HAL
open science

Physico-chimie des échanges matrice/renfort dans un matériau composite acier/TiC

Alice Courleux

To cite this version:

Alice Courleux. Physico-chimie des échanges matrice/renfort dans un matériau composite acier/TiC. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2011. Français. NNT : . tel-00642978v1

HAL Id: tel-00642978

https://theses.hal.science/tel-00642978v1

Submitted on 21 Nov 2011 (v1), last revised 17 Jul 2013 (v2)

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 : 133 - 2011 Année 2011

THESE

présentée
devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1
pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT
(arrêté du 7 août 2006)

PHYSICO-CHIMIE DES ECHANGES MATRICE/RENFORT DANS UN MATERIAU COMPOSITE ACIER/TiC

présentée et soutenue publiquement le 13 juillet 2011

par

Alice COURLEUX

Directeur de thèse : Jean-Claude VIALA
Co-encadrant : Olivier DEZELLUS

Jury :

Monsieur Christian BRYLINSKI	Université Lyon 1
Monsieur Jean-Marc CHAIX	INP Grenoble, rapporteur
Monsieur Olivier DEZELLUS	Université Lyon 1
Madame Elisabeth GAUTIER	Mines de Nancy
Monsieur Yann LE PETITCORPS	Université Bordeaux 1, rapporteur
Monsieur Nikhil KARNATAK	Mecachrome
Monsieur Jean-Claude VIALA	Université Lyon 1

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. A. Bonmartin**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur G. Annat
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. Simon
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J-F. Mornex
Secrétaire Général	M. G. Gay

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. Etienne
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : M. le Professeur F-N. Gilly
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. Bourgeois
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. Locher
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. Matillon
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. Farge

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. De Marchi
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. Fleury
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. Parrot
Département GEP	Directeur : M. N. Siauve
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. Akkouche
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. Goldman
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. Ben Hadid
Département Physique	Directeur : Mme S. Fleck
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme le Professeur I. Daniel
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. Collignon
Observatoire de Lyon	Directeur : M. B. Guiderdoni
Ecole Polytechnique Universitaire de Lyon 1	Directeur : M. P. Fournier
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. Pignault
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. Coulet
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J-C. Augros
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. R. Bernard

REMERCIEMENTS

J'ai eu le plaisir de réaliser ma thèse au sein du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces dans l'équipe « Multimatériaux métalliques et céramiques » dirigée par Jean-Claude VIALA, Directeur de Recherche CNRS à l'Université Lyon 1. Je le remercie pour avoir partagé sa vision de la recherche, son expérience, son savoir et ses anecdotes avec moi et surtout pour sa disponibilité. Grâce à lui, j'ai pu réaliser mon travail de thèse dans d'excellentes conditions et découvrir le monde de la recherche dans son aspect le plus attrayant.

Je tiens à remercier Olivier DEZELLUS, Maître de Conférences à l'Université Lyon 1, pour avoir co-encadré ce travail. Sa disponibilité, ses compétences et ses calculs thermodynamiques ont été des aides précieuses.

Merci à tous les deux pour vos explications des diagrammes de phases, ceux-ci me paraissent dorénavant beaucoup moins obscurs ! Et surtout merci de m'avoir donné la possibilité de réaliser une « thèse à l'ancienne » et le plaisir de communiquer sur mon travail de recherche en congrès nationaux et internationaux.

Je remercie la société MECACHROME pour avoir permis la réalisation de cette thèse et pour avoir fourni le matériau composite acier/TiC.

Mes remerciements vont à Jean-Marc CHAIX, Directeur de Recherche à Grenoble INP et Yann LE PETITCORPS, Professeur à l'Université Bordeaux 1 pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon travail de thèse. Je tiens à les remercier pour leur intérêt porté à mon travail.

Je souhaite également remercier Françoise BOSSELET pour ses explications et le partage de son savoir faire en diffraction des rayons X qu'elle a eu le temps de me transmettre avant son départ ; cela me fut bien utile !

Durant ce travail de recherche, j'ai été amenée à collaborer avec de nombreuses personnes qui m'ont fait partager leur expérience et leur savoir faire dans leur domaine respectif : Sabine

LAY, Chargée de Recherche au SIMAP à Grenoble, pour les explications et les observations MET ; Xavier KLEBER, Professeur à l'INSA Lyon, pour son initiation à l'effet Barkhausen…

Merci aux membres du LMI qui ont contribué au bon déroulement de ce travail en apportant leur assistance technique : Véronique en spectroscopie Raman ; Laurence en infra rouge ; Rodica et François en analyses thermiques.
Je remercie les personnes du LMI avec qui j'ai eu l'occasion de sympathiser autour d'une part de gâteau ou d'un verre.

Enfin, je tiens à exprimer ma vive sympathie à tous les doctorants et stagiaires qui ont contribué à la bonne ambiance du laboratoire : Jérôme, Miao et Olesya pour avoir partagé le bureau du bonheur (surtout lors des petits déjeuners, des goûters, des repas culturels et autres moments de partage) ; Nico la Surfeuse, Julien le Cabillaud, Krystelle et Victor pour leur occupation hebdomadaire de la terrasse du Toï Toï et les soirées gastronomiques.

Et pour finir, je remercie mes greluches, Chloé, Claire et Morgane, pour leur amitié et leur soutien tout au long de ces trois années malgré les kilomètres nous séparant.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS **4**

SOMMAIRE **6**

TABLE DES FIGURES **10**

TABLE DES TABLEAUX **13**

INTRODUCTION **14**

CHAPITRE I GENERALITES SUR LES COMPOSITES ET PRESENTATION DU MATERIAU **16**

I. GENERALITES SUR LES COMPOSITES 16

1. Les différents types de composites *16*

2. Rôle de l'interface dans un matériau composite *18*

3. Physico-chimie d'interface matrice/renfort *19*

4. Remplacement d'un alliage de titane par un composite à matrice aluminium *20*

II. LE COMPOSITE ACIER/TIC 22

1. Matrice 32CDV13 : données *22*

2. Elaboration du composite acier/TiC *24*

3. Microstructures du composite acier/TiC : observations optiques *25*

III. DONNEES ET CONSIDERATIONS THERMODYNAMIQUES DANS LE SYSTEME C-FE-TI ET LES SOUS-SYSTEMES ADJACENTS 27

1. Système binaire C-Ti *28*

2. Système binaire C-Fe *32*

3. Système binaire Ti-Fe *33*

4. Système ternaire C-Fe-Ti *34*

5. Application aux composites Fe-TiC *36*

IV. COMPOSITION ET PARAMETRE DE MAILLE DU RENFORT TIC 38

1. Les solutions solides sur le sous-réseau carbone : effet de O et N *39*

2. Les solutions solides sur le sous-réseau titane : effet de Cr, V, Mo *41*

CHAPITRE II TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES **46**

I. CARACTERISATION PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE MEB 46

1. Préparation des échantillons pour la MEB *47*

2. Utilisation du logiciel AnalySIS pour la détection des particules *47*

II. EXTRACTION DES PARTICULES DE TIC PAR DISSOLUTION CHIMIQUE SELECTIVE 50

III. CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DE RAYONS X 54

1. Préparation des échantillons de poudre pour la DRX *56*

2. Détermination de la taille des cristallites *58*

IV. OUTILS DE CARACTERISATION COMPLEMENTAIRES 64
1. Analyse chimique élémentaire 64
2. Microscopie électronique en transmission (MET) 65
3. Spectroscopie Raman 66
4. Mesure du bruit Barkhausen 69

CHAPITRE III BROYAGE : CARACTERISATION DES POUDRES DE DEPART ET APRES BROYAGE 72

I. POUDRES DE DEPART 72
1. TiC de départ 72
2. Poudre 32CDV13 82
II. BOULETTE COMPOSITE 85
III. TIC EXTRAIT DE LA POUDRE COMPOSITE 88
1. Effet mécanique du broyage sur le TiC 88
2. Effet du broyage sur la composition chimique de TiC 92
3. Conclusion 100

CHAPITRE IV CONSOLIDATION 102

I. CONSTITUTION ET MICROSTRUCTURE DES COMPOSITES MASSIFS 102
1. Composite extrudé 102
2. Composite HIP 111
3. Comparaison avec l'acier non renforcé HIP 115
4. Microstructure des composites extrudés ou HIP et bruit Barkhausen 116
5. Bilan 121
II. EFFET DE LA CONSOLIDATION SUR LE RENFORT TIC 121
1. Morphologie de TiC extrait des composites consolidés 121
2. Diffraction de rayons X sur TiC extrait des composites consolidés 126
3. Analyse chimique de TiC extrait des composites consolidés 129
4. Spectroscopie Raman 130
5. Analyse thermogravimétrique 132
6. Conclusion 133

CHAPITRE V TRAITEMENTS THERMIQUES 136

I. MODE OPERATOIRE 136
1. Caractérisation sur échantillons massifs 138
2. Caractérisation de TiC extrait après traitements thermiques 146
II. CONCLUSION 152

CHAPITRE VI PHYSICO-CHIMIE DES PROCESSUS INTERVENANT AU COURS DE L'ELABORATION ET DU TRAITEMENT THERMIQUE DES COMPOSITES 154

I. EVOLUTIONS DU RENFORT TIC : SYNTHESE 154
1. Tailles de particule et de cristallite 154

2. Paramètre de maille et composition chimique *156*
II. CONSIDERATIONS CINETIQUES 159
1. Diffusion dans le carbure de titane TiC *159*
2. Diffusion dans le fer *161*
3. Impact sur les échanges dans les composites *162*
III. PROCESSUS RESPONSABLES DES EVOLUTIONS OBSERVEES. 163
1. Migration du carbone dans l'acier *163*
2. 2. Mise en équilibre du couple acier/TiC *164*
3. Mûrissement d'Ostwald *166*
IV. PARAMETRE DE MAILLE DE TIC ET COMPOSITION CHIMIQUE 168
V. INCORPORATION DE L'OXYGENE DANS TIC 170
1. Mécanisme *170*
2. Conséquences sur la microstructure de la matrice *173*

CONCLUSIONS 174

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 178

ANNEXES 188

I. ANNEXE 1 : AFFINEMENT RIETVELD : THEORIE ET MISE EN ŒUVRE 188
1. Quelques notions sur la théorie de l'affinement Rietveld *188*
2. Mise en œuvre *191*
II. ANNEXE 2 : MESURES DU BRUIT BARKHAUSEN SOUS CONTRAINTES 194

TABLE DES FIGURES

Figure I.1 : (a) Vue schématique des différents MMC (b) Morphologie des particules [Cly95] 17
Figure I.2 : Rotor de l'hélicoptère EC120. (a) Couronne du rotor principal en 2009/SiC/15p. Règle de 30cm. (b) Rotor assemblé (Photos DWA Aluminium Composites, Inc.) 21
Figure I.3 : Système Fe-C-Cr-Mo ; section isotherme à 700°C du coin riche en fer, 0.35wt%C [Bra05] 23
Figure I.4 : Morceau brut de composite acier/TiC extrudé 25
Figure I.5 : Micrographie du composite acier/TiC extrudé 26
Figure I.6 : Micrographie du composite acier/TiC forgé 26
Figure I.7 : Micrographie du composite HIP 27
Figure I.8: Diagramme de phase binaire C-Ti [Jon98] 28
Figure I.9 : Evolution du paramètre de maille *a* de TiC en fonction de la stœchiométrie [Sto67] 30
Figure I.10 : Evolution du paramètre de maille de TiC en fonction de C/Ti d'après [Ram68, Sto67, Kip75, Fer03] 31
Figure I.11 : Diagramme binaire C-Fe, métastable en trait plein, stable en pointillé [DC06] 33
Figure I.12 : Diagramme binaire Fe-Ti [Jon98] 34
Figure I.13: Section verticale Fe-TiC_1 et zoom sur la solubilité de TiC_1 dans les phases riches en Fe (alpha, gamma, liquide) [Jon98] 35
Figure I.14: Produit de solubilité de TiC_1 dans les phases riche en fer [Dum99a] 35
Figure I.15 : Section isotherme à 1100°C de C-Fe-Ti et composition initiale du composite 37
Figure I.16 : Coin riche en Fer à 1600°C 37
Figure I.17 : Coin riche en fer du ternaire C-Fe-Ti à 1100°C 38
Figure I.18 : Valeurs en nm du paramètre de maille, *a*, en fonction de la fraction atomique, *x*, pour les solutions solides cubiques $TiC_{1-x}N_x$, $TiC_{1-x}O_x$ et $TiC_{1-x}N_{x/2}O_{x/2}$ d'après [Neu72, Len95, She02, Val03]. 40
Figure I.19 : Diagramme pseudo-ternaire du système TiN-TiC-TiO à 1100°C. Sur chaque ligne tracée, le paramètre de maille de l'oxycarbonitrure de titane conserve une valeur constante (donnée en Angströms) d'après [Neu72]. 41
Figure I.20 : Paramètre de maille *a* des solutions solides entre TiC et CrC, d'après [Boo97, Vel01] 43
Figure I.21 : Paramètre de maille *a* de la solution solide $Ti_{1-x}CV_x$ d'après [Tre66] 44
Figure I.22: Paramètre de maille *a* de la solution solide $Ti_{1-x}Mo_xC$ d'après [Mat74] [Rog77] [Bog88] [Lu01] ... 45
Figure II.1 : TiC départ (a) Image MEB (b) après détection des particules 49
Figure II.2: Composite extrudé (a) Image MEB (b) après détection des particules 50
Figure II.3 : Comparaison des diffractogrammes X de TiC de départ avant et après attaque HCl et HF 51
Figure II.4 : Cliché MEB sur TiC de départ (a) Brut (b) Passé dans HCl 52
Figure II.5 : Diffraction de TiC pour les radiations $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_β du cuivre et $L\alpha_1$ du tungstène. 56
Figure II.6 : Dépôt de la poudre TiC extrait sur la pastille de Silicium monocristallin 57
Figure II.7 : Détermination du polynôme de Caglioti 60
Figure II.8 : Fonction d'instrumentation du diffractomètre Philips 60
Figure II.9: Comparaison des résultats obtenus par la formule de Scherrer en fonction de (hkl) et de l'échantillon 63
Figure II.10 : Spectres Raman de $TiC_{0.97}$, $TiC_{0.9}$ et $TiC_{0.8}$ selon [Kle1978] 66
Figure II.11 : Spectre Raman de Ti_3SiC_2 et $TiC_{0.67}$ [Ame98] 67
Figure II.12: Spectre Raman de TiO_2 anatase et rutile 68
Figure II.13: Représentation schématique de la microstructure magnétique dans un grain de fer [Kle07] 69
Figure II.14 : Schéma de principe de Schéma de principe de l'appareillage de mesure du bruit Barkhausen 70
Figure III.1 : Images MEB de la poudre de TiC de départ 72
Figure III.2 : Répartition surfacique de la poudre de TiC de départ 73
Figure III.3: Cliché MET en champ clair de fines particules de TiC de départ 74
Figure III.4 : Image d'une particule de TiC de départ en champ clair (féret maximum 480 nm) 75
Figure III.5 : Diffraction de la particule de TiC 75
Figure III.6 : Image en champ noir avec le spot CN1 75
Figure III.7 : Image en champ noir avec le spot CN2 75
Figure III.8 : Diffractogramme du TiC de départ 78
Figure III.9: Comparaison du TiC de départ et de LaB_6 79
Figure III.10 : Comparaison des diffractogrammes sur différentes tailles de TiC de départ (25°-50°) 80

Figure III.11: Spectres Raman du TiC de départ (2x10s) 81
Figure III.12 : Image MEB de la poudre 32CDV13 82
Figure III.13 : Répartition surfacique de la poudre d'acier 32CDV13 83
Figure III.14 : Diffractogramme de la poudre d'acier 32CDV13 84
Figure III.15: Image MEB de la poudre composite acier/TiC 86
Figure III.16 : Analyse DRX de la poudre d'acier/TiC 86
Figure III.17 : Comparaison spectre DRX de la poudre TiC de départ et de la poudre acier/TiC 87
Figure III.18 : Image MEB de la poudre de TiC extrait de la poudre composite 88
Figure III.19 : Amas de particules de TiC extrait en champ clair 89
Figure III.20 : Diffraction de l'amas de particules de TiC extrait 89
Figure III.21 : Image en champ noir avec le spot CN1 89
Figure III.22 : Image en champ noir avec le spot CN2 89
Figure III.23 : Cliché en champ clair et diffraction de TiC extrait de la poudre composite 90
Figure III.24: Comparaison TiC extrait de la poudre composite et TiC de départ 91
Figure III.25 : Comparaison des diffractogrammes X du TiC extrait de la poudre avant et après séchage sous vide primaire à 300°C pendant 15h (1) 93
Figure III.26: Comparaison des diffractogrammes X du TiC extrait de la poudre avant et après séchage sous vide primaire à 300°C pendant 15h (2) 94
Figure III.27 : Comparaison des ATG à 380°C et 500°C sur le TiC extrait de la poudre composite 96
Figure III.28 : Diffractogrammes du TiC extrait de la poudre composite avant et après les ATG 97
Figure III.29 : Effet du faisceau sur le TiC extrait de la poudre (a) avant acquisitions (b) après 2x60s d'acquisition 98
Figure III.30 : Spectres Raman du TiC extrait de la poudre composite 99
Figure IV.1 : Images MEB du composite extrudé: (a) sens long, (b) sens travers 103
Figure IV.2 : Représentation 3D du composite extrudé 103
Figure IV.3 : Composite extrudé sens long après attaque Nital 104
Figure IV.4 : Diffractogramme du composite extrudé (sens travers) 105
Figure IV.5 : Diffractogramme de l'acier XC48 106
Figure IV.6 : Diffractogramme du composite extrudé sens long et sens travers 107
Figure IV.7 : Dénomination "avec" et "sans gaine" 108
Figure IV.8 : Diffractogrammes du MKST extrudé sens travers avec et sans gaine 109
Figure IV.9 : Microstructure de la gaine (a) zone interface gaine/composite, (b) (c) vers la périphérie 110
Figure IV.10 : Evolution de la microstructure de la gaine 110
Figure IV.11 : Clichés MEB composite HIP 112
Figure IV.12 : Zoom dans le liant du HIP 113
Figure IV.13 : Clichés MEB HIP après attaque Nital 113
Figure IV.14: Diffractogramme du composite HIP 114
Figure IV.15 : Diffractogramme du 32CDV13 HIP 115
Figure IV.16 : Clichés MEB du 32CDV13 HIP (Nital 0.25%) 116
Figure IV.17 : Mesures du bruit Barkhausen sur une plaque acier/TiC sens long 117
Figure IV.18 : Amplitude du signal Barkhausen dans le sens long. Mesure sur le sens long 118
Figure IV.19 : Signal Barkhausen mesuré dans le sens travers sans gaine 118
Figure IV.20 : Comparaison du signal Barkhausen entre un sens travers avec gaine et sans gaine dans le cas d'un petit capteur 119
Figure IV.21: Comparaison du signal Barkhausen du composite HIP et du composite extrudé sens travers 120
Figure IV.22 : Fibres de TiC après attaque du composite extrudé 123
Figure IV.23: Particules de TiC extrait de l'extrudé en champ clair 124
Figure IV.24 : TiC extrait d'un composite HIP 125
Figure IV.25 : TiC extrait d'un composite forgé 126
Figure IV.26: Comparaison des diffractogramme du TiC extrait de la poudre composite et du TiC extrait de l'extrudé 127
Figure IV.27 : Comparaison des diffractogrammes du TiC extrait de l'extrudé et extrait du HIP 128
Figure IV.28 : Spectres Raman de TiC extrait de l'extrudé 131
Figure IV.29 : Comparaison des spectres Raman de TiC extrait de l'extrudé et extrait de la poudre 132
Figure IV.30 : Comparaison des ATG sur TiC extrait de la poudre et extrait de l'extrudé 132
Figure IV.31 : Comparaison des diffractogrammes avant et après ATG 133
Figure V.1 : Montage expérimental des traitements thermiques 137
Figure V.2 : Extrudé sens travers (brut) 138
Figure V.3: Traité 8h à 1100° 138
Figure V.4 : Traité 2h à 1250°C 139

Figure V.5 : Traité 4h à 1250°C 139
Figure V.6 : Traité 15min à 1400°C 139
Figure V.7 : Traité 8h à 1400° 139
Figure V.8 : Traité 12 min à 1450° 140
Figure V.9 : Traité 15 min à 1600°C 140
Figure V.10 : Cliché MET après fusion 141
Figure V.11 Spectre EDS d'une particule de TiC dans le composite extrudé puis fondu 15 min à 1600°C (MEB-FEG) 142
Figure V.12 : Taille de particule de TiC : histogrammes des pastilles traitées thermiques 143
Figure V.13 : Approximation des histogrammes par une gaussienne 144
Figure V.14: Comparaison entre l'approximation Gaussienne et l'analyse statistique 146
Figure V.15: TiC extrait après 8h à 1100°C 147
Figure V.16: TiC extrait après 4h à 1250°C 147
Figure V.17 : TiC extrait après 2h à 1430°C 147
Figure V.18: TiC extrait après 15min à 1400°C 147
Figure V.19 : TiC extrait après 8h à 1400°C 148
Figure V.20: TiC extrait après 15min à 1600°C (fusion) 148
Figure V.21 : Modification du pic 100% de TiC en fonction du traitement thermique 150
Figure V.22 : Evolution de la taille moyenne de cristallite du TiC au cours du process 152
Figure VI.1 : Evolution de la taille de cristallite et taille de particule de TiC au cours du process 155
Figure VI.2 : Evolution du paramètre de maille de TiC au cours de l'élaboration et de traitements thermiques ultérieurs 157
Figure VI.3 : Diffusion du carbone, de l'oxygène et du titane dans TiC [Shc65, Van66, Ade67, Ere67, Sar68, Sar69, Koh70, Sch84, Jon96, DB99] 160
Figure VI.4: Diffusion du carbone, du chrome, du molybdène et de l'oxygène dans le fer [Swi67, Smi67, Piv69, Tak86, Bar91, She04] 162
Figure VI.5: Evolution de la teneur en Cr, Mo et V du TiC dans le composite acier/TiC au cours de l'élaboration. Compositions d'équilibre dans le composite d'après la base de données TCFE6 165
Figure VI.6 : Evolution de la taille de particules au cube en fonction du temps de maintien à 1250°C et 1400°C 167
Figure VI.7 : Points expérimentaux et évolution du paramètre de maille en fonction de C/Ti d'après [Ram68, Sto67, Kip75, Fer03] 169
Figure VI.8 : Points expérimentaux et évolution du paramètre de maille de $TiC_{1-x}O_x$ en fonction de O/C+O [Neu72]. 169
Figure VI.9 : Section isotherme à 1300°C du diagramme C-O-Ti d'après [Has81] et points expérimentaux (grille en at.%, axes en wt.%) 172
Figure VI.10 : Comparaison des profils gaussien et lorentzien 189
Figure VI.11: Affinement en Profile Matching du TiC extrait de la poudre avec étalon interne de Silicium (logiciel Fullprof) 192
Figure VI.12 : Affinement en Profile Matching du TiC extrait de la poudre avec étalon interne de Silicium (logiciel MAUD) 193
Figure VI.13 : Mesures du bruit Barkhausen dans le sens long sous compression longitudinale 194
Figure VI.14: Mesures du bruit Barkhausen dans le sens long sous compression transversale 195
Figure VI.15 : Mesures du bruit Barkhausen dans le sens travers sous compression transversale 195
Figure VI.16: Evolution de l'amplitude du signal Barkhausen en fonction de la contrainte du composite extrudé 196
Figure VI.17 : Evolution de l'amplitude du signal Barkhausen en fonction de la contrainte du composite HIP. 197

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Propriétés du 6092/SiC/17.5p et du 2009/SiC/15p-T4 [Mir01] 22
Tableau I.2 : Composition chimique élémentaire de l'acier 32CDV13 (Données Mecachrome. Fournisseur) 22
Tableau I.3: Composition chimique élémentaire de l'acier 32CDV13 (Norme AFNOR) 22
Tableau I.4 : Acier 32CDV13 ; Conditions de traitement et propriétés mécaniques à température ambiante de l'acier 32CDV13 23
Tableau I.5 : Système ternaire C-Cr-Ti: compositions préparées à haute température dans le domaine d'existence de la phase cubique TiC et paramètre de maille correspondant d'après [Boo97] 42
Tableau II.1: Analyse chimique de TiC avant et après traitement par HCl (24h, 25°C) (SCA-Solaize) 52
Tableau II.2 : Position des pics Raman du TiC dans la littérature 68
Tableau III.1: Données fournisseur du TiC de départ (en masse) 75
Tableau III.2 : Analyse par fluorescence X du TiC de départ (en masse) (SCA-Solaize) 76
Tableau III.3: Analyse chimique du TiC de départ (en masse) (SCA-Solaize) 76
Tableau III.4: Analyse chimique du TiC départ après attaque HCl (en masse et en atome) (SCA-Solaize) 76
Tableau III.5 : Analyse chimique élémentaire de la poudre 32CDV13 (SCA-Solaize) 83
Tableau III.6 : Affinement Rietveld du TiC extrait de la poudre composite 92
Tableau III.7 : Teneur en masse de O et H_2O dans TiC extrait de la poudre en fonction du mode de séchage (nd : non dosé) 92
Tableau III.8 : Composition chimique du TiC extrait de la poudre composite (SCA-Solaize) 95
Tableau III.9 : Composition chimique du TiC de départ traité HCl (SCA-Solaize) 95
Tableau IV.1 : Paramètre de maille et taille de cristallite de TiC extrait du composite extrudé 128
Tableau IV.2 : Paramètre de maille et taille de cristallite de TiC extrait du composite HIP 129
Tableau IV.3 : Composition chimique de TiC extrait de l'extrudé (eau : 2.11wt.%; O total : 5.62wt.% (SCA-Solaize) 129
Tableau IV.4 : Composition chimique du TiC extrait du HIP (eau : 1.8wt.%, O total : 6.37wt.%) (SCA-Solaize) 130
Tableau V.1 : Conditions des traitements thermiques 137
Tableau V.2: Quantification EDS 141
Tableau V.3: Régression Gaussienne 144
Tableau V.4: Analyse statistique taille particules 145
Tableau V.5: Composition chimique de TiC extrait de l'extrudé (eau : 2.11wt.%; O total : 5.62wt.%(SCA-Solaize) 148
Tableau V.6: Composition chimique du TiC extrait après 8h à 1400°C (eau : 0,45wt.% ; O total : 4,13wt.%) (SCA-Solaize) 149
Tableau V.7 : Composition chimique du TiC extrait fusion (eau : 0,23wt.%) (SCA-Solaize) 149
Tableau V.8: Affinement Rietveld selon MAUD après traitement thermique 151
Tableau V.9: Affinement Rietveld selon Fullprof après traitement thermique 151
Tableau VI.1: Analyses chimiques élémentaires et paramètre de maille du TiC au cours du process 158
Tableau VI.2: Analyse chimique et paramètre de maille du TiC au cours du process; M=Ti+Mo+V+Cr 158
Tableau VI.3 : Longueurs de diffusion $L=2\sqrt{Dt}$ dans TiC en 1h à 1100°C et à 1000°C 161
Tableau VI.4 : Longueur de diffusion $L=2\sqrt{Dt}$ dans le fer en 1h à 1100°C et 1000°C 162

INTRODUCTION

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'un projet de recherche associant différents partenaires universitaires (IJL Nancy, GEM Nantes, LAUM Le Mans, LMI Lyon1) et industriels (CEA, EADS, Mecachrome) sur un financement du pôle de compétitivité EMC2 (Ensembles Métalliques et Composites Complexes) des Pays de la Loire. L'objectif de ce programme, intitulé AMETIS (Advanced MEtallurgical Technologies for Innovative Systems), est d'aboutir à l'élaboration de pièces de démonstration à hautes propriétés mécaniques spécifiques en matériau composite à matrice métallique renforcée par des particules submicroniques pour différentes applications (sport automobile, aéronautique, nucléaire). Un point commun à l'ensemble des matériaux étudiés est leur élaboration par la voie métallurgie des poudres.

Pour réaliser ces avancées, plusieurs études ont été lancées en parallèle sur les aspects suivants: élaboration de poudres composites nano-structurées, réalisation de matériaux massifs par divers procédés de métallurgie des poudres, compréhension des processus d'échange renfort/matrice au cours de la consolidation, évaluation des propriétés mécaniques des matériaux denses, contrôle non destructif, assemblage. Il a été décidé que ces différentes études seraient dans un premier temps axées sur un matériau composite à matrice acier dont la Société Mécachrome maîtrise bien l'élaboration. Ce composite acier/TiC, commercialisé par Mecachrome pour des applications essentiellement en pistonnerie pour le sport automobile, a donc constitué un matériau modèle sur lequel les différents partenaires ont cherché à acquérir les données nécessaires au développement d'autres composites à plus fort potentiel.

Le LMI étant un laboratoire de chimie des matériaux, notre contribution au programme AMETIS a été focalisée sur la physico-chimie des échanges entre le renfort et la matrice au cours des différentes étapes de l'élaboration. Ces échanges sont caractérisés par le biais des évolutions de l'un des deux matériaux matrice ou renfort. L'évolution de la matrice acier est complexe car les évolutions de microstructures en métallurgie ne dépendent pas uniquement des changements de composition et de structure, mais aussi d'autres paramètres comme le temps ou encore la taille de grains. Dans le projet AMETIS, le suivi de la matrice est réalisé par l'Institut Jean Lamour à Nancy dans le cadre de la thèse de Mickael Mourot.

Pour notre part, nous avons fait le choix d'identifier, d'analyser et de quantifier les échanges par un suivi de la morphologie, de la composition et de la structure du renfort TiC. Cette approche nous a conduit à développer une méthodologie particulière reposant sur l'extraction du renfort par dissolution acide de la matrice. Trois objectifs ont été poursuivis dans le cadre de ce travail : tout d'abord mettre en évidence par la caractérisation fine du renfort, les processus physico-chimiques caractéristiques de chacune des étapes du procédé d'élaboration. Dans un second temps, utiliser l'ensemble des caractérisations afin de proposer des mécanismes responsables des évolutions observées. Enfin, des suggestions de modification du procédé pourront être avancée à des fins d'amélioration du matériau composite sur la base des mécanismes proposés.

Après quelques généralités sur les matériaux composites et plus particulièrement le rôle de la physico-chimie d'interface sur leurs propriétés, nous ferons une brève présentation du matériau acier/TiC au centre de cette étude. Nous présenterons ensuite les techniques de caractérisations utilisées avant de développer le corps du mémoire qui se compose de quatre chapitres.

Le chapitre III présente la caractérisation des poudres de départ ainsi que de la poudre composite résultant de l'étape de broyage.

Ensuite seront détaillés, respectivement dans les chapitres IV et V, les résultats de la caractérisation des poudres de TiC extraites des massifs obtenus par le procédé industriel de consolidation ou ayant subi un traitement thermique complémentaire.

Enfin, dans le dernier chapitre, les principaux phénomènes physico-chimiques responsables des évolutions observées seront identifiés et nous décrirons leur enchaînement au cours de l'élaboration et du traitement thermique du matériau composite.

CHAPITRE I GENERALITES SUR LES COMPOSITES ET PRESENTATION DU MATERIAU

Le matériau objet de cette étude est un composite à matrice métallique renforcée par des particules de carbure de titane TiC (25% en volume). On rappelle que ce matériau est élaboré par la Société Mecachrome par des procédés de métallurgie des poudres (MdP). Les constituants de départ sont donc de la poudre d'acier obtenue par atomisation d'un film à l'état liquide et de la poudre de TiC. La caractérisation détaillée de ces poudres sera présentée dans le Chapitre III, p. 72.

Dans le présent chapitre, nous donnerons la composition et quelques propriétés mécaniques de la matrice acier puis nous préciserons comment est élaboré le composite et comment apparaît sa microstructure en microscopie optique. Nous poursuivrons par l'exposé des données thermodynamiques et microstructurales sur le système ternaire C-Fe-Ti et des systèmes limitrophes d'intérêt. Ces données seront utiles pour la suite de l'étude ; par exemple pour rapprocher les évolutions observées sur le matériau des équilibres entre phases prévus par la thermodynamique.

I. Généralités sur les composites

1. Les différents types de composites

Les matériaux composites sont des matériaux constitués d'au moins deux phases distinctes (une matrice et une phase dispersée) dont l'association confère au matériau final des propriétés différentes de chacune de ces phases. La matrice est le milieu continu dans lequel est dispersée la deuxième phase. La phase dispersée est implantée dans la matrice de façon discontinue. Cette phase constitue le renfort du matériau composite. Le renfort peut être ajouté dans la matrice à différente fraction massique et sous différentes formes (Figure I.1).

Différentes familles de matériaux composites peuvent être considérées en fonction de la matrice et du type de renfort :

- les composites à matrice polymère : ils sont renforcés entre autres par des fibres de verres, de carbone, d'acier ou des particules argileuses ;
- les composites à matrices céramique (CMC) : les renforts sont alors une phase céramique identique ou différente de la matrice ;
- les composites à matrice métallique (CMM) dont fait partie le composite étudié dans ce travail.

La matrice des CMM peut être une matrice aluminium, magnésium, fer, cuivre et les renforts sont soit céramiques (oxydes, carbures) soit métalliques (tungstène, molybdène). Les renforts peuvent avoir une géométrie différente selon les types d'application et les propriétés mécaniques attendues. Ils existent trois types de CMM : les CMM à fibres longues, les CMM à fibres courtes ou whiskers, et enfin les CMM particulaires (Figure I.1a).

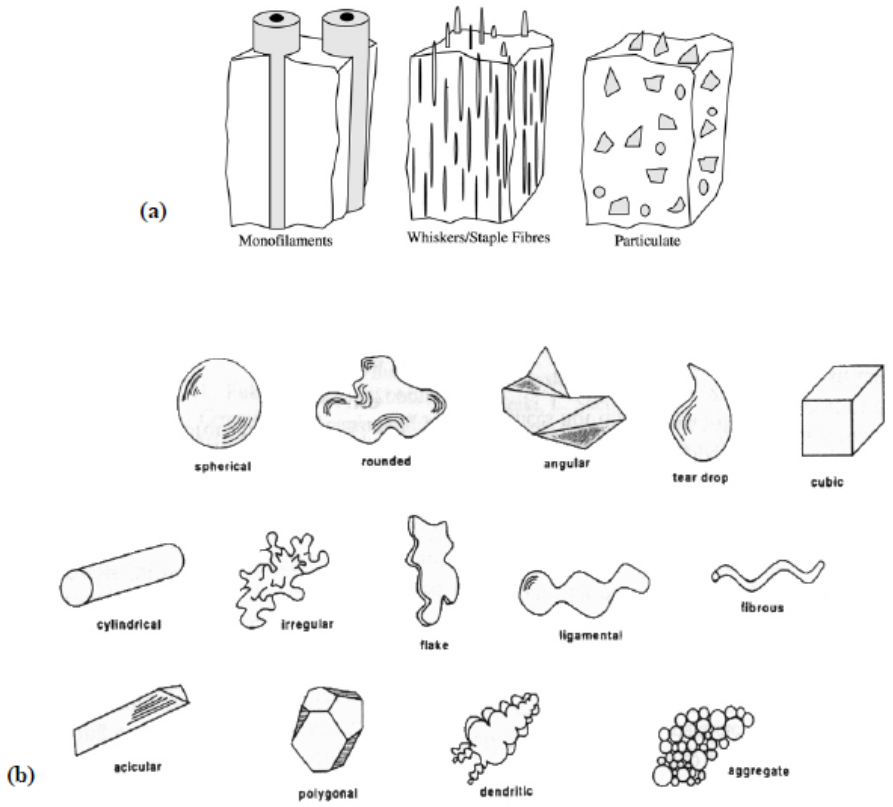


Figure I.1 : (a) Vue schématique des différents MMC (b) Morphologie des particules [Cly95]

Les matériaux composites ont été développés pour répondre à de nouvelles exigences de performances et de coûts des industriels. Les CMM particulaires sont plus faciles et moins chers à produire que les CMM fibreux : le coût de la matière première est moins élevé et les techniques de production se rapprochent plus de techniques de mise en forme.

Les matériaux métalliques renforcés par des particules céramiques peuvent constituer une alternative aux alliages métalliques. Les CMM sont actuellement utilisés pour des applications de niche dans les secteurs de l'automobile, de l'aéronautique, de l'armement et de l'espace avec des productions en faible volume. Par rapport aux alliages métalliques traditionnels, ils se caractérisent notamment par une meilleure résistance à l'usure pour des pièces de frottement (pistons, pièces de freinage…), par de meilleures caractéristiques mécaniques associées à une faible densité (bielles, axes de piston…), par une meilleure résistance en fatigue thermique, une rigidité élevée ainsi que de meilleures propriétés mécaniques à chaud. Ces propriétés sont pour partie liées à la qualité de l'interface entre le renfort et la matrice.
Pour une description plus détaillée des différents composites à matrice métallique, le lecteur peut se référer à [Cly95].

2. Rôle de l'interface dans un matériau composite

Comme tout matériau composite, les CMM doivent répondre à un cahier des charges complexe cherchant un compromis entre diverses propriétés parfois antinomiques. Dans le cas des matériaux CMM, l'une de ces propriétés est généralement mécanique et l'on attend souvent du renfort qu'il permette au matériau de supporter une charge plus importante que la matrice seule. Pour un CMM particulaire comme l'acier/TiC objet de cette étude, c'est la matrice qui est mise sous charge par une contrainte extérieure et c'est l'interface matrice/renfort qui doit assurer le transfert de charge vers le renfort. Dans ces conditions, il est indispensable que l'interface entre matrice et renfort soit forte ; à défaut l'interface cède autour des renforts, rendant ceux-ci non seulement non opérationnels mais les transformant aussi en défauts susceptibles d'affaiblir la tenue de la matrice. L'interface joue donc le rôle d'une fonction de transfert essentielle entre la matrice et le renfort et c'est dans la maîtrise rigoureuse du procédé d'élaboration que réside celle de l'optimisation de l'interface.

La force mécanique d'une interface, ou adhérence, résulte de la convolution de différents phénomènes parmi lesquels la nature des interactions atomiques qui se développent entre les deux matériaux, ou adhésion, joue un rôle essentiel. Dans le cas des CMM ont peut distinguer deux types de renforts. Un premier type est constitué de matériaux dont la cohésion est pour une grande part assurée par des liaisons de type métallique : on y trouve par exemple les carbures à structure NaCl comme TiC ou encore des borures comme TiB_2 et ZrB_2. Un second

type de renfort est constitué de matériaux dont la cohésion est le fait de liaisons ioniques ou covalentes parmi lesquels on peut citer Al_2O_3, AlN ou Si_3N_4.

Dans le premier cas, l'obtention d'une interface forte est possible, moyennant toutefois l'élimination préalable des couches d'oxydes qui sont souvent présentes sur les céramiques et qui représentent un problème crucial dans le cas des procédés de métallurgie des poudres. L'élimination des couches d'oxydes peut être obtenue par une réactivité matrice/renfort mais celle-ci doit être contrôlée et limitée afin de préserver l'intégrité du renfort. En revanche, dans le second cas, les interfaces sont naturellement faibles et la promotion d'une réactivité matrice/renfort conduisant à une modification de la chimie interfaciale au cours de l'élaboration est utilisée pour remédier à cette situation.

En résumé, les caractéristiques des interfaces matrice/renfort dans les CMM sont étroitement liées à leur physico-chimie ainsi qu'au procédé d'élaboration utilisé (température, mise en forme..).

3. Physico-chimie d'interface matrice/renfort

S'intéresser à l'adhésion matrice/renfort c'est donc appréhender la physico-chimie de l'interface et cela nécessite en premier lieu de connaître la thermodynamique du système chimique constitué par la matrice et le renfort.

On rappelle, qu'un système complexe est en équilibre thermodynamique quand chaque élément le constituant a le même potentiel chimique (ou activité chimique) dans toutes les phases en présence. Dans ces conditions, l'énergie libre de Gibbs du système (sa fonction enthalpie libre G) est minimale. Moyennant la connaissance d'un minimum de données thermochimiques sur les constituants (enthalpie de formation ou de réaction, capacité calorifique en fonction de la température C_p, ...) et sur les équilibres entre phases, il est possible de construire des bases de données thermodynamiques et d'effectuer des calculs prévoyant l'équilibre par le biais de logiciels comme ThermoCalc.

Il est exceptionnel que des constituants purs mis en présence les uns des autres soient en équilibre thermodynamique. Deux cas peuvent alors être distingués:

- Le cas des "systèmes non réactifs" : les phases en présence peuvent être en équilibre dans les conditions expérimentales données mais cette mise en équilibre nécessite un ajustement des compositions par dissolution mutuelle des constituants, sans apparition de nouvelle phase. Seul un léger changement de composition au sein de chaque phase sera

alors susceptible de se produire. Sauf exception, des évolutions de ce type seront de peu d'effet sur les propriétés du matériau composite.

- Le cas des "systèmes réactifs" où, par opposition avec les précédents, la mise à l'équilibre du système passer par l'apparition de nouvelles phases. Contrairement au cas précédent, ces évolutions pourront affecter notablement les propriétés du matériau.

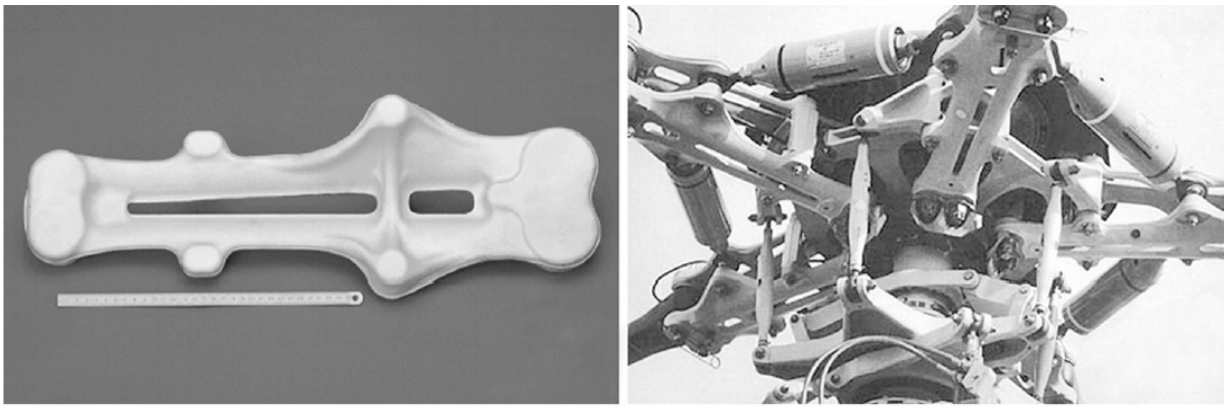
Il est commun de dire que les constituants d'un système non réactif présentent (entre eux) une bonne compatibilité chimique. Par opposition, on dira que les constituants d'un système réactif sont chimiquement incompatibles. Cependant cette définition n'est pas entièrement satisfaisante et d'autres éléments doivent être pris en compte, comme la cinétique des éventuels échanges ou réactions, ou encore l'impact des propriétés de la phase formée sur celles du matériau CMM final. Il est donc indispensable de chercher à affiner la notion de compatibilité chimique en complétant la distinction entre système réactif ou non réactif (distinction basée sur la simple aptitude à former ou non des composés) par des éléments objectifs du comportement du matériau composite finalement obtenu. Ainsi, on pourra parler de bonne compatibilité chimique à propos d'un système réactif dans le cas d'un CMM où on ne décèlera pas d'évolution notable des propriétés à la suite des processus physico-chimique d'interface non seulement dans les conditions où ce matériau est élaboré mais aussi au cours de sa durée de vie en fonctionnement.

4. Remplacement d'un alliage de titane par un composite à matrice aluminium

Le Ti-6Al-4V (TA6V) est un alliage de titane dont les éléments d'alliages principaux sont l'aluminium (6wt.%) et le vanadium (4wt.%). C'est l'alliage de titane le plus utilisé dans l'industrie aéronautique. Le TA6V est un alliage biphasé constitué d'une combinaison des deux formes allotropiques du titane : la phase hexagonale compacte α et la phase cubique centrée ß. Sa microstructure et donc ses propriétés mécaniques sont très dépendantes des processus thermomécaniques de fabrication. L'utilisation de l'alliage TA6V est limitée du fait de ses relatives mauvaises propriétés de surface qui réduisent la durée de vie des pièces les plus sollicitées.

Cet alliage a été remplacé dans certaines pièces par des composites à matrice métallique. Par exemple, les couronnes du rotor principal de l'hélicoptère EC120 d'Eurocopter sont désormais en composite à matrice aluminium renforcé par des particules de SiC : le 2009/SiC/15p-T4 (15% en masse de SiC, T4 : mis en solution, trempé, mûri) (Figure I.2). La

matrice d'aluminium du composite est une nuance 2009 : c'est un alliage d'aluminium, de cuivre (3.7wt.%) et de magnésium (1.3wt.%). Cet alliage combine de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la fissuration (damage tolerance) [Sri05] [Hua08].



(a) (b)

Figure I.2 : Rotor de l'hélicoptère EC120. (a) Couronne du rotor principal en 2009/SiC/15p. Règle de 30cm. (b) Rotor assemblé (Photos DWA Aluminium Composites, Inc.)

Cette pièce nécessite une excellente durée de vie, une très bonne tenue en fatigue fretting (les surfaces en contact sont soumises à des déplacements oscillants de faible amplitude mais périodiques), une grande résistance spécifique et une bonne ténacité. En effet, chacune de ces couronnes supportent les charges centrifuges développées par les pales de l'hélicoptère [Mir01]

Ce composite aluminium/SiC possède une résistance à la fatigue de 270 MPa après 10^7 cycles ; elle est seulement de 155 et de 180 MPa pour les alliages d'aluminium non renforcés de nuance 2024 (Al, 4wt.%Cu, 1wt.%Mg-traitement T4) et 7075 (Al, 5,5wt.%Zn, 2.5wt.%Mg, 1,5wt.%Cu-traitement T6). Cet excellent comportement en fatigue allié à une ténacité et une rigidité spécifique comparables aux alliages de titane a motivé le choix de ce matériau. D'autres caractéristiques sont données dans le Tableau I.1.
L'utilisation du composite aluminium/SiC en remplacement du titane a permis un allègement de 14kg du rotor, valeur non négligeable pour un hélicoptère. De plus, ce composite est moins cher à produire que l'alliage initial.

Tableau I.1 : Propriétés du 6092/SiC/17.5p et du 2009/SiC/15p-T4 [Mir01]

Property	6092/SiC/17.5p	2009/SiC/15p-T4
Tensile yield strength, MPa (ksi)	434 (63)	343 (54)
Ultimate tensile strength ± 1 standard deviation, MPa (ksi)	490 (71)	498 ± 4.5 (72 ± 0.7)
Tensile modulus, GPa (10^6 psi)	107 (15.5)	93 (13.5)
Strain to failure, %	6	6.2
Fracture toughness, MPa $\sqrt{m}$ (ksi $\sqrt{in.}$)	Not measured	25 (23)
High cycle fatigue strength at 10^7 cycles	Not measured	270 (39)
Bearing ultimate strength (*e*/*D* 2.0), MPa (ksi)	924 (134)	Not measured
Shear strength (longitudinal), MPa (ksi)	296 (43)	Not measured
Density, g/cm^3 (lb/in.^{3})	2.80 (0.101)	2.83 (0.102)

II. Le composite acier/TiC

1. Matrice 32CDV13 : données

La matrice du composite est un acier faiblement allié de nuance 32CDV13. La composition de la poudre d'acier 32CDV13 utilisée par Mecachrome ainsi que celle de l'acier 32CDV13 selon la normalisation AFNOR sont reportées dans les Tableau I.2 et Tableau I.3.

