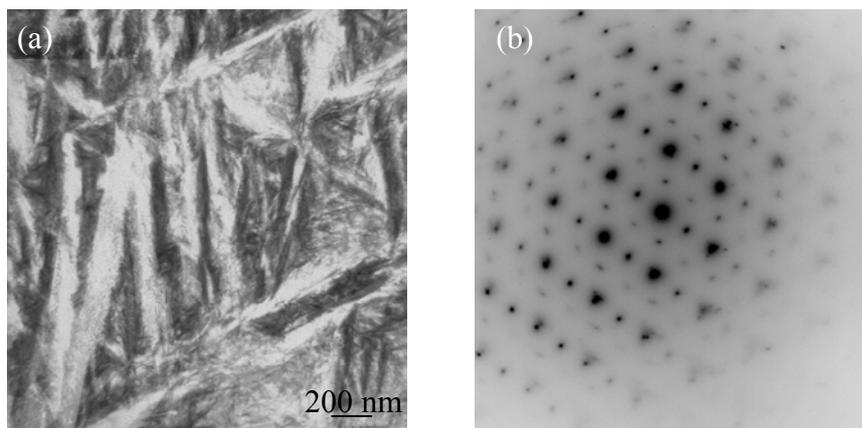


Figure 5.4 : Gaine de Ti6242S de composite filamenteuse brut d'EGV
 (a) micrographie MET
 (b) cliché de diffraction électronique (relations d'orientations de Burgers α/β)

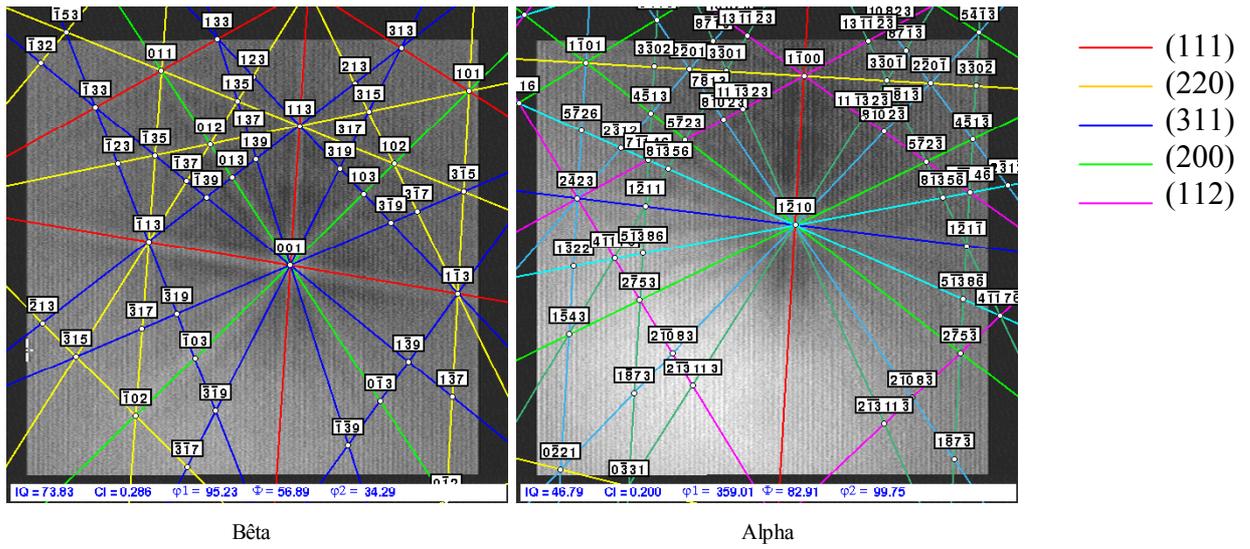


Figure 5.5 : Clichés EBSD indexés et angles d'Euler de phases β et α

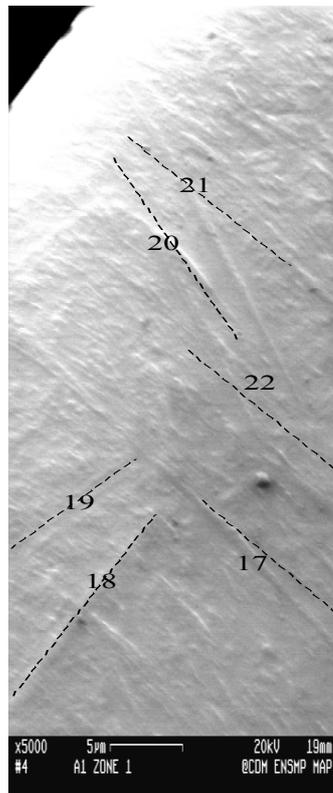


Figure 5.6 : Repérage de traces α dans la gaine de Ti6242S

Si l'on compare maintenant la microstructure de la gaine de Ti6242S des composites filamenteux traités thermiquement avec celle d'un ANAM, plusieurs remarques peuvent être formulées :

- l'ANAM possède une microstructure Ti6242S aciculaire "quasi" α au sein de laquelle la phase β résiduelle se situe aux joints de grains de la phase α (figure 1.10), contrairement à la microstructure des composites filamenteux traités thermiquement, composés d'une part de grains α primaires et d'une structure β transformée (figure 5.8),
- la proportion de phase allotropique α dans l'ANAM est supérieure à celle de la gaine de Ti6242S des composites filamenteux traités thermiquement.

Ces différences peuvent dans un premier temps être attribuées à une variation de la vitesse de refroidissement du matériau massif que représente l'ANAM par rapport au composite filamenteux de diamètre moyen 250 μm , refroidissement qui s'effectue de manière naturelle dans le four de traitement après le maintien à la température de traitement. Il est en effet envisageable qu'un refroidissement plus lent de l'ANAM agisse sur les transformations de phase ainsi que sur la quantité de carbone alphasé transféré depuis le filament vers la matrice. Une plus grande diffusion de carbone serait susceptible d'augmenter la proportion de phase α et un refroidissement plus lent pourrait conduire à une microstructure plus grossière.

5.2 Étude mécanique des composites filamenteux

L'approche mécanique des filaments de SiC gainés par la matrice de Ti6242 n'a pas pour objectif de déterminer ou pour le moins de prédire les performances des composites massifs résultants, mais de confirmer et compléter les investigations physico-chimiques qui visent à comprendre l'ensemble des mécanismes intervenant au cours de l'enduction des filaments et de la solidification du revêtement matriciel ainsi qu'au cours de traitements thermiques ultérieurs.

Cette étude à caractère mécanique a été basée sur la comparaison entre comportements en traction des filaments nus avant enduction et des filaments revêtus avant et après traitement thermique.