Tableau I.2 : Composition chimique élémentaire de l'acier 32CDV13 (Données Mecachrome. Fournisseur)

	C	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si
% massique (wt.%)	0,41%	3,40%	0,92%	0,23%	0,11%	0,60%	0,65%
% atomique (at.%)	1,87%	3,58%	0,52%	0,25%	0,10%	0,60%	1,27%

Tableau I.3: Composition chimique élémentaire de l'acier 32CDV13 (Norme AFNOR)

	C	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si
% massique	0,29-0,36	2,8-3,30	0,70-1,20	0,15-0,35	0,1-0,3	0,4-0,7	0,1-0,4

Les principaux éléments d'alliages de cet acier sont le chrome, le molybdène et le vanadium. De façon générale, le chrome forme des carbures de type $M_{23}C_6$ et M_7C_3. Toutefois, le chrome se rapproche également des métaux de transition du groupe VIII (Fe,Co,Ni) en étant susceptible de participer à la formation de cémentite alliée $(Fe,X)_3C$. Le molybdène et le vanadium, comme les métaux des groupes IV (Ti,Zr,Hf) et V (V,Nb,Ta) forment quant à eux des carbures MC de structure cubique type NaCl de type MC [Bar91] [DC06].

La revue critique de la littérature de Raghavan et la base de données thermodynamique développée par Bratberg permettent d'étudier l'effet de l'ajout de chrome et molybdène sur la précipitation dans les aciers en fonction du taux de carbone [Bra05, Rag07]. La section

isotherme à 700°C du coin riche en fer pour un acier à 0.35wt.% C est reproduite sur la Figure I.3, le point de composition globale proche de l'acier 32CDV13 (0.32wt.%C, 3.4wt.%Cr et 0.92wt.%Mo) y a été ajouté.

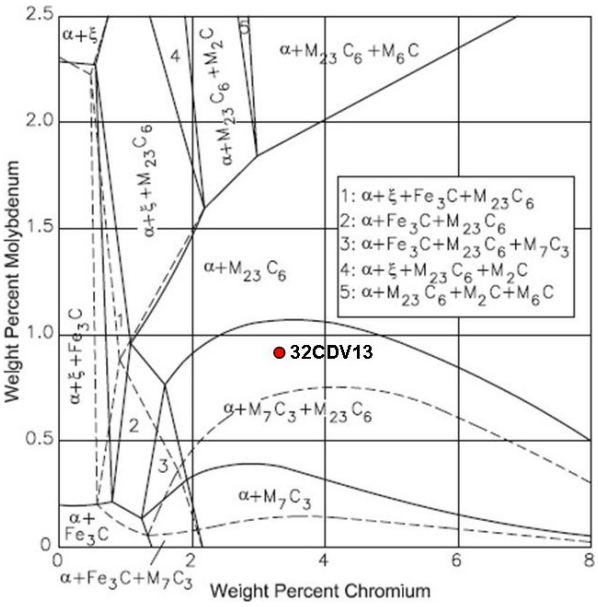


Figure I.3 : Système Fe-C-Cr-Mo ; section isotherme à 700°C du coin riche en fer, 0.35wt%C [Bra05]

D'après ce diagramme, les carbures susceptibles de précipiter dans l'alliage 32CDV13 sont essentiellement M_7C_3 et $M_{23}C_6$.

L'acier 32CDV13 présente des caractéristiques mécaniques intéressantes après trempe et revenu à haute température (trempe huile 900 – 950°C + revenu 625 – 650°C), en particulier une ténacité élevée ainsi qu'une bonne tenue en fatigue. Les caractéristiques mécaniques à température ambiante figurent dans le Tableau I.4 [Gir02].

Tableau I.4 : Acier 32CDV13 ; Conditions de traitement et propriétés mécaniques à température ambiante de l'acier 32CDV13

Temp. de Revenu °C	Dureté HV50	Caractéristiques de traction			Résilience Charpy	Ténacité K_IC
		Rm (MPa)	Rp 0,2 (MPa)	Allongemt %	J / cm²	MPa $\sqrt{m}$
625 - 650	≤ 400	1180 - 1280	≥ 1000	≥ 15	≥ 70	≥ 100
640	375	1235	1060	18	140	154
620	405	1310	1140	18	125	134

La composition de l'acier 32CDV13 se prête particulièrement bien à la nitruration. A l'état nitruré profond (600-700 µm), cet acier est un matériau de choix pour remplir les exigences des roulements aéronautiques opérant dans des conditions sévères telles que grande vitesse, haute température, conditions de lubrification limite ou polluée [Gir02, Sai07].
L'ajout de 25% en volume de particules de TiC submicroniques à une matrice d'acier 32CDV13 a permis d'obtenir un matériau composite moins dense que la matrice seule (~7g.cm-3 au lieu de 7.8g.cm-3) et plus rigide (module d'Young : environ 250GPa). Ces propriétés permettent d'envisager l'utilisation de ce matériau pour produire des pièces comme des axes de piston pour le sport automobile avec un gain de masse d'environ 17% par rapport à une pièce élaborée par MdP en acier non renforcé.

2. Elaboration du composite acier/TiC

La première étape de l'élaboration est un broyage à haute énergie des poudres d'acier et de TiC. La poudre d'acier 32CDV13 et la poudre de TiC sont co-broyées sous argon pendant 88h sans adjuvant. Le broyage à haute énergie est une des techniques mises au point pour fabriquer des alliages difficiles voire impossible à élaborer par les procédés traditionnels, notamment par fonderie. Il consiste à agiter violemment une charge constituée de poudre des matériaux de base et de billes dans une enceinte étanche. La poudre subit alors une succession de très fortes déformations, de fracturations et de soudures qui conduit finalement à un état stationnaire caractérisé par une nanostructuration des phases solides en présence. Cet état de la matière dépend, outre de la composition, de deux paramètres de contrôle : l'intensité de broyage et la température de broyage. Le broyage à haute énergie permet ainsi d'amorphiser des alliages ou d'étendre des domaines de solubilité [Zha04]. Si de plus ce broyage à haute énergie induit des réactions chimiques entre deux constituants, on parle de broyage réactif.

La poudre composite acier/TiC obtenue est ensuite consolidée par l'un des procédés suivant : extrusion, forgeage, frittage HIP (Hot Isostatic Pressing, compression isostatique à chaud), frittage SPS (Spark Plasma Sintering, frittage flash)…. La température de consolidation varie selon le procédé : 1100°C pour l'extrusion, 1120°C pour le HIP (pendant 4h sous une charge de 103MPa), 1200°C pour le forgeage. En ce qui concerne le procédé d'extrusion qui est au cœur de ce travail, la poudre composite est mise sous vide dans un container en acier XC18 (0.18wt.%C), chauffée à 1100°C puis extrudée. Un barreau extrudé fournit par Mecachrome

est visible sur la Figure I.4. Un même traitement thermique est finalement appliqué au matériau quelle que soit la voie de consolidation :

- maintien à 750°C pendant 1h
- austénitisation à 1 010°C pendant 45 min
- refroidissement sous gaz 3 bars
- revenu à 550°C pendant 2h
- trempe

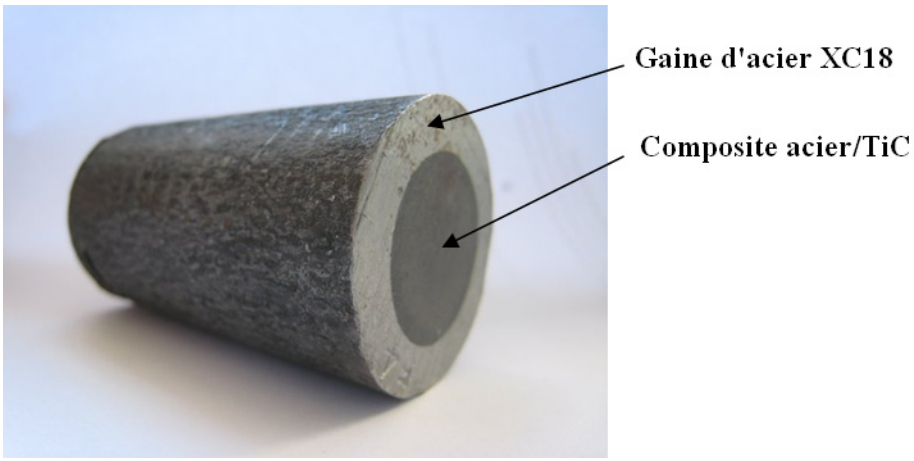


Figure I.4 : Morceau brut de composite acier/TiC extrudé

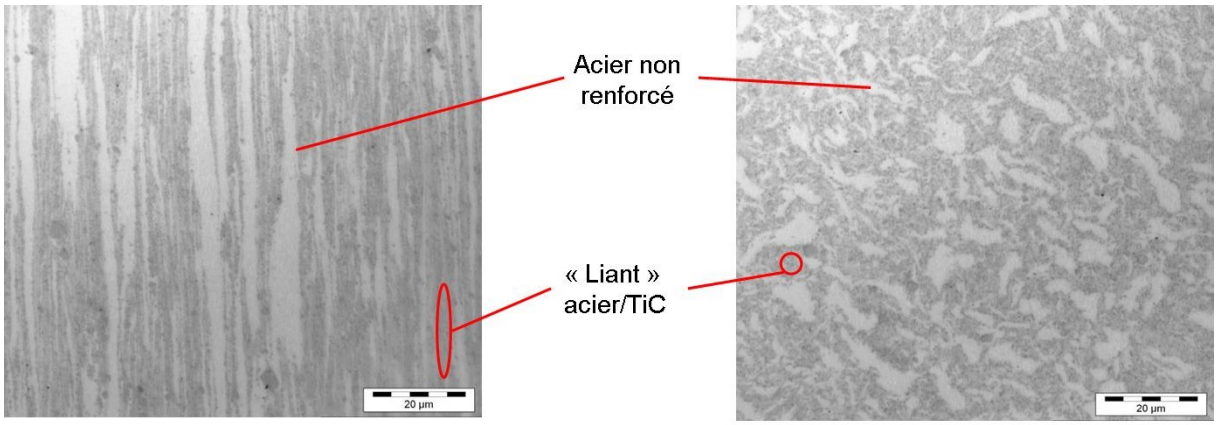
Chaque procédé de consolidation conduit à une microstructure particulière du matériau.

3. Microstructures du composite acier/TiC : observations optiques

Le composite massif extrudé a été découpé selon la direction d'extrusion («sens long ») ainsi que perpendiculairement à cette direction (« sens travers »). Les composites forgé et HIP ont également été découpés selon deux directions perpendiculaires l'une à l'autre ; nous parlerons alors simplement de « sens 1 » et « sens 2 ».

Quelle que soit la méthode de consolidation, tous les composites acier/TiC que nous avons étudiés se caractérisent à l'échelle micrométrique par une microstructure duplex : sur les micrographies des différentes sections présentées Figure I.5 à Figure I.7, on peut en effet voir d'une part des zones claires dépourvues de renfort dites « zone d'acier non renforcé » et, d'autre part, des plages plus sombres comprenant des particules de TiC et de l'acier dites de "liant". On retrouve dans le liant quelques « grosses » particules de TiC ayant échappé au broyage.

Le procédé de consolidation (extrusion, HIP…) détermine la forme des domaines d'acier non renforcé et l'aspect du liant. Ainsi, dans le cas de l'extrusion, les zones d'acier non renforcé sont étirées dans la direction de l'extrusion en « fibres » (Figure I.5).

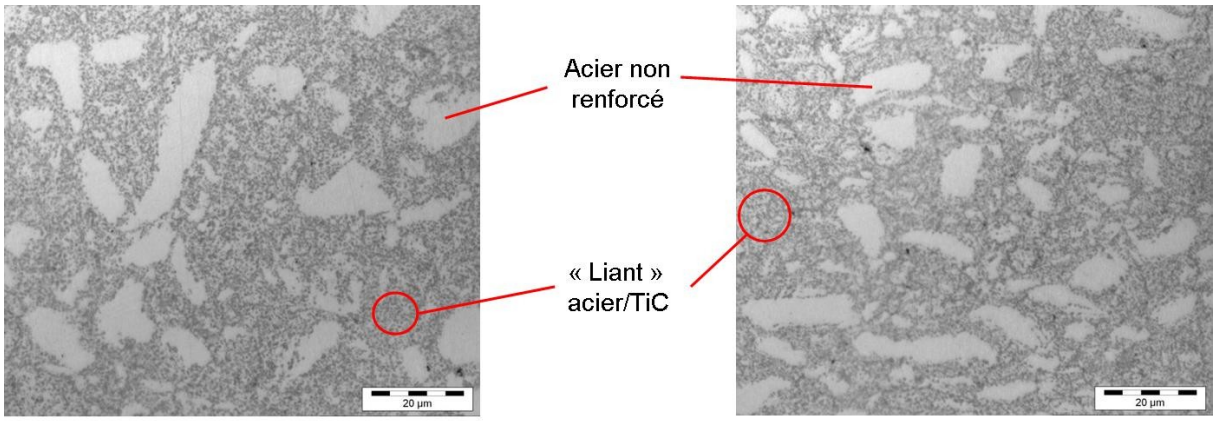


Composite extrudé « sens long » **Composite extrudé « sens travers »**

Figure I.5 : Micrographie du composite acier/TiC extrudé

Dans le sens long les « fibres » d'acier non renforcé ont une dimension pouvant aller jusqu'à 200-300 microns tandis que dans le sens travers leurs sections maximales et minimales sont respectivement de 10 à 20 µm et de 2-5 µm. Dans le sens long, les fibres d'acier non renforcé sont séparées par une zone de liant d'épaisseur comprise entre 0.5 et 3 µm (observations MEB, p. 103).

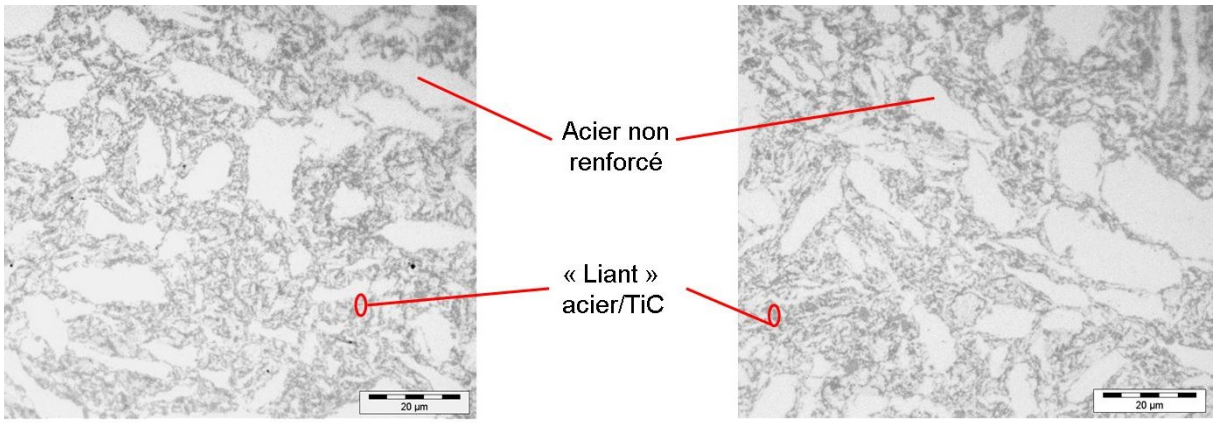
Dans le cas du composite forgé, on retrouve des sphérules ou des galettes d'acier non renforcé de 10-20 µm dans les deux directions observées (Figure I.6).



Composite forgé « sens 1» **Composite forgé « sens 2 »**

Figure I.6 : Micrographie du composite acier/TiC forgé

Contrairement à l'extrusion qui donne au matériau une texture fibreuse, et au forgeage, qui implique un certain écoulement de matière, la compression isostatique à chaud ne crée pas d'anisotropie comme le confirme les clichés MO enregistrés sur deux sections à 90° l'une de l'autre (Figure I.7).



Composite HIP « sens 1» **Composite HIP « sens 2 »**

Figure I.7 : Micrographie du composite HIP

Les sphéroïdes d'acier non renforcé dans le HIP ont des dimensions d'environ 10 µm sur 20-30 µm. Ces sphéroïdes sont séparées par des zones de liant dont l'épaisseur peut être de quelques centaines de nanomètres à 5 µm (observations MEB, p. 112). Le liant semble être plus « écrasé » entre les domaines non renforcés (qui sont très proches) dans le HIP que dans l'extrudé et le forgé.

Une caractérisation microstructurale plus fine sera présentée dans le Chapitre IV (p. 102).

III. Données et considérations thermodynamiques dans le système C-Fe-Ti et les sous-systèmes adjacents

Après une présentation succincte des différents sous-systèmes binaires du système C-Fe-Ti, le système ternaire sera détaillé ainsi que l'état d'équilibre du composite dans ce système.

Une revue critique des données sur le système C-Fe-Ti a déjà été faite à plusieurs reprises [Maz85, Rag03]. La dernière en date est due à N. Lebrun et P. Perrot en 2008 [MSI08].

1. Système binaire C-Ti

1.1 Aspect thermodynamique

En raison de son importance dans le domaine des carbures cémentés ou des revêtements durs, un grand nombre d'optimisations thermodynamiques ont été réalisées sur le système binaire C-Ti depuis la fin des années 1990 qui se différencient essentiellement par la sélection des données expérimentales sur l'enthalpie de formation de TiC stœchiométrique [Alb95, Jon98, Sei96, Dum99a, Fri03]. Le diagramme de phase binaire C-Ti établit par Jonsson est représenté sur la Figure I.8 [Jon98].

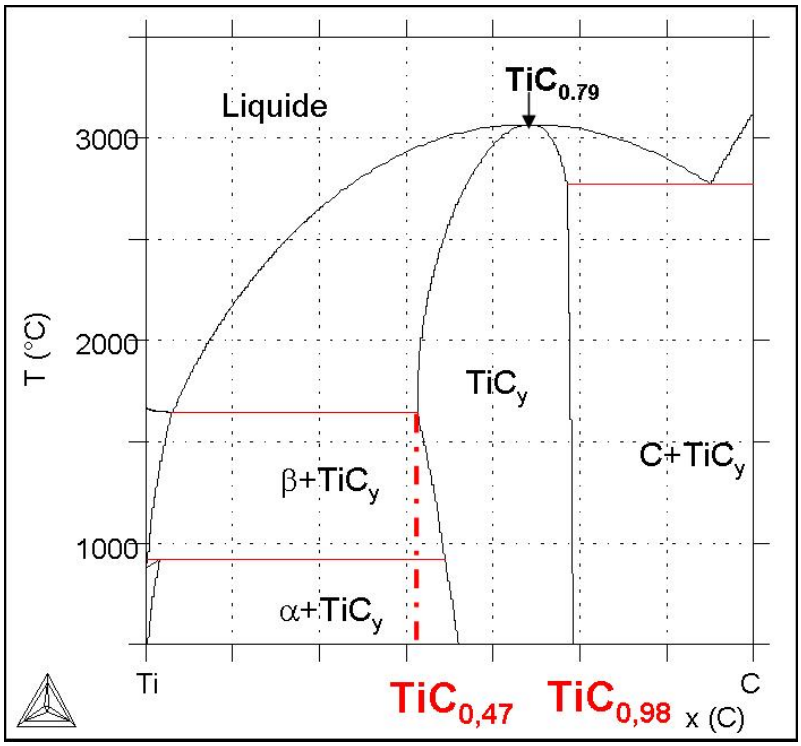


Figure I.8: Diagramme de phase binaire C-Ti [Jon98]

Le carbure de titane noté TiC est un composé réfractaire très stable avec une fusion congruente vers 3066°C. Il se caractérise par un large domaine d'existence qui s'étend de 32 à 49,5 at% de carbone, soit en pourcentage massique, de 10,5 à 19,7 wt% de carbone. La composition de TiC est souvent exprimée sous la forme d'une formule chimique du type $TiC_{x'}$. Sous cette forme, le domaine d'existence du carbure s'étend de $TiC_{0.47}$ à $TiC_{0.98}$ [Mas90, Jon96, Sei96, Oka98, Oka06]. La structure cristalline du carbure TiC est cubique à faces centrées Fm-3m de type NaCl. Le titane occupe les sites 4a [0,0,0] et le carbone les sites 4b [1/2,1/2,1/2] c'est-à-dire les lacunes octaédriques du réseau du titane [Chr75]. La non-

stœchiométrie résulte d'un remplissage imparfait de ces lacunes octaédriques par les atomes de carbone [Hug01a].

On rappelle la relation entre fraction atomique X_C de carbone dans $TiC_{x'}$ et valeur de y:

$$\mathbf{y = X_C / (1-X_C)} \qquad \textbf{(I.1)}$$

ainsi que la relation entre fraction atomique X_C de carbone dans $TiC_{x'}$ et fraction massique m_C

$$\mathbf{m_C = X_C / [X_C + (1-X_C)\, M_{Ti}/M_C]} \qquad \textbf{(I.2)}$$

expression dans laquelle M_C et M_{Ti} sont les masses molaires respectives du carbone (12.011g/mol) et du titane (47.88g/mol).

Dans la suite, nous utiliserons la notation « TiC » pour désigner la phase carbure de titane et « $TiC_{x'}$ » lorsqu'une information sur la composition de TiC sera nécessaire. Par exemple, lorsque nous ferons référence à TiC stœchiométrique, nous noterons TiC_1.

1.2 Evolution du paramètre de maille en fonction de la stœchiométrie

Les différents jeux de données recensées par Storms, un des premiers à tenter une analyse critique des données expérimentales dans son ouvrage « Refractory Carbides », indiquent une croissance linéaire du paramètre de maille entre $TiC_{0.5}$ et $TiC_{0.7}$ [Sto67]. La dispersion devient plus importante entre $TiC_{0.7}$ et TiC_1. Les valeurs de Rudy et al. ne présentent pas de maximum contrairement aux valeurs reportées par Norton qui atteint un maximum pour $TiC_{0.85}$ et Bittner et Rassaerts pour $TiC_{0.93}$ [Bit62, Nor63, Rud65, Ras66]. Les deux valeurs déterminées expérimentalement par Storms pour $TiC_{0.98}$ et $TiC_{0.93}$ indiquent une croissance rapide de *a* lorsque TiC s'éloigne de la stœchiométrie. Finalement, Storms, en s'appuyant sur ses valeurs et sur celles de Norton pour lesquelles le taux d'oxygène est inférieur à 0.1% en masse, décrit l'évolution du paramètre de maille en fonction de la stœchiométrie par une courbe présentant un maximum pour $TiC_{0.85}$. Il retient donc un paramètre de maille, *a*, de 0,4327 nm pour $TiC_{0,98}$ qui augmente ensuite avec la teneur en carbone jusqu'à 0,4331 nm pour $TiC_{0,85}$ (45,95 at%C) puis décroît rapidement jusqu'à 0,4300 nm pour $TiC_{0,5}$ [Sto67].

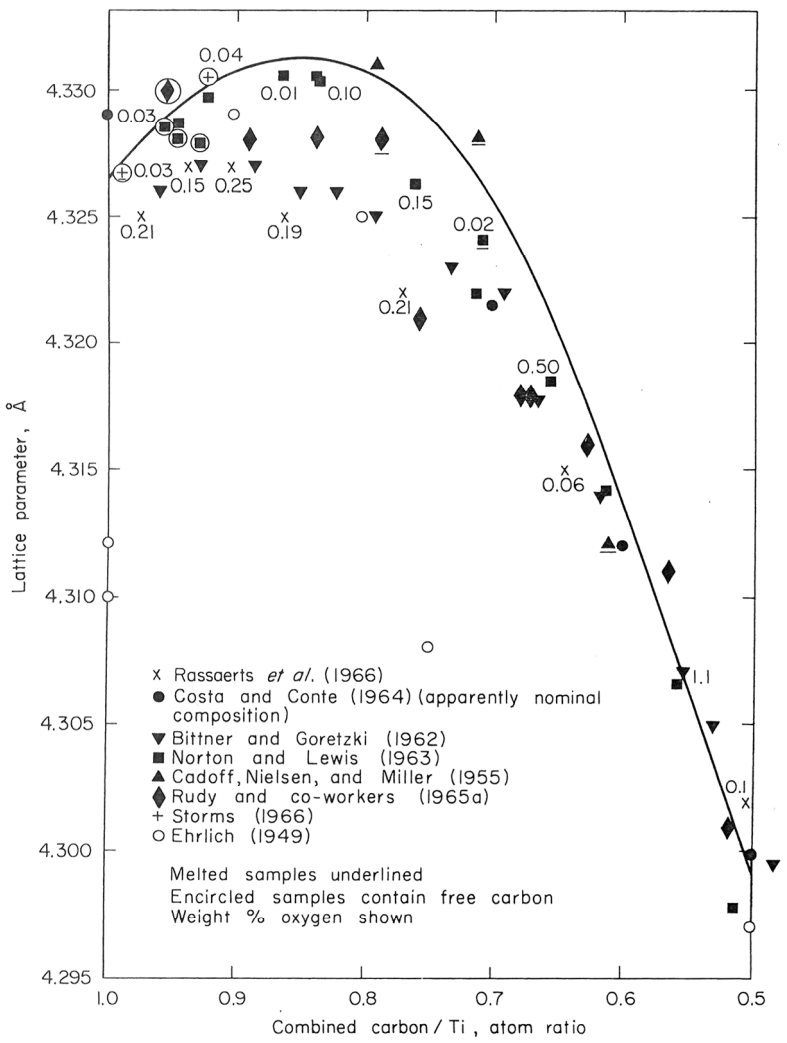


Figure I.9 : Evolution du paramètre de maille *a* de TiC en fonction de la stœchiométrie [Sto67]

Ces valeurs sont à considérer avec précaution notamment car les impuretés (oxygène et azote) sont à prendre en compte. Ramqvist a montré que la valeur du paramètre de maille dépend de la stœchiométrie de TiC et de sa technique d'élaboration [Ram68]. Ramqvist synthétise du TiC par trois techniques différentes : carburation gazeuse (filament titane de haute pureté et méthane), fusion à l'arc (poudres titane et graphite pressées et fondues), frittage (TiH_2 et carbone). Ces techniques induisent une quantité d'impuretés variable dans le TiC finalement obtenu. Ramqvist retient également une courbe du paramètre de maille présentant un maximum pour $TiC_{0.85}$ (a=0.4331 nm).

TiC produit par fusion à l'arc a le plus grand paramètre de maille suivi par celui produit par carburation et par frittage. D'après Ramqvist, ces différences proviennent du taux d'impuretés (O, N) contenu dans TiC. Le fort taux d'impuretés (O, N) (de 0.3 à 1.5wt.%) contenu dans

TiC produit par frittage ne permettrait pas d'atteindre le maximum à $TiC_{0.85}$: comme nous le verrons dans la suite (IV. 2, p. 41) ces impuretés diminuent le paramètre de maille de TiC.

Plus récemment, Kiparisov et al. ainsi que Fernandes et al. ont reporté des valeurs de paramètre du même ordre de grandeur [Kip75, Fer03]. Ces valeurs sont légèrement inférieures à celles obtenues par frittage par Ramqvist et ne présentent pas de maximum. Ces différences peuvent provenir de la méthode de synthèse : chauffage d'un mélange de poudre $Ti/TiC_{0.94}$ sous vide pour Kiparisov et chauffage solaire de poudre C/Ti compactée pour Fernandes. Le taux d'oxygène est inférieur à 0.1% en masse chez Kiparisov et non dosé chez Fernandes. L'ensemble des valeurs de paramètre de maille obtenu de tiC dans la littérature sont reportées sur la Figure I.10.

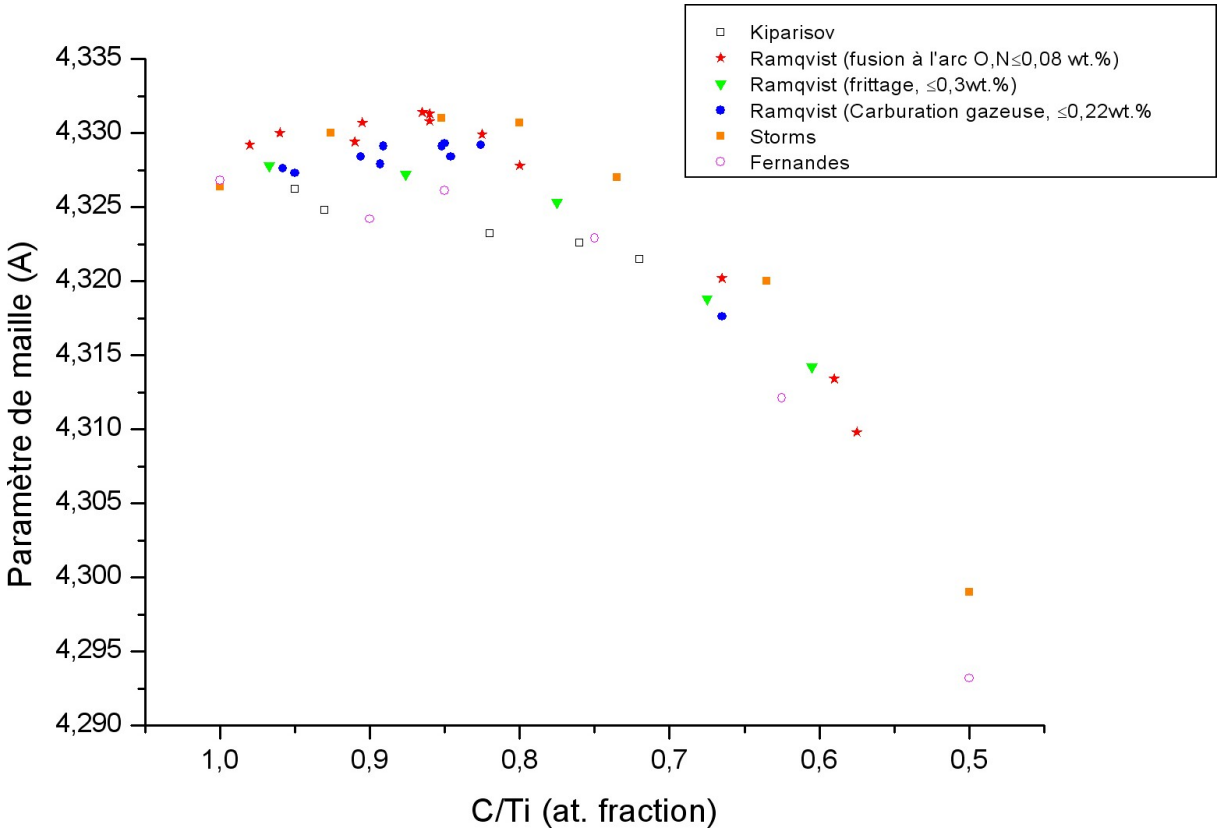


Figure I.10 : Evolution du paramètre de maille de TiC en fonction de C/Ti d'après [Ram68, Sto67, Kip75, Fer03]

En résumé, tous les auteurs ayant abordé la question s'accordent à dire que le paramètre de maille, *a*, de la phase TiC_x, évolue avec la teneur en carbone dans le domaine d'homogénéité de la phase. Cependant, en raison des difficultés qui existent à synthétiser un carbure pur de composition fixée et connue ainsi qu'à doser précisément le carbone et les impuretés telles que l'oxygène et l'azote, les valeurs de paramètre de maille sont dispersées entre $TiC_{0.7}$ et TiC_1. En

conséquence, la seule détermination du paramètre de maille par affinement Rietveld ne permettra pas de déterminer la stœchiométrie du TiC ; pour cela nous aurons donc recours aux analyses chimiques élémentaires. Pour la suite, en ce qui concerne l'évolution du paramètre de maille de TiC en fonction du rapport C/Ti, nous retiendrons les données déterminées par Ramqvist tout en gardant à l'esprit les écarts possibles de valeurs. Nous considèrerons que le paramètre de maille de TiC peut varier de 0.4301 nm à 0.4331 nm. Dans la partie IV. (p. 38) ci-après, les évolutions du paramètre de maille de TiC en fonction des éléments autres que le carbone (O, N, Mo, Cr, V, Mo) sont présentées.

2. Système binaire C-Fe

Le diagramme C-Fe est la base de toute étude sur les aciers. Le système binaire fer-carbone présente les phases suivantes :

- ferrite α : solution solide d'insertion interstitielle de carbone dans le fer cubique centrée ;
- ferrite δ : solution solide d'insertion interstitielle de carbone dans le fer cubique centrée à haute température ;
- austénite γ : solution solide d'insertion de carbone dans le fer γ cubique à face centrée ;
- cémentite Fe_3C : carbure de fer dont la composition correspond à une teneur de 6.67wt.% de carbone. Ce carbure est un composé interstitiel à maille orthorhombique. La cémentite est un composé métastable dans le système Fe-C ;
- graphite C_{gr} : la solubilité du fer dans le carbone est nulle. Le graphite est la forme stable du carbone dans le système fer-carbone.

La solubilité du carbone varie fortement dans les différentes formes allotropiques du fer. A des températures inférieures à 912°C, la solubilité du carbone dans le fer α est très faible (maximum de 0.02wt.% à 727°C). Au palier eutectique à 1148°C, elle est de 2.11wt.% dans la phase austénite γ.

Deux versions du diagramme binaire C-Fe coexistent selon que la phase riche en carbone considérée est la cémentite, métastable, ou le graphite, stable (Figure I.11).

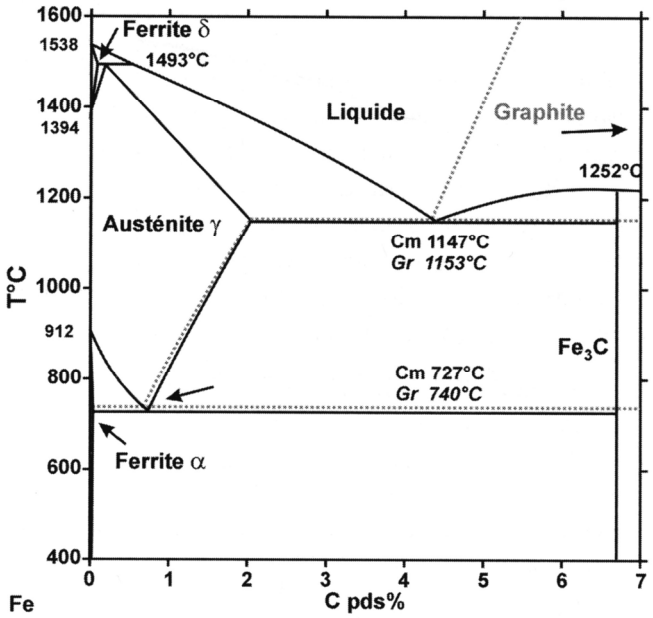


Figure I.11 : Diagramme binaire C-Fe, métastable en trait plein, stable en pointillé [DC06]

Le diagramme métastable, qui est celui des aciers, est caractérisé par :

- une transformation eutectique à 1148°C : liq(4.3wt.%C)⇔Fe_3C+ γ(2.11wt.%C) ;
- une transformation eutectoïde à 727°C : γ(0.77wt.%C)⇔Fe_3C+α(0.02wt.%C) ;
- une transformation péritectique à 1487°C : liq(0.51wt.%C)+δ(0.1wt.%C)⇔γ(0.16wt.%C).

3. Système binaire Ti-Fe

Une revue critique des données faite par Murray [Mur81] et les optimisations faites par Jonsson [Jon98] et Dumitrescu et al. [Dum99b] ont permis d'aboutir au diagramme de phases de la Figure I.12.

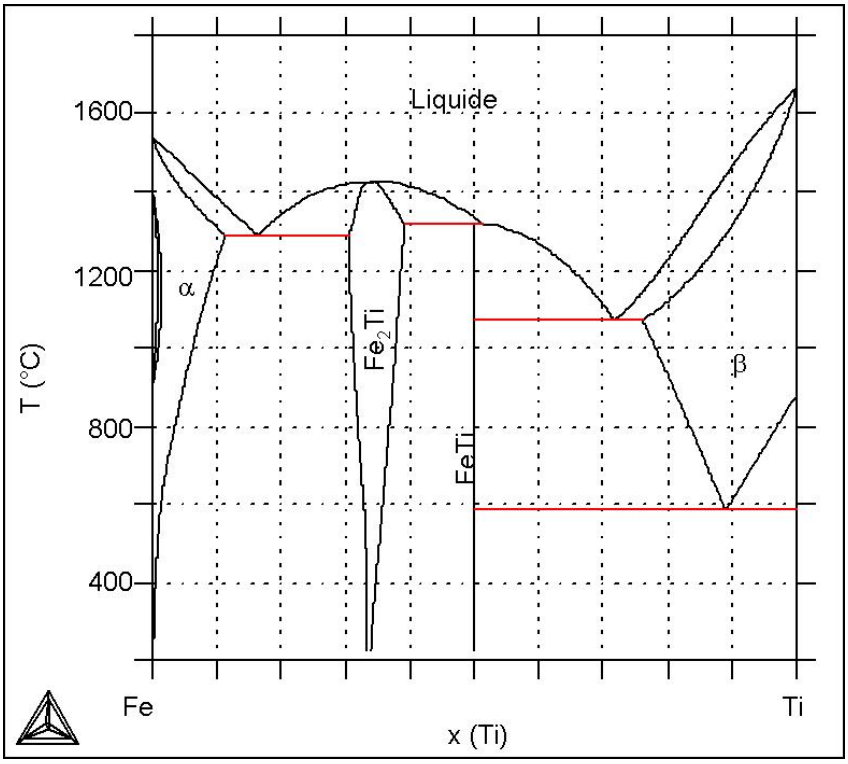


Figure I.12 : Diagramme binaire Fe-Ti [Jon98]

Le domaine de composition qui nous intéresse dans le cas d'un composite acier/TiC est situé du côté riche en fer, au niveau des solutions solides terminales et de la première phase riche en titane en équilibre avec ces solutions. Dans le cas présent, on observe que le titane stabilise la phase α du fer (présence d'une loupe de γ caractéristique). Au delà d'une solubilité maximale de 10at.% environ, la phase de Laves Fe_2Ti se forme en équilibre avec la ferrite α.

4. Système ternaire C-Fe-Ti

L'étude du système Fe-Ti-C a commencé dans les années 1920-1930 par l'analyse du coin riche en fer dans lequel les auteurs ont reporté que le titane diminue le domaine de stabilité de l'austénite et favorise la graphitisation du carbone [Vog17, Tam25, Tof38]. Il a fallu attendre les années 1980 pour les premiers résultats sur le système complet et des optimisations type Calphad.

A l'état solide, Eremenko et al. [Ere56] et Ramakaers et al. [Ram85] ont montré que TiC est en équilibre avec TiFe, $TiFe_2$, αFe, γFe et Fe_3C ; par conséquent l'établissement des équilibres entre phases n'implique qu'une mise en solution limitée de TiC dans les phases riches en Fe. Ainsi, la solubilité de TiC dans alpha est négligeable tandis qu'elle est de moins de 0.5wt% de TiC (0.72at.%) dans gamma à 1250°C [Edw52].

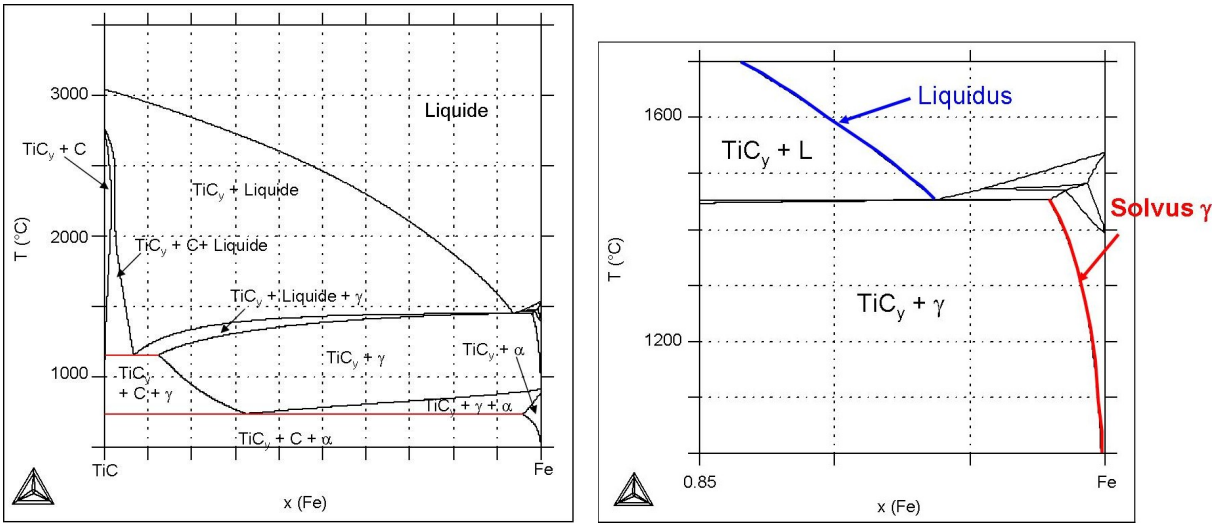


Figure I.13: Section verticale Fe-TiC$_1$ et zoom sur la solubilité de TiC$_1$ dans les phases riches en Fe (alpha, gamma, liquide) [Jon98]

Les optimisations thermodynamiques du système C-Fe-Ti de Jonsson [Jon98] et Dumitrescu et al. [Dum99a] permettent de calculer la solubilité de TiC dans γFe à toute température (Figure I.13). Les résultats obtenus sont en très bon accord avec les données expérimentales de Ohtani et al. [Oht88] et Balasubramanian et al. [Bal92]. Les résultats en terme de solubilité sont commodément représentés par le produit de solubilité ; celui de TiC dans les phases riches en fer calculé par Dumitrescu et al. [Dum99a] est reporté sur la Figure I.14.

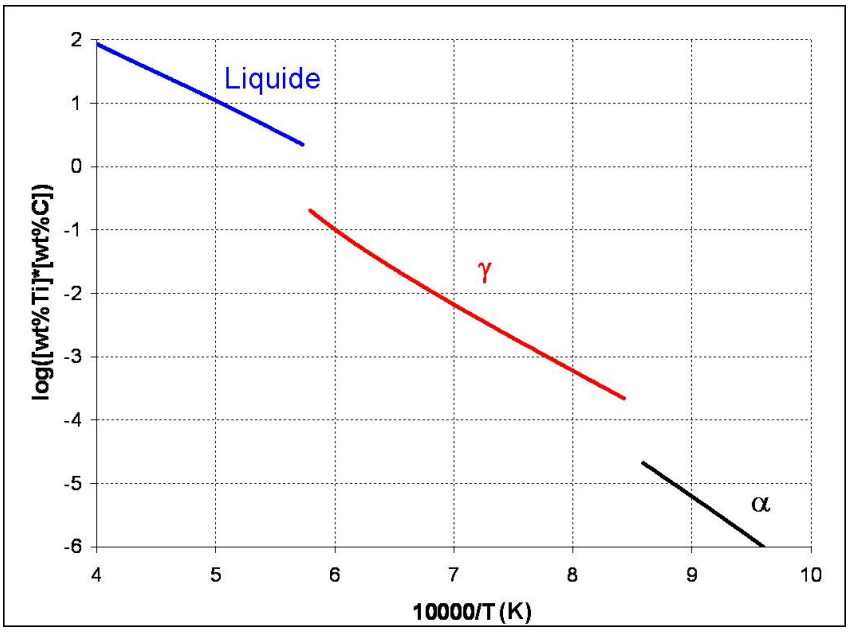


Figure I.14: Produit de solubilité de TiC$_1$ dans les phases riche en fer [Dum99a]

Pour la suite de notre étude nous avons retenu pour les calculs thermodynamiques dans le système C-Fe-Ti l'optimisation réalisée par Dumitrescu [Dum99a, Dum99b] sur la base des travaux antérieurs de Jonsson [Jon96, Jon98].

5. Application aux composites Fe-TiC

Dans les années 90, Frage a plus particulièrement étudié les interactions entre un TiC sous stœchiométrique et des alliages fer-carbone [Fra96a, Fra96b, Fra99]. Il a mis en évidence des échanges de carbone entre TiC_y et la matrice acier : le taux de carbone initial dans les différentes phases (TiC et Fe) ainsi que la fraction volumique de TiC sont les deux facteurs importants déterminant la direction des transferts chimiques. Qu'en est-il dans le cas du composite acier/TiC étudié ?

La température de travail choisie pour l'étude thermodynamique de notre système est la température maximale atteinte lors d'une consolidation par extrusion, à savoir 1100°C. A 1100°C, l'austénite γ est en équilibre avec TiC_y de $TiC_{0.79}$ à $TiC_{0.96}$: nous avons donc une bonne compatibilité chimique entre le renfort ($TiC_{0.96}$) et la matrice. Si l'on néglige les éléments d'alliage de l'acier, nous pouvons placer le point de composition initiale de notre composite (Fe+25vol%$TiC_{0.96}$) sur la section isotherme du diagramme ternaire C-Fe-Ti à 1100°C (Figure I.15).

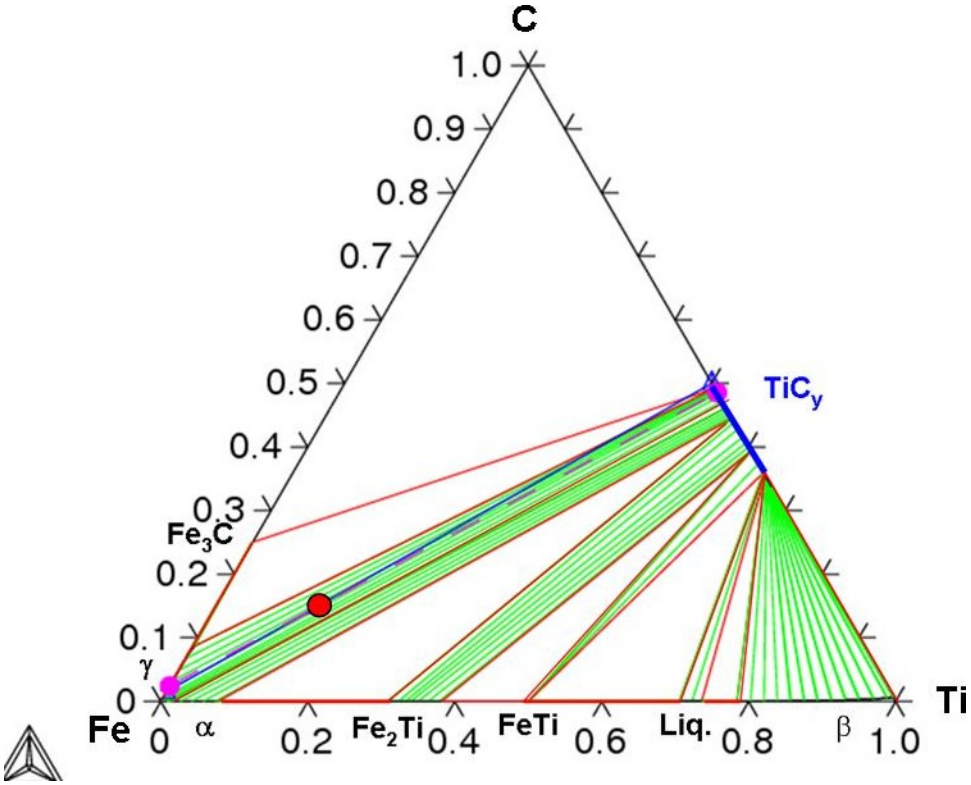


Figure I.15 : Section isotherme à 1100°C de C-Fe-Ti et composition initiale du composite

Le segment de composition initiale ($TiC_{0.96}$ + Fe (0.0013C) en bleu) va tourner autour de ce point pour atteindre l'équilibre thermodynamique du système en s'alignant sur une conode (en pointillé rose). Cette très légère évolution du système pour atteindre l'équilibre est rendue plus visible à haute température (1600°C) dans le cas d'un équilibre entre TiC et la phase liquide (Figure I.16).