Pour aborder ces aspects mécaniques que ce soit au niveau des rigidités des composites filamenteux et de leurs constituants ou que ce soit au niveau des résistances à la rupture exprimées le plus souvent en terme de déformations à la rupture, un certain nombre d'hypothèses ont du être faites :

- bien que le comportement en traction des composites filamenteux étudiés puisse ne pas être totalement linéaire en raison de la plastification éventuelle de la matrice, ces matériaux sont considérés fragiles, la rupture du filament étant supposée entraîner instantanément la rupture de l'ensemble. En effet, en raison de la rigidité importante du filament par rapport à celle de la matrice presque quatre fois inférieure, la matrice n'est pas capable de supporter la charge appliquée au filament au moment de sa rupture. Il convient néanmoins de souligner que ce comportement fragile n'a pas lieu de se retrouver dans les pièces composites constitués de nombreux filaments puisque la charge relaxée lors de la rupture d'un filament n'est pas reprise par la matrice mais transmise aux filaments intacts les plus proches,
- l'opération d'enduction à très haute température mais pendant une durée très courte et les traitements thermiques à température modérée ne modifient pas la

rigidité des filaments de SiC. Cette hypothèse a d'ailleurs pu être confirmée par des essais de traction sur filaments SCS-6 nus et sur filaments dénudés,

- les comportements mécaniques intrinsèques des composites ne peuvent être mis en évidence que s'ils sont corrigés des états de contraintes résiduelles dus aux écarts de variations de volume des constituants au cours de leur refroidissement,
- pour ce qui est de la matrice en Ti6242S, les changements de volume combinent ceux correspondant à la dilatation thermique ($CTE_{SCS-6} = 4,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$; $CTE_{Ti6242S} = 9,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) et ceux correspondant aux transformations de phase.

Par conséquent, une première étape de l'étude mécanique permettant en particulier de mettre en évidence une dégradation des filaments et des évolutions de la matrice suivant sa microstructure, a consisté à évaluer les contraintes résiduelles dans les composites filamentaires à l'issue des opérations d'enduction et des traitements thermiques ultérieurs.

Une fois ces contraintes résiduelles évaluées, la comparaison des déformations à rupture effectives des filaments avant et après enduction, et après traitement thermique a permis de définir le niveau de dégradation des filaments.

Par ailleurs, les évolutions des rigidités et des limites d'élasticité de la matrice ont pu être rapprochées et corrélées avec celles de sa microstructure.

5.2.1 Évaluation des contraintes résiduelles

Compte tenu de l'excentricité du filament par rapport à la gaine de matrice des composites filamentaires testés en traction et de la différence de coefficient de dilatation thermique de chacun des constituants, ces composites filamentaires possèdent au repos et à température ambiante une courbure (figure 5.12), représentative des états de contraintes de chacun des constituants.

Par conséquent, la détermination analytique des états de contraintes du composite filamentaire brut d'EGV et après traitement thermique a été effectuée à partir des valeurs des rayons de courbure, en supposant respectée l'hypothèse selon laquelle les déformations résiduelles n'affectent pas dans leurs manifestations la planéité des sections des composites filamentaires.

La représentation schématique d'une section du matériau SCS-6/Ti6242S est illustrée à la figure 5.13. Les notations utilisées dans cette représentation et dans les calculs mécaniques effectués sont les suivantes :

- G : centre de gravité de l'ensemble de la section du composite filamentaire,
- G' : centre de gravité de la section de la matrice seule ($(S-s).dm = s.(df-dm)$)
- G'' : centre de gravité de la section du filament SCS-6
- S : aire de la section du composite filamentaire,
- s : aire de la section du filament SCS-6
- d_m : distance entre G (abscisse x) et G' (abscisse x')
- d_f : distance entre G' (abscisse x') et G'' (abscisse x'')
- D_m : diamètre de la section du composite filamentaire,
- D_f : diamètre du filament SCS-6
- $I_{x''_f}$ et $I_{x'_m}$: moments quadratiques des sections du filament et de la matrice seule par rapport à leur axe de flexion, respectivement x'' et x' ,
- R : rayon de courbure du composite filamentaire,

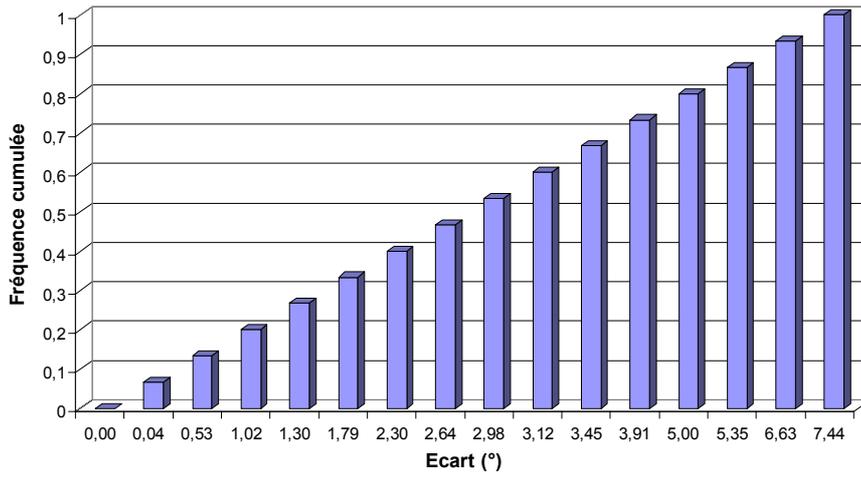


Figure 5.7 : Fréquence cumulée des écarts entre traces expérimentale et théorique

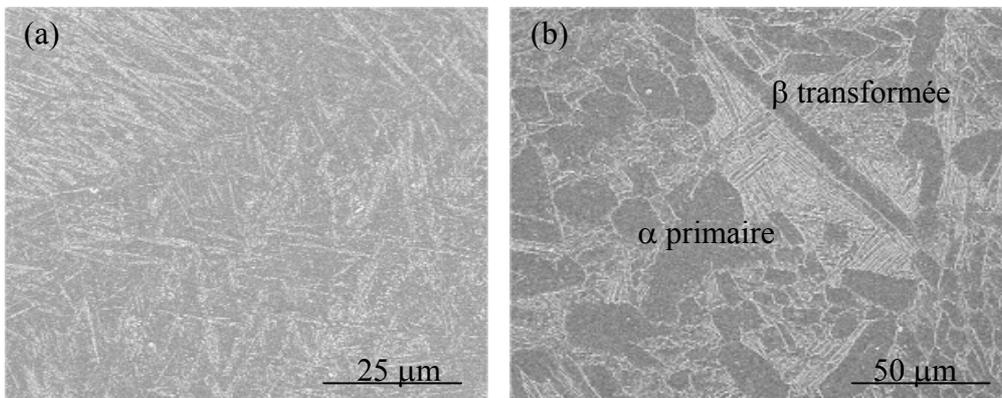


Figure 5.8 : Micrographies MEB de la gaine de Ti6242S de composites filaires
 (a) brute d'EGV
 (b) après traitement thermique

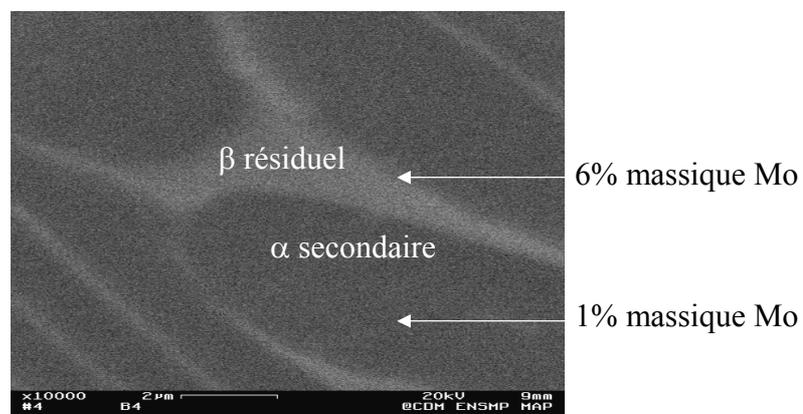
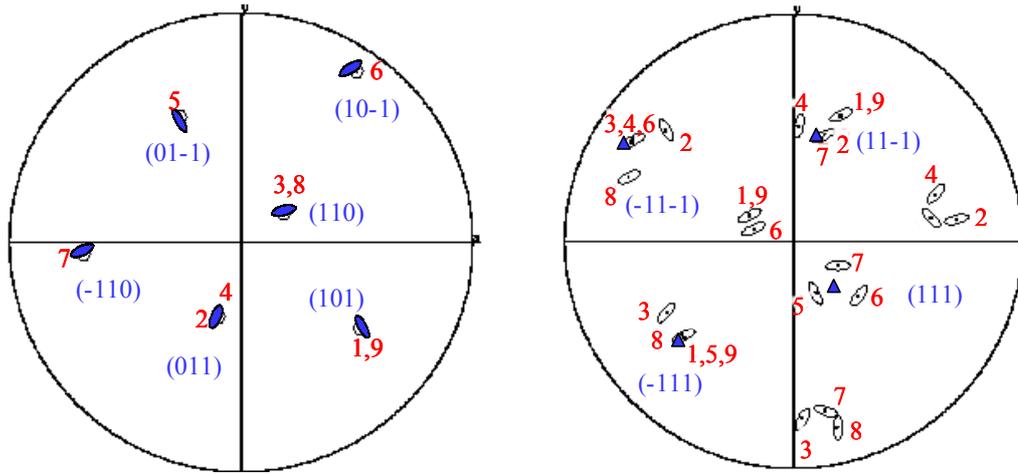


Figure 5.9 : Microstructure β transformée de composite filaire traité thermiquement et analyses EDX de molybdène



Pôles $\{0001\}$ (axes c) de pointés α
 Pôles $\{110\}$ β haute température

Pôles $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ (axes a) de pointés α
 Pôles $\{111\}$ β haute température

Figure 5.10 : Projections stéréographiques des phases α et β haute température en relations de Burgers α/β

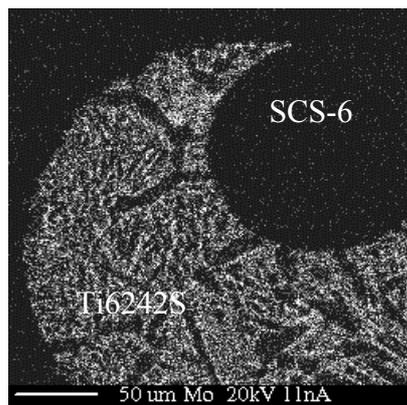


Figure 5.11 : Cartographie élémentaire du molybdène dans le composite filamentaire SCS-6/Ti6242S traité thermiquement



Figure 5.12 : Courbure du composite filamentaire SCS-6/Ti6242S brut d'EGV

- E_m : module d'Young de la matrice
- E_f : module d'Young du filament SCS-6
- Mx''_f et Mx'_m : moments fléchissants du filament en G'' et de la matrice en G'
- N_f et N_m : efforts normaux subits par le filament en G'' et par la matrice en G'
- y_f et y_m : ordonnées des points du filament (origine G'') et de la matrice seule (origine G')
- σ_f et σ_m : contraintes résiduelles dans le filament et dans la matrice

Les moments quadratiques des sections de chacun des deux constituants sont explicités sous la forme suivante :

$$Ix''_f = \frac{\pi D_f^4}{64}$$

$$Ix'_m = \frac{\pi D_m^4}{64} + S \cdot d_m^2 - \left(\frac{\pi D_f^4}{64} + s \cdot d_f^2 \right)$$

Le composite filamentaire au repos n'est soumis à aucune force extérieure, ce qui nous permet d'écrire le bilan des efforts normaux, des moments fléchissants en G' , ainsi que l'expression du rayon de courbure :

$$N_f + N_m = 0$$

$$Mx''_f + Mx'_m + N_f d_f = 0$$

$$\frac{1}{R} = \frac{Mx''_f}{E_f \cdot Ix''_f}$$

$$\frac{1}{R} = \frac{Mx'_m}{E_m \cdot Ix'_m}$$

Les contraintes résiduelles internes dans le filament et dans la matrice peuvent alors être écrites sous la forme d'une fonction de l'ordonnée y du point considéré :

$$\sigma_f = \frac{N_f}{s} + \frac{Mx''_f \cdot y}{Ix''_f} = \frac{N_f}{s} + \frac{E_f \cdot y}{R}$$

$$\sigma_m = \frac{N_m}{(S-s)} + \frac{Mx'_m \cdot y}{Ix'_m} = \frac{N_m}{(S-s)} + \frac{E_m \cdot y}{R}$$

La mesure du rayon de courbure a permis de quantifier les contraintes résiduelles et leur répartition dans une section de composite filamentaire SCS-6/Ti6242S. La figure 5.14 présente les résultats obtenus sur un filament élaboré en convection naturelle argon/hélium et possédant une fraction volumique de fibres de 20%. Le filament, globalement en compression, possède des contraintes résiduelles évoluant entre -390 MPa à l'interface filament/matrice et 10 MPa. La matrice de Ti6242S, globalement en tension, possède quant à elle des contraintes résiduelles évoluant entre 200 MPa à l'interface filament/matrice et -65 MPa.

Après traitement thermique, ce composite filamentaire possède un rayon de courbure quatre fois plus petit (une courbure quatre fois plus importante). Les contraintes résiduelles internes dans ce composite filamentaire traité thermiquement sont par conséquent quatre fois supérieures à celles calculées pour le matériau brut d'EGV. Le traitement thermique appliqué modifie donc notablement l'état de contraintes du composite SCS-6/Ti6242S.

5.2.2 Dégradation des filaments de SiC

A partir de ces résultats, les courbes contrainte-déformation obtenues lors des essais de traction sur composites filamenteux ont pu être exploitées, afin de déterminer les déformations à rupture effectives des filaments SCS-6 et de les comparer avec celle du filament avant EGV. Ainsi, il est possible de quantifier "in situ" l'état de dégradation du filament suite au procédé de mise en œuvre EGV sans obligatoirement passer par l'élimination du revêtement matriciel et de manière plus ou moins partielle l'élimination de la zone interfaciale de carbure.