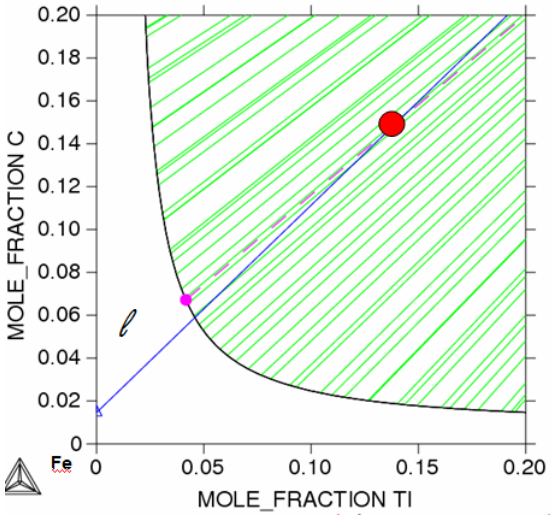


Figure I.16 : Coin riche en Fer à 1600°C

Cette mise à l'équilibre entraîne un ajustement de composition entre TiC_y et le fer : le large domaine de stœchiométrie de TiC_y et la solubilité du titane et du carbone dans le fer rendent cet ajustement possible.
A 1100°C, l'équilibre est atteint pour $TiC_{0.925}$ (Figure I.17).

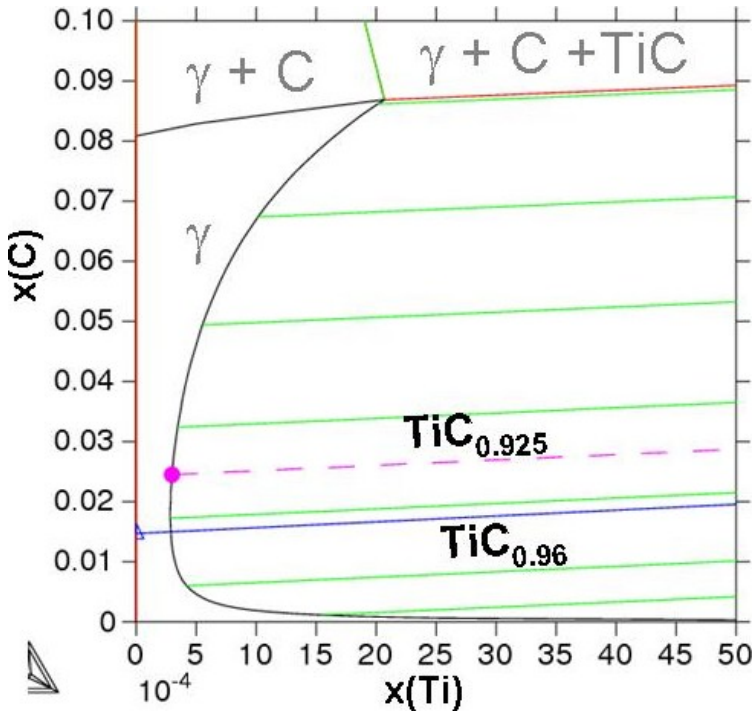


Figure I.17 : Coin riche en fer du ternaire C-Fe-Ti à 1100°C

Lorsque l'acier à 0.32wt.%C est mélangé à 25vol% de $TiC_{0.96}$ (droite bleue en trait plein), la mise à l'équilibre à 1100°C s'effectue par un échange de carbone qui entraine une diminution de la stœchiométrie de TiC_y (vers $TiC_{0.925}$) et une augmentation du taux de carbone dans l'acier (vers 0.51wt.%C).

IV. Composition et paramètre de maille du renfort TiC

Le système ternaire C-Fe-Ti présenté au paragraphe précédent est bien entendu une simplification de notre composite acier/TiC réel car les éléments d'alliage sont négligés ; or ils peuvent tous faire l'objet d'échanges entre matrice et renfort lors de l'élaboration. En effet, la structure cristalline du carbure TiC autorise non seulement un taux de lacunes important sur le sous-réseau carbone mais aussi la substitution du carbone par d'autres éléments interstitiels. Le sous-réseau métallique des atomes de Ti peut également être le siège de phénomènes de substitution par d'autres éléments métalliques présents dans la matrice acier. Il est par

conséquent important de prendre en compte ces substitutions possibles ainsi que leur influence sur la structure de TiC et notamment son paramètre de maille.

1. Les solutions solides sur le sous-réseau carbone : effet de O et N

Le nitrure de titane noté TiN se caractérise comme TiC par une structure cubique de type NaCl dans laquelle les atomes d'azote remplacent les atomes de carbone [Zha94]. A stœchiométrie équivalente, le paramètre de maille du nitrure de titane TiN est inférieur à celui du carbure TiC [Zha94] [Wok98] [She02]. Ceci n'a rien de surprenant dans la mesure où le rayon atomique calculé de l'azote, $r_A(N) = 69,9$ pm, est inférieur à celui du carbone, $r_A(C) = 76,6$ pm [Sur01]. Nitrure et carbure de titane forment une solution solide continue [Bin95] [Ban00]. Des valeurs de paramètre de maille pour cette solution solide entre TiC et TiN ont été établies par Neumann et al [Neu72]. Ces valeurs reportées sur la Figure I.18 montrent une variation linéaire du paramètre de maille avec la fraction atomique, x, d'azote dans TiC (x = N/[C+N]). Des mesure précises de paramètre de maille ont été effectuées par Wokulska sur des whiskers quasi-stœchiométriques de TiN et TiC: cet auteur reporte les valeurs a = 0.423909 nm pour TiN et a = 0.432650 nm pour TiC [Wok98]. Il en résulte pour le paramètre de maille de phases intermédiaires TiC_yN_{1-z} la relation de Vegard: $a = 0.423909 + 0.00874\ z$ (a en nm), avec z = C/[C+N]. On peut voir sur la Figure I.18 que cette relation est parfaitement cohérente avec les données de Neumann et al ainsi qu'avec les valeurs reportées par ailleurs par Lengauer et al. [Len95]. Une étude structurale de la solution solide TiCN a été faite par Levi et al.: cette étude confirme que C et N occupent les lacunes octaédriques du réseau cubique du titane [Lev98].

Les barres verticales notées $TiC_{x'}$ et $TiO_{y'}$ indiquent les plages de variation du paramètre de maille dans toute l'étendue du domaine d'existence des phases binaires correspondantes.

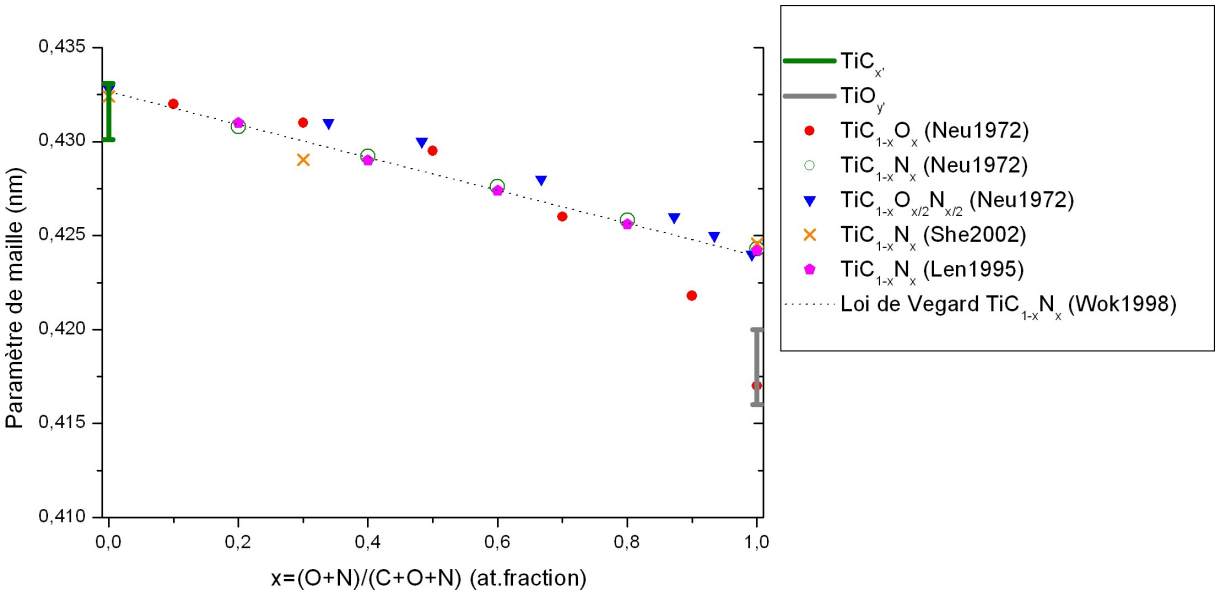


Figure I.18 : Valeurs en nm du paramètre de maille, *a*, en fonction de la fraction atomique, *x*, pour les solutions solides cubiques $TiC_{1-x}N_x$, $TiC_{1-x}O_x$ et $TiC_{1-x}N_{x/2}O_{x/2}$ d'après [Neu72, Len95, She02, Val03].

Comme TiN et TiC, la variété stable à haute température de l'oxyde de titane TiO a la structure cristalline NaCl type B1. Cet oxyde peut lui aussi être non stoechiométrique [Wal99] du fait de l'existence de lacunes dans le sous-réseau de l'oxygène. Mais avec TiO, il peut aussi exister des lacunes dans le sous-réseau du titane, d'où pour la phase notée $TiO_{y'}$ la possibilité d'avoir $y' > 1$ [Val03]. Le domaine d'existence de $TiO_{y'}$ s'étend ainsi de $TiO_{0,70}$ à $TiO_{1,25}$ [Wal99] [Val03]. Par ailleurs, TiC et TiO forment une solution solide continue. Quand on remplace C par O dans la structure de TiC, le paramètre de maille décroît (Figure I.18). Pour TiO, ce paramètre ne vaut plus que $0,416 < a < 0,420$ nm, selon le taux de lacunes dans les sous-réseaux métalliques et non métalliques [Val03]. Ce paramètre est encore plus petit que celui de TiN mais ceci est logique car le rayon atomique de l'oxygène, $r_A(O) = 65,8$ pm, est plus petit que celui de l'azote ($r_A(N) = 69,9$ pm) [Sur01].

En 1972, Neumann et al ont publié une étude sur la coupe pseudo-ternaire TiC-TiN-TiO du système quaternaire Ti-C-N-O [Neu72]. Une miscibilité complète entre les trois constituants à 1100-1500 °C a été mise en évidence et une "carte" d'iso valeurs du paramètre de maille de ces solutions solides TiC(O,N) a été établie : cette carte est reproduite sur la Figure I.19. Neuman remarque que si entre TiC et TiN, la variation de paramètre de maille en fonction du taux de substitution est quasi-linéaire, il n'en est pas de même pour les solutions solides entre TiC et TiO, comme le montre la Figure I.18. Pour ce dernier système, la décroissance du paramètre de maille s'accentuerait quand les solutions solides deviennent riches en oxygène

[Neu72]. Cet effet pourrait cependant être accentué par la non-stœchiométrie de TiO [Val03]. Quoiqu'il en soit et comme l'illustre la Figure I.18 pour la composition $TiC_{1-x}N_{x/2}O_{x/2}$ et la Figure I.19, tout oxycarbonitrure de titane voit son paramètre de maille décroître quand on part de TiC pur et qu'on substitue au carbone de l'azote ou/et de l'oxygène.

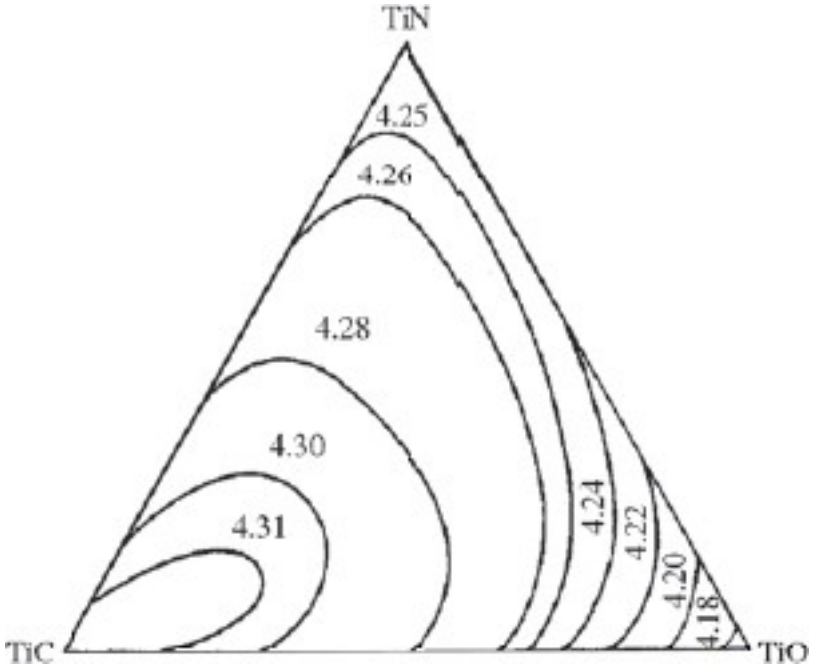


Figure I.19 : Diagramme pseudo-ternaire du système TiN-TiC-TiO à 1100°C. Sur chaque ligne tracée, le paramètre de maille de l'oxycarbonitrure de titane conserve une valeur constante (donnée en Angströms) d'après [Neu72].

2. Les solutions solides sur le sous-réseau titane : effet de Cr, V, Mo

Dans le cas de solutions solides où il y a miscibilité sur toute l'échelle de concentration, le paramètre *a* de la maille élémentaire de la solution solide varie de façon linéaire entre les paramètres respectifs des deux composés purs selon une loi de Vegard.

2.1 Effet du Chrome

En 1997, Booker et al. déterminent expérimentalement le diagramme d'équilibre C-Cr-Ti à des températures supérieures à 1300°C [Boo97]. Ces auteurs montrent en particulier que dans le domaine de température 1300-1550°C, le chrome à l'état solide est en équilibre avec une phase carbure de titane TiC cubique de type NaCl. Par rapport au carbure binaire $TiC_{0.98}$, cette phase a perdu du carbone et s'est enrichie en chrome. Booker et al. reportent des valeurs de paramètres de maille mesurées à température ambiante pour trois compositions différentes à

l'intérieur du domaine d'homogénéïté de la phase cubique. A l'examen de ces valeurs reportées dans le Tableau I.5, il apparaît clairement que l'incorporation de Cr (r_A = 112,8pm pour Cr contre 127,4pm pour Ti [Sur01]) dans TiC fait diminuer notablement le paramètre de maille à taux de carbone constant (ceci pour deux valeurs de ce taux, 47 et 44 at%C).

Tableau I.5 : Système ternaire C-Cr-Ti: compositions préparées à haute température dans le domaine d'existence de la phase cubique TiC et paramètre de maille correspondant d'après [Boo97]

Composition (at%)	$Ti_{30}Cr_{23}C_{47}$	$Ti_{35}Cr_{21}C_{44}$	$Ti_{22}Cr_{34}C_{44}$
Paramètre de maille (nm)	0,4250	0,4264	0,4154

Par ailleurs, Velikanova et al. donnent plusieurs valeurs de paramètre de maille pour la solution solide $Ti_{1-x}Cr_xC$ avec $0,45 < x < 0,7$. Comme le montre la Figure I.20, ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées dans [Boo97]. Quand x tend vers 1, elles tendent vers une valeur $a \approx 0,411$ nm qui correspondrait un carbure de formule chimique CrC cubique de type NaCl. Cette valeur de 0,411 nm est issue de l'extrapolation par Velikanova et al. de résultats obtenus sur des solutions solides (V, Cr)C et (Mo, Cr)C. Il est à noter qu'un tel carbure CrC cubique de type NaCl n'est pas stable, mais a cependant pu être obtenu dans des conditions particulières [Vel01].

En résumé, lorsque du chrome se substitue au titane dans TiC, le paramètre de maille diminue. La Figure I.20 indique que la variation de ce paramètre avec le taux de substitution est à tendance linéaire (loi de Vegard). Les écarts à la linéarité pourraient être en partie dus à des variations de la teneur en carbone de la solution solide (Ti,Cr)C.

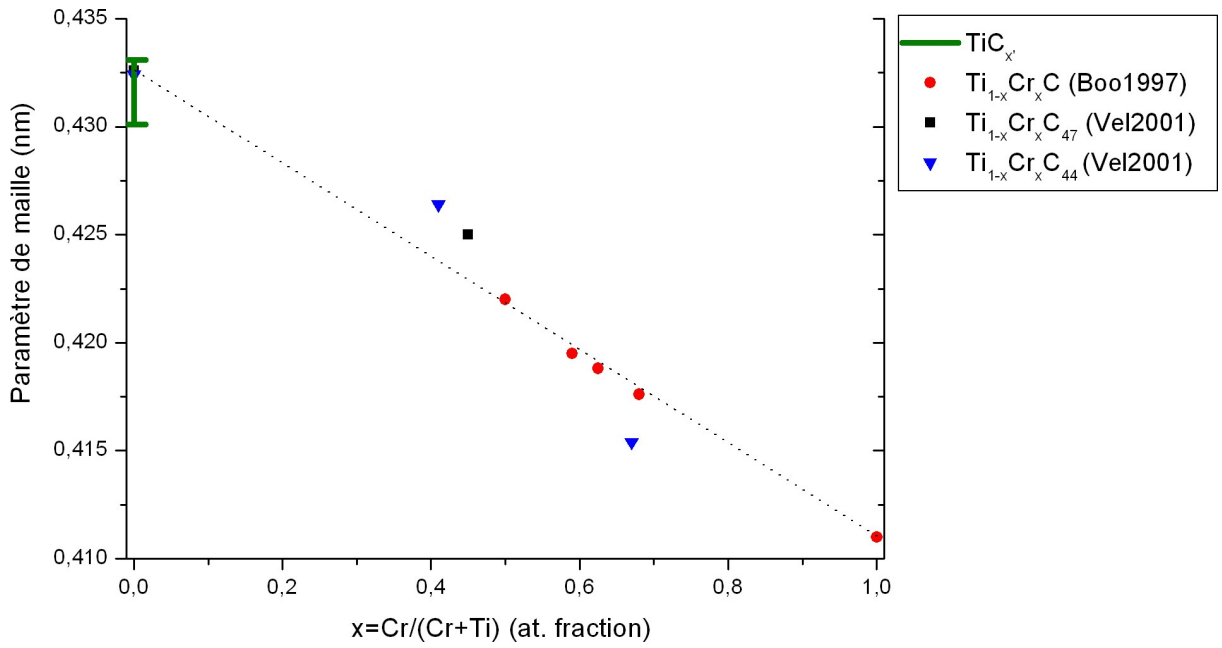


Figure I.20 : Paramètre de maille *a* des solutions solides entre TiC et CrC, d'après [Boo97, Vel01]

2.2 Effet du Vanadium

Comme le chrome, le vanadium (r_A(V) = 123,6 pm) peut se substituer au titane dans le réseau de TiC pour former une série de solutions solides continues entre les composés TiC et VC [Tre66]. A noter toutefois que si pour TiC, on peut obtenir des compositions riches en carbone très proches de la stœchiométrie (jusqu'à $TiC_{0,98}$), avec VC, on ne dépasse pas la composition $VC_{0,9}$. Comme le montre la Figure I.21 construite d'après les données de Tretyachenko et Eremenko [Tre66], le paramètre de maille de la solution solide entre les deux carbures décroît quasi-linéairement de 0,4328 nm pour $TiC_{0,98}$ pur à 0,4164 nm, paramètre de maille de $VC_{0,88}$ pur d'après Lipatnikov [Lip05].

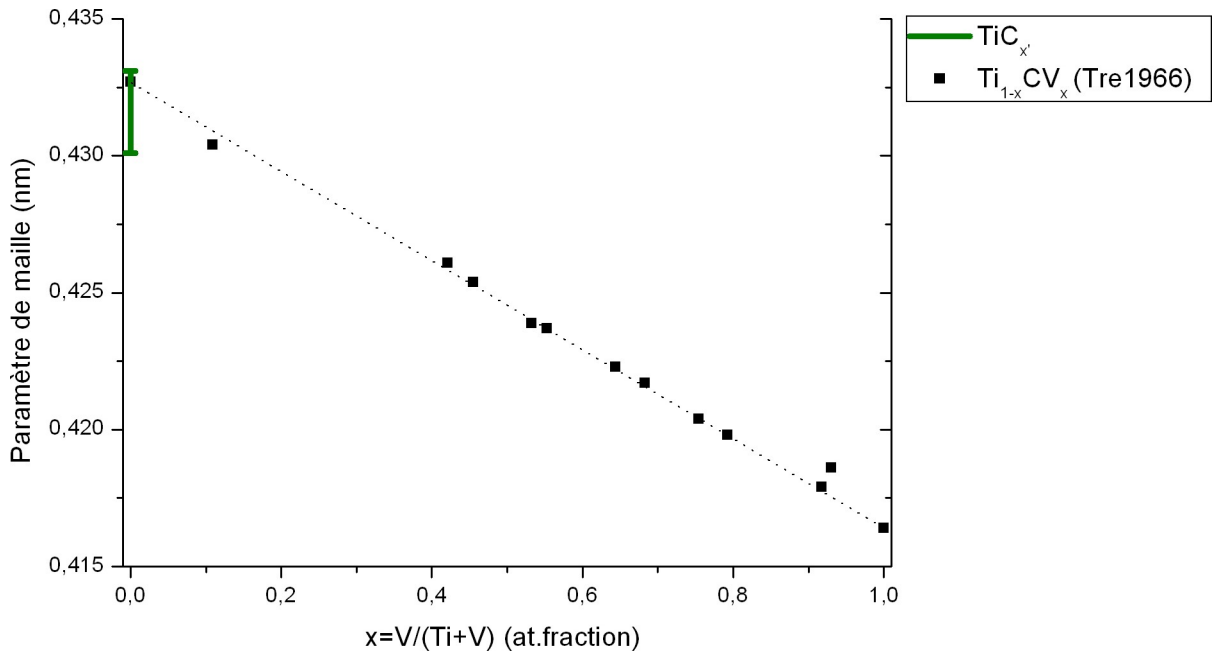


Figure I.21 : Paramètre de maille *a* de la solution solide $Ti_{1-x}CV_x$ d'après [Tre66]

2.3 Effet du molybdène

TiC peut aussi admettre en solution solide des proportions importantes de molybdène [Rud70, Rog77, Bog88, Ban99]. Il est toutefois à noter dans le système Mo-C que le carbure stable de formule MoC est de structure hexagonale type WC [Hug01b]. Il existe bien une phase $MoC_{x'}$ cubique type NaCl, mais celle-ci ne serait stable qu'à haute température (T> 1400°C) et à condition d'être sous-stoechiométrique en carbone [Hug99, Hug01b]. Les paramètres de maille reportés pour cette phase $MoC_{x'}$ cubique type NaCl vont de $a = 0{,}426$ nm pour les compositions les plus pauvres en carbone [Lu01] à $a = 0{,}430$ nm pour les compositions les plus riches en carbone [Wil67, Haa87, Kac96]. Ces valeurs sont inférieures à celles reportées pour TiC qui s'étendent de $a = 0{,}430$ nm pour $TiC_{\sim 0,5}$ à $a = 0{,}4327$ nm pour $TiC_{\sim 0,98}$. C'est donc logiquement qu'une diminution du paramètre de maille est observée lorsque du molybdène ($r_A(Mo) = 124$ pm [Sur01]) est substitué au titane ($r_A(Ti) = 127{,}4$ pm [Sure01]) dans le réseau de TiC [Kou02]. Rogl et al. [Rog77] reportent des valeurs de paramètre de maille pour des compositions $Ti_{1-x}Mo_xC$ riches en carbone avec $0 < x < 0{,}85$. Matsumoto et al. [Mats74], Bogomolov et al. [Bog88] reportent également des valeurs de paramètre de maille pour des compositions intermédiaires entre TiC et $MoC_{x'}$. Ces données qui sont cohérentes avec les premières valeurs reportées par Rudy [Rud70] sont reportées graphiquement sur la Figure I.22. Elles se caractérisent par une assez grande dispersion due au fait que d'une série de mesures à l'autre, et même à l'intérieur d'une même série de mesures,

la teneur en carbone dans la phase (Ti,Mo)C cubique peut varier dans des proportions importantes.

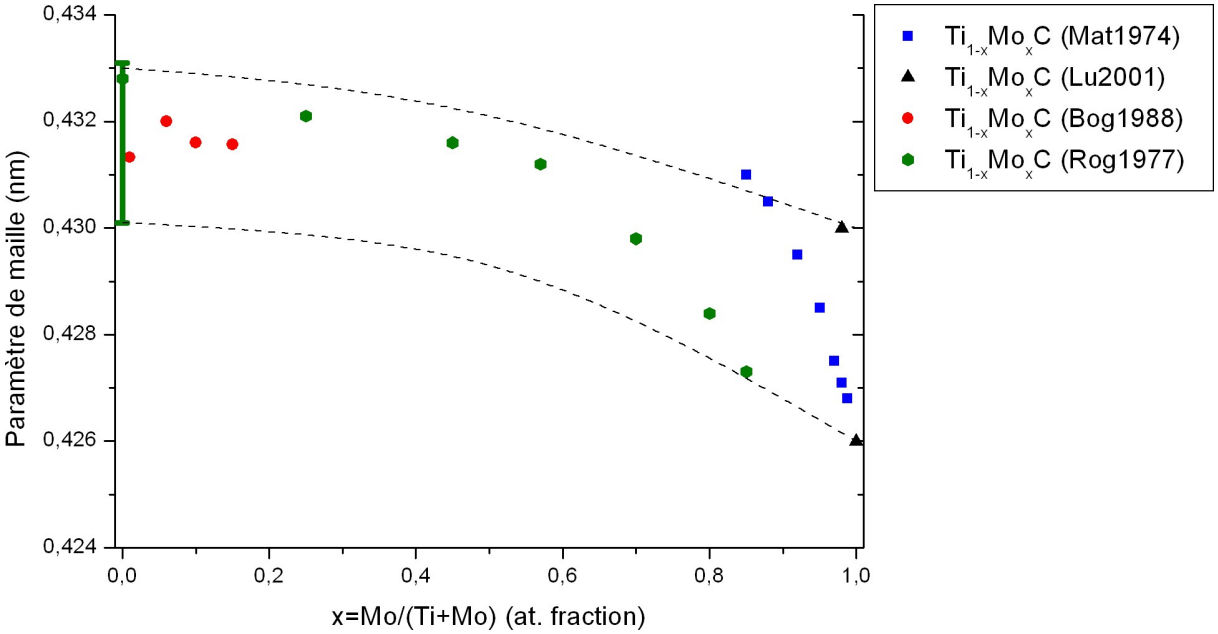


Figure I.22: Paramètre de maille *a* de la solution solide $Ti_{1-x}Mo_xC$ d'après [Mat74] [Rog77] [Bog88] [Lu01]

2.4 Synthèse

Dans la structure cubique de type NaCl du carbure de titane il est possible, sans changer de classe de symétrie ni de groupe d'espace, de substituer des atomes de titane par des atomes d'autres métaux ou éléments de transition. Il est également possible de substituer les atomes de carbone par des atomes d'azote ou/et d'oxygène. Ces substitutions donnent lieu à des solutions solides qui peuvent être très étendues, voire continues entre les carbures de titane et d'un autre métal.

Dans tous les cas examinés (Cr, V, Mo, C, O, N), on a vu le paramètre de maille de TiC décroître systématiquement. Cette décroissance est cohérente avec les valeurs respectives des rayons atomiques du titane, du carbone et de leurs substituants. Il est à noter que lorsque les atomes d'éléments métalliques substituant sont de plus gros rayon atomique que le titane, le paramètre de maille de TiC augmente. Cela a été clairement montré avec le niobium et le tantale [Rud70] (r_A(Nb) = 135,3 pm, r_A(Ta) = 134,6 pm contre 127,4 pm pour Ti [Sur01]).

CHAPITRE II TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES

Cette partie décrit les différentes techniques et les méthodes que nous avons employées pour caractériser et préparer nos échantillons.

Elle n'a pas pour objectif de détailler le fonctionnement des outils de caractérisation utilisés. Seul le principe de ceux-ci sera rappelé succinctement. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux sites et documents suivants :

- pour la microscopie électronique à balayage (MEB) :
  - Site de la Société Française des Microscopies (www.sfmu.fr);
  - « Microscopie électronique à balayage et microanalyses », F. Brisset, M. Repoux, J. Ruste, F. Grillon (2009), Edp Sciences.
- pour la microscopie électronique en transmission (MET) :
  - « Guide de préparation des échantillons pour la microscopie électronique en transmission », J. Ayache, L. Beaunier, J. Boumendil, G. Ehret, D. Laub, (2007), PU Saint-Etienne.
- pour la diffraction des rayons X :
  - « Introduction to X-ray Powder Diffraction », R. Jenkins, R. L. Snyder, (1996), Wiley Interscience.
- Pour l'affinement par la méthode Rietveld
  - « Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method », G.Will, (2005), Springer.

I. Caractérisation par microscopie électronique à balayage MEB

Les observations ont été réalisées au Centre Technologique des Microstructures (CTμ) de l'Université Lyon 1. Le microscope utilisé est un appareil Hitachi S800 fonctionnant sous une tension d'accélération de 5 à 15 kV.

Principe de la MEB : un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques. Les électrons secondaires émis par la surface de l'échantillon sont

collectés par un détecteur et donnent une information essentiellement liée à la topographie de la surface de l'échantillon.
En faisant balayer la surface de l'échantillon par le faisceau d'électrons, on reconstitue une image de cette surface en niveaux de gris. Si en même temps on collecte les rayons X émis sous l'impact du faisceau et qu'ils sont discriminés en énergie, une analyse chimique est possible (*Energy Dispersive Spectroscopy* EDS).

1. Préparation des échantillons pour la MEB

1.1 Cas des poudres

Les poudres à observer sont déposées sur des plaques carrées de 1 cm de coté de wafer de silicium monocristallin afin d'obtenir un bon contraste entre le fond et les particules. L'analyse d'image (détection, comptage de particules) nécessite une faible quantité de poudre dispersée uniformément sur la plaque. La préparation est réalisée de la façon suivante : 90 mg de poudre sont dispersés dans 10 ml d'éthanol par vibrage aux ultrasons pendant 10 minutes. Une goutte de cette suspension est alors déposée sur la plaque de silicium chauffée à 50°C. Ce préchauffage permet une évaporation rapide de l'éthanol. En effet, si l'évaporation est trop lente, les particules ont le temps de se réagglomérer ce qui est préjudiciable aux observations et analyses que l'on veut faire.

1.2 Cas des échantillons massifs

Les échantillons massifs ont été découpés par électroérosion. Après découpe, le prépolissage est réalisé sous eau sur des disques abrasifs SiC de granulométrie décroissante : P180, P400, P600, P800, P1200 en échelle FEPA (grains/cm²). Le polissage se poursuit sur des disques abrasifs SiC P2500 puis P4000 sous eau avant d'effectuer un polissage fin sur un satin imprégné de liquide non aqueux, contenant de fines particules polycristallines de diamant de 1 µm environ. Les échantillons sont ensuite rincés au dichlorométhane et vibrés aux ultrasons dans ce solvant afin de dégraisser leur surface et d'éliminer toute trace d'impureté. Un bon polissage est primordial pour réaliser des observations MEB de bonne qualité.

2. Utilisation du logiciel AnalySIS pour la détection des particules

Afin d'établir un histogramme de distribution en taille des différentes poudres examinées par MEB, nous avons utilisé le logiciel AnalySIS de la façon suivante :

- seuillage des différents niveaux de gris;
- choix du paramètre à mesurer : au vu de la géométrie et de la morphologie des particules étudiées, le diamètre de Féret maximum a été retenu (le diamètre de Féret maximum correspond à la distance maximale entre deux tangentes parallèles aux frontières opposées de la particule) ;
- définition de la classification : au vu de la taille et du nombre de particules et du seuil de détection, une classification en 25 classes, variant de 100 nm à 6.5 µm calculée selon la loi logarithme a généralement été utilisée ;
- détection des particules.

Cette méthode permet de détecter un grand nombre de particules. Cependant, quand les poudres étudiées sont constituées d'amas, ceux-ci sont souvent détectés comme n'étant qu'une seule particule. Pour séparer les particules des amas, nous avons eu recours à la méthode suivante (le résultat est visible sur la Figure II.1) :

- les particules détectées ont été tracées dans le masque (Menu « Analyser ») ;
- le filtre morphologique « séparation d'objets » du Menu « Traitement » a ensuite été appliqué ;
- les particules sont alors de nouveau détectées.

Un contrôle visuel a été effectué après l'application du filtre morphologique en comparant le cliché MEB et les particules détectées. Si des particules n'ont pas été séparées par le logiciel, elles ont été, soit séparées manuellement, soit supprimées de l'analyse. Les données obtenues par AnalySIS ont été traitées sous Excel.

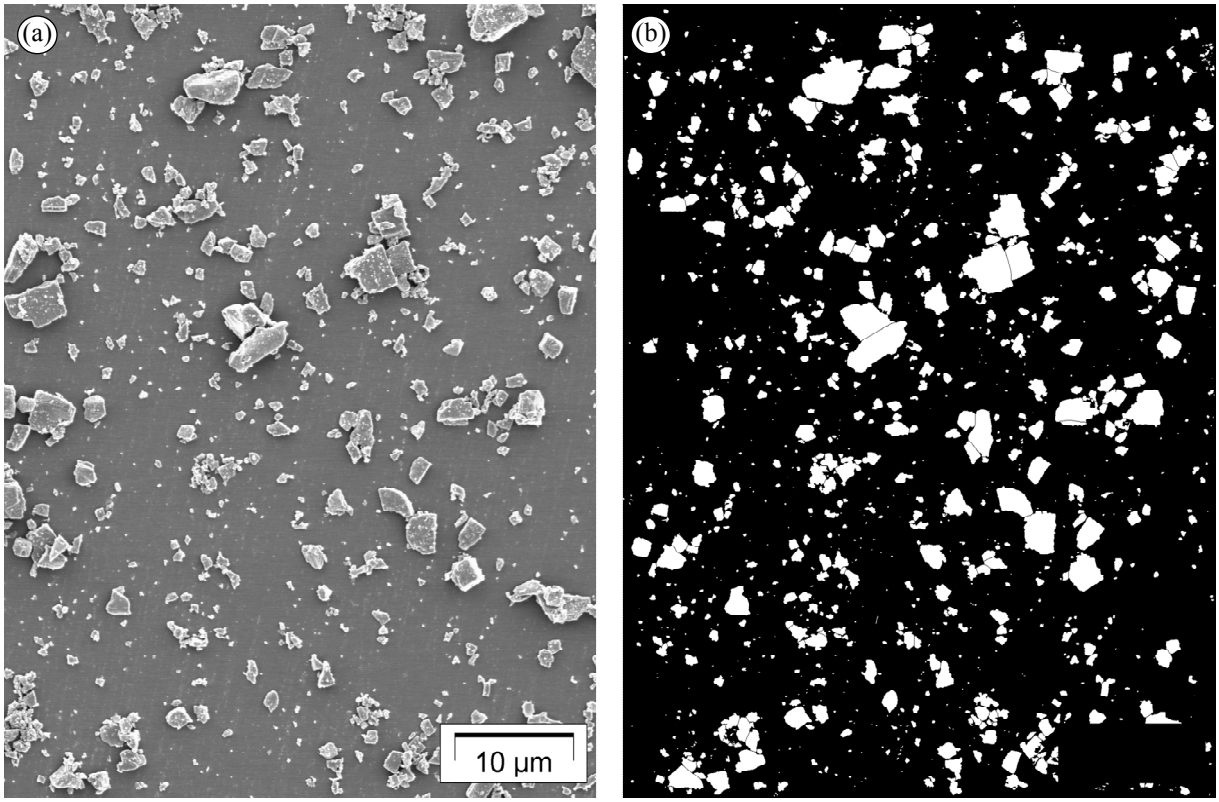


Figure II.1 : TiC départ (a) Image MEB (b) après détection des particules

Afin d'éviter des artéfacts, une limite de détection a été appliquée dans le logiciel AnalySIS : seules les particules de surface supérieure à 3 pixels (~100 nm pour le grossissement 2000) ont été détectées. De plus, les particules coupées sur les bords de l'image ont été exclues de la détection. Pour des particules de moins de 100 nm, des images à un grossissement supérieur à 2000 ont été traitées.

Deux types d'histogrammes ont été tracés : sur poudres (TiC de départ, 32CDV13) et sur échantillons massifs. Dans le cas des histogrammes réalisés sur poudre, nous avons représenté la fraction surfacique des particules en fonction de leur taille (diamètre de Féret maximum) : la surface des particules de chaque classe de taille a été ramenée à la surface totale représentée par toutes les particules analysées. Dans le cas des histogrammes sur composite massif, nous avons représenté le pourcentage surfacique de particules en fonction de leur taille ; mais dans ce cas, la surface des particules de chaque classe a été ramenée à la surface totale de l'échantillon massif (acier+TiC).

Dans le cas des échantillons composites massifs nous avons retenu la méthode de comptage sur le massif plutôt que sur la poudre de TiC extrait des échantillons (voir II. ci-dessous) et ce pour plusieurs raisons. Dans TiC extrait, les particules sont soit dispersées aux ultrasons, soit

observées en fibre : les ultrasons n'empêchant pas la formation d'agglomérat lors du dépôt sur la plaquette de silicium, le comptage doit être réalisé sur des amas ou des « fibres » de particules. Dans ce cas une détection automatique n'est pas possible. Le comptage des particules dans le massif a donc été retenu malgré les limites de cette méthode : seuillage difficile, petites particules masquées par la matrice, particules coupées (Figure II.2)… Des tests de répétabilité ont permis d'estimer que l'erreur relative sur la taille des particules était de 10% pour les particules entre 100 et 200 nm, 20% entre 200 nm et 400 nm (beaucoup d'agglomérats difficiles à séparer) et de 5% pour les particules supérieures à 400 nm.

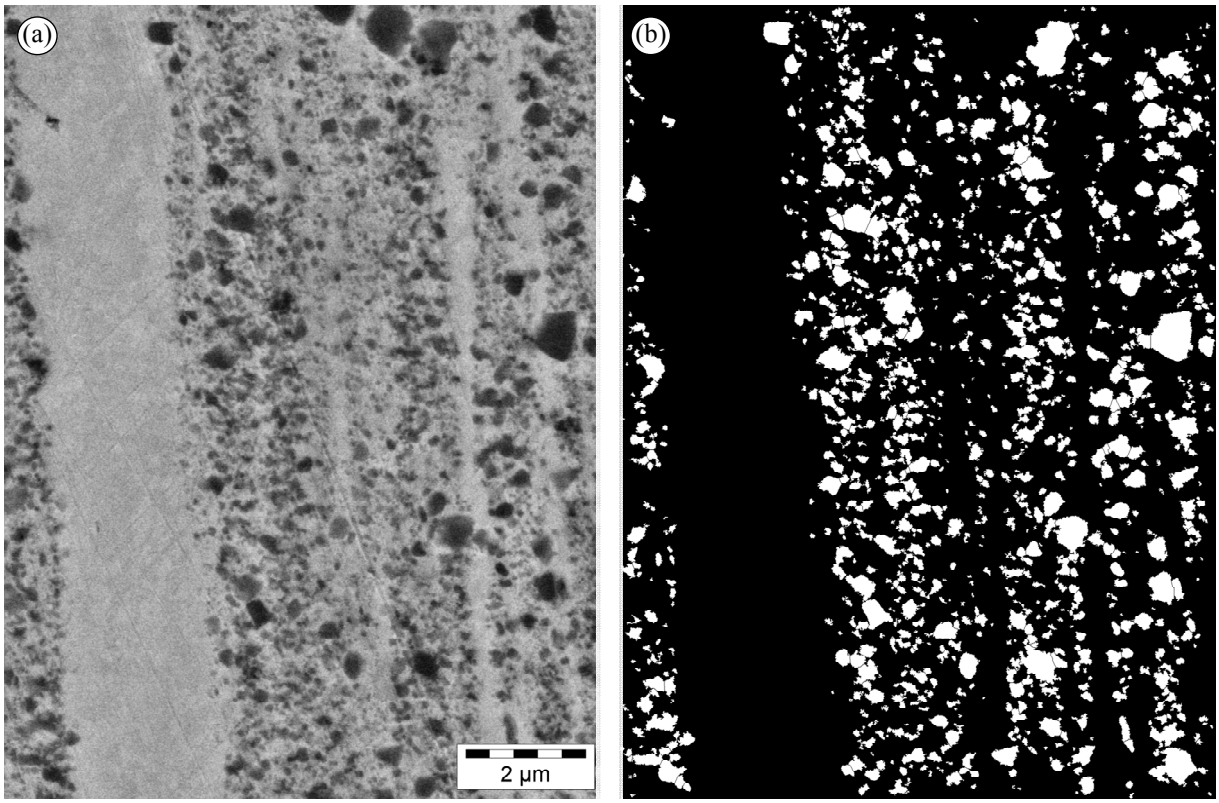


Figure II.2: Composite extrudé (a) Image MEB (b) après détection des particules

II. Extraction des particules de TiC par dissolution chimique sélective

La dénomination de « TiC extrait » désignera dans la suite la poudre de TiC obtenue après dissolution de la matrice acier du composite, que ce soit avant ou après consolidation.

Avant de mettre en place une procédure d'extraction, des essais préliminaires ont été réalisés dans trois solutions capables de dissoudre l'acier :

- solution d'acide fluorhydrique à 58% (HF) ;
- solution d'acide chlorhydrique à 37% (HCl) ;

– mélange d'acide nitrique à 65% en masse (67% en volume, 2/3) et d'acide fluorhydrique 58% en masse (33% en volume, 1/3) (HNO_3/HF).

D'après Storms, $TiC_{0.95}$ n'est pas attaqué par HCl chaud ou froid alors que l'acide HNO_3 ou le mélange d'acide HCl+HNO_3 entrainent sa dissolution complète en moins de 24h à température ambiante [Sto67].

Les premiers tests que nous avons réalisés ont montré que de la poudre de TiC (TiC de départ) est entièrement dissoute par HNO_3 ou par le mélange de HF+HNO_3 à température ambiante, conformément aux données de Storms [Sto67]. Cette voie a donc été abandonnée. En revanche, nous avons observé que les solutions de HF et de HCl n'attaquent pas TiC à température ambiante :

– pas de perte de masse notable après 150h de contact ;
– aucune modification du diffractogramme X avant et après contact (Figure II.4) ;
– analyses chimiques identiques avant et après contact (Tableau II.1).

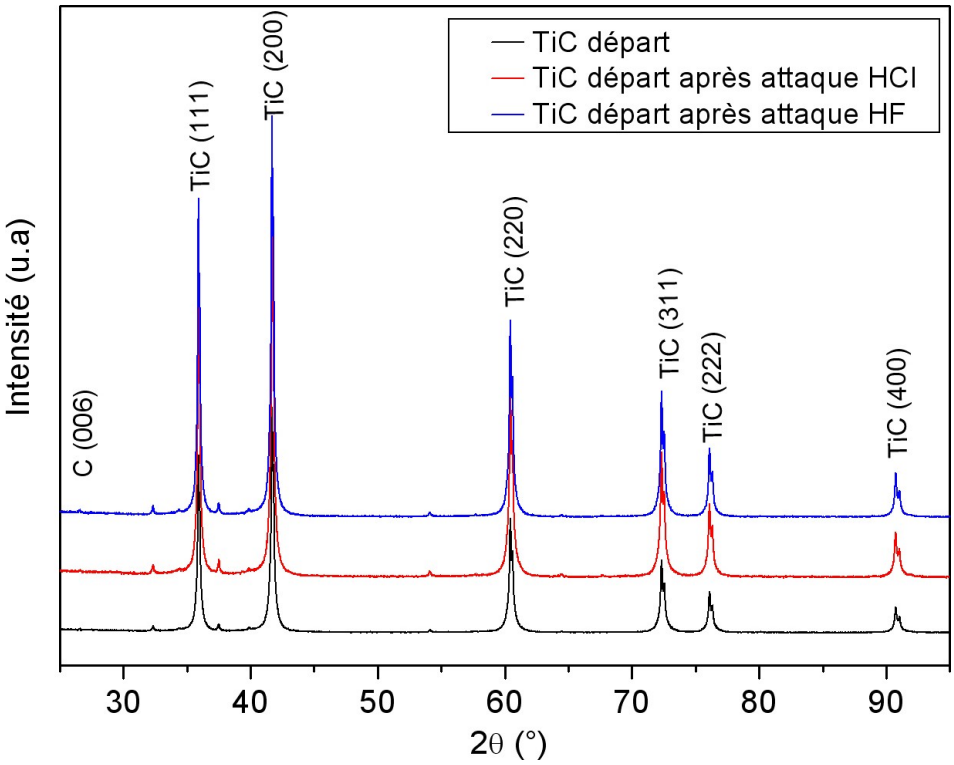


Figure II.3 : Comparaison des diffractogrammes X de TiC de départ avant et après attaque HCl et HF

Pour des raisons de sécurité et de manipulations, nous avons privilégié une extraction du TiC dans l'acide chlorhydrique plutôt que dans l'acide fluorhydrique.