Il est important de noter que la réalisation des essais de traction sur éprouvette de composite filamentaire a nécessité de redresser ces composites filamenteux avant de les fixer dans des talons en papier permettant l'application des efforts de traction. Cette opération revient à appliquer un moment fléchissant égal à l'opposé des moments fléchissants résiduels du filament et de la matrice. Le bilan des moments fléchissants en G' s'écrit alors :

$$Mx''_f + Mx'_m + N'_f d_f = -(Mx''_f + Mx'_m)$$

En considérant cette équation et celle relative au bilan des moments fléchissants en G' du composite filamentaire au repos, il est possible d'en déduire que $N'_f = 2N_f$. L'effort normal subit par le filament redressé étant égal à deux fois celui du composite filamentaire au repos, la déformation à rupture effective ε_f^R du filament SCS-6 s'exprime alors comme suit :

$$\varepsilon_f^R = \varepsilon_a^R + 2 \cdot \varepsilon_{rf}$$

avec ε_a^R la déformation à rupture apparente du filament, qui correspond à la déformation à rupture du composite filamentaire, et ε_{rf} la déformation induite par la présence dans le filament des contraintes résiduelles calculées ci-dessus. Les déformations à rupture apparentes des filaments sont après EGV de 1,2% et après traitement thermique de 0,8%.

Lorsque le composite filamentaire est redressé pour la réalisation des essais de traction, les distributions des contraintes dans les sections de la matrice et du filament sont homogènes. Le calcul de ε_{rf} peut par conséquent être effectué à partir de l'équation ci-dessous :

$$2\varepsilon_{rf} = -\frac{N'_f}{E_f} < 0$$

La déformation à rupture effective du filament ainsi déduite n'est inférieure à la valeur théorique de 1% de déformation à rupture du filament SCS-6 que dans le cas des composites filamenteux traités thermiquement, pour lesquels la déformation à rupture effective du filament au sein du composite filamentaire est de 0,4%. Ce résultat met en évidence :

- une dégradation du filament SCS-6 au cours du traitement thermique, ce qui est peu probable en raison de la présence d'une couche résiduelle protectrice de C+SiC et de la température modérée du traitement thermique vis-à-vis du SiC du filament,
- un effet d'entaille induit par l'accroissement d'épaisseur de l'interphase de TiC qui passe de 0,5 μm après EGV à 1 μm en moyenne après traitement thermique. Cette interphase fragile en tension, comme la matrice dont le coefficient de dilatation est voisin, ne peut que se fissurer prématurément et conduire à un infléchissement progressif des courbes contraintes-déformations, ce qui est observé. L'augmentation de la sollicitation en tension de ces fissures est susceptible de provoquer par effet d'entaille la rupture du filament et simultanément celle de la matrice,

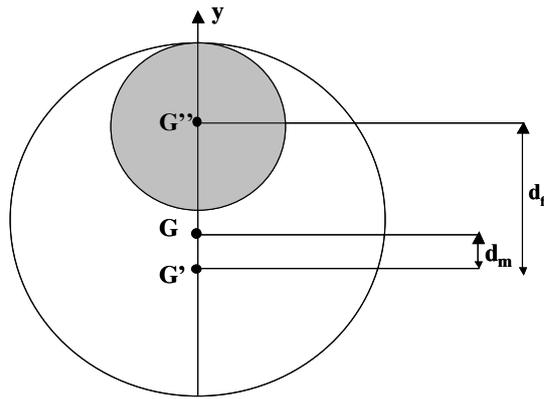


Figure 5.13 : Représentation d'une section de composite filamentaire SCS-6/Ti6242S

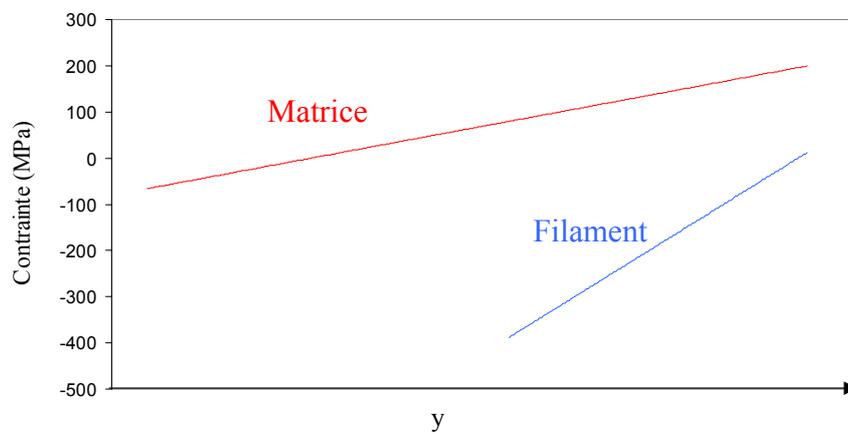


Figure 5.14 : Répartition des contraintes dans la section de composite filamentaire brut d'EGV au repos

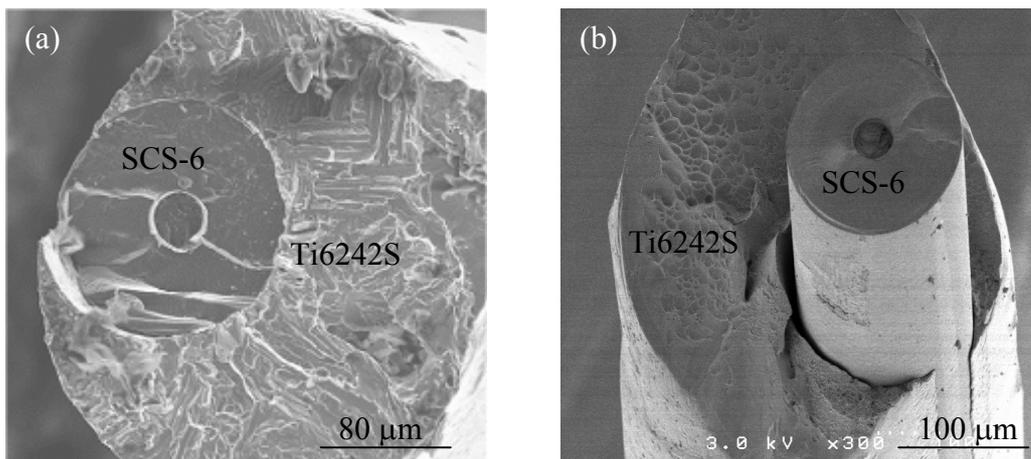


Figure 5.15 : Micrographies MEB-HR de profils de rupture de composites filamentaires SCS-6/Ti6242S

- (a) brute d'EGV
- (b) après traitement thermique

- une rupture prématurée de la matrice dont la fragilisation pourrait être importante en raison d'un accroissement très notable du taux de carbone transféré du revêtement du filament vers la matrice en tension. Sous l'action des effets d'entaille de l'interphase de carbure fissurée, la matrice pourrait se rompre de manière fragile et entraîner par surcharge et concentration de contrainte la rupture du filament.

Pour se focaliser sur une hypothèse plutôt qu'une autre, il convient donc d'aborder aussi les aspects mécaniques relatifs à la matrice.