La Figure II.4b montre des particules de TiC de départ ayant séjourné dans HCl pendant 150h à température ambiante : leur aspect est inchangé par le traitement

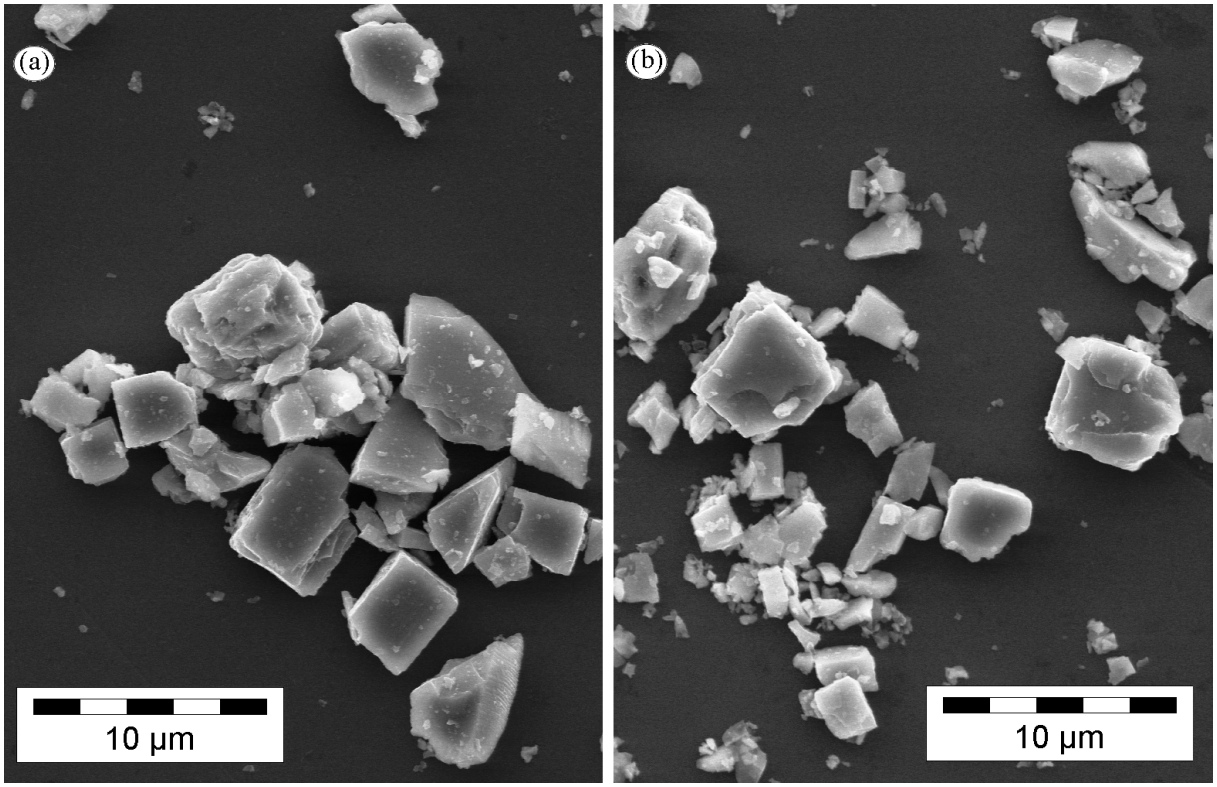


Figure II.4 : Cliché MEB sur TiC de départ (a) Brut (b) Passé dans HCl

Tableau II.1: Analyse chimique de TiC avant et après traitement par HCl (24h, 25°C) (SCA-Solaize)

	Fe	Ti	C	N	O	Cr	V	Mo
TiC départ (wt.%)	0,13%	78,30%	19,74%	0,85%	0,69%	96ppm	820ppm	<50ppm
TiC départ traité HCl (wt.%)	0,05%	78,89%	19,83%	0,55%	0,59%	130ppm	450ppm	<50ppm

L'analyse chimique de la poudre de TiC de départ avant et après séjour dans HCl ne montre pas non plus d'évolution significative de la composition de TiC (Tableau II.1). On note toutefois la présence d'une contamination en fer de TiC de départ qui est fortement réduite par le passage dans le bain acide.

Les premiers essais d'extraction du TiC ont été faits sur des petites quantités de poudre de mélange composite. Environ 400 mg de poudre sont ajoutés progressivement dans 250 ml d'acide chlorhydrique. Lors de l'ajout de poudre, la solution prend une couleur verdâtre

indicatrice de la présence des ions ferreux Fe^{2+}. Un dégagement d'hydrogène a lieu et des bulles se forment sur les parois du bécher.
On doit respecter ces proportions car si on ajoute plus de 400 mg de poudre acier/TiC dans 250 ml d'HCl, on observe la précipitation de $FeCl_2$ (une mousse grisâtre se forme) qui est ensuite difficile à remettre en solution.
Au bout de 20h, la réaction est terminée. La solution dans le bécher se présente sous la forme suivante: une poudre noire repose au fond du bécher (TiC extrait), la solution liquide est limpide, puis jaune et orangée en surface signe de l'oxydation à l'air des ions ferreux en ions ferriques. Parfois, quelques particules très fines forment une sorte de voile en surface.

Afin de s'assurer que la dissolution du fer est complète, la poudre subit un traitement supplémentaire de 2 heures dans une solution d'acide chlorhydrique pur en ébullition. Un suivi de la dissolution peut être effectué à l'aide d'un aimant (il ne doit plus rester d'éléments magnétiques dans la poudre).

Cinq rinçages de la solution sont ensuite effectués de la façon suivante : après élimination du maximum de solution liquide sans atteindre la poudre, on complète le bécher avec de l'eau permutée. La solution est laissée à décanter entre chaque rinçage (2 heures minimum). Chaque rinçage correspond à un taux de dilution minimum de 10%. Pour le dernier rinçage, l'eau permutée est remplacée par de l'éthanol afin de faciliter l'évaporation de la phase liquide. Après élimination du surplus d'éthanol, l'on procède soit au séchage complet de la poudre pour effectuer une pesée du TiC extrait, soit à l'évaporation partielle de l'éthanol pour l'obtention d'une pâte destinée à l'analyse par DRX. Pour accélérer l'évaporation ou le séchage, ils peuvent être effectués sur plaque chauffante (75°C) sous sorbonne.

Afin d'attaquer une quantité plus importante de poudre ou d'échantillon massif, une solution d'un litre d'acide chlorhydrique et d'un litre d'eau est utilisée. Dans le cas d'une attaque d'un échantillon massif, la durée de la dissolution est beaucoup plus importante (environ 5 jours) ; la solution est régulièrement renouvelée avec de l'acide chlorhydrique.
Dans le cas d'analyse chimique, sept rinçages au minimum sont nécessaires afin d'éliminer au maximum les traces de fer de la poudre soit un taux de dilution total de 1.10^{-7}. Après un dernier rinçage à l'éthanol, la poudre est séchée sous vide dans un pilulier à 350°C pendant 8h minimum. Ce séchage qui a pour but d'éliminer les traces d'eau piégée dans la poudre est une étape importante du procédé d'extraction. Son influence sur la poudre de TiC extrait et

notamment sur sa composition chimique fait l'objet d'une discussion détaillée présentée au Chapitre III-III. , p. 92.

Pesée

Des pesées ont été effectuées avant et après attaque afin de quantifier les pertes dues aux différents rinçages et vérifier que la quantité de TiC récupérée correspond à la fraction massique (17%) d'origine.

Après attaque de TiC de départ par HCl, nous avons constaté une perte de matière de 2.5% en masse. Cette perte s'explique par la dissolution de particules d'impuretés métalliques (différence de 0.08wt.% sur les analyses chimiques entre TiC de départ et TiC de départ traité par HCl, Tableau II.1) et par l'entrainement de petites particules de TiC lors des rinçages successifs.

Après attaque et rinçages de la poudre composite, 14% en masse de TiC ont été récupérés au lieu des 17% attendus. Cette perte s'explique par la taille beaucoup plus petite des particules de TiC dans la poudre composite (cf. Chapitre III-III. , p. 88 pour une analyse détaillée): les décantations sont moins bonnes et donc plus de particules sont perdues par entrainement lors des rinçages.

L'attaque du composite massif extrudé permet de récupérer 16 à 17% en masse de TiC selon que TiC a été dispersé par ultrason pendant l'attaque ou non. D'un côté, la dispersion augmente la perte de TiC par entrainement lors des rinçages. Mais d'un autre côté, elle permet d'éviter que ne subsiste au sein des « fibres » de TiC des occlusions de liquide riche en sels ferreux ou ferriques.

Selon l'utilisation que l'on veut faire de la poudre de TiC (pesée, analyse chimique ou DRX), cette dernière est dispersée au début (pour améliorer les rinçages) ou à la fin (pour conserver le maximum de matière) des décantations successives.

III. Caractérisation par diffraction de rayons X

Cette technique d'analyse permet de déterminer la structure des phases cristallisées, les paramètres de maille, la taille moyenne des cristallites de ces phases et éventuellement, leur état de contrainte mécanique. L'appareil utilisé est un diffractomètre Philips équipé d'un tube à anticathode de cuivre ($\lambda K_{\alpha 1}$=1.540598 Å et $\lambda K_{\alpha 2}$ = 1.544426 Å), d'un détecteur linéaire et d'un monochromateur arrière. Les données sont collectées par un ordinateur utilisant le

logiciel de contrôle PC-APD. La tension d'accélération et l'intensité sur l'anticathode ont été fixées respectivement à 40 kV et 30 mA.

Les diffractogrammes sur poudre ont été réalisés de 25° à 95° en 2θ avec un pas de 0.0084° et un temps d'acquisition de 400 secondes par pas. Les diffractogrammes sur échantillons massifs ont été réalisés de 10° à 90°en 2θ avec un pas de 0.0167° et un temps d'acquisition de 400 secondes par pas. Ces paramètres ont été choisis afin d'obtenir le meilleur rapport signal/bruit possible.

Il est à noter que la préparation des échantillons massifs est aussi importante pour la DRX : en effet, le polissage écrouit en surface les échantillons et cet effet est visible sur les diffractogrammes : une légère asymétrie sur les pics du fer a été observée après un polissage au papier SiC 400. Cette asymétrie disparaît après un polissage fin (à partir du papier SiC 800)

Principe de la DRX : Un filament de tungstène, chauffé électriquement, émet des électrons qui sont accélérés sous une forte différence de potentiel (40kV). Ces électrons vont frapper une cible métallique en cuivre, l'anticathode, refroidie à l'eau. L'anticathode émet les rayons X caractéristiques du métal la constituant qui vont irradier l'échantillon. Les rayons X, provoquent alors dans les atomes un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau qui va provoquer une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence (diffusion Rayleigh). Dans le cas d'un matériau cristallisé, ces ondes émises dans toutes les directions vont interférer, et dans certaines directions, vont s'additionner et donner une onde d'intensité suffisamment élevée pour être observée.
Pour avoir diffraction, la première condition est d'être dans les conditions de réflexion. La deuxième condition est que l'angle d'incidence θ des rayons X sur l'échantillon satisfasse la relation de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \qquad \textbf{(II.1)}$$

θ : angle entre le faisceau incident et la surface de l'échantillon
λ : longueur d'onde du faisceau incident
n : ordre de diffraction
d_{hkl} : distance entre 2 plans réticulaires (hkl)

En faisant varier l'angle d'incidence θ et l'angle d'émergence θ' de la même quantité, on obtient un diffractogramme caractéristique de l'échantillon en mode Bragg-Brentano (θ-2θ). L'identification des phases cristallisées se fait ensuite avec le logiciel X'Pert HighScore de PANalytical et des fiches de références de diffraction des éléments chimiques (banque de données JCPD2, année 2003). Les caractéristiques des pics de diffraction (position angulaire, largeurs, intensité) ont été déterminées à l'aide du logiciel WinPLOTR [Roi01].

Lors de l'analyse des diffractogrammes, nous avons été confrontés à la présence de pics de faible intensité. Ces pics ont pu être identifiés comme la diffraction par l'échantillon des raies K_β du cuivre (l'anticathode) et $L_{\alpha 1}$ du tungstène (les atomes de W du filament déposés sur l'anticathode) (Figure II.5).

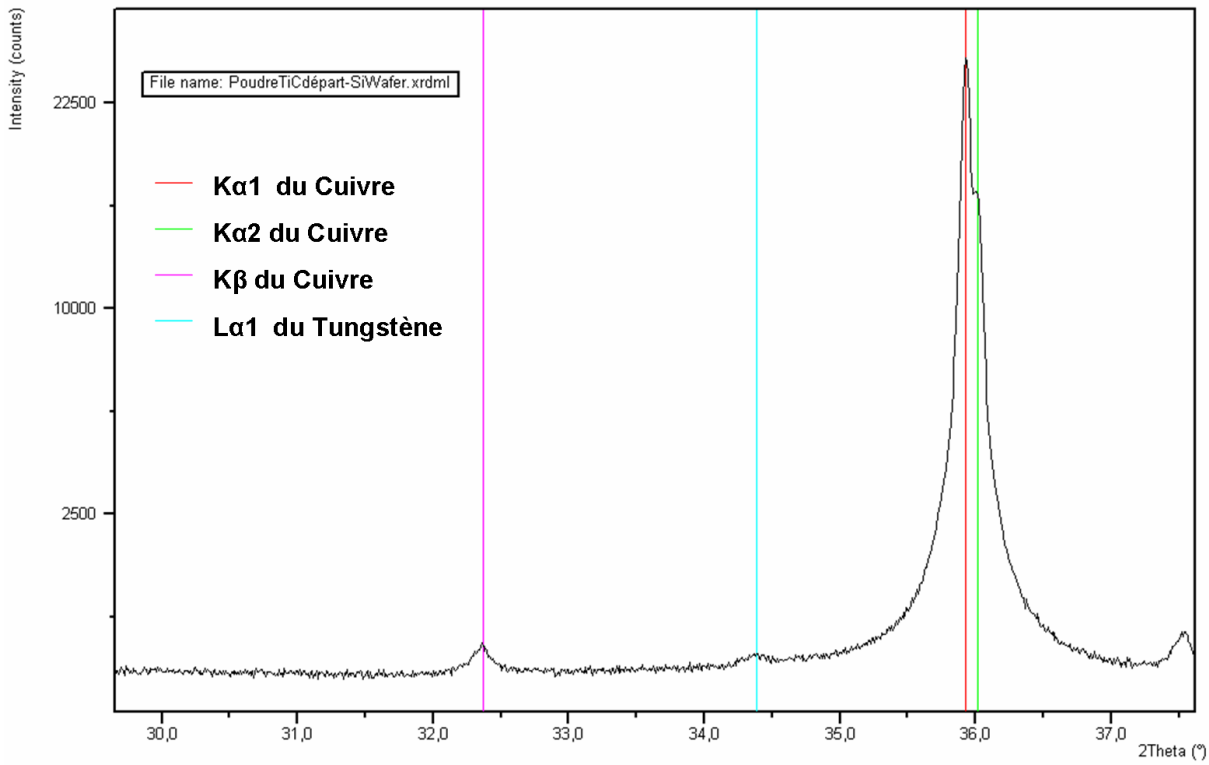


Figure II.5 : Diffraction de TiC pour les radiations $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, K_β du cuivre et $L\alpha_1$ du tungstène.

1. Préparation des échantillons de poudre pour la DRX

Plusieurs méthodes de préparation de poudre pour l'analyse DRX existent. La poudre peut être disposée dans un porte échantillon puis mise au niveau de référence. Cette mise à niveau

consiste à égaliser la surface, par exemple à l'aide d'une lame de verre. Ce procédé induit une compression de la poudre qui peut favoriser l'orientation des cristaux et influer sur les résultats DRX. De plus, cette méthode nécessite une quantité de poudre importante pour remplir le porte échantillon ; or dans le cas des poudres extraites, les quantités obtenues sont faibles (15 à 20 mg pour une analyse DRX). Nous ne retiendrons donc pas cette méthode pour nos analyses.

Nos analyses DRX sur poudre ont été réalisées sur un support de silicium monocristallin. La particularité de cette pastille est d'être découpée dans un monocristal de silicium avec une orientation telle qu'elle ne diffracte pas dans le domaine angulaire considéré ; le signal obtenu par DRX sera donc exclusivement constitué du signal diffracté par la poudre étudiée.

La poudre est mise en suspension et passée aux ultrasons dans une faible quantité d'éthanol. L'éthanol est ensuite évaporé sur plaque chauffante (75°C) jusqu'à l'obtention d'une pâte. Afin de recueillir un maximum de signal dans la fenêtre d'analyse du faisceau malgré de faibles quantités, la poudre est déposée sur une moitié de pastille, tandis que l'autre moitié est recouverte de scotch lors du dépôt. La pastille est chauffée à 50°C sur plaque chauffante, la pâte est versée sur la pastille et l'éthanol est évaporé. La masse de poudre est ensuite pesée. Si la quantité déposée est inférieure à 10mg, une seconde couche est déposée. Pour une masse de 10mg déposée, l'épaisseur de la couche est d'une trentaine de micromètres. Cette méthode de dépôt permet de minimiser l'orientation préférentielle due à l'opérateur.

Figure II.6 : Dépôt de la poudre TiC extrait sur la pastille de Silicium monocristallin

Avant de procéder à l'affinement Rietveld, quelques milligrammes d'une solution d'éthanol et de silicium étalon sont déposés sur la poudre de TiC puis évaporés. Cette opération permet l'intégration d'un étalon interne qui permettra d'affiner le paramètre de maille de TiC en tenant compte du décalage éventuel de l'échantillon en z. De façon systématique, un diffractogramme sera établi dans un premier temps sur l'échantillon sans silicium puis, dans

un second temps, avec l'étalon de silicium afin d'établir un nouveau diffractogramme permettant ainsi un affinement Rietveld précis. De plus, cette procédure nous permettra de présenter des diffractogrammes de TiC sans silicium mais dont le décalage en z aura été correctement corrigé avec l'étalon interne de Si.

2. Détermination de la taille des cristallites

Dans notre étude, nous avons évalué la taille des cristallites de TiC aux différentes étapes de l'élaboration du composite. Il est important de ne pas confondre cristallites et particules : les cristallites sont les entités élémentaires monocristallines, les domaines de cohérence qui diffractent le faisceau X. Les particules sont des blocs constitués parfois d'une mais souvent de plusieurs cristallites, elles sont alors polycristallines.

Le calcul de la taille des cristallites n'est possible qu'entre certaines limites. Dans cette étude, nous avons utilisé la formule de Scherrer (p. 61) et la méthode d'affinement de profil de Rietveld (p. 63). De plus, la taille calculée dépend des indices du pic choisi, des conditions de préparation de l'échantillon, du mode de détermination de la largeur du pic, de l'appareillage… Le résultat de la détermination de la taille des cristallites est donc à prendre avec précaution. Malgré ces restrictions, ce calcul, effectué de manière systématique pour une procédure expérimentale donnée, est un bon indicateur des évolutions générales dans des échantillons de même nature, ce qui est le cas des divers échantillons de TiC extrait tous préparés de la même manière et caractérisés par DRX avec des conditions d'acquisition identiques. La taille des cristallites a donc été calculée selon les deux méthodes (Scherrer et Rietveld). Deux logiciels ont été utilisés pour réaliser l'affinement Rietveld : Fullprof et Maud. Nous verrons dans la suite que ces trois calculs donnent des valeurs sensiblement différentes mais des évolutions similaires. Les tailles de cristallites obtenues par diffraction X seront confrontées aux résultats obtenus par d'autres méthodes (MET, MEB pour des particules monocristallines).

2.1 Fonction de résolution du diffractomètre

Le profil de raie mesuré est un produit de convolution de la fonction instrumentale par les fonctions caractéristiques de l'échantillon. Connaissant le profil instrumental, et si l'on néglige l'effet d'absorption, on peut donc calculer la taille des cristallites et les microcontraintes en

faisant une déconvolution du pic mesuré par une gaussienne représentant les microcontraintes et une lorentzienne reflétant la taille des cristallites.

Pour une poudre de solide de composition homogène, un pic de diffraction peut être décrit par trois paramètres :

- sa position angulaire : celle-ci est fonction du paramètre de maille et des contraintes mécaniques primaires ;
- son intensité : celle-ci dépend des positions atomiques, de la nature des éléments sur le plan *hkl*, du taux d'occupation…
- sa largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum* FWHM) et son profil: qui sont fonction de la taille des cristallites et des contraintes mécaniques secondaires.

La fonction d'instrumentation est déterminée à partir d'une poudre standard de taille de cristallites très importante (d>1 µm) ne conduisant donc pas à un effet d'élargissement. Un standard de LaB_6 a été utilisé dans les mêmes conditions de dépôt et d'acquisition que pour les poudres de TiC.

La détermination des largeurs des pics caractéristiques de LaB_6 permet d'obtenir la fonction instrumentale contribuant à la largeur du pic de diffraction. Pour le calcul de la taille de cristallite par la formule de Scherrer nous avons besoin de connaître l'évolution de la largeur instrumentale en fonction de l'angle du diffractomètre. Il est possible de travailler à partir de la largeur intégrale ou de la largeur à mi-hauteur des pics. Même si il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale β au lieu de la largeur à mi-hauteur FWHM, nous avons choisi de travailler avec FWHM ; les raisons de ce choix seront expliquées dans la section 2.2 p. 61.

La fonction de résolution peut être approchée par un polynôme de degré 2 en tan(θ) selon l'équation de Caglioti [Cag58] :

$$\mathbf{FWHM^2=U_{instr}\tan^2\theta+V_{instr}\tan^2\theta+W_{instr}} \qquad \textbf{(II.2)}$$

où U_{instr}, V_{instr}, W_{instr} sont les paramètres propres au diffractomètre et FWHM la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.

La détermination de U_{instr}, V_{instr}, W_{instr} s'effectue en minimisant une fonction d'écart avec les données déterminées expérimentalement sur la poudre LaB_6.

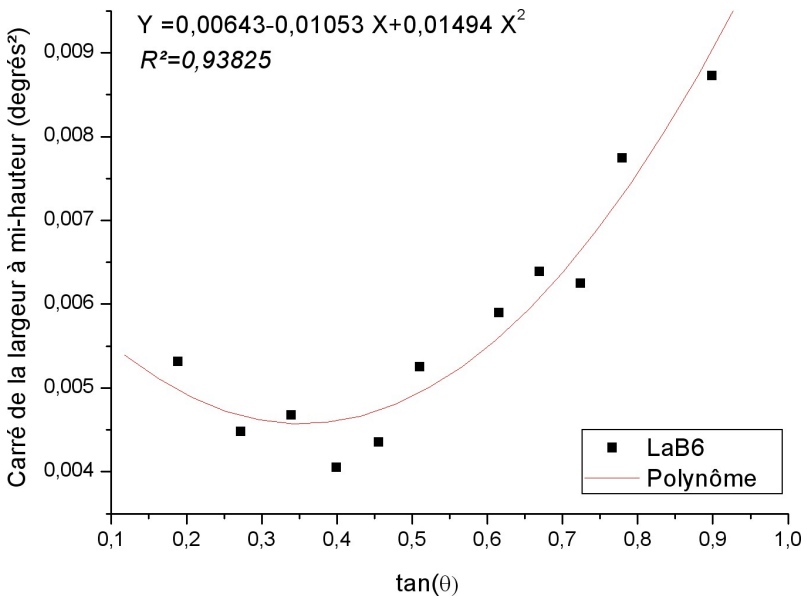


Figure II.7 : Détermination du polynôme de Caglioti

Nous avons donc déterminé U_{instr}=0.01494, V_{instr}=-0.01053 et W_{instr}=0.00643.

Le tracé du polynôme de Caglioti en fonction de 2θ donne la fonction de résolution du diffractomètre utilisé pour notre étude dans les conditions expérimentales décrites précédemment.

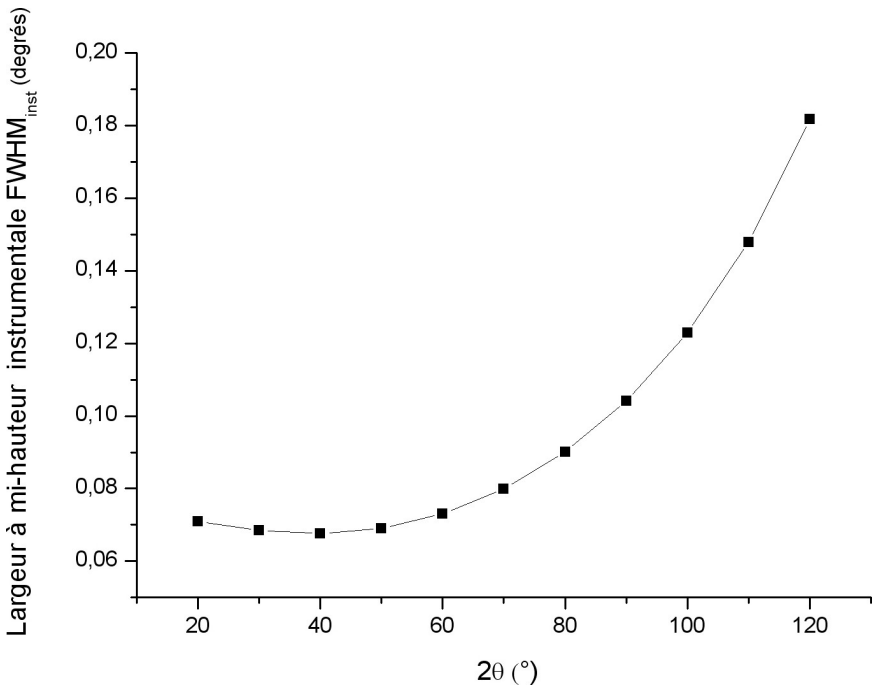


Figure II.8 : Fonction d'instrumentation du diffractomètre Philips

La fonction d'instrumentation permet de soustraire la contribution de l'instrument à celle de l'échantillon selon la position du pic en 2θ. On voit que l'information la plus précise sur

l'élargissement dû à l'échantillon est obtenue pour $2\theta < 60°$, lorsque l'élargissement dû à l'instrumentation est mininum.

2.2 Application de la formule de Scherrer

Un des moyens de déterminer la taille de cristallite est d'utiliser la formule de Scherrer [Sch18] [Lan78] qui relie la largeur d'un pic à la taille des cristallites. La formule est la suivante :

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad \textbf{(II.3)}$$

où D_{hkl} est la taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl), λ est la longueur d'onde de la radiation monochromatique utilisée (pour la K_α du cuivre, λ=1.541874 Å), β est la largeur du pic en radians. Nous avons le choix de travailler soit avec la largeur à mi-hauteur, soit avec la largeur intégrale du pic β_i qui est égale à sa surface divisée par sa hauteur (c'est la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface que le pic). K est une constante (entre 0.87 et 1) qui dépend du facteur de forme des cristallites. Nous prendrons K=1.

Pour appliquer cette formule de Scherrer, il est nécessaire d'éliminer la contribution de l'instrument à la largeur du pic. Un pic de diffraction est décrit comme une fonction de Gauss ou de Lorentz selon son profil. Dans notre étude, le profil expérimental est approximé par une fonction de pseudo-Voigt qui est la combinaison d'une gaussienne et d'une lorentzienne. Selon le profil, il est possible de soustraire la contribution de l'instrument :

- dans le cas d'un profil de pic Gaussien : $\beta_G^2=\beta_{G\ mesuré}^2-\beta_{G\ inst}^2$
- dans le cas d'un profil Lorentzien : $\beta_L=\beta_{L\ mesuré}-\beta_{L\ inst}$
- dans le cas de pseudo-Voigt il est nécessaire de déconvoluer les contributions de Gauss (β_G) et de Lorentz (β_L). Les valeurs β_G et β_L sont obtenues par le logiciel WinPLOTR.

Pour un certain nombre de pics de nos diffractogrammes, ce logiciel ne donne pas les valeurs β_G et β_L mais seulement la valeur globale β. Travailler en valeur intégrale nous oblige donc à faire un choix de profil et une approximation sur le calcul de β pour la formule de Scherrer ($\beta^2=\beta_{mesuré}^2-\beta_{inst}^2$ ou $\beta=\beta_{mesuré}-\beta_{inst}$?). Nous avons donc choisi de travailler à partir de la largeur à mi-hauteur FWHM en considérant $FWHM=FWHM_{mesuré}-FWHM_{inst}$.

L'application de la formule de Scherrer nécessite la soustraction de la contribution due à la raie $K\alpha_2$. Celle-ci a été supprimée par le logiciel HighScore selon la méthode de Rachinger. La largeur à mi-hauteur des pics est déterminée sous WinPLOTR et la contribution instrumentale est soustraite ($FWHM=FWHM_{mesuré}-FWHM_{inst}$). La taille moyenne D_{hkl} des cristallites en fonction des plans (hkl) est ensuite calculée. L'écart entre les D_{hkl} est un indicateur de la forme des cristallites.

La Figure II.9 illustre la dispersion des valeurs obtenues par la formule de Scherrer selon les plans (hkl) de TiC. Les échantillons a, b, c… correspondent à des poudres de TiC extrait de la poudre composite et du composite massif ayant différentes tailles de cristallites (cf. Chapitre III et Chapitre IV, p. 72 et p. 102) Les points $D_{111}(L)$ et $D_{111}(G)$ correspondent aux calculs à partir de la largeur intégrale dans le cas d'un profil Lorentzien ou Gaussien selon le plan (111). Les écarts entre D_{111}, $D_{111}(L)$ et $D_{111}(G)$ sont de l'ordre d'une cinquantaine de nm mais les évolutions de taille entre les échantillons sont similaires. D'autre part, nous pouvons constater que la dispersion est très importante pour les tailles de cristallites supérieures à 100 nm (échantillons b, c, d, et e). Nous sommes donc à la limite de la méthode de Scherrer pour ces tailles. Dans la suite, seules les valeurs de D_{111} seront comparées aux valeurs obtenues par affinement Rietveld pour des tailles jusqu'à 100 nm. Le calcul par la formule de Scherrer n'a plus de sens à partir de l'échantillon d.

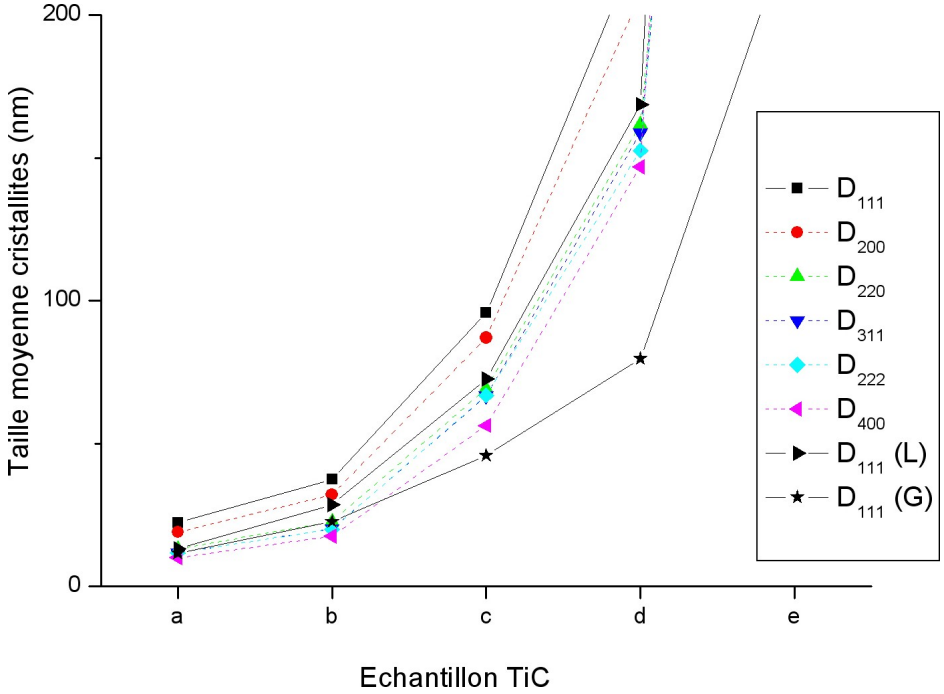


Figure II.9: Comparaison des résultats obtenus par la formule de Scherrer en fonction de (hkl) et de l'échantillon

2.3 Principe de l'affinement Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffractométrie de rayons X sur poudre. Cette méthode consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré.

La méthode de Rietveld considère le diffractogramme mesuré dans son intégralité. L'affinement d'un modèle de structure se base sur sa capacité à reproduire l'ensemble du diagramme expérimental. L'optimisation du modèle prend en compte simultanément l'ensemble de tous les facteurs affectant la mesure du diffractogramme : la ou les structures cristallines, les effets de l'optique de diffraction, les facteurs instrumentaux ainsi que d'autres caractéristiques de l'échantillon. Par contre, la méthode exige qu'un modèle de structure suffisamment bon soit connu au préalable afin que l'affinement puisse se dérouler. Il faut signaler ici que la méthode de Rietveld se rapporte uniquement à l'affinement du modèle de structure et non à la résolution ou plus précisément à l'établissement du modèle de structure.

Dans notre étude, nous avons procédé selon la méthode de Le Bail (*Profile matching*). Dans cette procédure, le profil total est analysé sans référence à un modèle structural, mais il est nécessaire de prendre en compte la symétrie, le paramètre de maille, le groupe d'espace ainsi

que les positions atomiques des atomes de la maille de la phase à affiner. Cette méthode consiste à simuler le profil théorique en corrigeant les erreurs systématiques (décalage d'origine..) en affinant le paramètre de maille et en déterminant les paramètres décrivant l'évolution des largeurs à mi-hauteur des raies de diffraction par rapport au profil expérimental. Les intensités sont ajustées pour correspondre le plus possible au diagramme expérimental. Si l'on souhaite réaliser un affinement structural selon la méthode de Rietveld, le *Profile matching* constitue la première étape. Quelques notions sur la théorie de l'affinement Rietveld ainsi que la mise en pratique sur nos échantillons sont détaillées en annexe.

Dans le cadre de ce travail de thèse, deux logiciels ont été utilisés pour réaliser les affinements : le programme Fullprof développé par J. Rodriguez-Carvajal [RC90] et le logiciel MAUD (*Material Analysis Using Diffraction*) développé par L. Lutterotti [Lut99]. Ces logiciels fournissent un certain nombre d'indicateurs de la qualité du fit, ceux-ci sont indiqués en annexe. Nous tiendrons compte du coefficient R_{wp} et de GofF (*goodness of fit*) pour la qualité du fit : en effet, seul R_{wp} ne dépend pas des intensités observées. Une valeur de R_{wp} autour de 10% ainsi que GofF < 2 correspondent à un affinement acceptable [Lut09].

Nous avons vu (Figure II.9) que les valeurs calculées par la formule de Scherrer et la méthode de Rietveld sont sensiblement différentes mais que l'évolution de la taille de cristallite est similaire quelle que soit la méthode et le logiciel. L'utilisation de ces deux méthodes montre les limites de la détermination de la taille des cristallites selon le type de cristallite. En effet, le calcul par affinement Rietveld est bien adapté pour des tailles jusqu'à 200-300 nm alors que la formule de Scherrer ne s'applique raisonnablement qu'à des tailles inférieures à 100 nm. Dans la suite, nous évaluerons la taille de cristallite par affinement Rietveld avec les logiciels Fullprof et MAUD.

IV. Outils de caractérisation complémentaires

1. Analyse chimique élémentaire

Les analyses élémentaires sur poudre ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize (SCA).

Le taux de carbone dans les composés réfractaires est déterminé après la transformation en dioxyde de carbone par combustion totale à 1800°C de l'échantillon. Le dioxyde de carbone est ensuite quantifié par un détecteur infrarouge (IR). L'erreur sur cette mesure est de 0.5% absolu pour des teneurs comprises entre 10 et 20% en masse.

La technique de dosage de l'oxygène est proche de celle du carbone : l'échantillon est pyrolysé entièrement à 1080°C, l'oxygène des composés de pyrolyse est transformé en monoxyde de carbone par passage sur du charbon actif à 1120°C. Le monoxyde de carbone est quantifié par IR. L'erreur sur le dosage de l'oxygène est de 0.5% absolu pour des teneurs comprises entre 10 et 20% en masse.

L'azote de l'échantillon est transformé en divers oxydes d'azote après combustion totale à 1050°C puis quantifié par catharométrie (conductibilité thermique). L'erreur sur le dosage d'azote est de 0.3% absolu.

Les éléments métalliques sont dosés par ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*). C'est une méthode d'analyse par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif. L'erreur relative sur le dosage des métalliques est de 3% relatif.

Le dosage de l'eau est effectué par la méthode de Karl Fisher. Ce titrage utilise le principe de l'oxydation du dioxyde de soufre par l'iode en présence d'eau. L'incertitude relative est de l'ordre de 3 à 4% [Jam07].

2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les observations MET ont été effectuées au laboratoire SIMaP à Grenoble en collaboration avec Sabine Lay.

Principe de la MET: Un faisceau d'électrons, extraits d'un filament et accélérés par une forte tension (de l'ordre de 50.000 à 3.000.000 V) au niveau du canon, est focalisé par des champs magnétiques de l'ordre du tesla. Ce faisceau va ensuite traverser l'échantillon étudié et former dans le plan image une image en champ clair révélant des contrastes d'absorption. Au lieu de s'intéresser à l'image formée, on peut s'intéresser à la diffraction des électrons ; on se place alors dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image, on obtient alors la figure de diffraction, semblable aux clichés de Laue obtenus en diffraction de rayons X. En sélectionnant un faisceau diffracté particulier pour former l'image, on obtient un contraste dit en "champ sombre" (*dark field*) ; selon l'orientation locale d'un cristal, celui-ci laisse passer

les électrons en ligne droite, on a donc un contraste clair, ou bien il dévie les électrons et l'on a un contraste sombre.

3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman étudie des transitions vibrationnelles à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. En pratique, une lumière monochromatique est envoyée sur l'échantillon à étudier et la lumière diffusée est ensuite analysée [Del99].

D'après Klein et al., un des rares auteurs à avoir étudié l'effet des lacunes de carbone sur le signal Raman du TiC, les déplacements atomiques sont rendus actifs dans le carbure de titane par les lacunes sur le sous-réseau du carbone [Kle78]. Un TiC_1 parfaitement stœchiométrique n'aurait pas de mode de vibration actif en Raman. Klein et al. ont établi les spectres Raman de $TiC_{0.97}$, $TiC_{0.9}$ et $TiC_{0.8}$ Figure II.10 (longueur d'onde du laser 541.5 nm, puissance 1.7W).

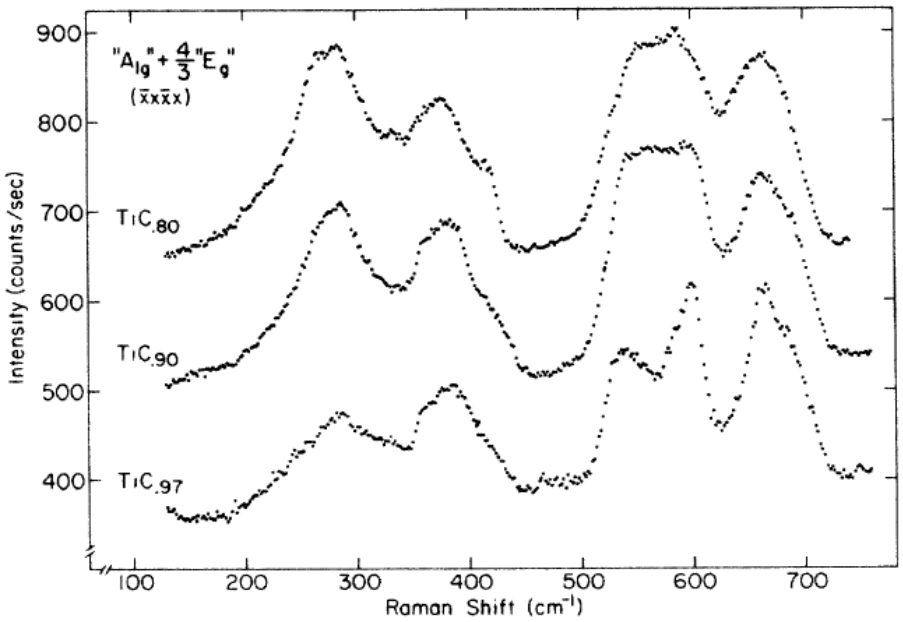


Figure II.10 : Spectres Raman de $TiC_{0.97}$, $TiC_{0.9}$ et $TiC_{0.8}$ selon [Kle1978]

Le signal Raman du carbure de titane varie donc en fonction de sa stœchiométrie et l'augmentation du nombre de lacunes sur le sous-réseau carbone a tendance à élargir les pics Raman. Pour s'affranchir d'une possible oxydation de TiC, Klein a passé quelques

échantillons dans l'acide fluorhydrique pour éliminer les oxydes susceptibles d'être présents en surface : les spectres obtenus avant et après passage dans HF se sont avérés similaires.
Les nombreuses similitudes de structure entre le carbure ternaire Ti_3SiC_2 et le carbure de titane TiC ont conduit Amer et al. à comparer les vibrations Raman de Ti_3SiC_2 et de $TiC_{0.67}$. Le spectre Raman a été établi avec un laser de longueur d'onde 514.52 nm (Figure II.11) [Ame98].

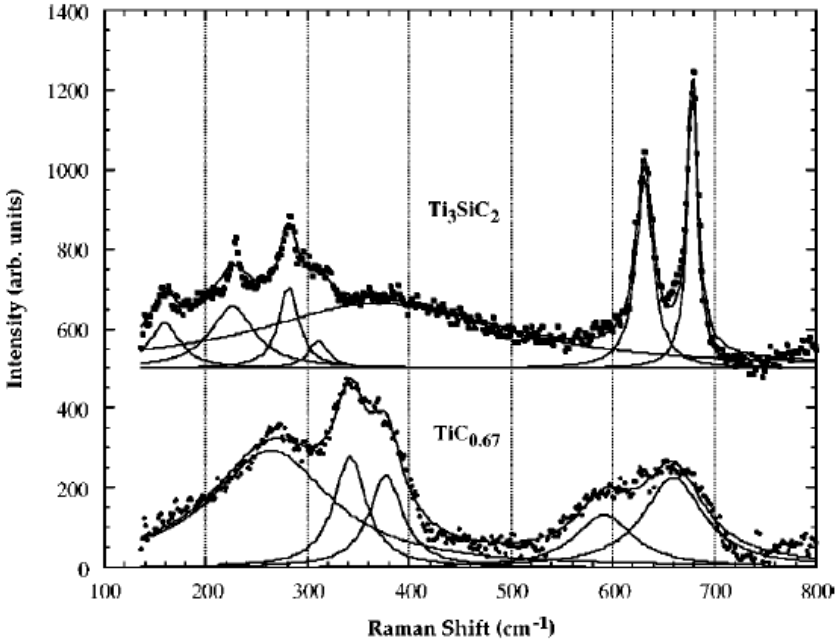


Figure II.11 : Spectre Raman de Ti_3SiC_2 et $TiC_{0.67}$ [Ame98]

Lohse et al. utilisent la spectroscopie Raman pour suivre l'évolution de la formation du TiC lors du broyage du carbone et du titane [Loh07]. Lors de cette étude, les spectres des poudres de départ (titane et carbone activé) et du TiC commercial (Aldrich) ont été établis : le titane n'a pas de vibration active en Raman et deux pics à 1320 cm^{-1} et 1590 cm^{-1} sont caractéristiques du carbone. La spectroscopie Raman est en effet un bon outil de détection du carbone graphite [Dre88]. Les spectres de TiC obtenus par Lohse et al. indiquent la présence de carbone libre et de trois pics à 260, 420 et 605 cm^{-1}, en accord avec [Kle78] et [Ame98].

L'ensemble de ces données sur la spectroscopie Raman de TiC est reporté dans le Tableau II.2 . TiC_x indique que la stœchiométrie n'est pas connue.

Tableau II.2 : Position des pics Raman du TiC dans la littérature

Echantillon	Position des pics (cm^{-1})					Longueur d'onde (nm)	Références
$TiC_{0,8}$; $TiC_{0,9}$; $TiC_{0,97}$	288		382	541-600	670	514,5	[Kle78]
$TiC_{0,67}$	265	340	372	596	661	514,5	[Ame98]
TiC_x (Aldrich)	260		420	605		632,8	[Loh07]
TiC_x	280		385	585	675	532,2	[Dre09]

Pour notre part, nous utiliserons uniquement la spectroscopie Raman de façon comparative entre les différentes poudres de TiC extrait au cours du procédé d'élaboration. L'étude des poudres de TiC par spectroscopie Raman a été faite au CECOMO sur un spectromètre Thermo Fisher équipé d'un laser de longueur d'onde 532 nm. Les poudres ont été déposées sur une lame de verre puis recouverte d'un couvre objet pour assurer la planéité et limiter l'effet oxydant du faisceau du laser. L'objectif x10 a été utilisé pour éviter de trop concentrer le faisceau sur la poudre.

TiC pouvant facilement s'oxyder en surface, les spectres de référence de TiO_2 sous les formes anatase et rutile ont été établis dans les mêmes conditions que pour les poudres de TiC (Figure II.12).

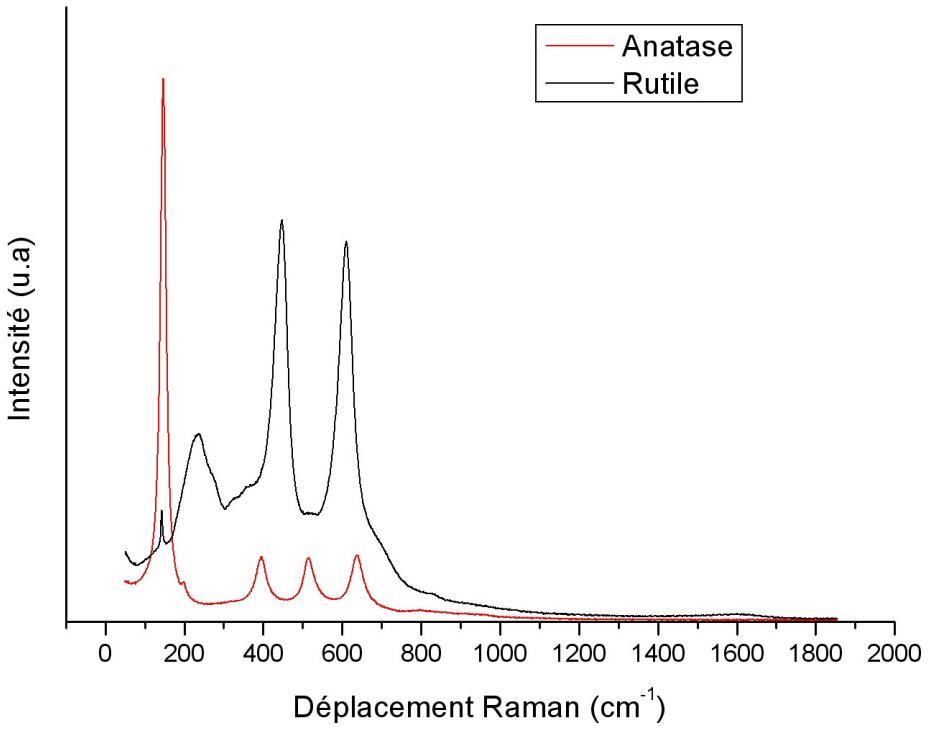


Figure II.12: Spectre Raman de TiO_2 anatase et rutile

Ces spectres sont conformes aux données de la littérature [Pig06] : l'anatase se caractérise par un pic très intense à 146 cm^{-1} puis des pics d'intensité moindre à 198, 394, 515 et 637 cm^{-1}. Dans le cas du rutile, le pic à 143 cm^{-1} est très faible et les autres pics se situent à 237, 449 et 612 cm^{-1}.