5.2.3 Évolution des caractéristiques de la matrice de Ti6242S

5.2.3.1 Corrélacion entre rigidité et microstructure

Contrairement à celle des filaments SCS-6, la rigidité de la matrice de Ti6242S est modifiée par les conditions de mises en œuvre de l'EGV et de traitement thermique. La microstructure et plus particulièrement la fraction volumique de chacune des phases allotropiques influence en effet la valeur de la rigidité de la matrice, compte tenu des différences de rigidités des phases α et β du titane : $E_\alpha=110$ GPa et $E_\beta=90$ GPa. Il convient néanmoins de noter que malgré la présence d'une proportion faible mais non négligeable de phase β , la rigidité de l'alliage Ti6242S à l'état forgé est supérieure à celle du titane pur en raison de la présence des éléments d'alliage.

La rigidité de la gaine de Ti6242S est déterminée à partir du début de la courbe de chargement du composite filamentaire et en utilisant la loi des mélanges :

$$E_{composite}=E_f.V_f+E_m.V_m$$

Etant donné la faible épaisseur de l'interphase de carbure de titane, sa contribution à la rigidité apparente du composite filamentaire n'a pas été prise en compte. Dans ce cadre, les calculs ont montré une augmentation de la rigidité de la matrice de 100 à 115 GPa entre le composite filamentaire brut d'EGV et après traitement thermique. Cette accroissement peut à priori être relié à une modification microstructurale et plus particulièrement à une augmentation de la fraction volumique de phase α plus rigide que la phase β .

L'augmentation de la rigidité de la matrice après traitement thermique entraîne un accroissement des contraintes dans la gaine de Ti6242S, ce qui vient conforter l'évolution des états de contraintes constatée dans les composites filamenteux et déjà discutée au paragraphe 5.2.1.

5.2.3.2 Corrélacion entre limite d'élasticité et microstructure

Les courbes de traction des composites filamenteux mettent en évidence un changement de pente correspondant à la plastification de la gaine de Ti6242S et/ou éventuellement à la fissuration de l'interphase de TiC. L'évaluation de cette pseudo-limite d'élasticité pour les composites filamenteux permet de déterminer la limite d'élasticité effective de la gaine de Ti6242S, dont la valeur dépend de la microstructure de l'alliage et/ou du début d'endommagement de la zone interfaciale filament/matrice.

L'effort normal subit par la matrice des composites filamenteux redressés étant égal à deux fois celui du composite filamentaire au repos ($N'_m=2N_m$), la limite d'élasticité effective peut être mise sous la forme suivante :

$$\varepsilon_m^E=\varepsilon_d^E+2.\varepsilon_{rm}$$

avec ε_a^E la limite d'élasticité apparente de la matrice, qui correspond à la limite d'élasticité du composite filamentaire (égale à 0,85% à la suite de l'opération d'EGV et à 0,45% après traitement thermique), et ε_{rm} la déformation induite par la présence des contraintes résiduelles dans la matrice.

Étant donnée la distribution homogène des contraintes dans la matrice lorsque le composite filamentaire est redressé, ε_{rm} est le rapport de la contrainte résiduelle de tension dans la matrice par la rigidité de la gaine de Ti6242S déduite de l'exploitation des courbes de traction, soit :

$$2\varepsilon_{rm} = \frac{N_m}{E_m(S-s)} > 0$$

Les calculs réalisés ont mis en évidence une très faible réduction de la limite d'élasticité effective de la matrice par traitement thermique, évoluant de 0.9% à 0.8%, celle-ci restant très proche de la valeur théorique de 0.9%.

Il convient néanmoins de noter que certaines courbes contraintes-déformations obtenues sur des composites filamenteux après traitement thermique ne laissent pas apparaître de pseudo-limite d'élasticité mais un comportement fragile confirmé par les faciès de rupture correspondants (figure 5.15b), alors qu'à l'issue des opérations d'EGV, ces faciès sont toujours ductiles au niveau de la matrice (figure 5.15a). Les limites d'élasticité de la gaine de matrice traitée thermiquement pourraient ainsi ne pas être atteintes au moment de la rupture manifestement fragile des composites filamenteux traités thermiquement. Elles pourraient par conséquent être voisines ou supérieures à 1%.

Il est donc envisageable comme évoqué dans la section 5.2.2, qu'à la suite du traitement thermique, les effets d'entaille de l'interphase d'épaisseur croissante, combinés à une fragilisation de la matrice, soient à l'origine des ruptures des composites filamenteux, expliquant ainsi une apparente chute des déformations à rupture des filaments.

L'ensemble de l'approche mécanique qui a été effectuée, confirme l'étude microstructurale révélant qu'à l'issue des opérations d'EGV, la matrice est de microstructure très fine et de comportement ductile malgré la présence significative des précipités de carbure de titane de composition sous-stœchiométrique. Les effets du traitement thermique similaire à celui effectué pendant la consolidation des composites conduisent à une résorption des précipités de carbure. Cependant, l'augmentation de l'épaisseur de l'interphase fragile et l'augmentation de la taille de la microstructure, par ailleurs enrichie en phase α , conduisent à une fragilisation de l'ensemble. Il en résulte des ruptures beaucoup moins ductiles après traitement thermique qu'à l'issue de l'EGV.

5.3 Conclusion

La caractérisation microstructurale de la gaine de Ti6242S après EGV a permis de conclure au caractère métastable de cette microstructure fine de type martensitique, issue d'un refroidissement très rapide depuis l'état liquide. Un traitement thermique équivalent au cycle thermique de compaction isostatique à chaud entraîne une évolution de la gaine de Ti6242S vers une microstructure "quasi" α de taille de grains plus importante, dont la morphologie générale se rapproche de l'état brut de forgeage de l'alliage. Ce comportement et plus particulièrement l'augmentation de la proportion de phase α , a été validé par l'approche mécanique, basée sur la comparaison des comportements propres du filament SCS-6 et de la matrice d'alliage Ti6242S après EGV et après traitement thermique. Par ailleurs, les exploitations des essais mécaniques par la prise en compte des contraintes résiduelles

auxquelles sont soumis les constituants des composites filamenteux, a montré que les performances en terme de déformation à rupture effective du filament et de limite d'élasticité effective de la matrice ne sont guère réduites après l'opération d'EGV mais sont réduites après traitement thermique, en raison d'une fragilisation importante induite par le taux de carbone transféré.

Conclusion et perspectives

L'objectif principal de l'étude consistait à comprendre les phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors de la mise en œuvre par EGV de composites filamentaires SCS-6/Ti6242S, à proposer des modèles et mécanismes permettant de décrire ces processus et à développer des voies d'optimisation afin de fiabiliser le procédé et promouvoir ainsi l'industrialisation de ces composites SiC/Ti.

Les principaux verrous identifiés initialement comme limitant à la fois les performances thermo-mécaniques de ces composés et le respect des spécifications industrielles en terme de morphologie sont le transfert de carbone depuis le filament vers la matrice et les difficultés de mouillage lors de l'entrée dans le bain liquide du filament céramique revêtu de carbone.

Afin d'appréhender précisément le comportement du revêtement de carbone du filament en interaction avec la matrice d'alliage Ti6242S liquide puis solide et les effets correspondants sur les matériaux synthétisés, un modèle de solidification et de formation de la zone interfaciale a été proposé. Celui-ci a été validé par une étude microstructurale exhaustive, s'attachant à la caractérisation des produits de la zone de réaction et également à la microstructure propre à l'alliage Ti6242S. Le composite filamentaire brut d'EGV est constitué de trois composantes microstructurales juxtaposées : une interphase continue de carbure de titane à l'interface filament/matrice, une zone eutectique (co-précipitation de $TiC_{0,5}$ et de Ti6242S) et une microstructure de type martensitique de l'alliage de titane. Toutefois, l'application d'un traitement thermique permet une redistribution des précipités de carbure de la zone interfaciale et plus particulièrement conduit à une réduction de leur taille de sorte que les précipités sub-microniques résultant ne peuvent avoir l'effet fragilisant que l'on pouvait craindre.

La modification du système de refroidissement de l'appareillage EGV a cependant mis en évidence le gain de performances mécaniques induit par l'utilisation d'une convection forcée d'hélium, associée à un fort coefficient d'échange convectif. Le transfert de carbone, limité par ce système, reste néanmoins trop important pour empêcher la formation des phases fragilisantes constituant la zone de réaction interfaciale.

A ce stade, les propriétés thermo-mécaniques des composites SCS-6/Ti6242S sont conformes aux spécifications Snecma Moteurs. Cependant, la morphologie générale des composites filamentaires élaborés par EGV présente, dans des conditions de grandes vitesses de défillement nécessaires à l'obtention d'une fraction volumique de fibres comprise entre 30% et 35%, une excentricité de la gaine de Ti6242S par rapport au filament céramique. Ce comportement est le résultat d'un défaut de mouillage réactif de l'alliage de titane sur le filament.

Pour pallier cette difficulté, un revêtement pré-EGV de faible épaisseur de TiC sur filament SCS-6 a été mis en œuvre par RCVD. Ce dépôt, mouillable par le titane, a permis d'obtenir des composites filamentaires de revêtement concentrique avec le filament, à des vitesses où jusqu'alors la gaine de titane était systématiquement excentrée. Cependant, cette optimisation des conditions de couplage filament/matrice et plus particulièrement de mouillage, introduit de nouveaux verrous. En effet, le caractère axisymétrique du composite filamentaire ainsi formé engendre la formation d'instabilités capillaires de type Plateau-Rayleigh. La colonne d'alliage de titane liquide, d'épaisseur importante à grande vitesse, évolue spontanément vers un état de minimisation d'énergie de surface avant qu'elle n'ait eu le temps de se solidifier.

Une nouvelle adaptation du système de convection forcée est par conséquent en cours. Elle consiste en l'ajout de buses de refroidissement dès la sortie du bain liquide, afin de solidifier

encore plus rapidement les couches externes de la gaine de Ti6242S et d'éviter la formation de ces instabilités capillaires.

Par ailleurs, les opérations EGV sur filaments SCS-6+TiC ont révélé une rupture en défilement du composite filamentaire aux alentours de 3 m/s, provoquée par l'emport d'une goutte hors du ménisque supérieur de la charge liquide d'alliage de titane Ti6242S. Ce phénomène doit faire l'objet d'une étude complémentaire, afin d'estimer les facteurs relatifs à sa formation et de reconsidérer si nécessaire certaines solutions technologiques, l'objectif étant de travailler à des vitesses de défilement proches de 6 m/s (fraction volumique de fibres de l'ordre de 35%).

De plus, une étude comparative plus approfondie, particulièrement sur le plan mécanique, entre le contrôle du mouillage par une opération d'enduction de Ti6242S préalable à l'EGV et par un pré-revêtement de TiC par RCVD permettrait d'évaluer l'intérêt relatif entre ces deux méthodes. Dès maintenant, il est possible d'affirmer que le revêtement de TiC obtenu par RCVD conduit à l'obtention d'une interphase de morphologie continue et d'épaisseur inférieure à 0.5 μm , alors qu'après une double enduction, l'interphase est accidentée et d'épaisseur susceptible de déprécier les caractéristiques mécaniques, ainsi que l'ont montré les traitements thermiques.

Par ailleurs, dans le cas où le revêtement préalable de TiC serait considéré comme étant la solution la plus satisfaisante, il serait envisageable d'améliorer encore les conditions de mouillage à l'aide d'éléments de protection de ce revêtement contre l'oxydation.

Références bibliographiques

- [AHM98] T.Ahmed and H.J.Rack, "Phase transformations during cooling in alpha + bêta titanium alloys", *Materials science and engineering*, 1998, A243, 206-211.
- [AIME77] "Failure modes in composites IV", *The metallurgy society of AIME*, J.A.Cornie and F.W.Crossman, 1977.
- [BAC02] R.Baccino, Y.Bienvenu, P.Blanchard, D.Bouvard, H.Burlet, P.Dorémus, M.Grobras, J.-M.Heintz, J.-M.Missiaen, H.Pastor, G.Puente, and J.-M.Quenisset, "Métallurgie des poudres", *Mécanique et Ingénierie des Matériaux*, Lavoisier, Hermes, 2002.
- [BAD00] C.Badini, G.Ubertalli, D.Puppo, and P.Fino, "High temperature behaviour of a Ti-6Al-4V/TiCp composite processed by BE-CIP-HIP method", *Journal of materials science*, 2000, 35, 3903-3912.
- [BAI01] K.Ho Baik and P.S.Grant, "Chemical interaction between sigma 1140+ SiC fibre and Ti-6Al-4V", *Scripta mater.*, 2001, 44, 607-612.
- [BAR99] M.I.De Barros, D.Rats, L.Vandenbulcke, and G.Farges, "Influence of internal diffusion barriers on carbon diffusion in pure titanium and Ti-6Al-4V during diamond deposition", *Diamond and related materials*, 1999, 8, 1022-1032.
- [BLA97] V.D.Blank and B.A.Kulnitskiy, "The habit plane of martensite at BCC-HCP phase transformation", *Scripta materialia*, 1997, 37, 3, 373-376.
- [BOU87] J.Bouix, M.Cromer, J.Dazord, H.Mourichoux, J.L.Ponthenier, J.P.Scharff, C.Vincent, and H.Vincent, "Approche thermodynamique de la CVD réactive de SiC et de TiC à partir du système hétérogène MCl₄-H₂-C (M=Si,Ti)", *Rev.Int.Hautes Tempér.Réfract.*, 1987, 24, 5-26.
- [BRO04] L.J.Broutman and R.H.Krock, "Composite materials", *Metallic Matrix Composites*, K.G.Kreider, 2004, 4, 283.
- [BUS01] L.S.Bushnev, L.V.Chernova, and N.V.Girsova, "Gorsky effect and diffusion of carbon in grade VT1-0 titanium", *The Physics of Metals and Metallography*, 2001, 92, 3, 251.
- [CAR01] N.Carrère, D.Boivin, R.Valle, and A.Vassel, "Local texture measurements in a SiC/Ti composite manufactured by the foil-fibre-foil technique", *Scripta materialia*, 2001, 44, 867-872.
- [COC99] E.Cochelin, F.Borit, G.Frot, M.Jeandin, L.Decker, D.Jeulin, B.Altaweel, V.Michaud, and P.Noel, "Oxidation and particle deposition modeling in plasma spraying of Ti-6Al-4V/SiC fiber composites", *Journal of thermal spray technology*, 1999, 8, 1, 117-124.
- [COL77] J.Colwell, G.W.Powell, and J.L.Ratliff, "An analysis of reaction diffusion in metal-non-metal systems", *Journal of materials science*, 1977, 12, 543-548.
- [DAH00] I.Dahan, U.Admon, N.Frage, J.Sariel, and M.P.Dariel, "Diffusion in Ti/TiC multilayer coatings", *Thin solid films*, 2000, 377-378, 687-693.