4. Mesure du bruit Barkhausen

Barkhausen (1881-1956) est un physicien, électrotechnicien allemand. En 1919, Ses travaux en acoustique et magnétisme aboutissent à la découverte de l'effet Barkhausen. Cet effet montre que la magnétisation résulte plus d'une organisation magnétique de la matière plutôt que du fait des seuls atomes. Il met en évidence l'existence des domaines ferromagnétiques (Figure II.13). En effet, un matériau ferromagnétique est caractérisé par l'existence de domaines de Weiss au sein desquels les moments magnétiques élémentaires des atomes sont tous orientés dans la même direction [Kle07].

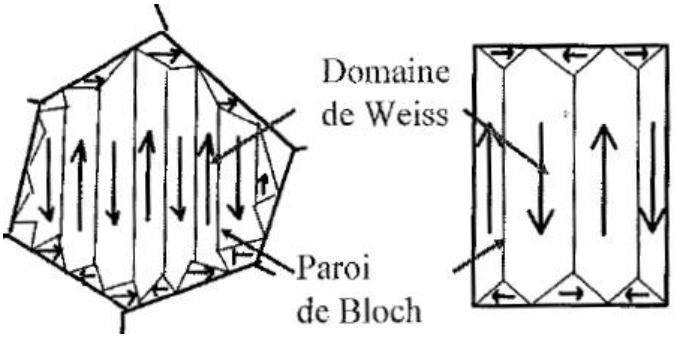


Figure II.13: Représentation schématique de la microstructure magnétique dans un grain de fer [Kle07]

Barkhausen découvre qu'une augmentation lente et progressive d'un champ magnétique appliqué à un matériau ferromagnétique, comme le fer, provoque une magnétisation non pas continue, mais par sauts, qui peut être détectée par un enroulement de fil bobiné sur le matériau ferromagnétique. Ces sauts sont interprétés comme des changements discrets de la taille ou de la rotation des domaines ferromagnétiques.

Cet effet permet l'analyse de la structure de la matière (analyse de bruit de Barkhausen ou BNA) car certains traitements comme la rectification, le laminage, la carburation… ainsi que le fluage et la fatigue entraînent certaines modifications de contraintes et de microstructures qui peuvent donc être détectées par cette méthode.

La magnétisation du matériau, i.e lorsque l'on fait tourner brusquement l'aimantation locale pour l'orienter dans la direction du champ magnétique extérieur, entraine une réorganisation de la microstructure magnétique. Cette réorganisation de la microstructure magnétique

engendrée par un champ magnétique variable intervient de façon discontinue [Ste08]. Ces discontinuités résultent des interactions parois de Bloch/obstacles microstructuraux (précipités, amas de dislocations, joint de grains…) qui bloquent localement la paroi. La paroi peut alors se déplacer lorsqu'une force motrice critique est atteinte [Teb50]. Ces variations brutales de la magnétisation locale qui en résultent sont des sources d'ondes électromagnétiques qui produisent un signal de bruit appelé bruit Barkhausen [Kle07].

La mesure du bruit Barkhausen se fait par un système de mesure comprenant un circuit magnétique pour appliquer le champ, un système d'excitation périodique et un détecteur associé à un système de mesure et de traitement du signal. Le tout est connecté à un ordinateur disposant d'un système d'acquisition analogique (Figure II.14).

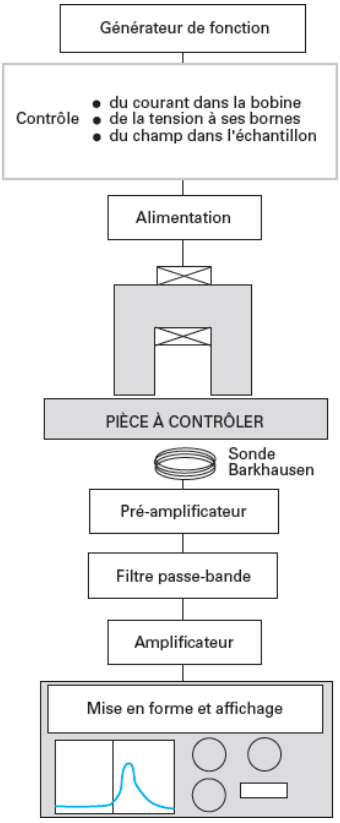


Figure II.14 : Schéma de principe de Schéma de principe de l'appareillage de mesure du bruit Barkhausen

CHAPITRE III BROYAGE : CARACTERISATION DES POUDRES DE DEPART ET APRES BROYAGE

Cette partie expérimentale présente la caractérisation des différentes poudres de l'étape de broyage. Plus précisément, quatre sortes de poudres peuvent être distinguées :

- les deux poudres de départ (TiC de départ et poudre d'acier avant broyage) ;
- la poudre composite après broyage ainsi que le carbure TiC extrait de cette poudre.

Ces différentes poudres sont caractérisées par MEB, MET, DRX et Raman.

I. Poudres de départ

1. TiC de départ

1.1 Morphologie des particules

Observée par MEB, la poudre de TiC de départ apparaît constituée de deux populations distinctes de particules :

- des particules anguleuses, des pavés, d'une taille le plus souvent supérieure au micromètre (Figure III.1) ;
- des particules plus fines, des éclats, qui sont soit isolés soit collés sur les pavés (Figure III.1) : ces éclats ont une taille comprise entre 15 nm et 0.5 µm.

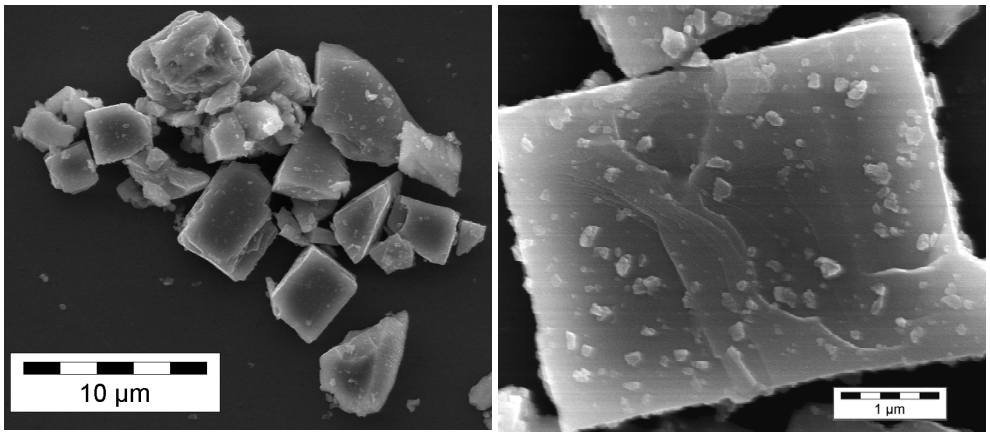


Figure III.1 : Images MEB de la poudre de TiC de départ

Un histogramme représentant la fraction surfacique des particules de TiC en fonction de leur diamètre de Féret maximum (Figure III.2) a été tracé à partir de clichés MEB à faible grossissement (9 clichés, grossissement 2000, 5759 particules). Seules les particules dont le diamètre de Féret maximum est supérieur à 100 nm ont été prises en compte : les particules plus fines correspondent pour la majorité aux éclats en surface des particules plus grosses et représentent une fraction surfacique négligeable. En raison de cette grande étendue en distribution, une échelle logarithmique a été choisie.

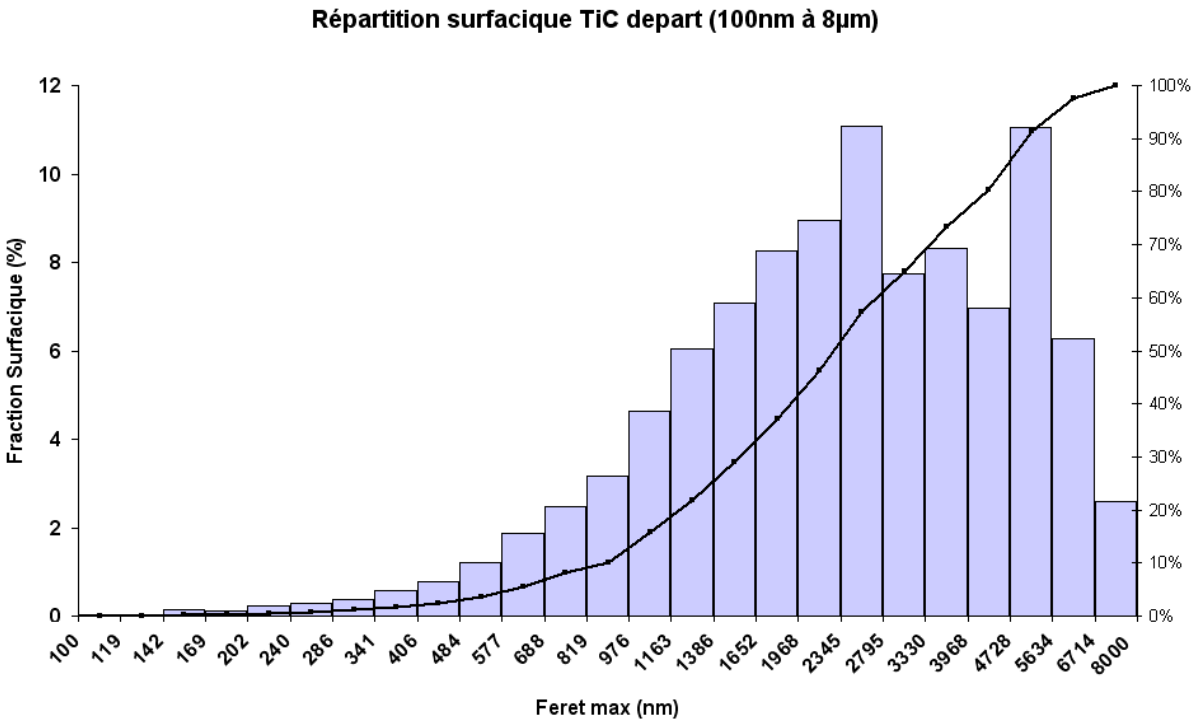


Figure III.2 : Répartition surfacique de la poudre de TiC de départ

La poudre de TiC de départ est à 85% en surface constituée de particules d'un diamètre compris entre 1 et 8 µm. Si l'on trace le même histogramme en effectifs (nombre de particules en fonction du diamètre de Féret maximum), l'information est toute autre : les particules de taille inférieure à 1 µm représentent plus de 50% en effectif de la poudre de TiC, alors qu'en surface, elles n'en représentent qu'environ 15%.

Les données fournisseurs indiquent d_{50}=2 µm et d_{10}=0,2 µm. Les paramètres d_{50} et d_{10} sont des indications granulométriques : ils représentent le diamètre des grains pour lequel on a respectivement 50% et 10% de la poudre qui passe à travers le tamis. Dans la suite, nous retiendrons la valeur fournisseur d_{50}=2 µm pour la valeur moyenne de la taille de particule du TiC de départ, valeur cohérente avec l'histogramme que nous avons tracé sur la Figure III.2.

Les observations par MET de la poudre de TiC de départ ont été limitées aux plus petites particules. En effet, des particules de 1 µm et plus ne sont pas traversées par le faisceau d'électrons. Par mise en suspension de la poudre de TiC dans l'alcool, prélèvement à la seringue après décantation et dépôt sur une grille de cuivre recouverte d'un film carbone, on a sélectionné des particules de 500 nm ou moins (Figure III.3).

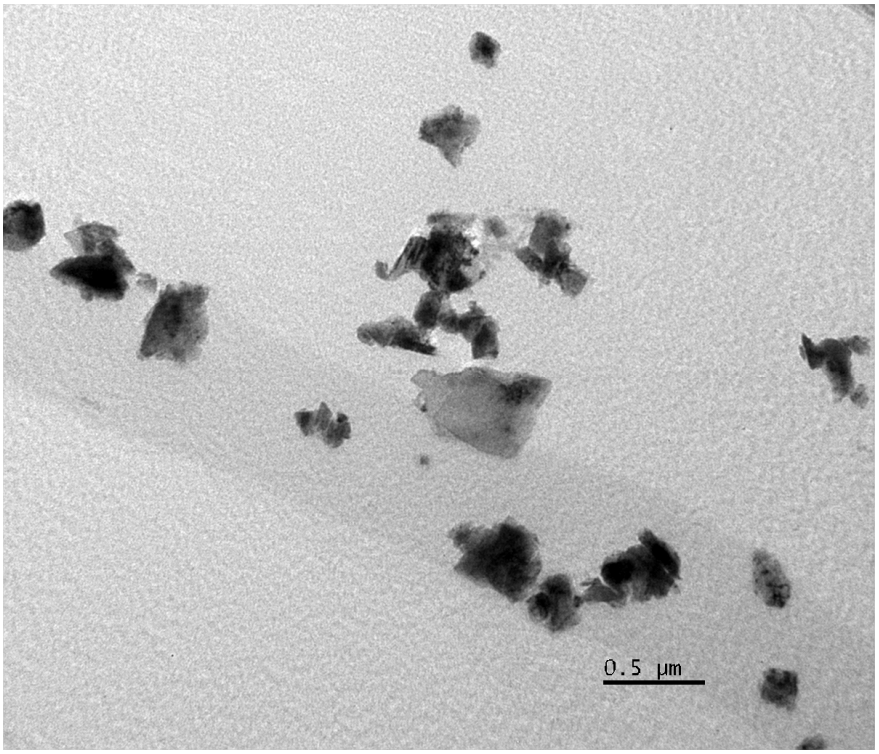
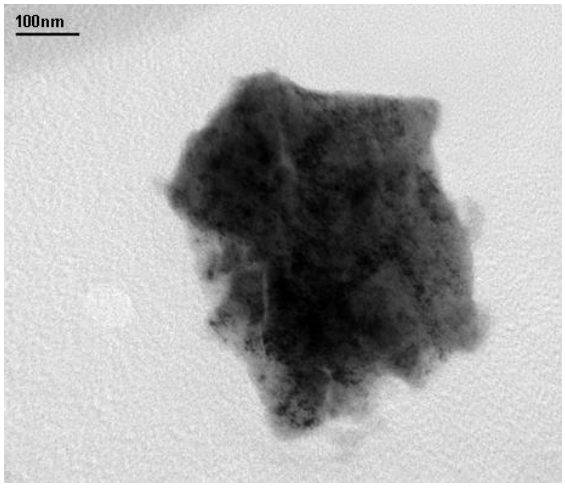


Figure III.3: Cliché MET en champ clair de fines particules de TiC de départ

Quelques particules ont une taille d'environ 100 nm mais pratiquement aucune particule de moins de 100 nm n'a été observée sur la grille préparée. On rappelle que l'on a trouvé par MEB des particules de TiC de taille inférieure à 100 nm. Par MET, ces particules ne se voient pas mais cela n'a rien de surprenant si elles sont restées collées sur les grosses.

Le cliché de diffraction (Figure III.5) de la particule présentée Figure III.4, de diamètre de Féret maximum 480 nm confirme qu'il s'agit bien d'une particule de TiC. D'après les images en champ noir présentées sur les Figure III.6 et Figure III.7, cette particule de TiC est formée de cristallites de 50 à 100 nm. Elle est donc polycristalline mais les cristallites ne sont que légèrement désorientées les unes par rapport aux autres, comme l'indique la forme elliptique des taches de diffraction sur la Figure III.5



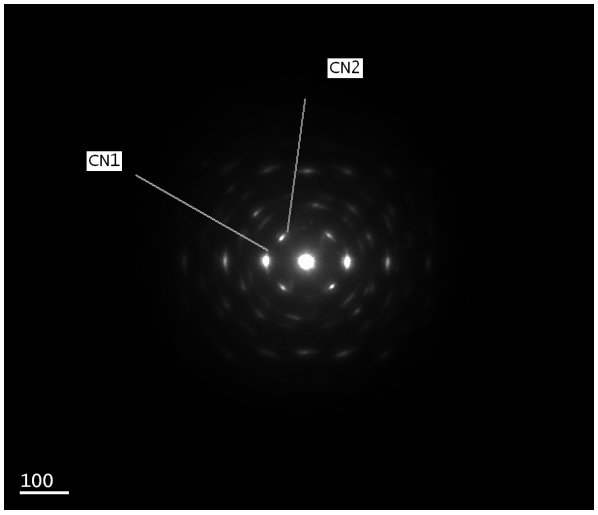
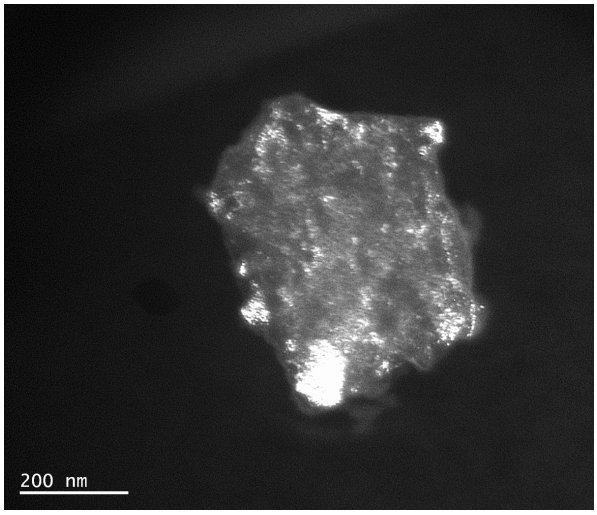


Figure III.4 : Image d'une particule de TiC de départ en champ clair (féret maximum 480 nm)

Figure III.5 : Diffraction de la particule de TiC



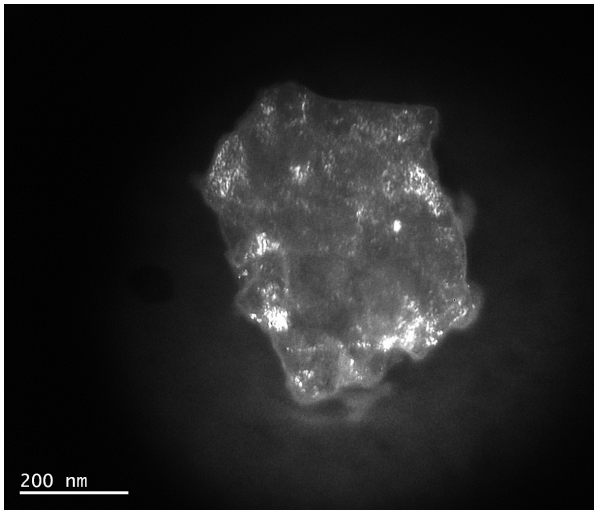


Figure III.6 : Image en champ noir avec le spot CN1

Figure III.7 : Image en champ noir avec le spot CN2

1.2 Caractérisation chimique

Des analyses chimiques de la poudre de TiC de départ ont été faites pour confirmer les données fournisseur (Tableau III.1, Tableau III.2, Tableau III.3)

Tableau III.1: Données fournisseur du TiC de départ (en masse)

	C total	C libre	C dans TiC	N	O	Ca	Fe	Na	S	Si
Moyenne	19,40%	0,20%	19,20%	0,10%	0,70%	28ppm	0.12%	<1ppm	<10ppm	50ppm
Valeur min.	19,20%	-	19,10%	-	-	-	-	-	-	-
Valeur max.	-	0,50%	-	0,30%	1,30%	100ppm	0.25%	100ppm	100ppm	150ppm

Tableau III.2 : Analyse par fluorescence X du TiC de départ (en masse) (SCA-Solaize)

Fluorescense X	Fe	Cr	V	Ni	Ca
TiC départ	0,12%	118ppm	670ppm	116ppm	77ppm

Traces de cuivre, de chlore, de potassium, de zinc, de soufre, d'erbium et d'arsenic

Tableau III.3: Analyse chimique du TiC de départ (en masse) (SCA-Solaize)

	Fe	Ti	C (total)	N	O	Cr	V	Mo
TiC départ	0,13%	78,97%	19,74%	0,18%	0,69%	96ppm	820ppm	<50ppm

Nos résultats d'analyse chimique du TiC de départ brut (Tableau III.2 et Tableau III.3) sont conformes aux données fournisseur (Tableau III.1).

Etant donné que nous nous intéresserons ensuite à des particules de TiC extrait d'une matrice acier par une dissolution acide, nous utiliserons dans la suite les résultats des analyses chimiques réalisées sur le TiC de départ après avoir été passé dans HCl. Ainsi, toutes les analyses de TiC se rapporteront à des poudres ayant subi le même traitement. Le Tableau III.4 récapitule les teneurs moyennes des différents éléments obtenues sur 3 échantillons de poudre de TiC de départ passé dans HCl.

Tableau III.4: Analyse chimique du TiC départ après attaque HCl (en masse et en atome) (SCA-Solaize)

TiC départ passé HCl	Fe	Ti	C	N	O (total)	Cr	V	Mo	H_2O
wt.%	0,05%	78,89%	19,83%	0,55%	0,59%	0,01%	0,05%	0,001%	0,52%
at.%	0,03%	49,22%	49,30%	1,17%	0,24%	0,01%	0,03%	0,00%	n/a
Ecart type (wt.%)	0,00%	0,29%	0,01%	0,21%	0,30%	0,00%	0,00%	0,00%	n/a

Un TiC entre 19% et 19,8% de carbone en masse correspond à un $TiC_{0,96\pm0,02}$. Le TiC de départ est donc un TiC très proche de la stœchiométrie.

Carbone libre

Lee a quantifié le carbone libre restant après synthèse de TiC en attaquant sélectivement ce dernier dans une solution de HF/HNO_3 (1:1), en filtrant la solution ainsi obtenue et en analysant le résidu : les taux de carbone libre trouvés se situent entre 1 et 3wt.% [Lee04]. La fiche fournisseur du TiC indique un taux de carbone libre de 0.20wt.%. En procédant de

manière analogue à Lee, nous avons attaqué 110 mg de TiC de départ dans 250 ml d'HNO_3. Après 24h d'attaque, il est resté au fond du bécher un voile gris-noir très fin pouvant être du carbone libre, mais en quantité trop faible pour être récupérée et pesée. La même attaque a été faite sur 110 mg de TiC de départ auquel nous avons ajouté 1,1 mg de carbone graphite, soit 1wt.% (en poudre limée bien visible). Après 15 jours à température ambiante, nous avons de nouveau observé le voile de l'attaque du TiC seul avec en plus le carbone graphite bien visible ajouté au départ.

Ces observations confirment que l'attaque à l'acide nitrique dissout entièrement TiC en épargnant le graphite. Le résidu d'attaque de TiC se limitant à un léger voile, on peut dire que le TiC de départ contient bien moins de 1wt.% de carbone libre. D'un autre côté, un petit pic attribuable au graphite est visible à $2\theta = 26.6°$ sur le diffractogramme du TiC de départ (Figure III.8). Ces observations sont cohérentes avec la valeur de 0.2wt.% (et au plus de 0.5wt.%) donnée par le fournisseur pour le carbone libre contenu dans la poudre de TiC. Nous retiendrons donc cette valeur de 0.2wt.% de carbone libre dans la suite.

1.3 Analyse DRX

Le diffractogramme de la poudre de TiC de départ est présenté sur la Figure III.8. Outre de petits pics parasites dont la présence a été discutée (Chapitre II -III. , p. 56), on peut voir que la position angulaire des pics caractéristiques de TiC correspond assez précisément aux données de la fiche JCPDS n° 03-065-0242. Cette fiche sera utilisée comme référence dans la suite. L'affinement des positions angulaires de ces pics à l'aide de l'étalon interne de silicium permet de déterminer un paramètre de maille de 0.43283±0.00001 nm. De plus, on peut observer la présence d'un pic de très faible intensité à $2\theta = 26.6°$. Ce pic a été identifié comme étant du carbone graphite (fiche JCPDS : 00-026-1076).

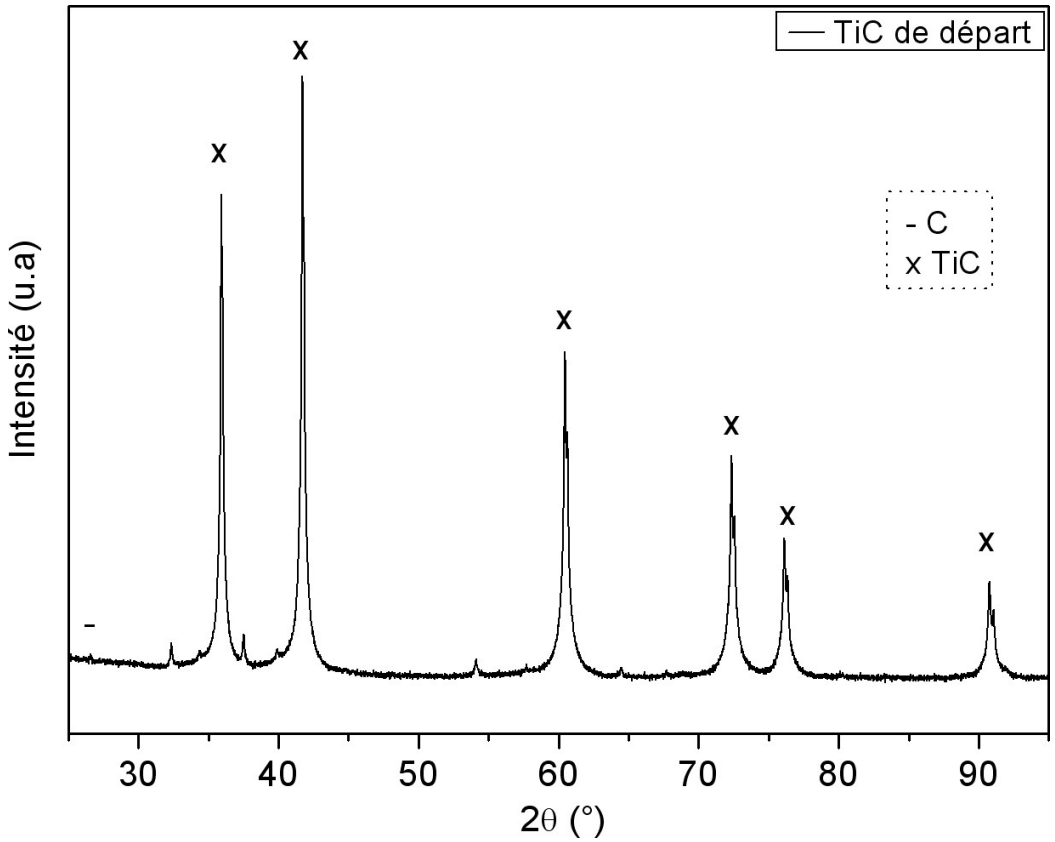


Figure III.8 : Diffractogramme du TiC de départ

La Figure III.9 montre le profil du pic le plus intense de TiC comparé avec le profil d'un pic du standard LaB_6 utilisé pour établir la fonction d'instrumentation. On peut voir que les deux profils sont bien différents. Par rapport au pic de LaB_6, le pic de TiC est dans sa partie haute presque aussi fin (avec une largeur à mi-hauteur de 0.098° très proche de la largeur instrumentale 0.06°) alors que dans sa partie basse, il apparaît considérablement élargi. Cela signifie que la poudre de TiC de départ contient à la fois des cristallites avec une taille de plus de 300 nm (cf. Chapitre III-I. -1.1 , p. 72) et des cristallites de très petites tailles (moins de 50 nm).

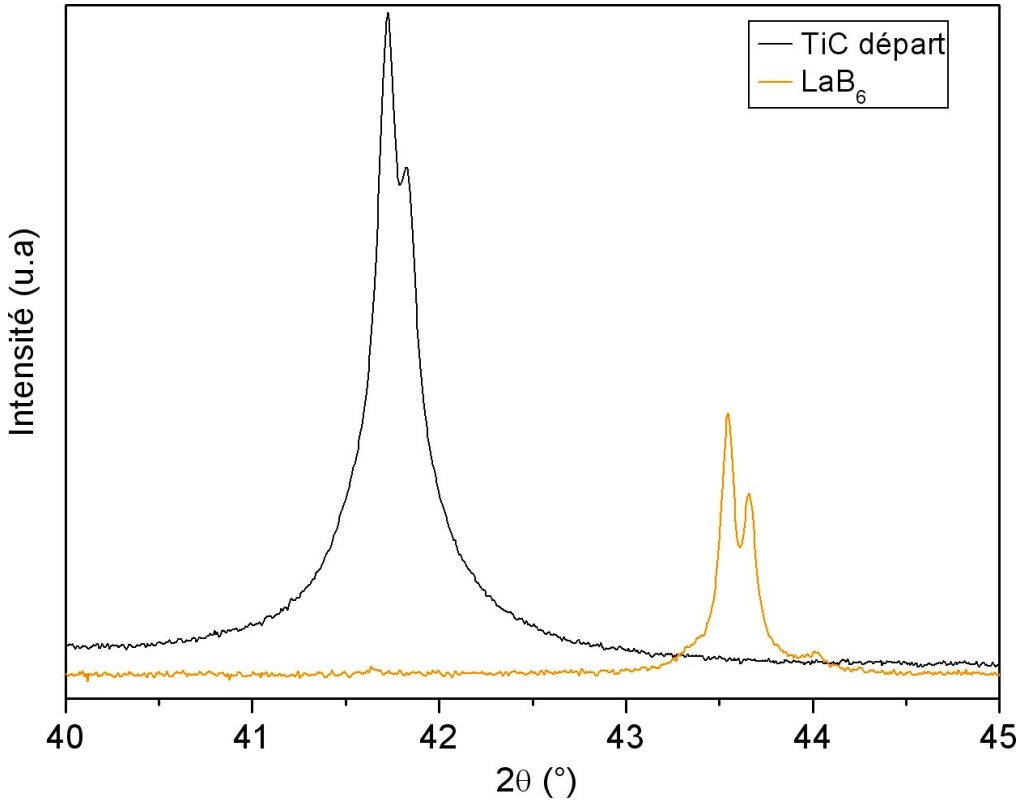


Figure III.9: Comparaison du TiC de départ et de LaB_6

Un affinement Rietveld en deux populations a été tenté mais le résultat n'est pas très satisfaisant. Une tentative a aussi été faite pour voir comment la taille de cristallites varie avec la taille de particules. Pour cela, nous avons mis la poudre de TiC en suspension dans de l'alcool et nous avons enregistré des diffractogrammes X d'une part sur des particules ayant décanté rapidement (a priori les plus grosses) et, d'autre part, sur les particules restant en suspension (a priori les plus petites). Les résultats sont comparés sur la Figure III.10. Les diffractogrammes et les profils des pics de TiC sont très similaires. Aucune évolution n'apparaît clairement mis à part le fait que si le pic du graphite est toujours présent, il est plus intense dans l'échantillon prélevé en suspension correspondant aux particules les plus petites et les plus légères.

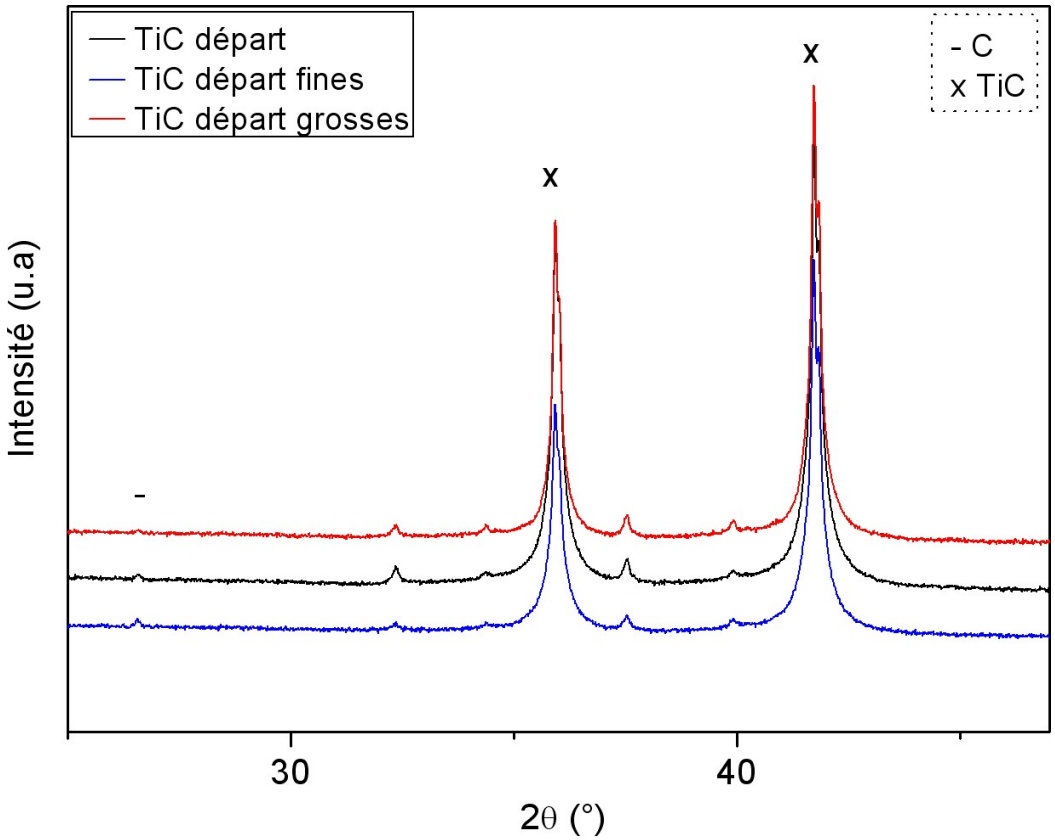


Figure III.10 : Comparaison des diffractogrammes sur différentes tailles de TiC de départ (25°-50°)

En conclusion, l'étendue de taille des particules de TiC de départ est très importante (de 15 nm à 8 µm). La taille moyenne est de l'ordre de 2 µm. Le TiC de départ est un TiC_y quasi-stœchiométrique, $TiC_{0.96}$, contenant un peu de carbone libre (0.2wt.%) et son paramètre de maille, *a*, a pour valeur $a = 0.43283 \pm 0.00001$ nm. En recoupant les observations par MEB, MET et DRX, on peut dire que les tailles de cristallites dans la poudre de TiC de départ s'échelonnent de manière continue de 15 nm (taille de la plus petite particule monocristalline) à plusieurs centaines de nm, voire plus, dans les grosses particules polycristallines. On ne peut malheureusement pas être plus précis car dans le cas d'un tel continuum, ni la méthode de Scherrer, ni l'affinement Rietveld ne sont adaptés.

1.4 Spectroscopie Raman

La poudre de TiC de départ brute et passée dans l'acide chlorhydrique a été analysée en Raman. La Figure III.11 présente les spectres Raman de différentes zones dans la poudre. Le temps d'acquisition est le même pour tous les spectres (2x 10secondes).

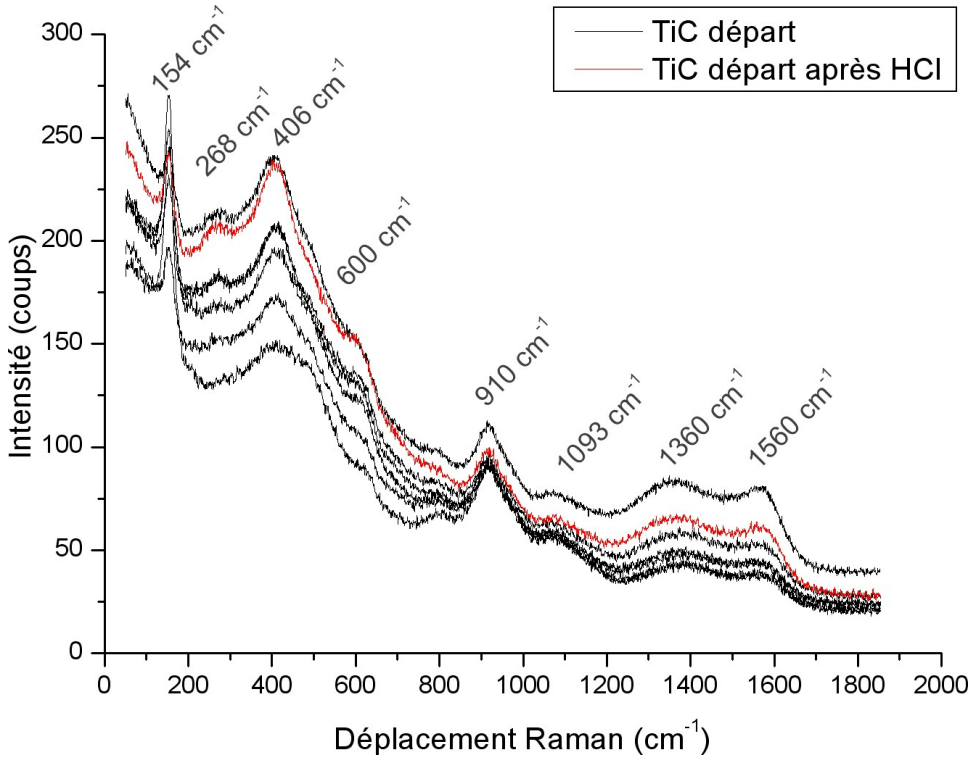


Figure III.11: Spectres Raman du TiC de départ (2x10s)

Le spectre Raman du TiC de départ est bien reproductible quelle que soit la zone mesurée. De plus, le passage dans l'acide chlorhydrique ne modifie pas le spectre Raman.

Le premier pic fin situé à 154 cm^{-1} correspond à un pic d'anatase (TiO_2). Des enregistrements plus rapides et plus longs effectués sur TiC de départ ont montré que le pic d'anatase était toujours présent avec une intensité similaire. Cette observation tend à indiquer que l'anatase ne s'est pas formée sous l'impact du faisceau laser pendant l'analyse mais était bien initialement présente à la surface des particules de TiC. Les 3 pics situés à 268 cm^{-1}, 406 cm^{-1}, 600 cm^{-1} sont caractéristiques de TiC [Kle78] [Ame98] [Loh07] [Dre09]. Les pics situés à 910 cm^{-1} et 1093 cm^{-1} n'ont pas pu être identifiés. Les pics à 1360 cm^{-1} et à 1560 cm^{-1} sont attribuables au carbone libre dans la poudre de départ. La spectroscopie Raman confirme donc que le TiC de départ contient un peu de carbone libre et révèle la présence très probable d'anatase TiO_2 à la surface des grains. Cet oxyde n'a pas été détecté en DRX car, d'après l'analyse chimique, sa proportion est très faible (0.59wt.% O dans TiC de départ). Il est détecté en spectroscopie Raman car cette technique privilégie la surface et l'anatase est très sensible à ce type de caractérisation.

2. Poudre 32CDV13

2.1 Caractérisation morphologique

Comme indiqué précédemment, l'acier utilisé pour élaborer la matrice du composite acier/ TiC est une poudre d'acier 32CDV13. Cette poudre se présente sous la forme de billes micrométriques (0.5 à 40 µm) (Figure III.12). Elle a été synthétisée par atomisation d'un film liquide dans un flux de gaz. Sur un histogramme en effectif, nous avons déterminé un taille moyenne de 8 µm (6 clichés MEB, 699 particules).

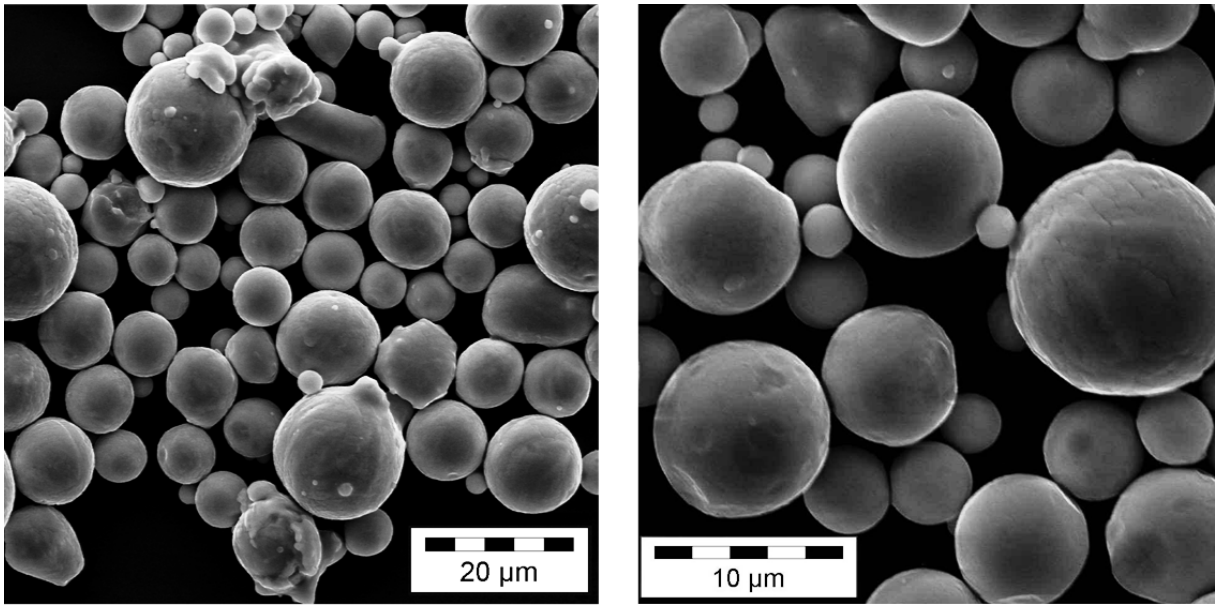


Figure III.12 : Image MEB de la poudre 32CDV13

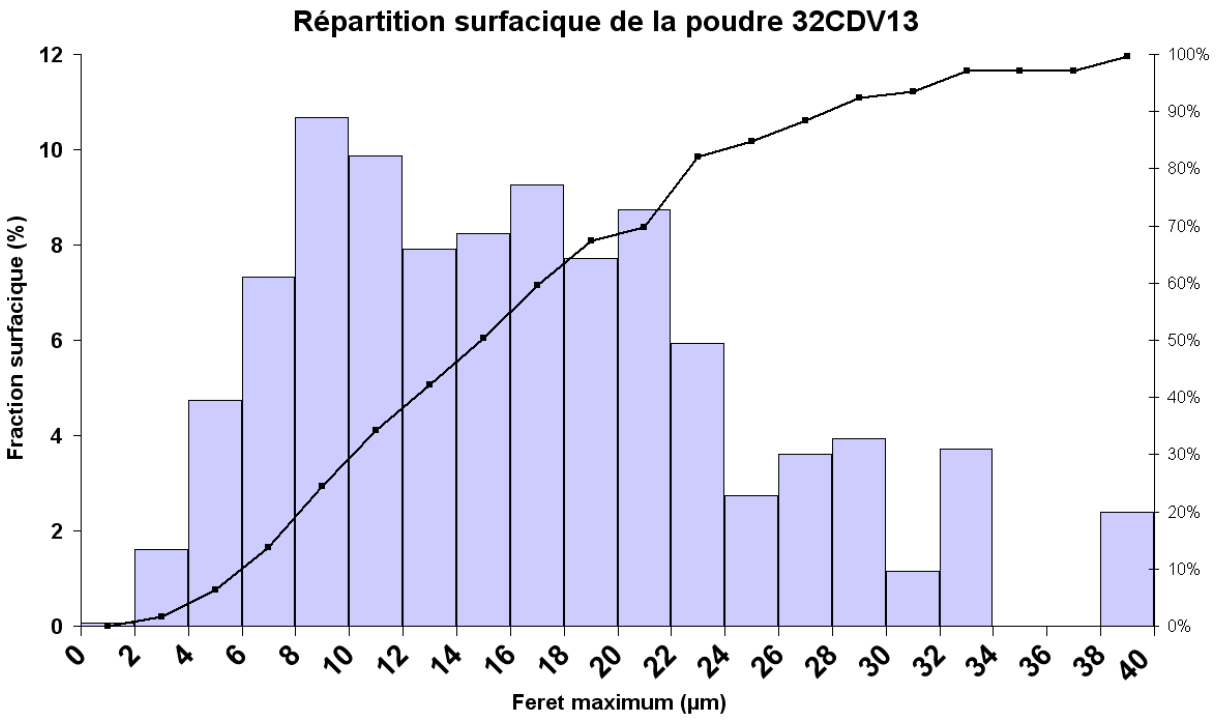


Figure III.13 : Répartition surfacique de la poudre d'acier 32CDV13

L'histogramme représenté en fraction surfacique sur la Figure III.13 montre qu'en proportion surfacique et donc massique, la majorité des particules constituant la poudre d'acier 32CDV13 ont un diamètre compris entre 8 et 22 µm. Les particules dont le diamètre de Féret maximum est supérieur à 30 µm sont des billes d'acier « déformées » résultant de la soudure de deux particules sphériques. Comparativement au d_{50}=2 µm précédemment défini pour TiC, la taille moyenne des particules d'acier est quant à elle de l'ordre de 15 µm.

2.2 Analyse élémentaire

Les résultats de l'analyse chimique élémentaire de la poudre 32CDV13 sont reportés dans le Tableau III.5. Ces résultats sont conformes aux résultats attendus pour cette nuance.

Tableau III.5 : Analyse chimique élémentaire de la poudre 32CDV13 (SCA-Solaize)

	C	Cr	Mo	V	Ni	Mn	Si	N	O
wt.%	0,40	3,18	0,89	0,22	0,09	0,60	0,71	<0,10	<0,30
at.%	1,81	3,33	0,51	0,24	0,09	0,59	1,38	<0,40	<1
Norme AFNOR (wt.%)	0,29-0,36	2,8-3,30	0,70-1,20	0,15-0,35	0,1-0,3	0,4-0,7	0,1-0,4		

2.3 Analyse DRX

Le diffractogramme de la poudre d'acier 32CDV13 présenté sur la Figure III.14 permet d'identifier la ferrite (fer α, JCPDS n°01-087-0721) et l'austénite (fer γ, JCPDS n°00-052-0512). Etant donnée la largeur des raies de diffraction de la ferrite et la subsistance d'austénite, la présence en quantité importante de martensite α' est probable, mais la diffraction de rayons X seule ne permet pas de distinguer aisément ferrite α et martensite α'. On rappelle que la martensite (fer α') est une phase quadratique métastable issue de la transformation sans diffusion de l'austénite au refroidissement. C'est une solution solide d'insertion sursaturée en carbone dans le fer α, de même composition que l'austénite initiale.

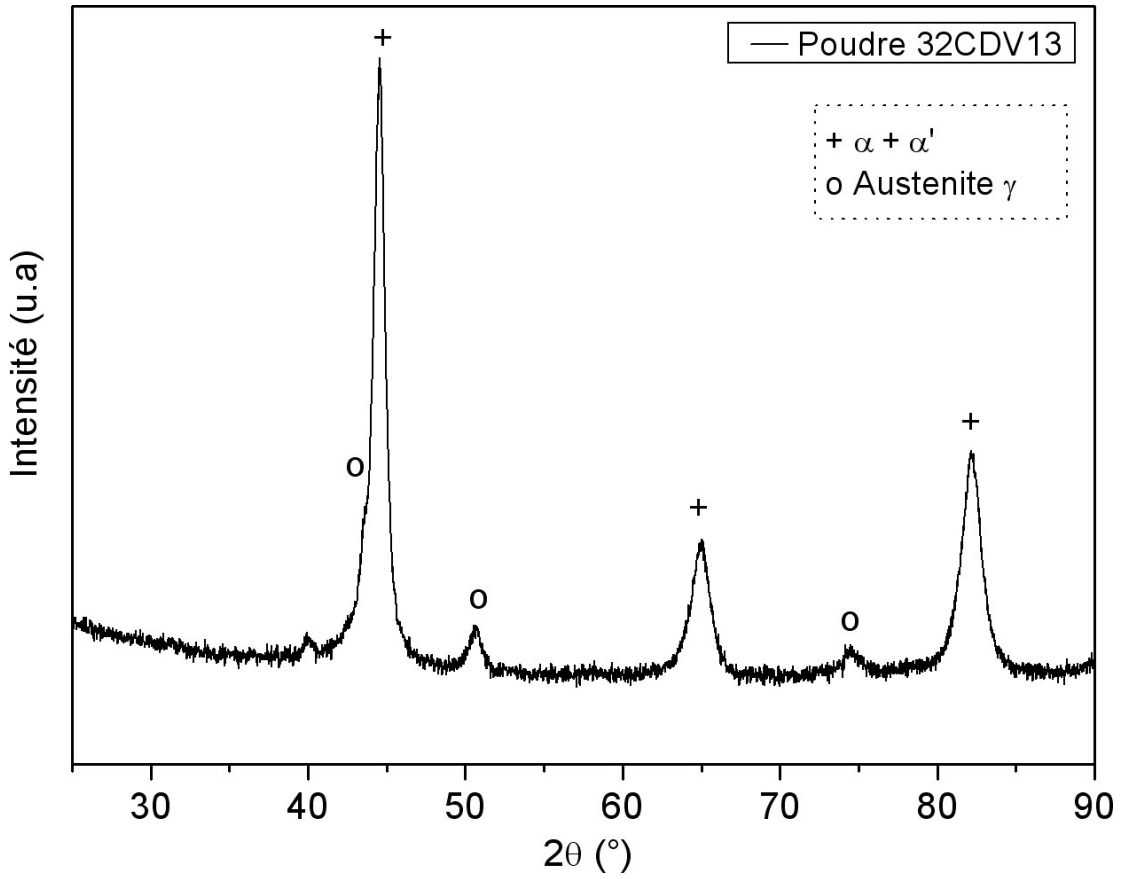


Figure III.14 : Diffractogramme de la poudre d'acier 32CDV13

2.4 Attaque acide et résidus

L'alliage 32CDV13 contient des éléments métalliques différents du fer et carburigènes comme le chrome et le molybdène et la thermodynamique prévoit pour cet alliage la présence de carbures de type $M_{23}C_6$ et M_7C_3 [Rag07] (Figure I.3, p. 23). De plus, après consolidation

du composite, nous observons la présence de cémentite Fe_3C (perlite) (Figure IV.3, p. 104). Il est par conséquent judicieux de s'interroger sur le devenir de ces éléments et des possibles carbures après l'attaque à l'acide chlorhydrique.

D'après les données de la littérature, HCl (1:1) bouillant dissout les carbures $Cr_{23}C_6$ et Cr_7C_3 [Gri59] ainsi que Fe_3C [Kor06]. HCl n'a que peu d'effet sur MoC et Mo_2C [Kor06]. V_2C est lentement attaqué par HCl (1:1) chaud en laissant un résidu de carbone. VC, comme TiC et les autres carbures de structure type NaCl, est inerte dans HCl [Sto62] [Kor06].

Ces données ont été confirmées par différentes attaques faites au laboratoire :

- un acier ferrito-perlitique (XC48) a été entièrement dissous par HCl sans résidu : Fe_3C est donc bien attaqué ;
- par attaque dans HCl de la poudre d'acier 32CDV13, un petit résidu a été obtenu mais en quantité trop faible pour être recueilli.

L'attaque par HCl du 32CDV13 après consolidation HIP a laissé un résidu un peu plus conséquent. Ce dernier a donc pu être analysé par DRX et EDS. Des traces de carbone, de molybdène et de vanadium ont été détectées par EDS. L'analyse DRX a quant à elle indiqué la présence des phases suivantes : graphite, VC et Mo_2C. L'absence de carbure de chrome dans le résidu en DRX et les données bibliographiques sur le système C-Cr-Fe-Mo (Chapitre I-II. -1, p. 23) indiquent que si des carbures de chrome avaient été présents dans l'acier 32CDV13 après consolidation HIP, ils devaient se trouver sous la forme M_7C_3 et $M_{23}C_6$ et auront donc été attaqués par HCl.

II. Boulette composite

Le mélange-broyage des constituants (acier 32CDV13 et TiC) a été effectué sous argon, sans adjuvant, dans une cuve en inox 304L avec des billes de broyage en acier 100C6. On obtient ainsi des "boulettes" composites de taille variable de 4 à 40 µm. Ces boulettes sont constituées d'un agglomérat de grains d'acier qui ont été à la fois aplatis et fragmentés dans lesquelles les particules de TiC se sont incorporées à raison de 25% en volume (Figure III.15).

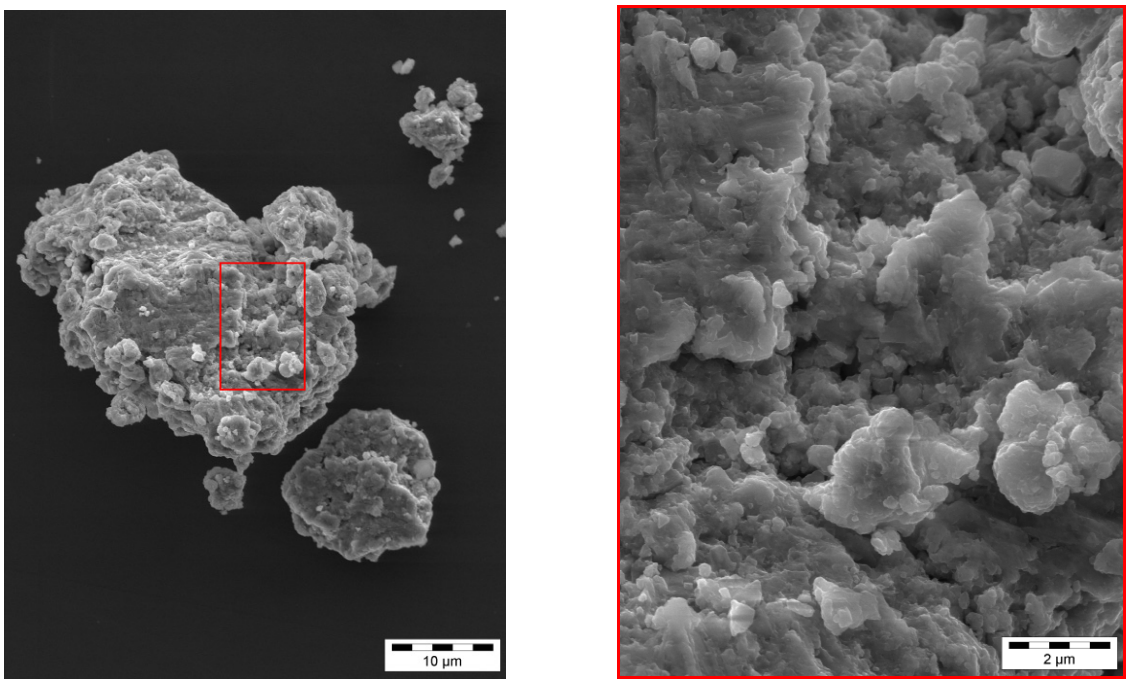


Figure III.15: Image MEB de la poudre composite acier/TiC

L'analyse DRX de la poudre acier/TiC a permis d'identifier les phases TiC, ferrite α et/ou martensite α' (Figure III.16). Par rapport à la poudre 32CDV13 seule, on peut remarquer que les pics du fer (α+α') sont encore plus larges et que l'austénite résiduelle n'est plus détectable.

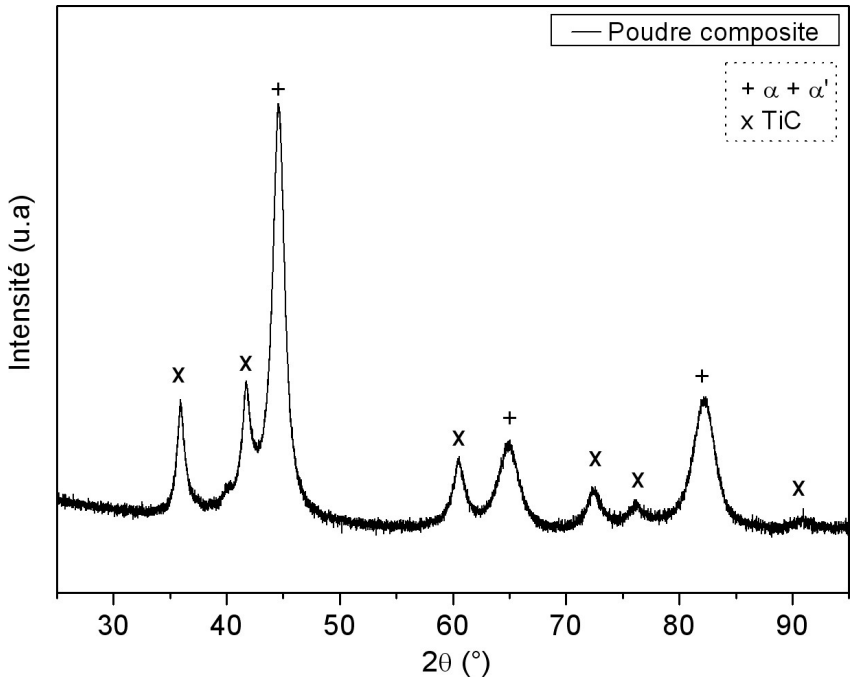


Figure III.16 : Analyse DRX de la poudre d'acier/TiC

Les diffractogrammes de la poudre de TiC départ de la poudre acier/TiC ont été superposés afin de mettre en avant les éventuels changements subis par TiC lors du mélange/broyage avec la poudre d'acier (Figure III.17).

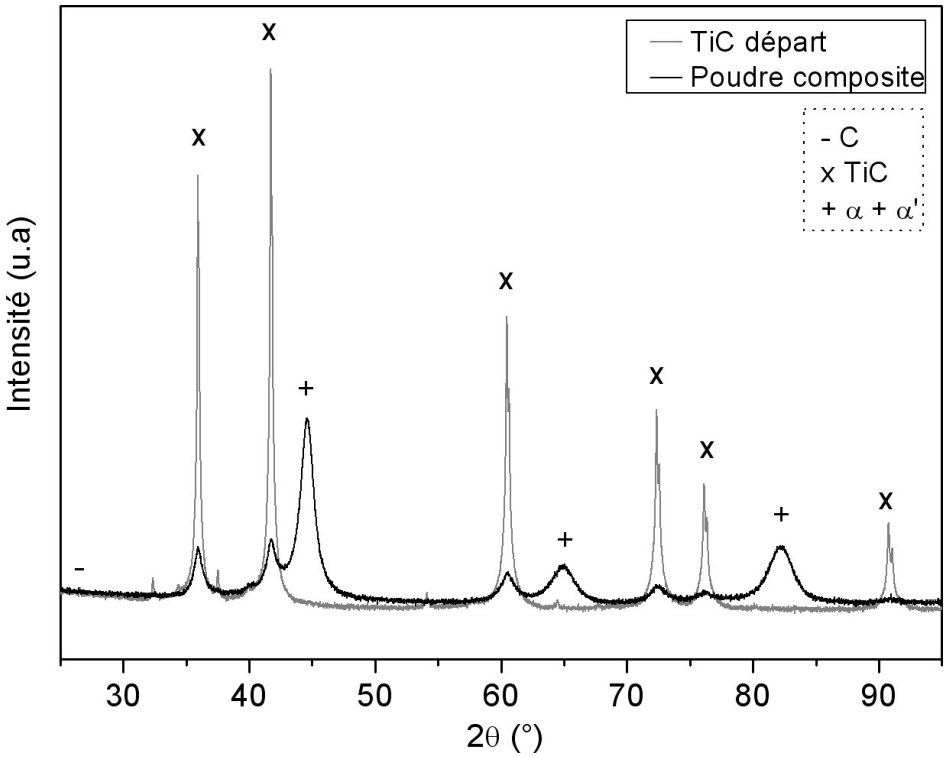


Figure III.17 : Comparaison spectre DRX de la poudre TiC de départ et de la poudre acier/TiC

Les pics de la poudre de TiC de départ et de la phase TiC dans la poudre de mélange acier/TiC (« TiC broyé ») présentent les caractéristiques suivantes :

- l'intensité des pics du « TiC broyé » est très atténuée par rapport au TiC de départ ;
- la mesure de la largeur à mi-hauteur (FWHM) révèle que les pics caractéristiques de « TiC broyé » sont plus larges que ceux du TiC de départ.

Ces observations laissent supposer que le signal du fer masque le signal du « TiC broyé » présent dans le mélange (25% en volume soit 17% en masse). Afin d'éliminer la contribution du fer, la poudre d'acier a été dissoute par une solution d'acide chlorhydrique et la poudre obtenue (TiC extrait) a pu être analysée séparément.

III. TiC extrait de la poudre composite

Le TiC extrait de la poudre composite provient de la dissolution sélective par HCl (1:1) de l'acier des boulettes. Cette poudre composite est très réactive à l'attaque de dissolution. Une fois l'attaque terminée, la poudre de TiC est très lente à décanter (24h), indice que l'on a affaire à une poudre très fine qui sera difficile à caractériser.

1. Effet mécanique du broyage sur le TiC

1.1 Caractérisation morphologique

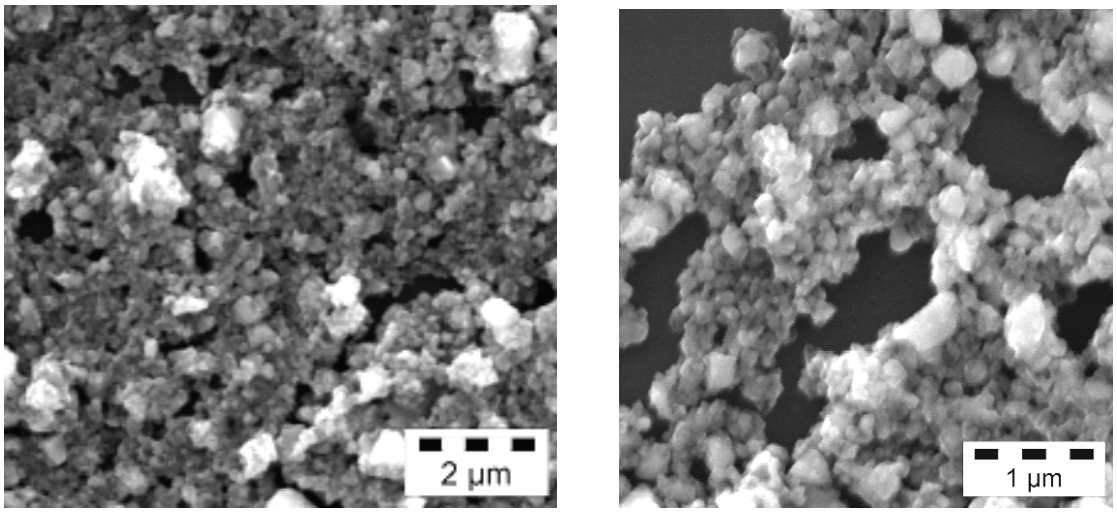


Figure III.18 : Image MEB de la poudre de TiC extrait de la poudre composite

La poudre de TiC extrait de la poudre composite est constituée de très petites particules qui restent agglomérées les unes aux autres dans des amas, ce qui rend leur caractérisation par MEB ou MET difficile (Figure III.18, Figure III.19). En particulier, le fait que ces très petites particules de TiC s'agglomèrent toujours en amas ne nous a pas permis de tracer un histogramme de répartition en tailles.

Dans les amas, les particules ont plutôt un aspect globulaire. Beaucoup de ces particules ont une taille comprise entre 15 et 60 nm (MET en champ clair). En diffraction, on observe des taches et des branches d'anneaux, ce qui signifie que dans le volume traversé par le faisceau d'électrons, on a de nombreuses cristallites d'orientation quelconque (Figure III.20). En champ sombre, les domaines qui s'éclairent ont une taille le plus souvent comprise entre 15 et 60 nm (Figure III.21 et Figure III.22).

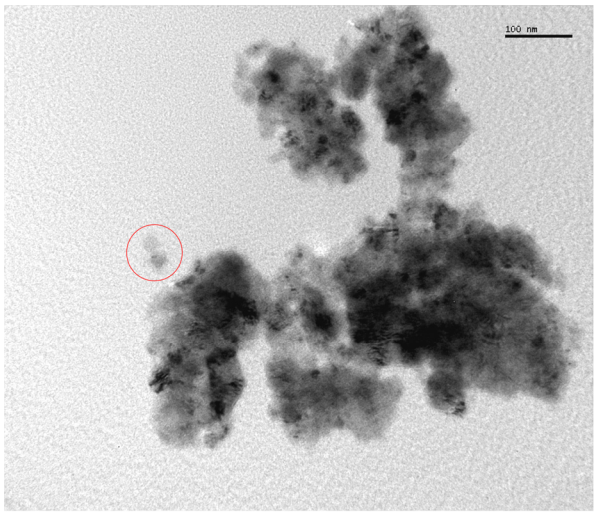


Figure III.19 : Amas de particules de TiC extrait en champ clair

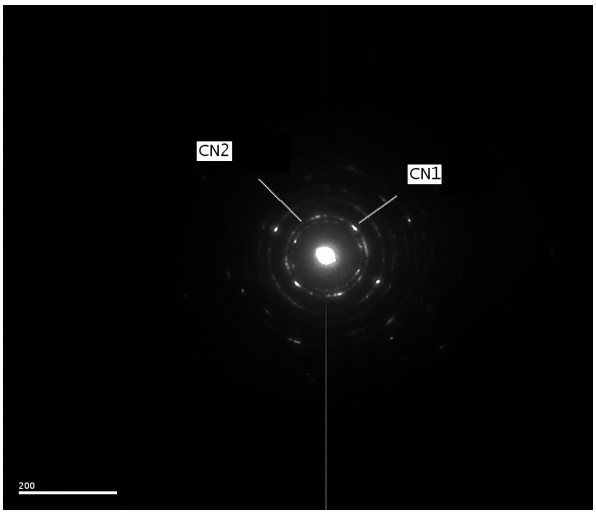


Figure III.20 : Diffraction de l'amas de particules de TiC extrait

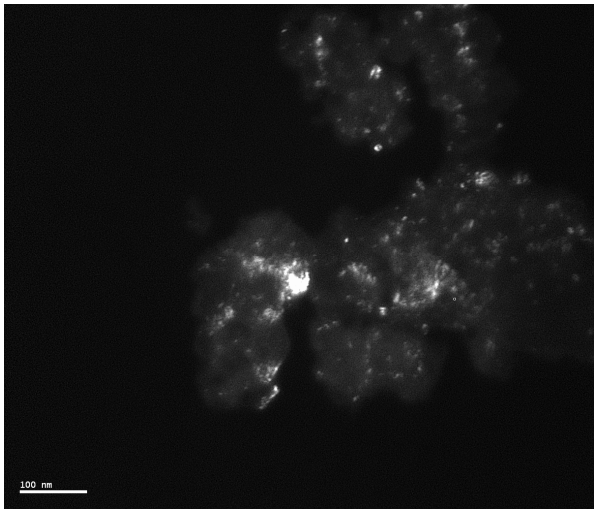


Figure III.21 : Image en champ noir avec le spot CN1

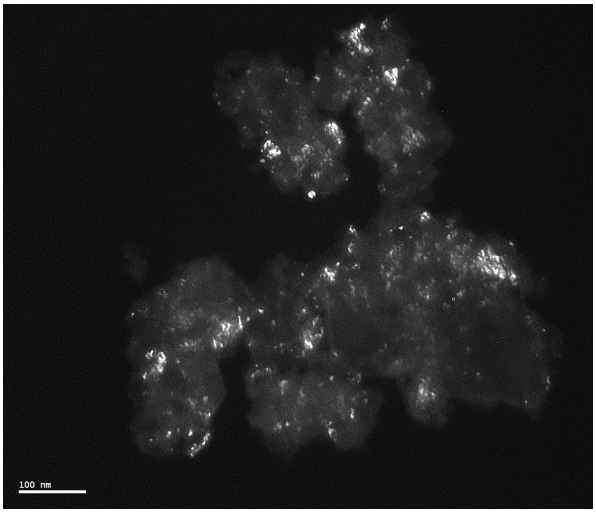


Figure III.22 : Image en champ noir avec le spot CN2

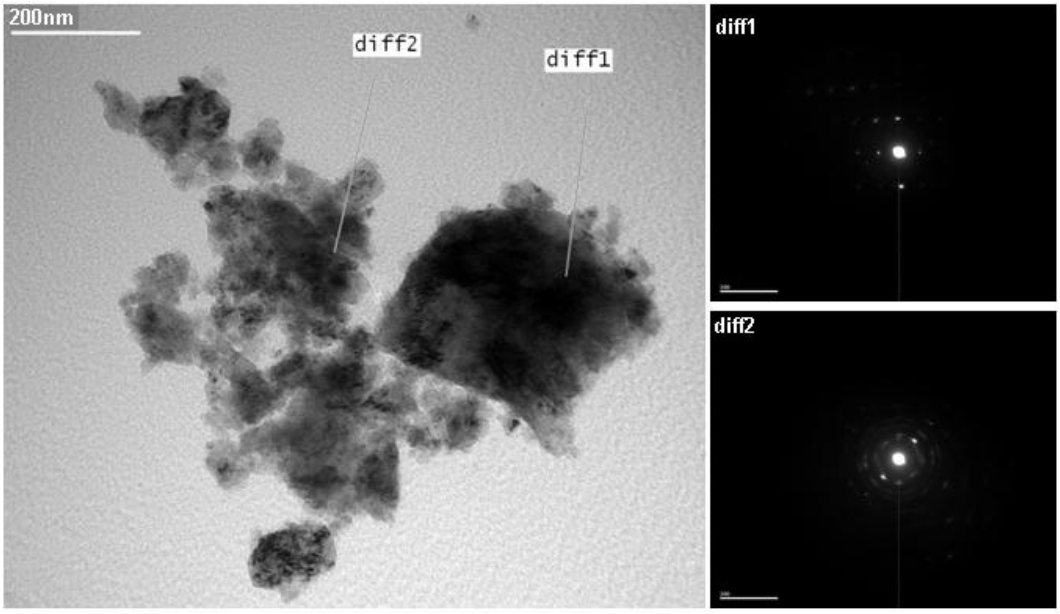


Figure III.23 : Cliché en champ clair et diffraction de TiC extrait de la poudre composite

En plus des amas de particules très fines, on retrouve dans TiC extrait de la poudre composite des particules de taille supérieures à 60 nm. On peut par exemple voir sur la Figure III.23 une particule d'environ 300 nm. Il s'agit là de particules mal broyées dont la taille peut parfois atteindre jusqu'à 2 µm.

1.2 Analyse DRX

L'élimination de la matrice acier permet d'étudier plus finement le diffractogramme du TiC après broyage.

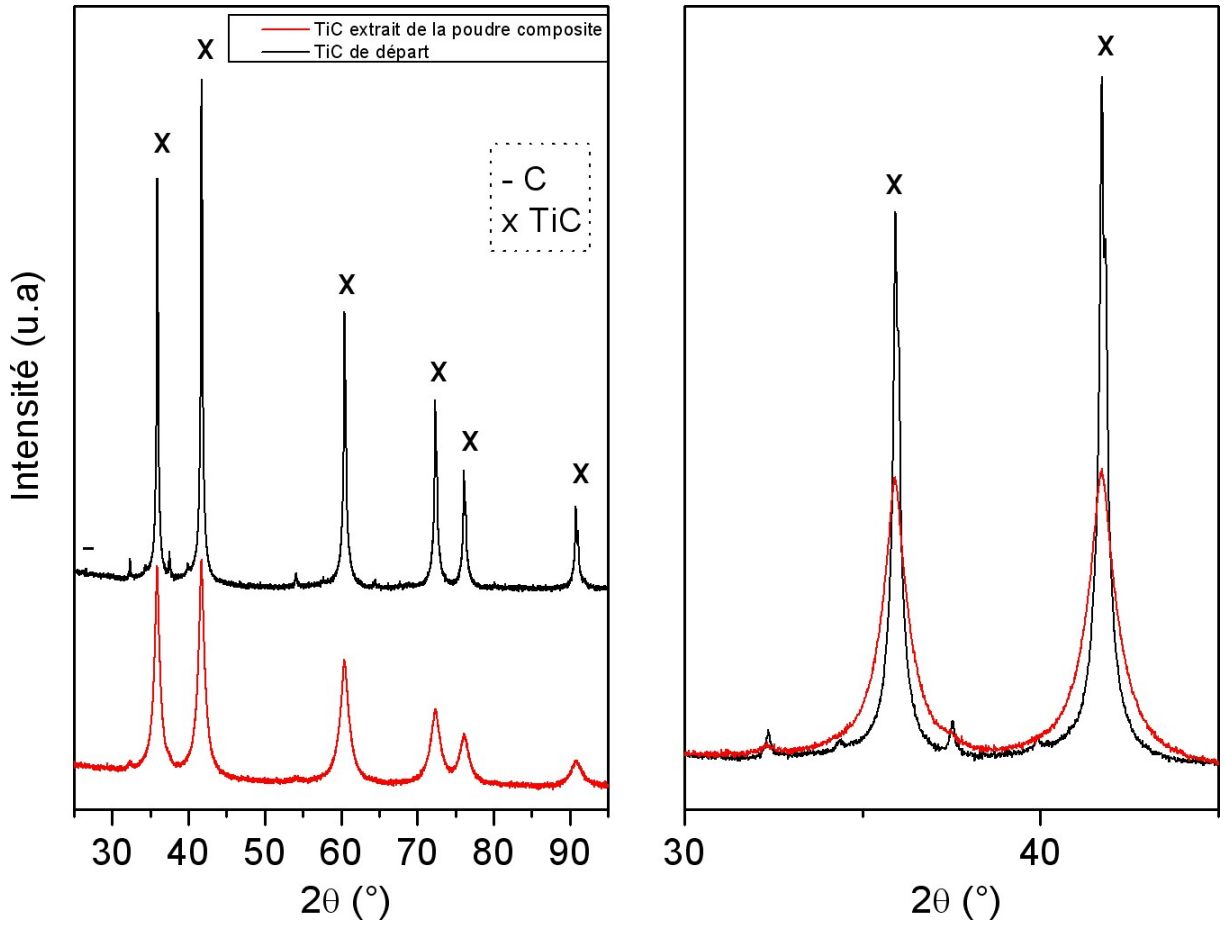


Figure III.24: Comparaison TiC extrait de la poudre composite et TiC de départ

En premier lieu, on constate que la position angulaire des pics est la même que pour le TiC de départ : le paramètre de maille n'a donc pas changé. En revanche, un fort élargissement de ces pics est observé. Etant donnée la très petite taille de la majorité des particules de TiC, l'élargissement des pics de diffraction ne peut être attribué qu'à une diminution de la taille de cristallites (les contraintes résiduelles du second ordre sont dans ce cas négligeables). Les résultats de l'affinement Rietveld réalisé sous Fullprof et MAUD sont reportés dans le Tableau III.6. On vérifie que le broyage n'a pas modifié le paramètre de maille ; il est toujours de 0.4328±0.0001 nm alors que la taille des cristallites a considérablement diminué : elles ont maintenant une taille moyenne de 12 ou 24 nm selon le logiciel employé (Fullprof ou MAUD). On rappelle que dans TiC de départ, la majeure partie des particules était constituées de cristallites d'une taille supérieure à 300 nm. Par ailleurs, on a précédemment montré par MEB et MET que la majorité des particules de TiC extrait après broyage avaient une taille comprise entre 15 et 60 nm. En rapprochant ces deux observations, on peut donc dire qu'après broyage à haute énergie du mélange de poudre acier/TiC, la plupart des petites particules de TiC (15-60 nm) sont monocristallines.

Tableau III.6 : Affinement Rietveld du TiC extrait de la poudre composite

	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)	Rwp (%)	Rexp (%)	GofF
Fullprof	4,32987	12	13,6	9,94	1,37
MAUD	4,32932	24	11,07	6,64	1,67

Nous venons de voir que le broyage a eu un effet considérable sur la taille des particules et des cristallites de TiC ; qu'en est-t-il de leur composition chimique?

2. Effet du broyage sur la composition chimique de TiC

2.1 Caractérisation chimique

La poudre de TiC extrait de la poudre composite est une poudre très fine dont la surface peut avoir été rendue très réactive par le broyage et par l'attaque acide. Il est donc important de vérifier si les étapes successives d'extraction (attaque, rinçages, séchage) ne l'ont pas altéré par rapport à son état réel dans la poudre composite. La très petite taille des particules constituant cette poudre la rend difficile à sécher. Différents modes de séchages ont été testés et à chaque fois, l'oxygène et l'eau ont été analysés par SCA-CNRS de Solaize. Les résultats sont reportés dans le Tableau III.7.

Tableau III.7 : Teneur en masse de O et H_2O dans TiC extrait de la poudre en fonction du mode de séchage (nd : non dosé)

	O_{Total}	H_2O
Séchage sous air à 100°C, 10h	13,72%	nd
Séchage sous vide primaire (~5Pa) à 25°C, 10h	8,10%	nd
Séchage sous vide primaire (~5Pa) à 25°C, 15h	12,97%	3,30%
Séchage sous vide primaire (~5Pa) à 300°C, 15h(1)	15,38%	4,51%
Séchage sous vide primaire (~5Pa) T>300°C, 15h(2)	21,84%	2,01%
Séchage sous vide secondaire (~10^{-2}Pa) à 300°C, 15h	13,91%	3,73%

Les dosages montrent qu'il est difficile d'éliminer la totalité de l'eau contenue dans les échantillons de poudre. Ils montrent aussi que la quantité d'eau résiduelle varie peu pour ces différents séchages contrairement à la quantité d'oxygène qui varie de 8wt.% à 15wt.% selon la méthode de séchage (la valeur 22wt.% n'a pas été retenue à cause d'un problème au

séchage, cf. Figure III.26). Afin d'assurer une bonne reproductibilité de la procédure d'extraction et nous permettre ainsi de comparer les TiC extraits aux différentes étapes du procédé, nous avons retenu le séchage sous vide primaire à 300°C pendant 15 heures et nous considèrerons une quantité d'eau résiduelle de 4.5% en masse.

TiC étant facilement oxydable, nous avons cherché à connaître l'effet possible d'un tel séchage sur les poudres extraites. Nous avons donc passé en DRX du TiC extrait de la poudre avant séchage (déposé directement en solution dans de l'éthanol sur une pastille de silicium en évaporant l'éthanol à température ambiante) et après un séchage de 15h à 300°C sous vide primaire.

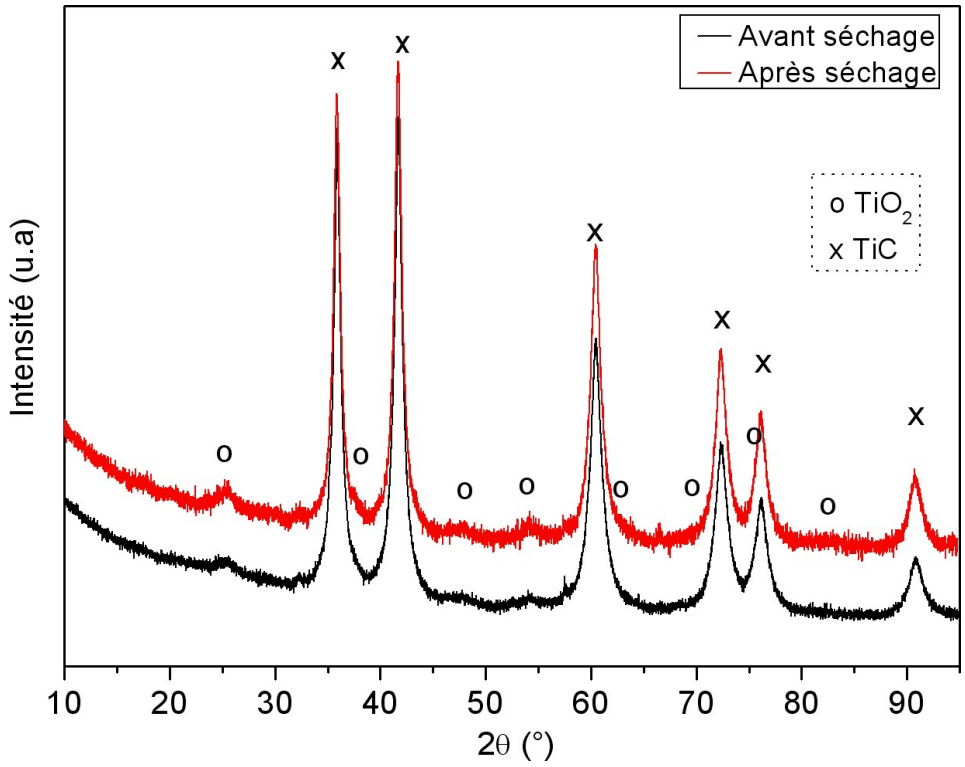


Figure III.25 : Comparaison des diffractogrammes X du TiC extrait de la poudre avant et après séchage sous vide primaire à 300°C pendant 15h (1)

La comparaison des diffractogrammes X obtenus (Figure III.25) révèle la présence d'un peu d'anatase TiO_2 (JCPDS n°01-089-4921) dans la poudre avant séchage. La quantité de TiO_2 augmente légèrement lors du séchage, ce qui indique une oxydation de TiC limitée mais réelle. Si pour une raison ou une autre les paramètres du séchage sont mal contrôlés (dans le cas du séchage 2, une surchauffe non maîtrisée au delà de 300°C) la proportion de TiO_2 anatase formée peut augmente considérablement (séchage 2, Figure III.26)

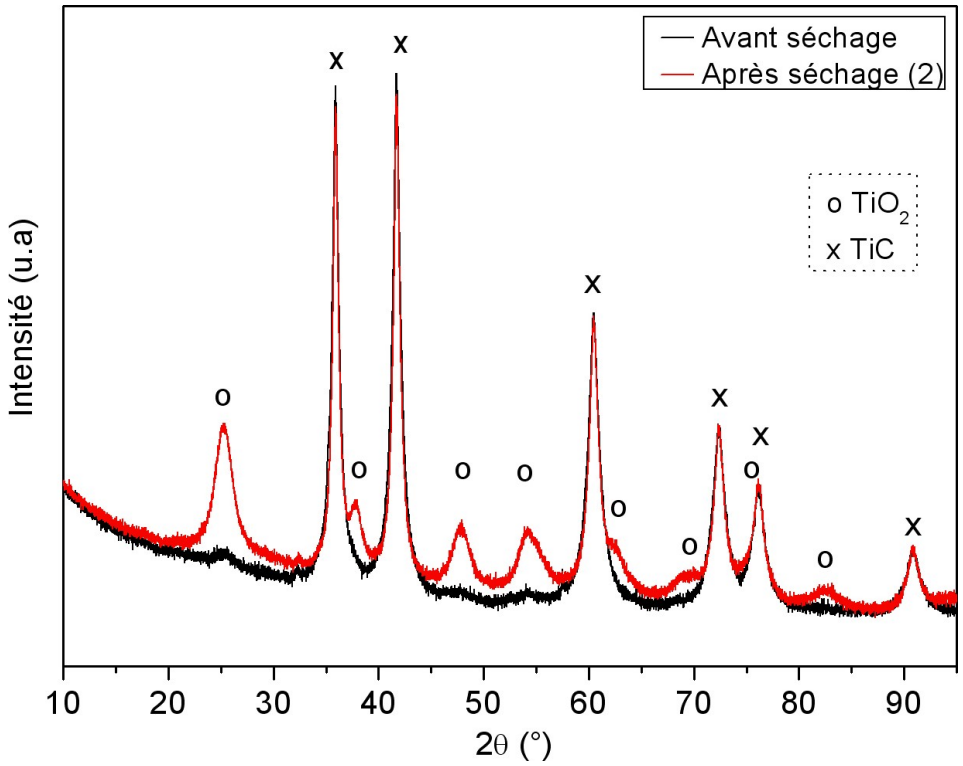


Figure III.26: Comparaison des diffractogrammes X du TiC extrait de la poudre avant et après séchage sous vide primaire à 300°C pendant 15h (2)

En ce qui concerne l'oxygène, les écarts sur la teneur de cet élément dans TiC extrait de la poudre composite peuvent donc provenir non seulement de la quantité d'eau restante mais aussi du taux d'oxydation de l'échantillon : paramètres qui sont tous deux fonctions de la technique de séchage. Nous avons pu constater en procédant à plusieurs séchages pendant 15h sous vide primaire à 300°C que les valeurs obtenues pour l'oxygène total varient entre 10.3wt.% et 15.4wt.%. En moyenne, la quantité d'oxygène dosée est de 12.3wt.% avec un écart type de 2% (moyenne sur 4 échantillons séchés 15h sous vide primaire à 300°C). Si l'on compare cet écart à l'incertitude liée à la technique de mesure du taux d'oxygène (0.5% en absolu), alors on peut considérer qu'une fois la procédure d'extraction et de séchage fixée, la reproductibilité du dosage de l'oxygène est bonne. L'ensemble de la procédure d'extraction, à savoir dissolution acide, rinçages, décantation et séchage ne contribue donc que très faiblement à l'incertitude expérimentale sur le taux d'oxygène (de l'ordre de 0.5% absolu). Par conséquent, les évolutions observées entre les TiC extraits aux différentes étapes du procédé pourront être attribuées au niveau d'oxydation du carbure lui-même et non aux méthodes expérimentales.

Une partie de l'oxygène dosé dans TiC extrait de la poudre composite provient de l'eau résiduelle ; si aux 12.3% moyens d'oxygène dosés, on retire l'oxygène provenant de l'eau (4.5% en masse d'H_2O) nous obtenons 8.02% d'oxygène réellement contenu dans de la poudre de TiC qui serait parfaitement sèche (équation ci-dessous)

$$m\%OdansTiC = m\%O - m\%H_2O * \frac{M_O}{M_{H_2O}} \quad \textbf{(III.1)}$$

Si on rajoute l'azote et les éléments métalliques, on peut donner pour TiC extrait de la poudre composite la composition chimique reportée dans le Tableau III.8. Les valeurs données sont des moyennes sur 4 échantillons différents, en considérant que 4.5wt% d'eau n'ont pu être éliminés au séchage et ont donc été retranchés avec l'oxygène correspondant.

Tableau III.8 : Composition chimique du TiC extrait de la poudre composite (SCA-Solaize)

TiC extrait de la poudre	Fe	Ti	C	N	O (dans TiC)	Cr	V	Mo	Si
wt.%	0,58%	69,31%	15,29%	0,26%	8,02%	0,17%	0,003%	0,59%	0,04%
at.%	0,32%	44,40%	39,02%	0,56%	15,37%	0,10%	0,002%	0,19%	0,04%
Ecart type (wt.%)	0,05%	1,30%	0,98%	0,11%	1,93%	0,01%	0,01%	0,04%	0,01%

Tableau III.9 : Composition chimique du TiC de départ traité HCl (SCA-Solaize)

TiC départ traité HCl	Fe	Ti	C	N	O	Cr	V	Mo	H_2O
wt.%	0,05%	78,89%	19,83%	0,55%	0,59%	0,01%	0,05%	0,001%	0,52%
at.%	0,03%	49,22%	49,30%	1,17%	0,24%	0,01%	0,03%	0,00%	n/a
Ecart type (wt.%)	0,00%	0,29%	0,01%	0,21%	0,30%	0,00%	0,00%	0,00%	n/a

Par rapport au TiC de départ (Tableau III.9), on constate que les teneurs en titane et en carbone ont diminué, mais cette baisse est logique : elle est compensée par l'augmentation du taux de certains autres éléments. On peut noter que le rapport C/Ti a un peu diminué, ce qui peut être interprété comme une perte sélective de carbone. Concernant les éléments métalliques Fe, Cr, V, Mo, Si, ils sont un peu plus abondants dans TiC extrait de la poudre composite. Les taux correspondants, inférieurs au pourcent, peuvent très bien correspondre à des résidus d'attaque de l'acier par HCl (on rappelle qu'un résidu a été obtenu après attaque par HCl de la poudre 32CDV13 seule). Avec 8wt.%, l'oxygène est l'impureté principale de

TiC extrait de la poudre composite. Le problème est de savoir à quel moment et comment cet oxygène s'est fixé sur TiC.

2.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Afin de déterminer l'effet d'une montée en température sur la poudre très fine de TiC extrait de la poudre composite, celle-ci a été soumise à une analyse thermogravimétrique. Deux températures de palier ont été fixées 380°C et 500°C, et nous avons suivi le cycle suivant (Figure III.27) :

- montée en température à une vitesse de 5°C/min ;
- isotherme 2h à la température palier ;
- descente en température à une vitesse de 10°C/min ;
- nouveau cycle similaire au précédent.

Les ATG ont été faites sous débit d'argon Arkal à 50 ml/min. Les taux d'impuretés dans l'argon sont : H_2O < 5 ppm, O_2 < 5 ppm, N < 10 ppm.

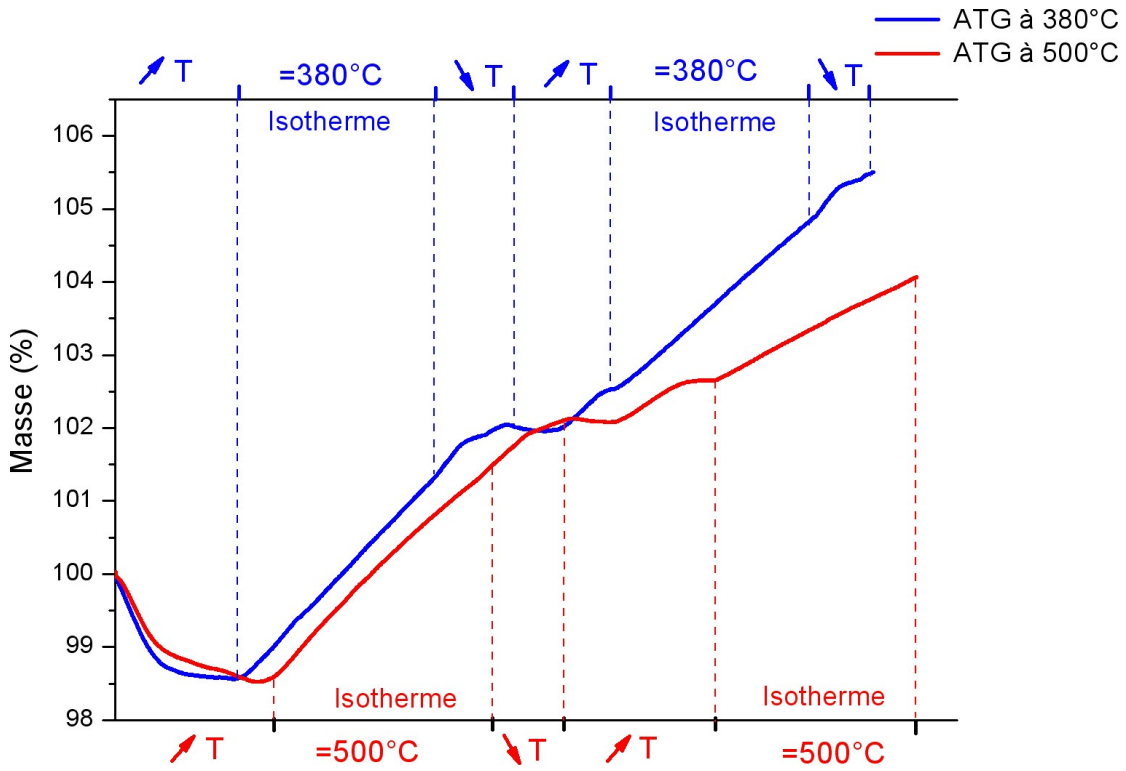


Figure III.27 : Comparaison des ATG à 380°C et 500°C sur le TiC extrait de la poudre composite

Le comportement de la poudre de TiC extrait de la poudre composite est relativement semblable pour les cycles à 380°C et 500°C. Après une perte de masse de 1.4% lors de la première montée en température, nous avons une prise de masse de 3.5% lors de l'isotherme

et la descente. Lors du deuxième cycle, après une légère perte de masse au début de la montée en température, TiC continue à gagner en masse avec un changement de pente au début de l'isotherme. Ces observations mènent aux conclusions suivantes :

- la totalité de l'eau résiduelle est évaporée lors de la première montée en température dès 200°C ;
- la cinétique de la première prise de masse est semblable à 380°C et à 500°C ;
- cette cinétique est ralentie lors de la deuxième isotherme à 500°C.

Le produit formé lors des ATG a été identifié par DRX comme étant du dioxyde de titane, TiO_2, sous forme d'anatase (Figure III.28). Cet oxyde paraît un peu mieux cristallisé à 500°C qu'à 380°C. En outre, on note la présence du pic du graphite à 2θ=26.6° après l'ATG à 380°C, alors qu'après l'ATG à 500°C, ce pic est absent.

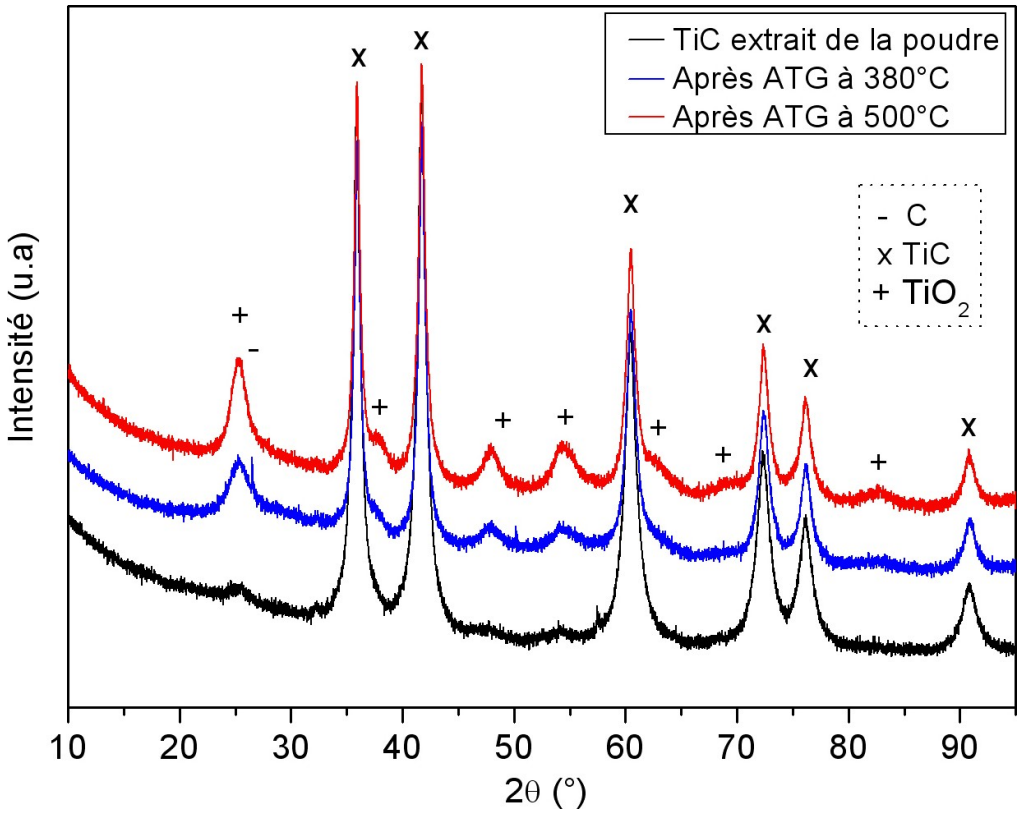


Figure III.28 : Diffractogrammes du TiC extrait de la poudre composite avant et après les ATG

Le carbure de titane TiC extrait de la poudre composite s'oxyde donc en anatase pendant l'ATG. La source d'oxygène pour cette oxydation est l'oxygène et éventuellement l'eau contenus dans l'argon à un niveau maximum de 5 ppm. Ce niveau est très faible, mais pas suffisamment pour empêcher une réaction avec un composé aussi facilement oxydable que TiC, surtout sous forme très divisée. La cinétique de la réaction d'oxydation étant la même

pendant la première isotherme à 380°C et 500°C, on peut considérer que c'est la vitesse d'apport d'oxygène par le flux d'argon qui est limitante dans un premier temps. La raison du plus faible gain de masse pendant la deuxième isotherme à 500°C n'est quant à elle pas claire (variation du débit d'argon ou début de passivation ?).