- [DAM98] B.Dambrine, M.Garnier, J.Hamburger, Y.Honnorat, and L.Molliex, "Procédé d'enduction métallique de fibres par voie liquide", 1998, 2773820, 9800644.
- [DEZ01] O.Dezellus, F.Hodaj, A.Mortensen, and N.Eustathopoulos, "Diffusion - limited reactive wetting : spreading of Cu - Sn - Ti alloys on vitreous carbon", *Scripta mater.*, 2001, 44, 2543-2549.
- [DEZ02] O.Dezellus, F.Hodaj, and N.Eustathopoulos, "Chemical reaction-limited spreading : the triple line velocity versus contact angle relation", *Acta materialia*, 2002, 50, 4741-4753.
- [DU00] Y.Du and J.C.Schuster, "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Titanium-Silicon-Carbon system", *J.Am.Ceram.Soc.*, 2000, 83, 1, 197-203.
- [DUD97] H.J.Dudek, R.Borath, R.Leucht, and W.A.Kaysser, "Transmission electron microscopy of the fibre-matrix interface in SiC-SCS-6-fibre-reinforced IMI834 alloys", *Journal of materials science*, 1997, 32, 5355-5362.
- [EVE00] C.Even, Thèse présentée à l'Université Bordeaux I, "Conception, élaboration et caractérisation d'un matériau composite à matrice de titane renforcée par des fibres continues de carbone", 2000, n°2323.
- [FEI02] J.Feigenblum, Thèse présentée à l'INP Grenoble, "Procédé inductif d'enduction métallique de fibres par voie liquide", 2002, n°0039
- [FRA02] N.Frage, N.Froumin, and M.P.Dariel, "Wetting of TiC by non-reactive liquid metals", *Acta materialia*, 2002, 50, 237-245.
- [FRA04] P.-E. Frayssines, Note interne, Laboratoire EPM-MADYLAM, Grenoble, 2004
- [GEY00] N.Gey, M.Humbert, and H.Moustahfid, "Study of the alpha beta transformation of a Ti-6Al-4V sheet by means of texture change", *Scripta materialia*, 2000, 42, 525-530.
- [GEY02] N.Gey and M.Humbert, "Characterization of the variant selection occurring during the alpha-beta-alpha phase transformations of a cold rolled titanium sheet", *Acta materialia*, 2002, 50, 277-287.
- [GEY03] N.Gey and M.Humbert, "Specific analysis of EBSD data to study the texture inheritance due to the beta-alpha phase transformation", *Journal of materials science*, 2003, 38, 1289-1294.
- [GEY96] N.Gey, M.Humbert, M.J.Philippe, and Y.Combres, "Investigation of the alpha and beta texture evolution of hot rolled Ti-64 products", *Materials science and engineering*, 1996, A219, 80-88.
- [GLA03-a] M.G.Glavicic, P.A.Kobryn, T.R.Bieler, and S.L.Semiatin, "An automated method to determine the orientation of the high-temperature beta phase from measured EBSD data for the low-temperature alpha-phase in Ti-6Al-4V", *Materials science and engineering*, 2003, A351, 258-264.
- [GLA03-b] M.G.Glavicic, P.A.Kobryn, T.R.Bieler, and S.L.Semiatin, "A method to determine the orientation of the high-temperature beta phase from measured EBSD data for

the low-temperature alpha phase in Ti-6Al-4V", *Materials science and engineering*, 2003, A, 346, 50-59.

[GOR67-a] H.Goretzki, "Neutron diffraction studies on titanium-carbon and zirconium-carbon alloys", *Phys.Stat.Sol.*, 1967, 20, K, 141-143.

[GOR99] S.Gorsse, Thèse présentée à l'Université Bordeaux I, "De nouvelles approches sur les matériaux composites à matrice de titane", 1999, n°2080

[GOU22] F.S.Goucher and H.Ward, "The thickness of liquid films formed on solid surfaces under dynamic conditions", *Phil.Mag.*, 1922, 44, 1002-1004.

[GUO95] Z.X.Guo and B.Derby, *Prog.Mater.Sci.*, 1995, 39, 411.

[GUO97] S.Q.Guo, Y.Kagawa, H.Saito, and C.Masuda, "Microstructural characterization of interface in SiC fiber - reinforced Ti - 15V - 3Cr - 3Al - 3Sn matrix composite", *Materials science and engineering*, 1997, A246, 1998, 25-35.

[GUS97] A.I.Gusev, "Phase equilibria in the ternary system Titanium-Boron-Carbon : the sections TiC_{y-TiB_2} and $B_4C_{y-TiB_2}$ ", *Journal of solid state chemistry*, 1997, 133, 205-210.

[HAL92] I.W.Hall, J.-L.Lirn, Y.Lepetitcorps, and K.Bilba, "Microstructural analysis of isothermally exposed Ti/SiC metal matrix composites", *Journal of materials science*, 1992, 27, 3835-3842.

[HAL93] E.L.Hall and A.M.Ritter, "Structure and behavior of metal/ceramic interfaces in Ti alloy/SiC metal matrix composites", *J.Mater.res.*, 1993, 8, 5, 1158-1168.

[HAN04] "Materials properties handbook : Titanium alloys", The materials information society, 2004.

[HU94] D.Hu and M.H.Loretto, "Coarsening of TiC particles in a rapidly solidified Ti6Al4V-TiC composite", *Journal of alloys and compounds*, 1994, 209, 167-173.

[HUM02] M.Humbert and N.Gey, "The calculation of a parent grain orientation from inherited variants for approximate (b.c.c.-h.c.p.) orientation relations", *Journal of Applied Crystallography*, 2002, 35, 401-405.

[HUM99] M.Humbert and N.Gey, "Restitution conditions of the parent cubic texture from the inherited hexagonal texture in the beta-alpha phase transformation", *Journal of Applied Crystallography*, 1999, 32, 21-26.

[JON88] C.Jones, C.J.KIELY, and S.S.Wang, "The characterization of an SCS6/Ti-6Al-4V MMC interphase", *J.Mater.res.*, 1988, 4, 2, 327-335.

[KOO99] B.J.Kooi, M.Kabel, A.B.Kloosterman, and J.Th.M.De Hosson, "Reaction layers around SiC particles in Ti : an electron microscopy study", *Acta materialia*, 1999, 47, 10, 3105-3116.