2.3 Spectroscopie Raman

La poudre de TiC extrait de la poudre composite est très sensible à l'effet du laser. Les mesures Raman ont été faites avec des temps d'acquisitions différents (de 2x1 s à 2x60 s) et nous avons pu observer que pour les temps les plus longs il était difficile d'obtenir un spectre : TiC évoluant sous le faisceau lors de l'acquisition, le spectre était modifié de façon continue. L'effet du faisceau est clairement visible sur la Figure III.29.

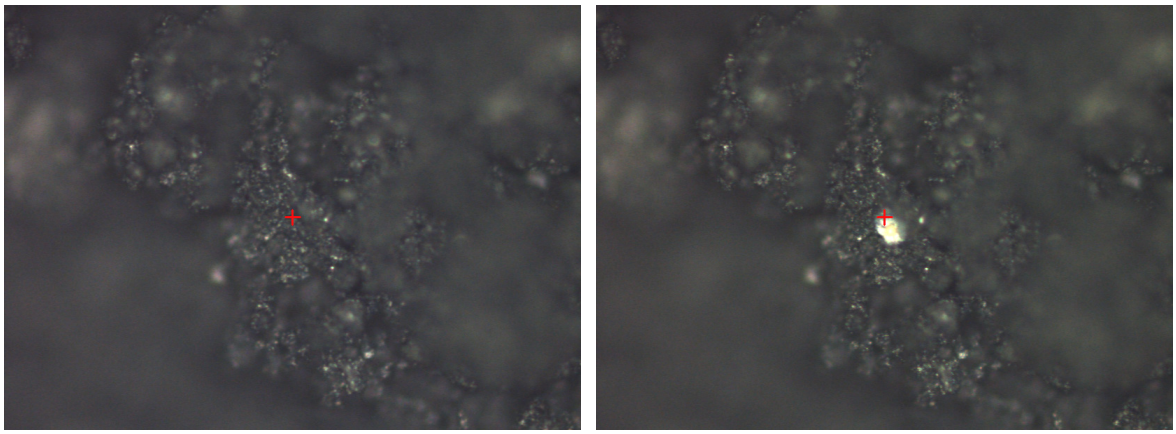


Figure III.29 : Effet du faisceau sur le TiC extrait de la poudre (a) avant acquisitions (b) après 2x60s d'acquisition

Cet effet a été observé par B.H. Lohse dans sa thèse [Loh05] : Lohse observe un blanchiment du TiC sous le faisceau laser et utilise un filtre pour diminuer l'intensité du laser. Le filtre permettrait d'éviter la recristallisation des échantillons. Le blanchiment du TiC n'est pas observé en utilisant le filtre.

Lors de nos acquisitions nous nous sommes placés à faible grossissement et avons protégé la poudre par un couvre objet mais ces précautions ne sont pas suffisantes pour éviter l'évolution du TiC. Le signal étant très instable lors de longues acquisitions (de plus de quelques secondes), nous avons choisi le temps d'acquisition minimum de 2x1 seconde. Même avec un temps si court, TiC change d'aspect visuel. Nous avons cherché à identifier la cause de ce blanchiment : un spectre a été enregistré (temps d'acquisition 2x1 seconde) après avoir laissé

la poudre pendant 120 secondes sous le faisceau. Les spectres avant et après ces 120 secondes ont été superposés après avoir été normés par rapport au pic de TiC à 400 cm^{-1} (Figure III.30).

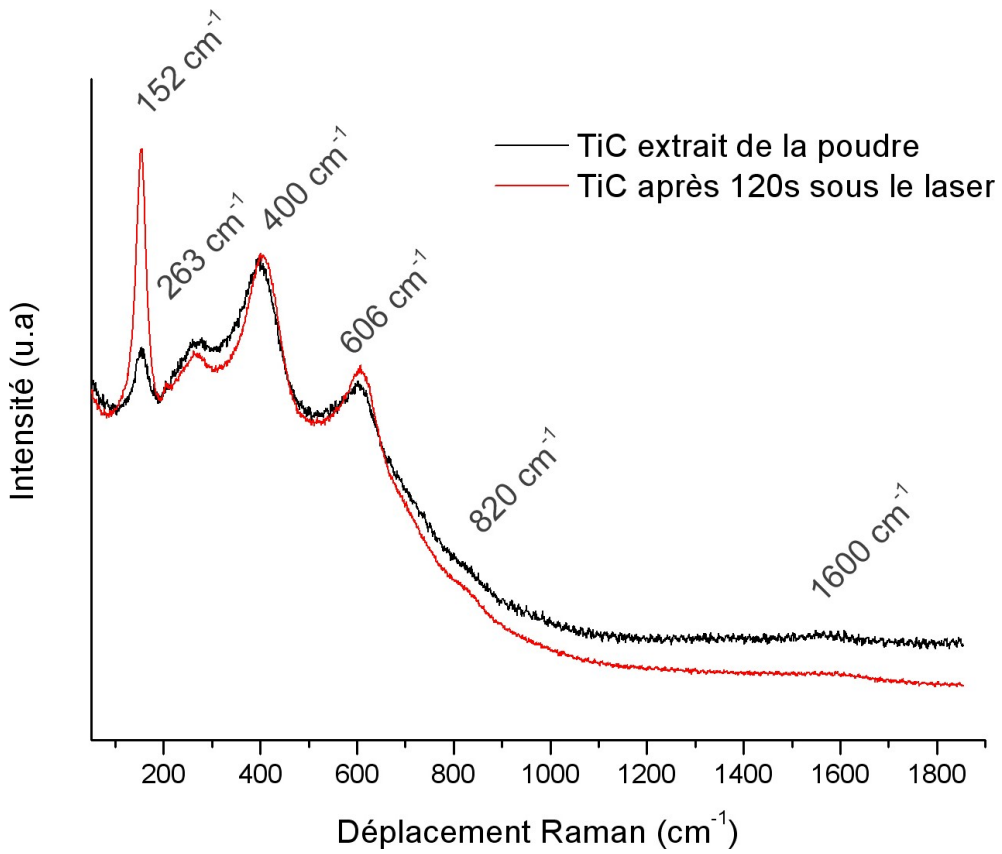


Figure III.30 : Spectres Raman du TiC extrait de la poudre composite

On retrouve bien les pics à 263, 400 et 606 cm^{-1} du TiC déjà observés sur la poudre de départ. En revanche les pics situés à 910 cm^{-1} et 1093 cm^{-1} non identifiés sur la poudre de départ ont disparu. Il y a des traces de carbone libre dans le TiC extrait de la poudre (bosse à 1600 cm^{-1}). Une légère bosse est visible à 820 cm^{-1} mais elle n'a pas pu être identifiée.

Le point important de ces spectres est la croissance du pic de TiO_2 à 152 cm^{-1} qui montre que sous l'impact du faisceau laser du Raman pourtant peu focalisé, la surface des particules de TiC à l'état très divisé s'oxyde en anatase TiO_2 de façon spectaculaire.

2.4 Oxydation de TiC à basse température

L'oxydation de TiC à basse température a été étudiée dans la littérature par Shimada [Shi04]. Cet auteur observe que des grains de poudre de TiC de 2 µm s'oxydent complètement après 15 heures à 400°C dans l'oxygène sec (5 kPa) en CO_2 gazeux et en TiO_2 anatase cristallisée. La réaction s'écrit :

$$TiC + 2O_2 \rightarrow TiO_2 + CO_2 \quad (1)$$

Si de l'eau est aussi présente, l'oxydation est bien plus rapide: pour le même temps de 15 heures, il suffit de chauffer à 320°C pour observer l'oxydation totale. En présence d'eau, on doit observer un dégagement d'hydrogène qui peut s'accompagner à basse température de la libération de carbone selon la réaction [Shi04] :

$$TiC + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2 + C \quad (2)$$

A basse température et sous très faible pression partielle d'oxygène, une troisième réaction est possible. Cette réaction consiste en l'oxydation sélective du titane avec libération de carbone élémentaire, elle s'écrit :

$$TiC + O_2 \rightarrow TiO_2 + C \quad (3)$$

Mis en évidence par Shimada [Shi01], ce mode d'oxydation sélective de TiC n'a rien de surprenant : il avait déjà été envisagé et démontré dans des cas analogues en 1956 [Web56].
La première réaction pourrait expliquer la perte de carbone révélée par l'analyse chimique de TiC extrait (Tableau III.8: diminution du rapport C/Ti). Les deux autres expliqueraient le pic de graphite apparu après ATG à 380°C sur la Figure III.28.

3. Conclusion

Le broyage des poudres d'acier et de TiC entraîne la fragmentation des particules microniques de TiC initialement polycristallines en particules monocristallines beaucoup plus fines puisque beaucoup de ces particules ont une taille comprise entre 15 et 60 nm. En plus de cette population de particules très fines relativement homogène, on retrouve aussi après broyage des particules de TiC polycristallines dont la taille peut atteindre 2 µm. Toutes les particules de la poudre de TiC initiale n'ont donc pas été fragmentées aussi efficacement.
Les résultats obtenus par DRX, Raman et ATG montrent que l'oxydation des particules très fines de TiC extrait de la poudre composite est effective dès 380°C sous balayage d'argon contenant des traces d'oxygène et d'eau résiduels (0_2 < 5ppm ; H_2O < 5ppm). Cette oxydation se produit également lorsque l'on cherche à sécher la poudre fine de TiC extrait et, à cause d'elle, on ne peut pas préciser la quantité d'anatase TiO_2 effectivement présente à la surface de TiC dans les boulettes composites à l'issue du broyage.

CHAPITRE IV CONSOLIDATION

Cette seconde partie expérimentale est principalement consacrée à la caractérisation par MEB, MET, EDS, DRX et analyse chimique élémentaire du renfort TiC après l'étape de consolidation de la poudre composite. Nous présenterons dans un premier temps la constitution et la microstructure des matériaux composites consolidés à l'état massif et plus particulièrement ceux issus des deux modes de consolidation suivants: extrusion à 1100°C (quelques secondes) et compression isostatique à chaud à 1120°C (4 heures). Nous avons ensuite procédé à la dissolution par HCl de la matrice pour caractériser plus spécifiquement le renfort TiC extrait de ces composites.

I. Constitution et microstructure des composites massifs

1. Composite extrudé

1.1 Observation par MEB

Les images MEB reportées sur la Figure IV.1 complètent les observations optiques présentées dans le Chapitre I-II. -3 (p. 25): on retrouve bien, dans le sens long, la structure fibreuse des zones d'acier non renforcé du composite (en clair), entourées d'un « liant » acier+TiC qui apparaît en gris moyen. Dans ce liant, un très grand nombre de particules de TiC sont difficiles à distinguer du fait de leur petite taille comprise entre 50 et 100 nm. On les distingue mieux à plus fort grossissement, mais on atteint alors la limite de résolution. En plus de ces très petites particules qui donnent au liant son aspect gris moyen, on observe des particules de TiC plus grosses particulièrement bien révélées en noir par la microscopie électronique à balayage. Situées dans le liant mais aussi à la frontière entre liant et acier non renforcé ces particules de TiC ont des tailles s'échelonnant de 100 nm à 2 µm, exceptionnellement 4 µm. On rappelle qu'une observation analogue a été faite dans le cas du TiC extrait de la poudre composite qui est apparu constitué d'une majorité de particules très fines (de 15 à 60 nm) mais aussi de particules plus grosses ayant plus ou moins échappé au broyage.

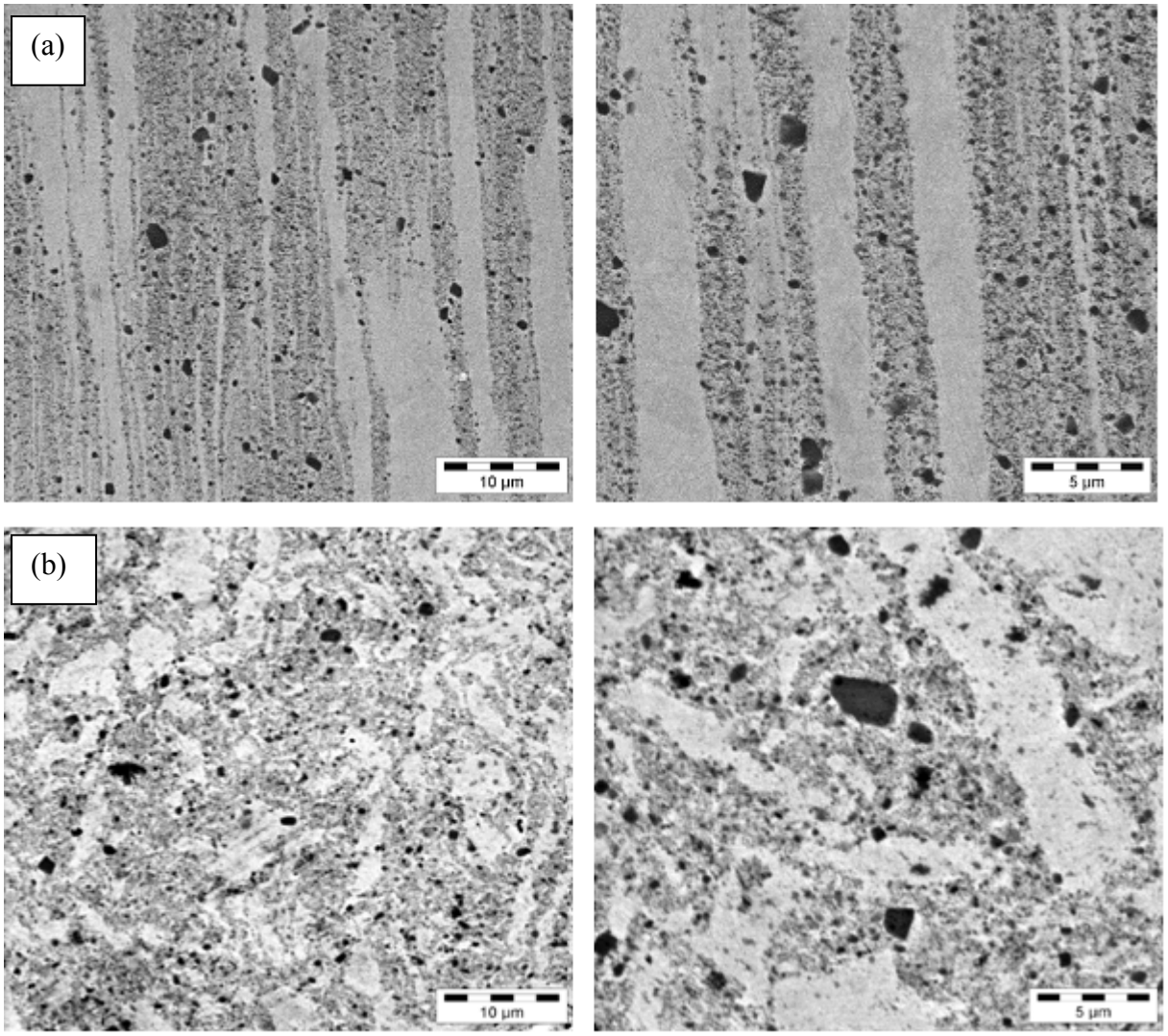


Figure IV.1 : Images MEB du composite extrudé: (a) sens long, (b) sens travers

Un histogramme de répartition du diamètre de Féret maximum de ces particules a été établi à partir d'images MEB ; celui-ci est regroupé avec d'autres plus loin (Figure V.12, p. 143). Une représentation 3D de la microstructure du composite est donnée en Figure IV.2.

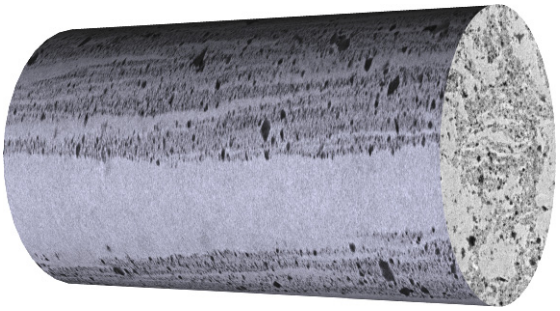


Figure IV.2 : Représentation 3D du composite extrudé

Une attaque Nital à 0.25% pendant 20 secondes a été réalisée sur le composite extrudé pour révéler la microstructure de la matrice d'acier (Figure IV.3).

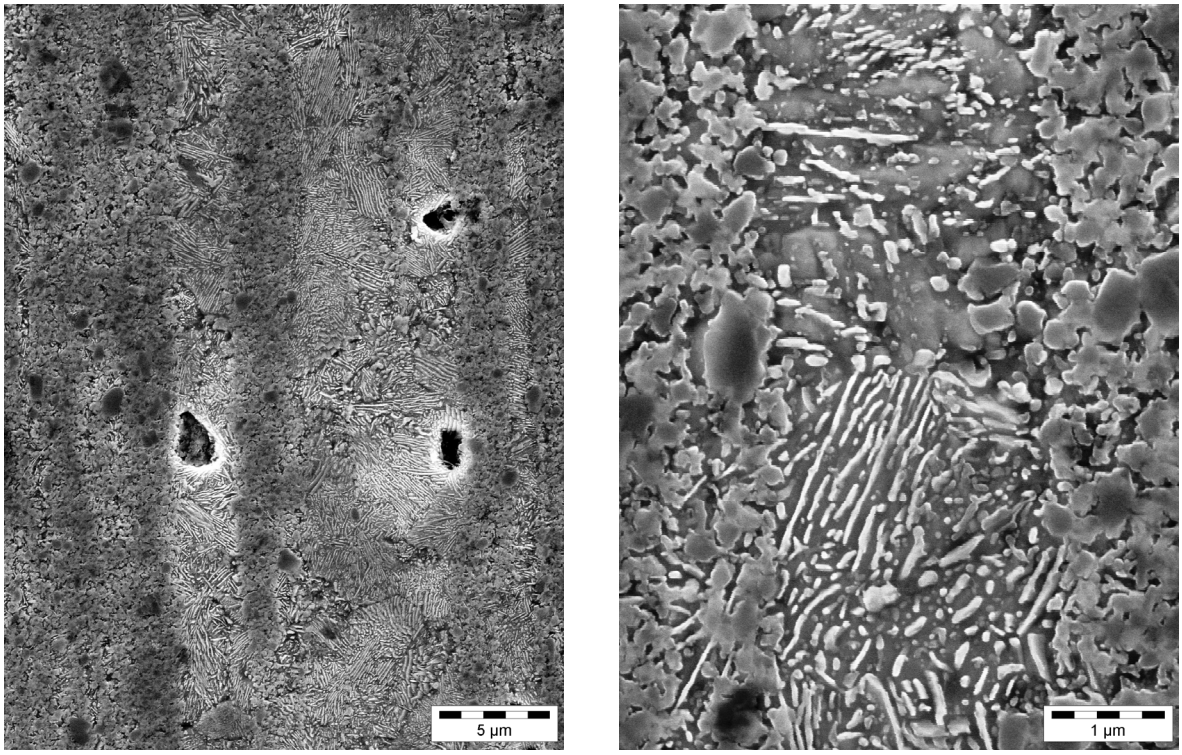


Figure IV.3 : Composite extrudé sens long après attaque Nital

Cette dernière apparaît ferrito-perlitique dans les zones d'acier non renforcé. A fort grossissement, il est de plus possible de distinguer dans le liant quelques particules de TiC enrobées dans une matrice dont l'aspect est celui d'une ferrite à grains submicroniques.

1.2 Analyse DRX

L'observation microstructurale du composite extrudé a révélé la présence de perlite dans les fibres d'acier non renforcé par le TiC. La perlite est un mélange intime biphasé de ferrite (87.2wt.%) et de cémentite Fe_3C (12.8wt.%). A priori, la diffraction de rayons X devrait permettre de caractériser cette dernière phase dont l'abondance massique attendue dans le composite pourrait être de l'ordre de 4wt% (37wt.% de perlite pour une 32CDV13 normalisé dans un composite à 17wt.% de renfort). Un diffractogramme a donc été enregistré sur le composite extrudé (sur une section perpendiculaire à la direction d'extrusion). Dans le diffractogramme présenté sur la Figure IV.4 les phases ferrite (JCPDS n°01-087-0721) et TiC (JCPDS n°03-065-0242) sont toutes les deux abondantes, quant à la phase Fe_3C, elle sort juste du bruit de fond sur cet échantillon. Plusieurs diffractogrammes ont été enregistrés sur

différentes pièces de composite extrudé et dans différentes conditions: polissage différent, morceaux prélevés dans d'autres tronçons d'extrusion, sens parallèle à la direction d'extrusion, sens travers. Nous avons constaté que le signal de la cémentite n'est pas toujours aussi net que sur le spectre présenté Figure IV.4 et qu'elle est toujours en limite de détection.

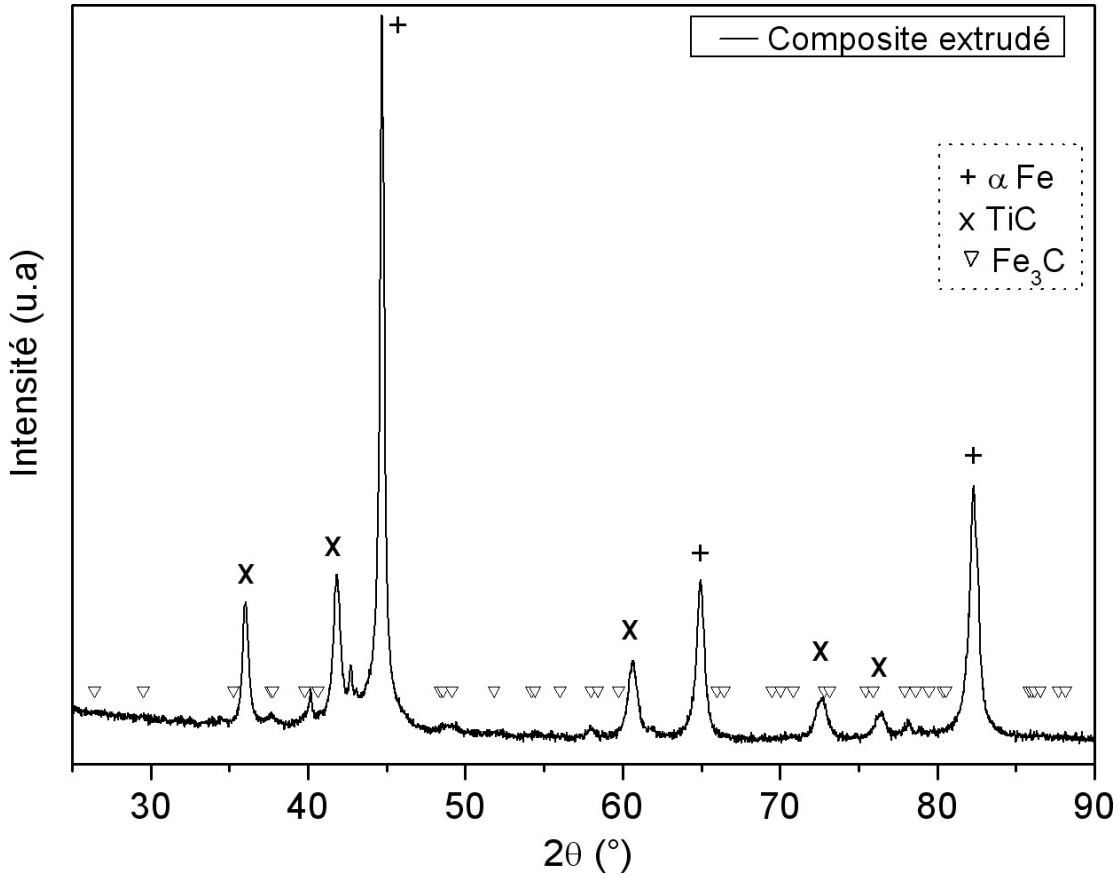


Figure IV.4 : Diffractogramme du composite extrudé (sens travers)

Afin d'évaluer le seuil à partir duquel on pouvait détecter la cémentite par rayons X, nous avons enregistré, dans les mêmes conditions que pour le composite extrudé, le diffractogramme d'un acier ferrito-perlitique de composition connue : l'acier XC48 (0.48wt.%C) qui a l'état normalisé est constitué à 92.8wt% de ferrite et à 7.2wt.% de cémentite. On peut voir sur le diffractogramme obtenu, (Figure IV.5) que la phase Fe_3C (fiche JCPDS : 00-035-0772) qui a pour signature DRX une multitude de pics de faible intensité est juste détectable. Il sera donc difficile de détecter cette phase en DRX dans des échantillons composites contenant moins de cémentite que l'acier XC48 et dans lesquels de la perlite est cependant visible par métallographie.

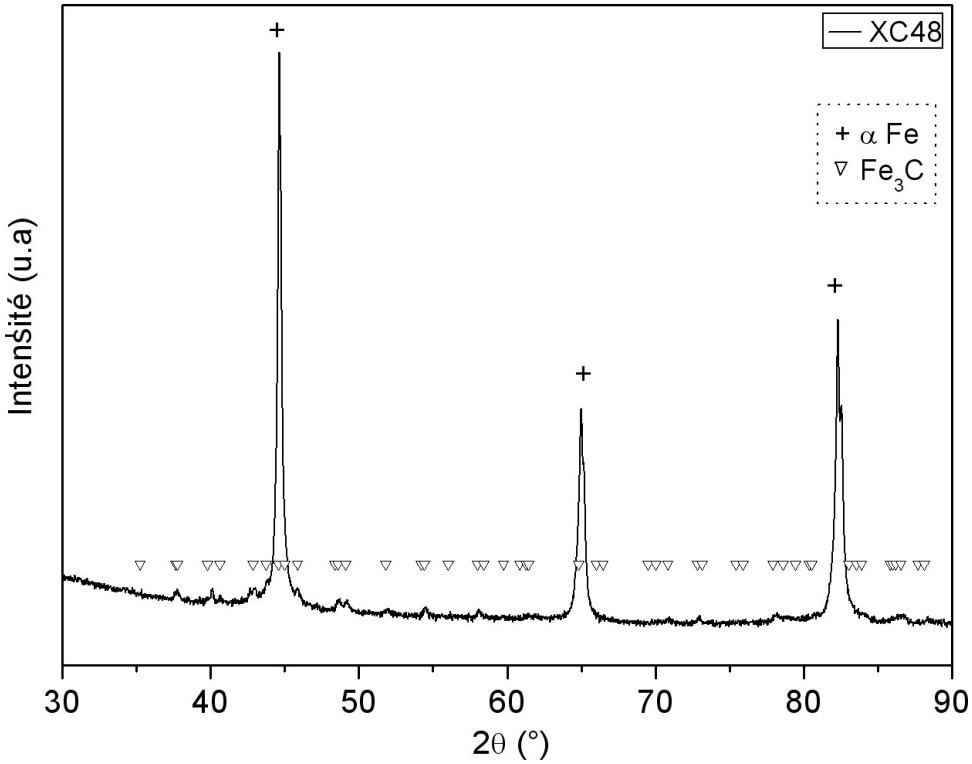


Figure IV.5 : Diffractogramme de l'acier XC48

– Comparaison sens long et sens travers

L'anisotropie microstructurale entre le sens long et le sens travers (fibres dans le sens long) mise en évidence en microscopie n'est pas visible en diffraction X. En effet, les diffractogrammes sur le sens travers et le sens long sont comparables: pics à la même position, de même intensité et de même profil (Figure IV.6). On peut donc en conclure que si l'extrusion a un effet d'orientation sur les particules d'acier non renforcées, elle n'apporte pas de texturation qui serait alors visible en DRX par l'introduction d'une orientation préférentielle.

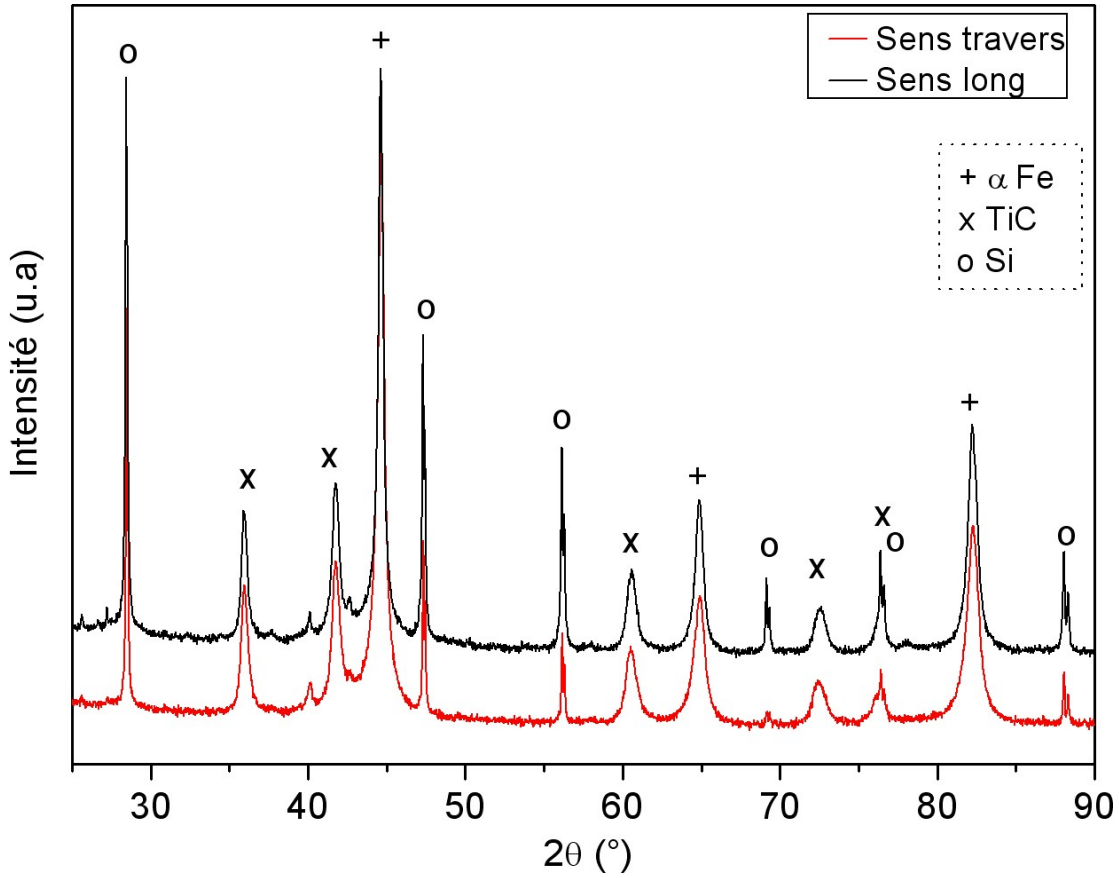


Figure IV.6 : Diffractogramme du composite extrudé sens long et sens travers

1.3 Influence de la gaine sur le composite extrudé

Pour sa consolidation par extrusion à 1100°C, la poudre composite a été placée dans un container en d'acier doux XC18 (0.18wt.%C). Une fois le barreau extrudé, cet acier se retrouve sous la forme d'une gaine d'environ 6 mm d'épaisseur entourant le composite et métallurgiquement liée avec lui. Nous nous sommes intéressés à l'effet possible que pouvait avoir cette gaine sur le composite (contraintes, échanges chimiques…). Dans la suite, la dénomination « avec gaine » concerne le composite extrudé « sens travers » (coupé perpendiculairement à la direction d'extrusion) avec la gaine (diamètre total 35 mm, la gaine a une épaisseur de 6 mm) et « sans gaine » correspond à une tranche « sens travers » dont le centre a été prélevé par une découpe en électroérosion (diamètre total 18 mm) (voir Figure IV.7)

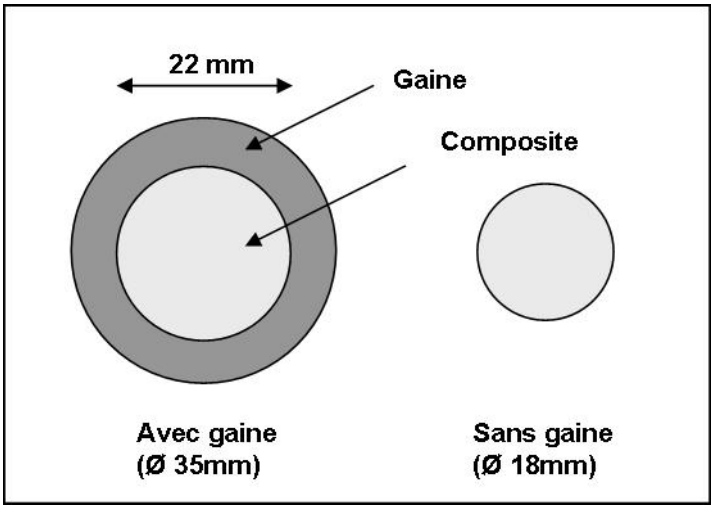


Figure IV.7 : Dénomination "avec" et "sans gaine"

Effet mécanique

La gaine a un coefficient de dilatation thermique (c.t.e.) de 15.1×10^{-6} entre 25°C et 700°C, qui est donc plus grand que celui du composite qui est de l'ordre de 11×10^{-6} calculé sur la base d'une loi des mélanges linéaires. Par conséquent la gaine peut exercer sur le composite ramené à température ambiante un effort de compression radial (frettage) détectable par des déplacements angulaires de pics en DRX sur les tranches en sens travers. Des pastilles composites avec et sans gaine ont donc été caractérisées par cette technique (Figure IV.8).

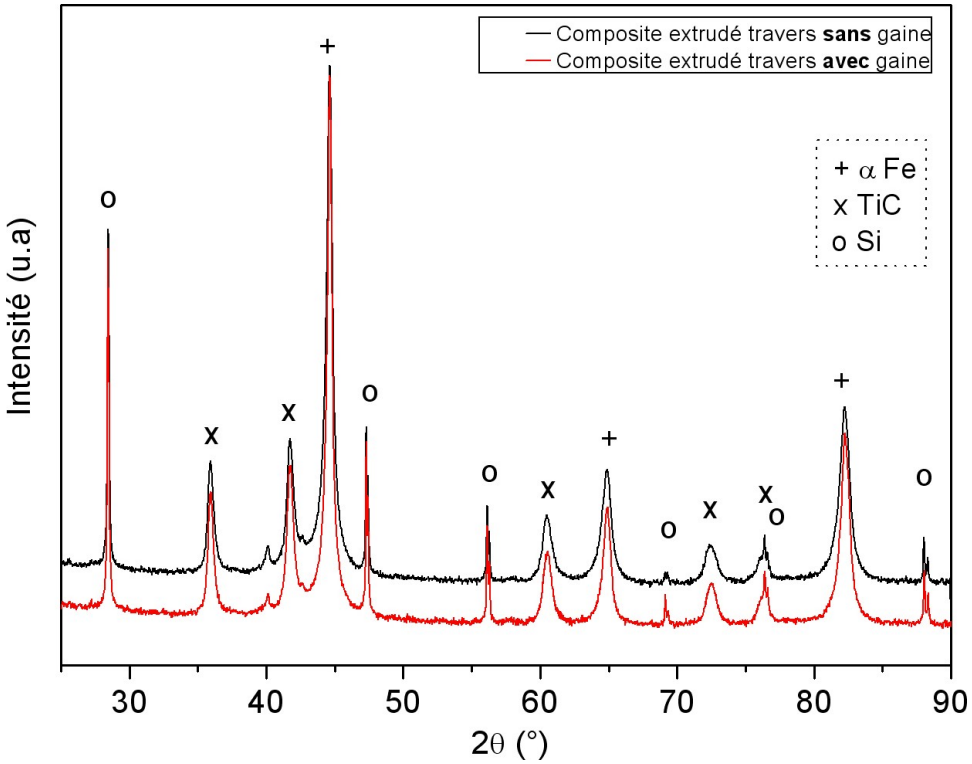


Figure IV.8 : Diffractogrammes du MKST extrudé sens travers avec et sans gaine

Avec et sans gaine, nous avons obtenu des diffractogrammes semblables sans déplacement de la position angulaire des pics et sans élargissement. Donc si la gaine exerce une contrainte de frettage sur le composite extrudé, son intensité n'est pas suffisante pour être détectée par DRX.

Effet chimique

Lors du maintien à 1100°C avant extrusion, lors de l'extrusion et lors du traitement thermique ultérieur d'austénitisation à 1010°C, la gaine et le composite sont en contact direct. Des échanges chimiques par diffusion en phase solide sont alors possibles entre les deux matériaux. Nous avons donc examiné la microstructure de la gaine en MEB après une attaque Nital à 0.25%. La Figure IV.9 présente trois clichés MEB pris à différentes distances de l'interface gaine/composite.

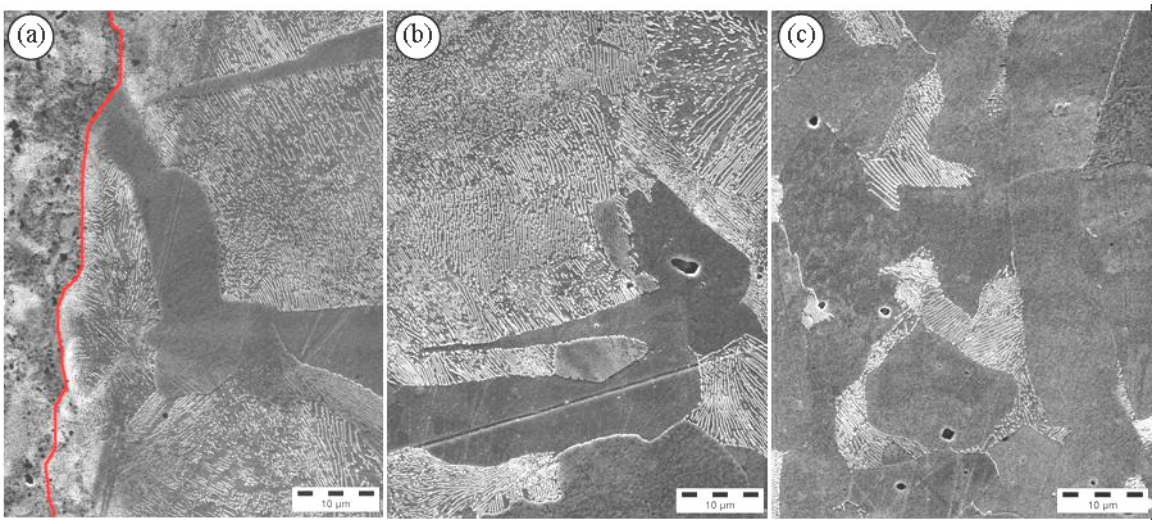


Figure IV.9 : Microstructure de la gaine (a) zone interface gaine/composite, (b) (c) vers la périphérie

Le premier cliché correspond à la zone interface gaine/composite (délimitée par le trait rouge), le second a été pris à une distance un peu plus grande (~50 µm) de l'interface et le troisième a été pris dans la masse de la gaine, loin de l'interface. Proche de l'interface on observe une microstructure typiquement perlitique. Plus on s'en éloigne, moins les plages de perlite sont étendues : nous avons donc un gradient de concentration en carbone dans la gaine, avec une concentration maximale au contact du composite. La composition initiale (avant extrusion) de la gaine est de 0.18wt.% de carbone : environ 20% de perlite devrait se former dans cet acier. La proportion de perlite est beaucoup plus importante dans les zones proches de la gaine (plus de 50%), la composition de la gaine a donc été modifiée lors de l'extrusion. On ne se rapproche de la microstructure « classique » d'un XC18 que sur le cliché (c).

Nous avons essayé d'évaluer la distance sur laquelle la composition de la gaine a été modifiée : pour cela, une mosaïque a été réalisée à partir de clichés de microscopie optique (Figure IV.10).

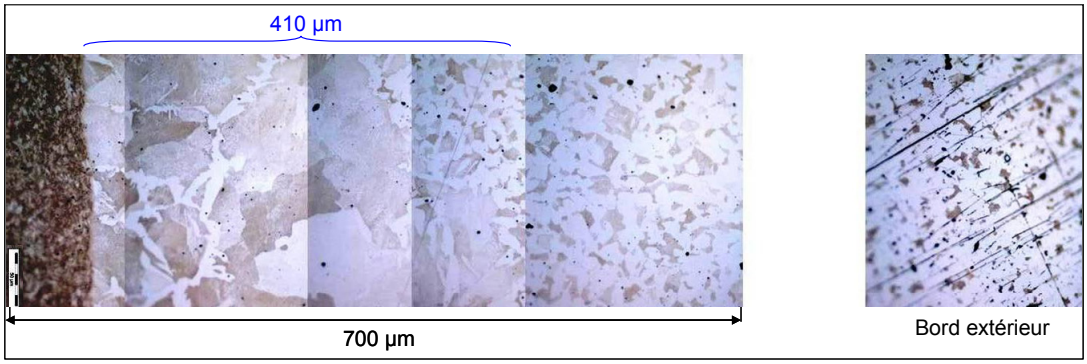


Figure IV.10 : Evolution de la microstructure de la gaine

De la perlite en quantité anormalement grande pour un XC18 est observée sur une distance d'environ 400µm, ce qui traduit un enrichissement en carbone de la gaine par diffusion en phase solide du composite vers l'extérieur de la gaine.

Le coefficient de diffusion du carbone dans l'austénite à 1010°C est $D_{C\text{-}Fe} = 2{,}97.10^{-7}$ cm²/s [Smi67]. La longueur de diffusion ($2\sqrt{Dt}$) du carbone dans la gaine est donc de 566 µm pour un maintien de 45 min à 1010°C (austénitisation). La modification de la microstructure de l'acier XC18 sur 400 µm est donc cohérente avec les données sur la diffusion du carbone dans l'austénite à 1010°C. Le transfert de carbone du composite dans la gaine a donc essentiellement eu lieu pendant l'austénitisation.

Finalement la gaine en acier doux joue un rôle de « pompe » à carbone pour le composite. L'effet sur la microstructure de ce dernier a été recherché, mais nous n'avons pas réussi à mettre en évidence des différences flagrantes de microstructure entre le cœur du composite et sa périphérie.

2. Composite HIP

2.1 Observation par MEB

Comme vu précédemment, le composite consolidé par HIP présente une microstructure isotrope (contraitrement à l'extrudé). Les clichés MEB confirment la microstructure duplex observée par microscopie optique et constituée de sphéroïdes d'acier non renforcé distribuées dans un liant composite acier+TiC (Figure IV.11)

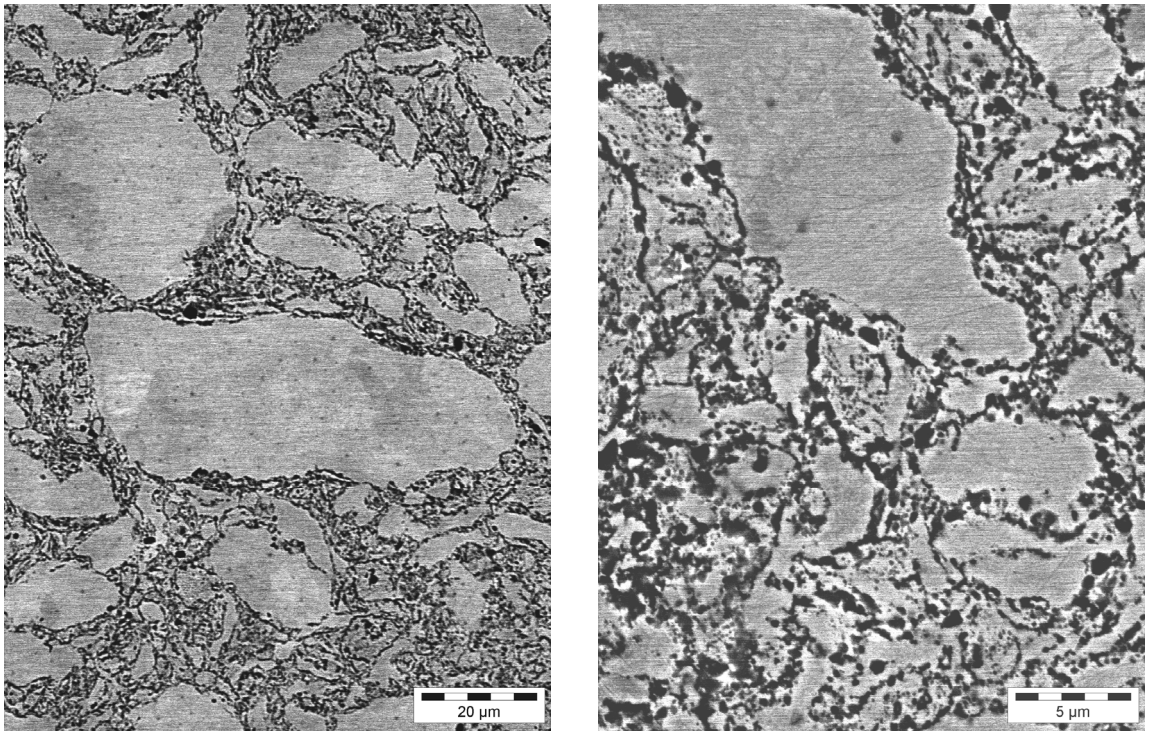


Figure IV.11 : Clichés MEB composite HIP

L'aspect du liant du composite HIP est différent de celui de l'extrudé. Dans le cas du HIP, les particules de TiC sont très proches les unes des autres. De ce fait, nous avons eu beaucoup de difficultés à individualiser ces particules, au point qu'il n'a pas été possible de tracer un histogramme de distribution en taille. La Figure IV.12 présente des clichés à fort grossissement du liant du composite HIP. Ceux-ci révèlent qu'une majorité de particules a une taille apparente de 200 à 500 nm. Comme dans le composite extrudé, on retrouve aussi un large éventail de particules plus grosses, jusqu'à 2 µm de diamètre.