[KOR02] P.A.Korzavyi, L.V.Pourovskii, H.W.Hugosson, A.V.Ruban, and B.Johansson, "Ab initio study of phase equilibria in TiC_x ", *Physical review letters*, 2002, 88, 1, 015505-1-015505-4.

- [KOV96] L.V.Kovalenko, V.I.Antipov, A.Y.Afanas, and L.V.Vinogradov, "Interphase interaction in production of the titanium-carbon fibre composite", *Journal of advanced materials*, 1996, 3, 3, 215-217.
- [KRI97] S.Krishnamurphy and D.B.Miracle, "On the role of carbon diffusion during fiber/matrix reaction in SiC fiber reinforced Ti-based MMCs", *Proceedings of ICCM-11*, 1997, III-399-III-407.
- [KUU00] L.Y.Kuo and P.Shen, "On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals - effects of electric field, substrate temperature and second phase", *Materials science and engineering*, 2000, A276, 99-107.
- [LAN42] L.Landau and B.Levich, "Dragging of a liquid by moving a plate", *Acta Physico Chimica USSR*, 1942, 17, 42.
- [LAN96] K.Landry and N.Eustathopoulos, "Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems : linear spreading", *Acta materialia*, 1996, 44 (10), 3923-3932.
- [LAN97] K.Landry, C.Rado, R.Voitovich, and N.Eustathopoulos, "Mechanisms of reactive wetting : the question of triple line configuration", *Acta materialia*, 1997, 45 (7), 3079-3085.
- [LAN98] K.Landry, S.Kalogeropoulou, and N.Eustathopoulos, "Wettability of carbon by aluminium and aluminium alloys", *Materials science and engineering*, 1998, A254, 99-111.
- [MAR83] P.Martineau, Thèse présentée à l'Université Bordeaux I, "Les composites à renfort filamentaire de carbure de silicium et à matrice à base de titane", 1983, n°1875.
- [MAS90] T.B.Massalski, "Binary Alloy Diagrams", 2nd edition, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1990, 1, 888-891.
- [MUR87] J.L.Murray, "Phase diagram of titanium binary alloys", ASM International, Metals Park, Ohio, 1987, 47.
- [NIS95] Y.Nishida, "Recent developments in MMCs", *Advanced Structural Fiber Composites*, 1995, 293-304.
- [PAL01] A.Palavra, A.J.S.Fernandes, C.Serra, F.M.Costa, L.A.Rocha, and R.F.Silva, "Wettability studies of reactive brazing alloys on CVD diamond plates", *Diamond and related materials*, 2001, 10, 775-780.
- [PAR00] P.-F.Paradis and W.-K.Rhim, "Non-contact measurements of thermophysical properties of titanium at high temperature", *J.Chem.thermodynamics*, 2000, 32, 123-133.
- [PIE96] H.O.Pierson, "Handbook of refractory carbides and nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications", Noyes Publications, New Jersey, USA, 1996.
- [QUE01] D.Quéré, "Surfaces molles", *Ecole polytechnique*, 2001.
- [QUE98] D.Quéré and A.de Ryck, "Le mouillage dynamique des fibres", *Ann. Phys. n°1*, 1998, 23, 1-154.

- [QUI84] C.J.Quinn and D.L.Kohlstedt, "Solid-state reaction between titanium carbide and titanium metal", *Journal of the American Ceramic Society*, 1984, 67, 5, 305-310.
- [RIA99] S.Riaz and H.M.Flower, "Changes in γ -TiC stoichiometry during heat treatment of TiC reinforced Ti composites", *Materials Science and Technology*, 1999, 15, 1341-1348.
- [RIT90] A.M.Ritter, E.L.Hall, and N.Lewis, "Reaction zone growth in Ti-base/SiC composites", *Materials res.soc.symp.proc.*, 1990, 194, 413-421.
- [SAN02] R.A.Sanguinetti Ferreira, "Transformacao de fase : aspectos cineticos e morfologicos", Editora Universitaria, UFPE, 2002.
- [SAR68] S.Sarian, "Diffusion of Carbon in TiC", *Journal of applied physics*, 1968, 38, 3305-3310.
- [SAR94] C.Sarrazin, R.Chiron, S.Lesterlin, and J.Petit, "Electron backscattering pattern identification of surface morphology of fatigue cracks in TA6V", *fatigue Fract.Engng Mater.Struct.*, 1994, 17, 12, 1381-1389.
- [SOL74] O.P.Solonina and N.M.Ulyakova, "Effect of carbon on the mechanical properties and structure of titanium alloys", *Titanium and its alloys*, 1974, 4, 28-30.
- [TIM96] Timet, *Documentation technique*, 1996
- [TOL85] B.Toloui, "Proceedings of the fifth international conference on composite materials (ICCM-V)", W.C.Harrigan, J.Strife, and A.K.Dhingra, TMS-AIME Warrendale PA, 1985.
- [VIN89] C.Vincent, J.Dazord, H.Vincent, and J.Bouix, "Dépôt de TiC sur fibres de carbone par CVD réactive : influence des conditions expérimentales sur les caractéristiques des fibres obtenues", *Journal of the Less-Common Metals*, 1989, 146, 1-15.
- [WAG02] F.Wagner, N.Bozzolo, O.Van Landuyt, and T.Grosdidier, "Evolution of recrystallisation texture and microstructure in low alloyed titanium sheets", *Acta materialia*, 2002, 50, 1245-1259.
- [WAR93] S.G.Warrier and R.Y.Lin, "TiC growth in C fiber/Ti alloy composites during liquid infiltration", *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1993, 29, 147-152.
- [WAR95-a] S.G.Warrier, "Developments in the processing of titanium matrix composites", *Key Engineering Materials*, 1995, 104-107, 475-482.
- [WAR95-b] S.G.Warrier and R.Y.Lin, "Interactions between SiC fibers and a titanium alloy during infrared liquid infiltration", *Metallurgical and materials transactions A*, 1995, 26, A, 1885-1894.
- [WAR96-a] S.G.Warrier and R.Y.Lin, "Infrared infiltration and properties of SCS-6/Ti alloy composites", *Journal of materials science*, 1996, 31, 1821-1828.
- [WAR96-b] S.G.Warrier, S.H.Chen, S.K.Wu, and R.Y.Lin, "Interface characterization of ceramic fiber-reinforced Ti alloy composites manufactured by infrared processing", *Metallurgical and materials transactions A*, 1996, 27, A, 1379-1394.

[WAR96-c] S.G.Warrier, R.Y.Lin, and S.K.Wu, "Liquid state infrared processing of SCS-6/Ti-6Al-4V composites", Metallurgical and materials transactions B, 1996, 27, B, 527-532.

[WAR99] S.G.Warrier and R.Y.Lin, "Physical chemistry of interfacial reactions during the fabrication of titanium matrix composites", ICCM9, 1999, 720-727.

[YAN04] Y.Q.Yang, Y.Zhu, Z.J.Ma, and Y.Chen, "Formation of interfacial reaction products in SCS-6 SiC/Ti₂AlNb composites", Scripta materialia, 2004, 51, 385-389.