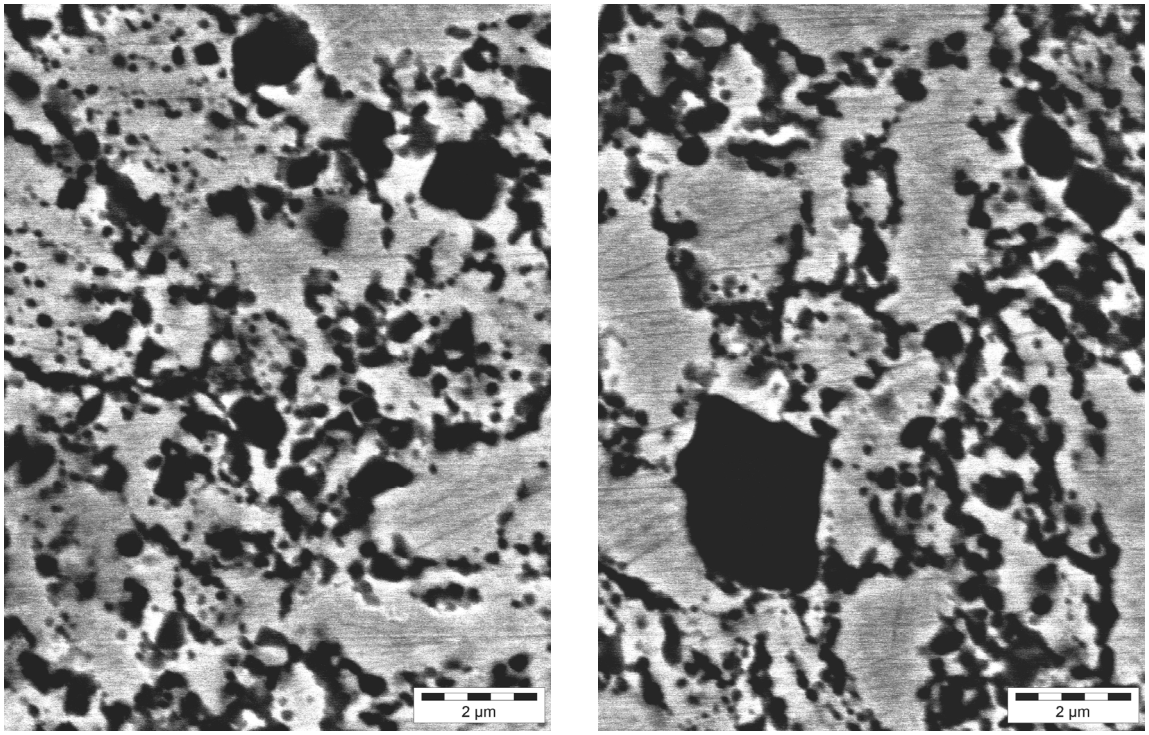


Figure IV.12 : Zoom dans le liant du HIP

Comme précédemment, une attaque douce au Nital à 0.25% a permis de révéler la microstructure des zones d'acier non renforcé du composite HIP (Figure IV.13).

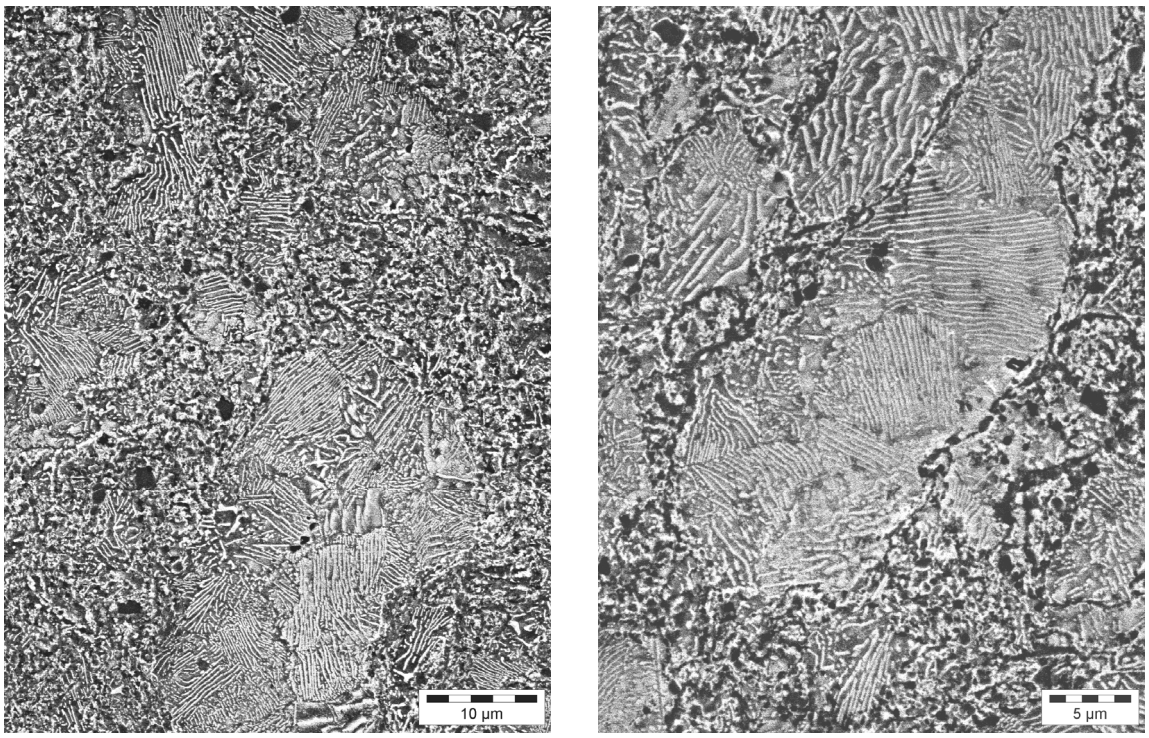


Figure IV.13 : Clichés MEB HIP après attaque Nital

Ces zones ont une apparence quasiment perlitique avec une perlite bien plus régulière que dans le composite extrudé. En effet, dans la majeure partie de ces zones on observe des colonies de perlite très lamellaire, alors que dans le composite extrudé, elle est plus "désordonnée" et toutes les fibres non renforcées ne sont pas constituées de perlite.

2.2 Analyse DRX

L'analyse DRX du composite HIP révèle clairement trois phases : la ferrite (raies fines caractéristiques du fer α), le carbure de titane et la cémentite Fe_3C (Figure IV.14)

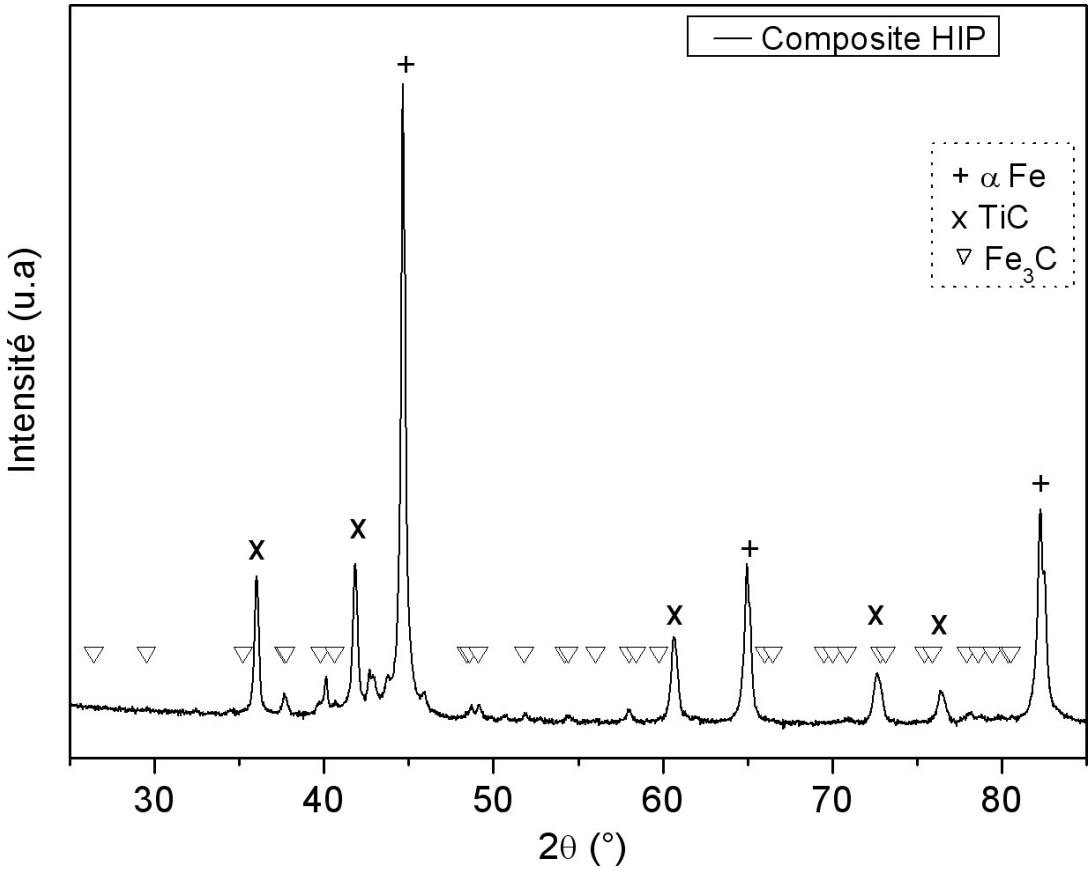


Figure IV.14: Diffractogramme du composite HIP

La principale différence avec le diffractogramme du composite extrudé réside dans l'abondance de la cémentite : celle-ci sortait difficilement du bruit de fond dans le cas de l'extrudé alors qu'elle est bien visible dans le composite HIP. Ce résultat confirme les observations par MEB où les plages de perlite sont plus étendues dans le composite HIP que dans l'extrudé.

A titre de comparaison mais aussi à des fins exploratoires, un échantillon composite a été élaboré non pas par HIP à 1120°C pendant 4h mais par forgeage vers 1200°C. Une microstructure très proche de celle du composite HIP a été observée pour cet échantillon forgé

mais seulement dans sa masse, en périphérie, des hétérogénéités sont apparues (plus riche en Fe_3C, paramètre de maille de TiC plus petit...).

3. Comparaison avec l'acier non renforcé HIP

Une billette d'acier 32CDV13 sans renfort TiC a été élaborée dans les mêmes conditions que le composite par compression isostatique à chaud (HIP). L'étude (analyse DRX, MEB) de cette billette permet de mettre en exergue l'effet du renfort sur la matrice dans le composite.

3.1 Analyse DRX

Un échantillon de 32CDV13 a été passé en DRX dans les mêmes conditions que le composite massif (Figure IV.15).

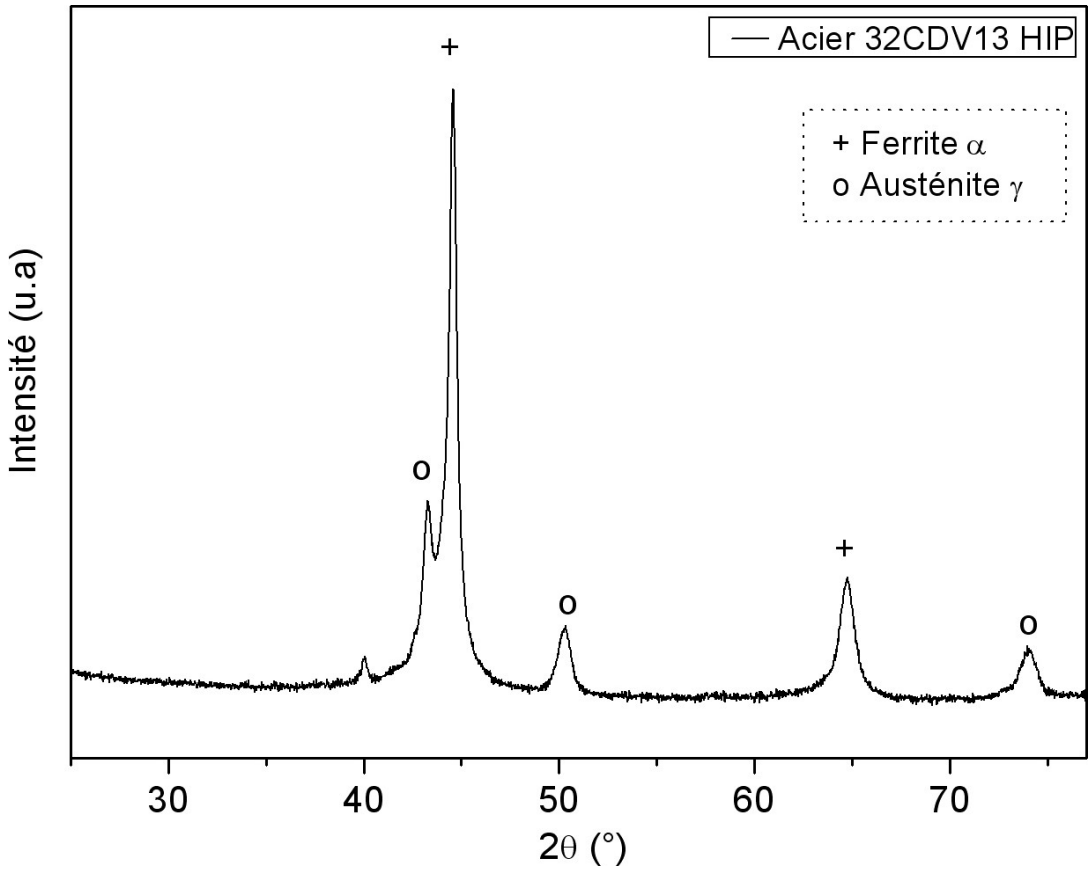


Figure IV.15 : Diffractogramme du 32CDV13 HIP

Deux phases sont identifiables : la ferrite α (JCPDS n°01-087-0721) et l'austénite γ (JCPDS n°00-052-0512). Toutefois, étant donnée la largeur des raies de diffraction de la ferrite α et la subsistance d'austénite résiduelle, la présence en quantité importante de martensite quadratique α' est probable (la diffraction de rayons X seule ne permet pas de distinguer α et α'). En fait, on

retrouve les mêmes phases, martensite et austénite résiduelle, que dans la poudre 32CDV13 (cf. Figure III.14, p. 84).

3.2 Observations microstructurales

Les observations MEB après attaque Nital confirment les résultats DRX (Figure IV.16).

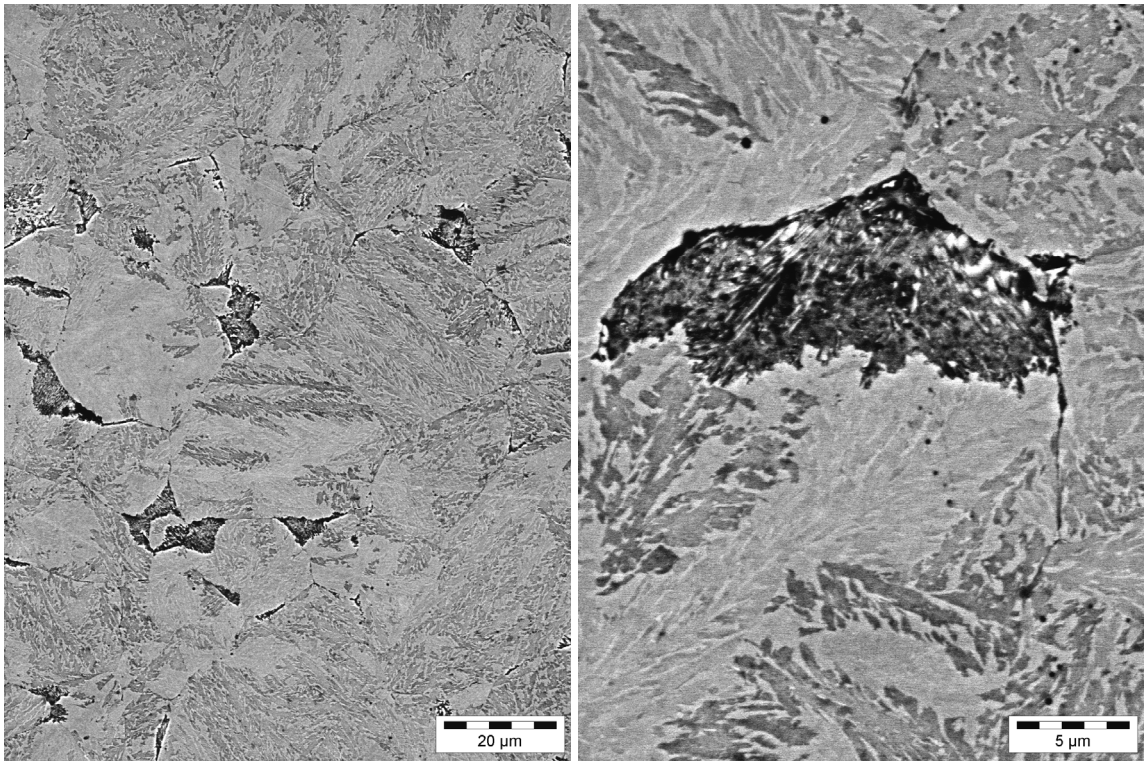


Figure IV.16 : Clichés MEB du 32CDV13 HIP (Nital 0.25%)

Elles montrent en effet la présence en proportion importante de lattes de martensite. La microstructure de l'acier 32CDV13 seul consolidé par HIP est donc bien différente de celle des zones d'acier non renforcées du composite HIP : la microstructure est perlitique dans le composite HIP tandis que pour des conditions d'élaboration identiques, elle est martensitique dans le cas de l'acier seul.

4. Microstructure des composites extrudés ou HIP et bruit Barkhausen

4.1 Composite acier/TiC extrudé

Les observations MEB du composite acier/TiC extrudé (Figure IV.1, p. 103) montrent une forte anisotropie de microstructure entre le sens long (direction d'extrusion) et le sens travers. Nous

avons cherché à savoir comment cette anisotropie se manifeste quand on mesure le bruit Barkhausen émis par ce type d'échantillon. Le principe de cette mesure est donné en annexe 2.

Mesure dans la direction d'extrusion

Les mesures ont été réalisées sur une plaque d'extrudé de 32x35x3 mm. Le capteur a été placé au centre de l'échantillon et nous avons fait tourner ce capteur pour déterminer le signal dans plusieurs directions. Les résultats et le schéma de la mesure sont visibles sur la Figure IV.17.

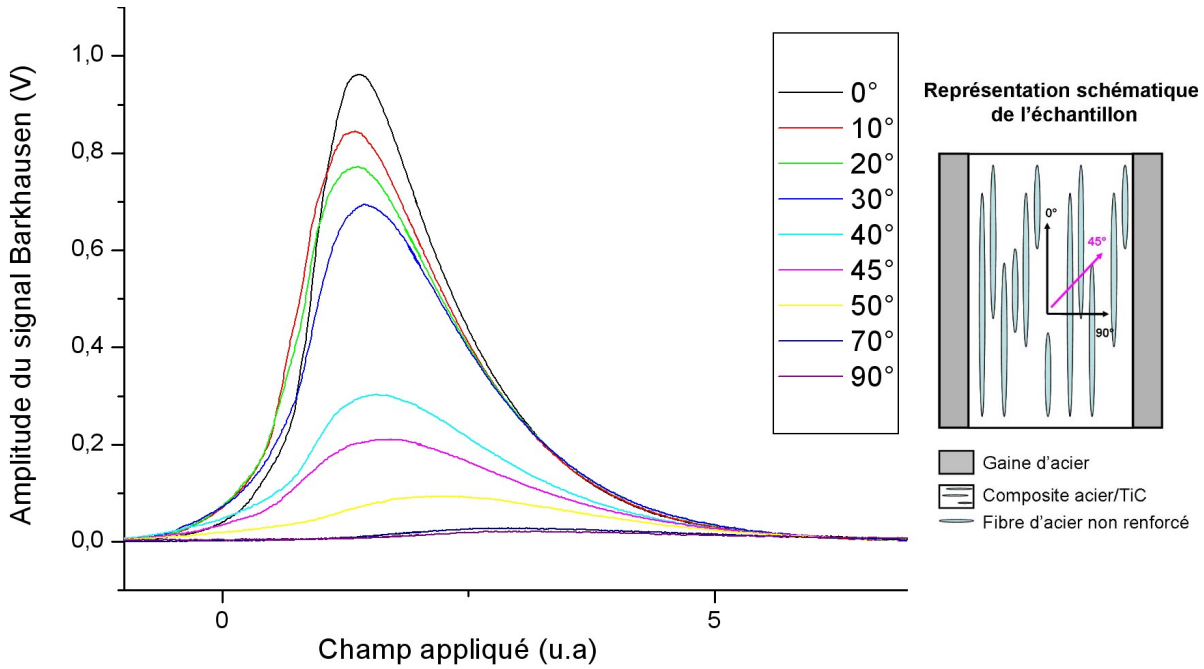


Figure IV.17 : Mesures du bruit Barkhausen sur une plaque acier/TiC sens long

Le signal Barkhausen est très intense dans la direction d'extrusion (0°). Celui-ci diminue rapidement lorsque l'on fait tourner le capteur pour être quasiment éteint dans le sens travers (90°). Cette décroissance du signal en fonction de l'angle est représentée en coordonnées polaires sur la Figure IV.18.

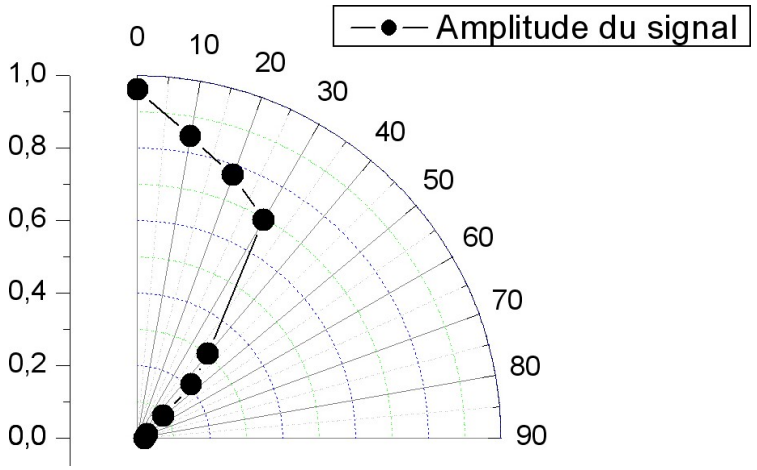


Figure IV.18 : Amplitude du signal Barkhausen dans le sens long. Mesure sur le sens long

Ces mesures, réalisées au centre de la plaque, sont reproductibles quelle que soit la position du capteur : le signal est similaire sur les zones proches de la gaine XC48 et au centre.

Mesure dans le sens travers

La même série de mesures a été réalisée sur une rondelle de composite extrudé (sens travers) sans sa gaine d'acier XC48. Nous avons alors enregistré un signal de bruit Barkhausen indépendant de l'angle de mesure et d'une amplitude toujours aussi faible, comparable à celle obtenue dans le sens long pour un angle de mesure de 90° (Figure IV.19).

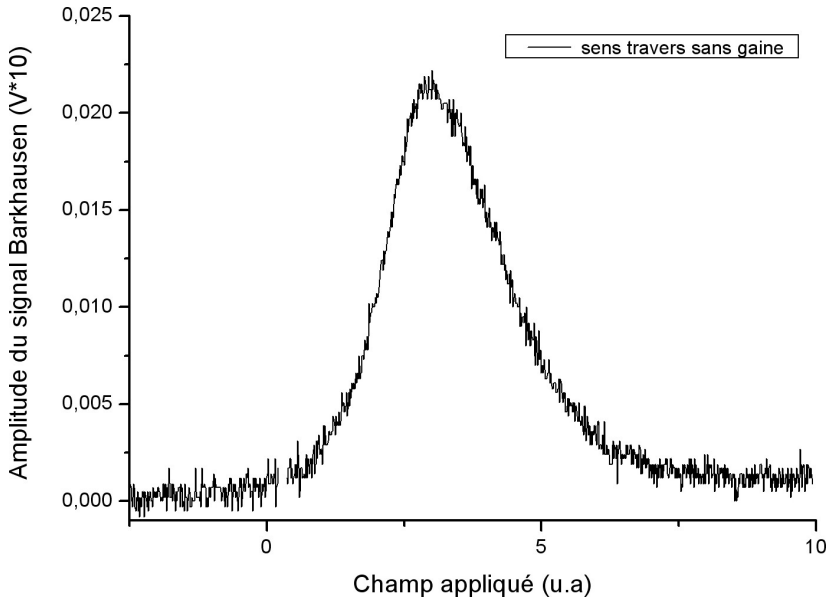


Figure IV.19 : Signal Barkhausen mesuré dans le sens travers sans gaine

En utilisant un capteur de plus petites dimensions, nous avons vérifié que le signal Barkhausen obtenu sur le composite dans le sens travers était pratiquement le même avec et sans gaine

(Figure IV.20). Donc si la gaine exerce une certaine compression sur le composite du fait de différences de coefficient de dilatation thermique (frettage) cet effet n'est pas détectable par Barkhausen (on rappelle qu'il n'était pas non plus détectable par DRX).

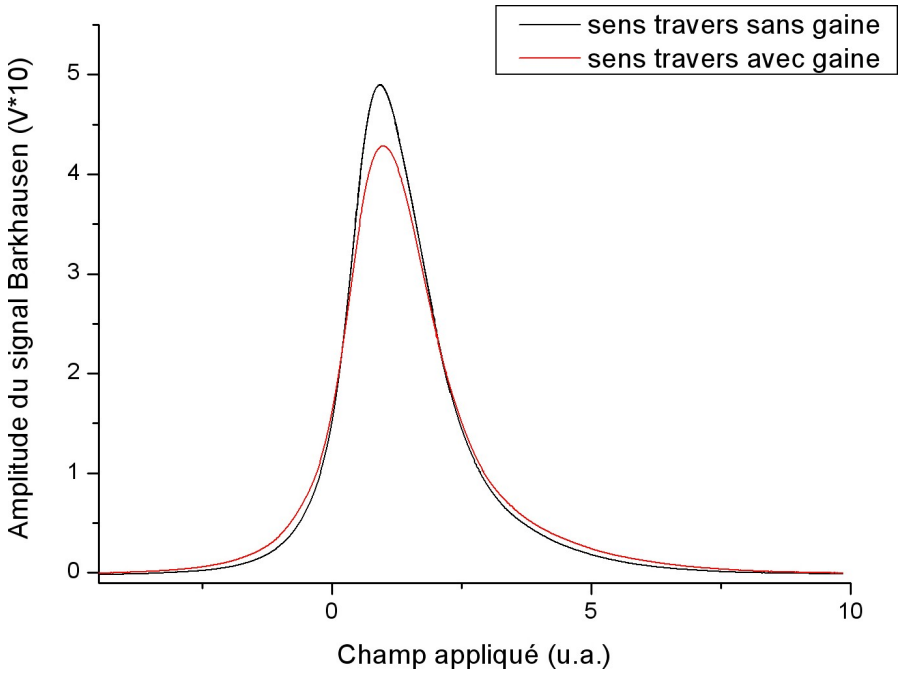


Figure IV.20 : Comparaison du signal Barkhausen entre un sens travers avec gaine et sans gaine dans le cas d'un petit capteur

4.2 Composite acier/TiC HIP

A fin de comparaison, une série de mesure du bruit Barkhausen a été faite sur une pastille de composite HIP. Le bruit Barkhausen a été mesuré dans quatre directions à 45° l'une de l'autre. Les résultats sont comparés au signal obtenu dans les mêmes conditions sur le composite extrudé sens travers sans gaine sur la Figure IV.21.

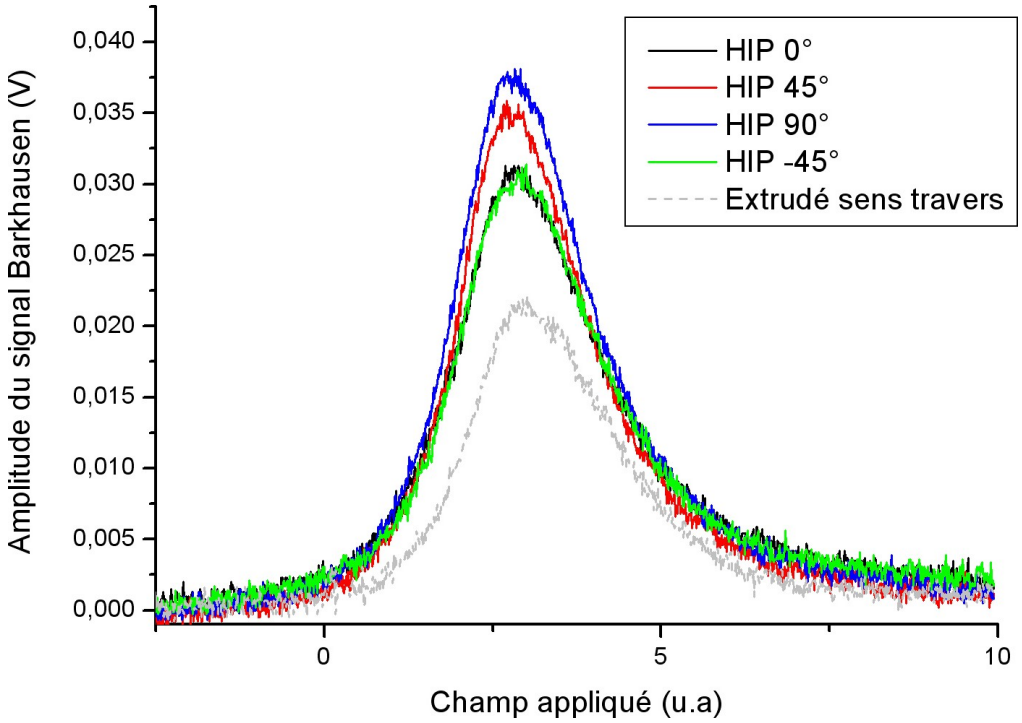


Figure IV.21: Comparaison du signal Barkhausen du composite HIP et du composite extrudé sens travers

La similitude des signaux du composite HIP dans les quatre directions mesurées confirme son caractère isotrope. Le signal du composite extrudé sens travers est un peu plus faible que celui du composite HIP : cette légère différence d'amplitude pourrait s'expliquer par la différence de taille des zones d'acier non renforcé (sphéroïdes plus grosses dans le HIP que dans l'extrudé sens travers).

4.3 Apport des mesures de bruit Barkhausen

Les grandes variations d'amplitude du bruit Barkhausen entre sens long et sens travers mises en évidence sur le composite extrudé sont manifestement en rapport avec son anisotropie microstructurale. Dans les mêmes conditions, ces variations ne se manifestent pas avec le composite HIP. C'est donc à la forme des particules d'acier non renforcé et, plus précisément, à l'extension des domaines de Weiss dans la direction de mesure, que doivent pour une grande part être attribuées les variations d'amplitude observées. Dans le composite extrudé, ces domaines pourraient s'étendre sur toute la longueur d'une fibre d'acier non renforcé tandis que leur extension radiale serait bloquée par la présence des particules de TiC dans le liant.

Le bruit Barkhausen est également sensible à l'état de contrainte du matériau. D'après nos mesures de bruit sur composite extrudé avec et sans gaine, la présence de cette dernière ne modifie pas l'état de contrainte du composite (Figure IV.20). Cette observation est en accord avec celle faite précédemment à partir des diffractogrammes X (Figure IV.8, p. 109). Une série

de mesures complémentaires a été effectuée sur le composite acier/TiC sous compression et traction. Les résultats sont reportés en annexes 2 p. 194.

5. Bilan

Il apparaît que la méthode de consolidation a une grande influence sur la microstructure des composites à l'état massif:

- la consolidation par extrusion conduit à une microstructure duplex fortement anisotrope constituée d'un liant composite ferrite+TiC enrobant des fibres d'acier non renforcé. Dans le liant, les particules de TiC sont bien individualisées et très fines, 50-100nm. Les fibres d'acier non renforcé ont quant à elles une longueur qui peut atteindre plusieurs centaines de micromètres et leur microstructure est ferrito-perlitique;
- la consolidation par compression isostatique à chaud conduit elle aussi à une microstructure duplex mais celle-ci est quasi-isotrope avec des sphéroïdes d'acier non renforcé de 15 à 60µm de diamètre enrobées dans le liant composite ferrite+TiC. Les sphéroïdes d'acier non renforcé ont dans ce cas une microstructure quasi-perlitique et les particules de TiC du liant sont un peu plus grosses que dans l'extrudé et sont souvent accolées.

Ces différences sont à rapprocher du fait qu'en consolidation HIP, il y a beaucoup moins d'écoulement de matière qu'en extrusion (pas d'étirement des particules d'acier non renforcé et distribution des particules de TiC moins uniforme dans le liant), ce qui explique la différence de microstructure. De plus, si la température de consolidation est voisine, 1100 et 1120°C, le temps de maintien sous charge à cette température est beaucoup plus long (4h en HIP contre quelques secondes en extrusion), ce qui peut expliquer la différence de morphologie des particules.

II. Effet de la consolidation sur le renfort TiC

De la même manière que nous avons précédemment extrait le renfort TiC du mélange de poudre composite après broyage, la matrice du composite consolidé a été dissoute par attaque acide HCl (1:1) afin de récupérer le renfort et le caractériser finement.

1. Morphologie de TiC extrait des composites consolidés

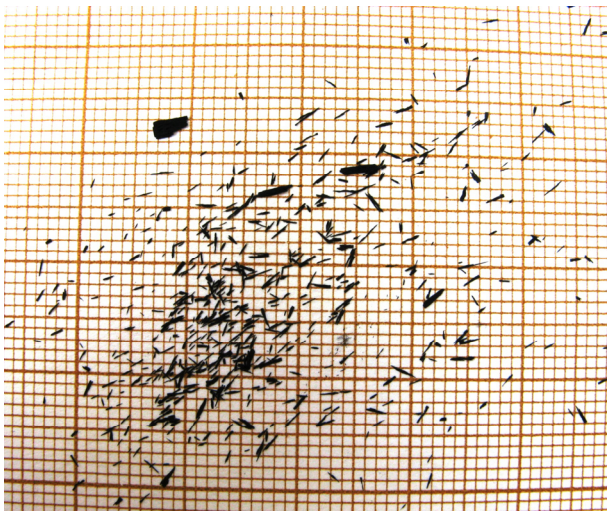
L'attaque sélective de la matrice des composites consolidés a permis, en prenant certaine précautions, de récupérer des agglomérats de particules de TiC. Observés en MEB, ces

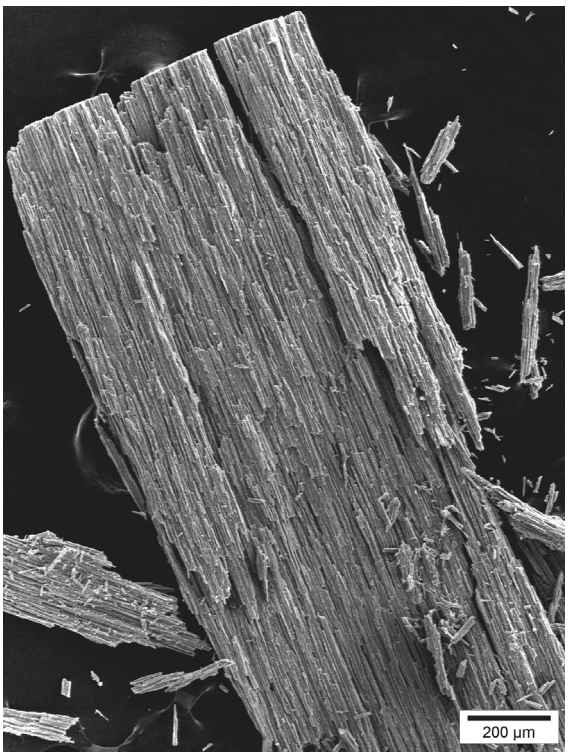
agglomérats se sont avérés avoir des morphologies différentes selon la méthode de consolidation.

1.1 MEB et MET sur TiC extrait de l'extrudé

Les agglomérats de particules de TiC extrait du composite extrudé se présentent sous forme d'un solide poreux à structure fibreuse dont les fragments peuvent atteindre 5mm de long. Des clichés de ces fragments à différents grossissements sont visibles sur la Figure IV.22.

Dans chaque fragment, on peut observer des "fibres" de particules accolées. Entre ces fibres, les espaces vides correspondent, en forme et en dimensions, aux emplacements où se situaient les anciennes fibres d'acier non renforcé avant leur dissolution.





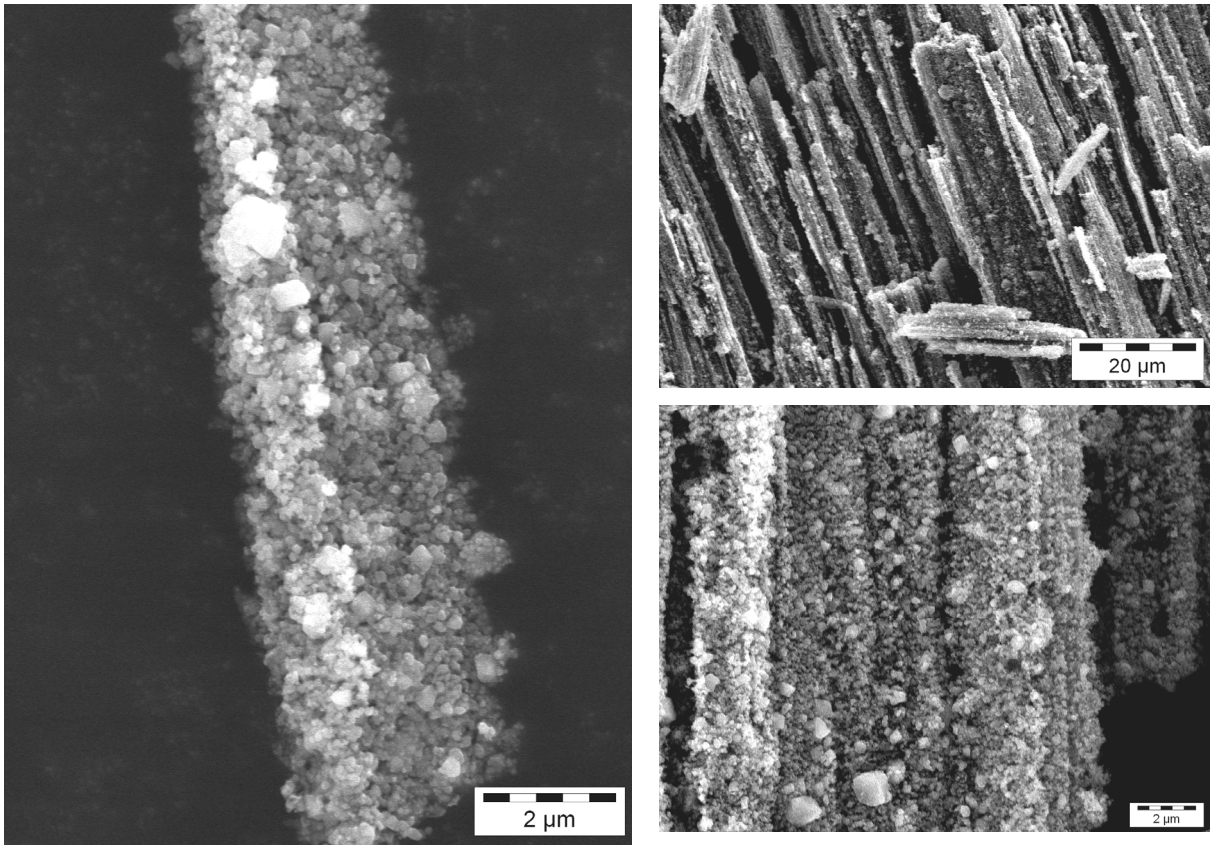


Figure IV.22 : Fibres de TiC après attaque du composite extrudé

A fort grossissement, on parvient à distinguer les particules de TiC constituant chaque fibre. On peut voir qu'un grand nombre de ces particules a une taille inférieure à 100nm. Toutefois, comme déjà constaté sur le matériau extrudé massif, on peut voir aussi d'autres particules dont les tailles s'échelonnent dans un large éventail: sur les clichés présentés, ces tailles vont de 100 nm à 1 µm. Une observation complémentaire par MET a confirmé que beaucoup de petites particules avaient une taille comprise entre 50 et 100 nm et que pour nombre d'entre elles, on commençait à distinguer des facettes (Figure IV.23).

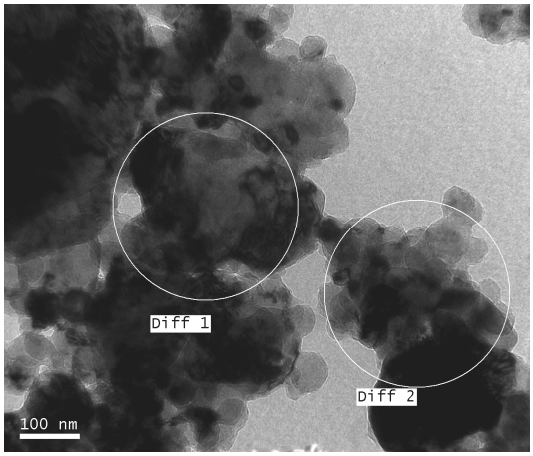


Figure IV.23: Particules de TiC extrait de l'extrudé en champ clair

Les fibres de particules de TiC se désagrègent aisément par vibrage aux ultrasons en milieu liquide : il n'existe pas de véritable liaison entre particules, elles sont simplement accolées. On peut donc considérer que les "fibres" de TiC se sont constituées par mise en contact lente et progressive des particules de renfort du liant en certains points de leur surface, au fur et à mesure de la dissolution douce de la matrice d'acier. La configuration des particules de TiC dans ces fibres donne donc une image fidèle de l'agencement qu'avaient les particules de renfort dans le liant composite du matériau extrudé. On pourrait envisager d'en donner une représentation 3D par micro-tomographie X, sous réserve que la résolution de la technique soit suffisante.

1.2 MEB sur TiC extrait des composites HIP ou forgé

Les Figure IV.24 et Figure IV.25 montrent les agglomérats de particules de TiC extrait par attaque HCl d'un composite HIP et d'un composite forgé. Sur matériau massif, nous avions constaté par MEB que les microstructures sont très voisines. C'est encore le cas pour la morphologie des agrégats de TiC extrait de ces deux types de composite. Ces agrégats ont l'aspect d'un solide poreux mais le caractère fibreux spécifique au matériau extrudé a disparu. Là encore, les particules de TiC en contact les une avec les autres ont gardé la mémoire de la microstructure duplex dont elles sont issues. En effet, dans le squelette formé par ces particules de TiC, on peut voir des pores dont la forme et la taille sont celles des particules d'acier non renforcé qui ont été dissoutes. A fort grossissement, on révèle les particules de TiC. Celles-ci sont plus grosses que dans le cas du matériau extrudé. Sur les Figure IV.24 et Figure IV.25, on peut voir que nombre de ces particules extraites ont un diamètre de l’ordre de 200 nm.

Etant donné la grande similitude entre composites HIP et forgé, nous ne poursuivrons l'étude que sur l'un de ces composites, le HIP dont l'élaboration est la mieux maîtrisée.

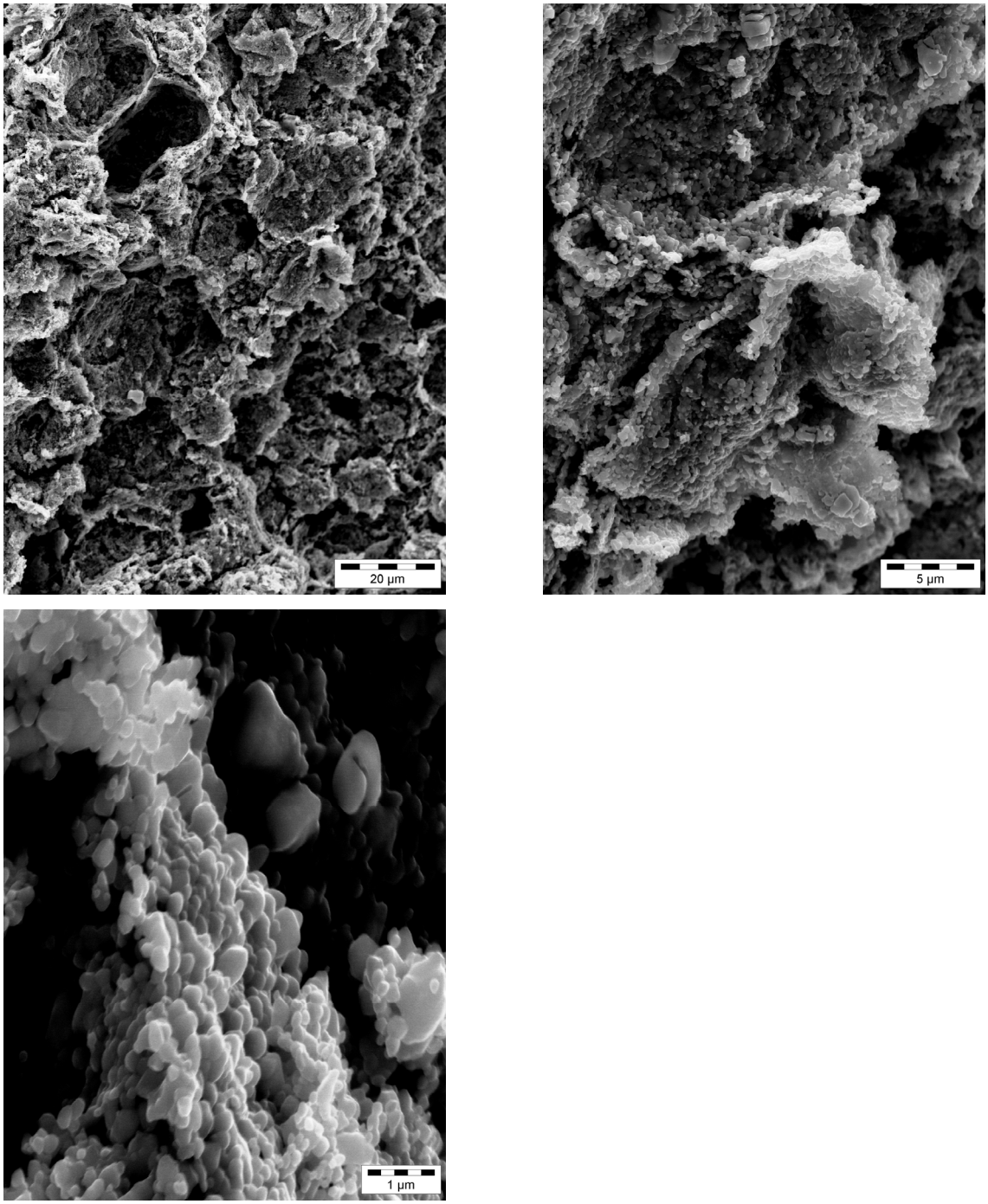


Figure IV.24 : TiC extrait d'un composite HIP

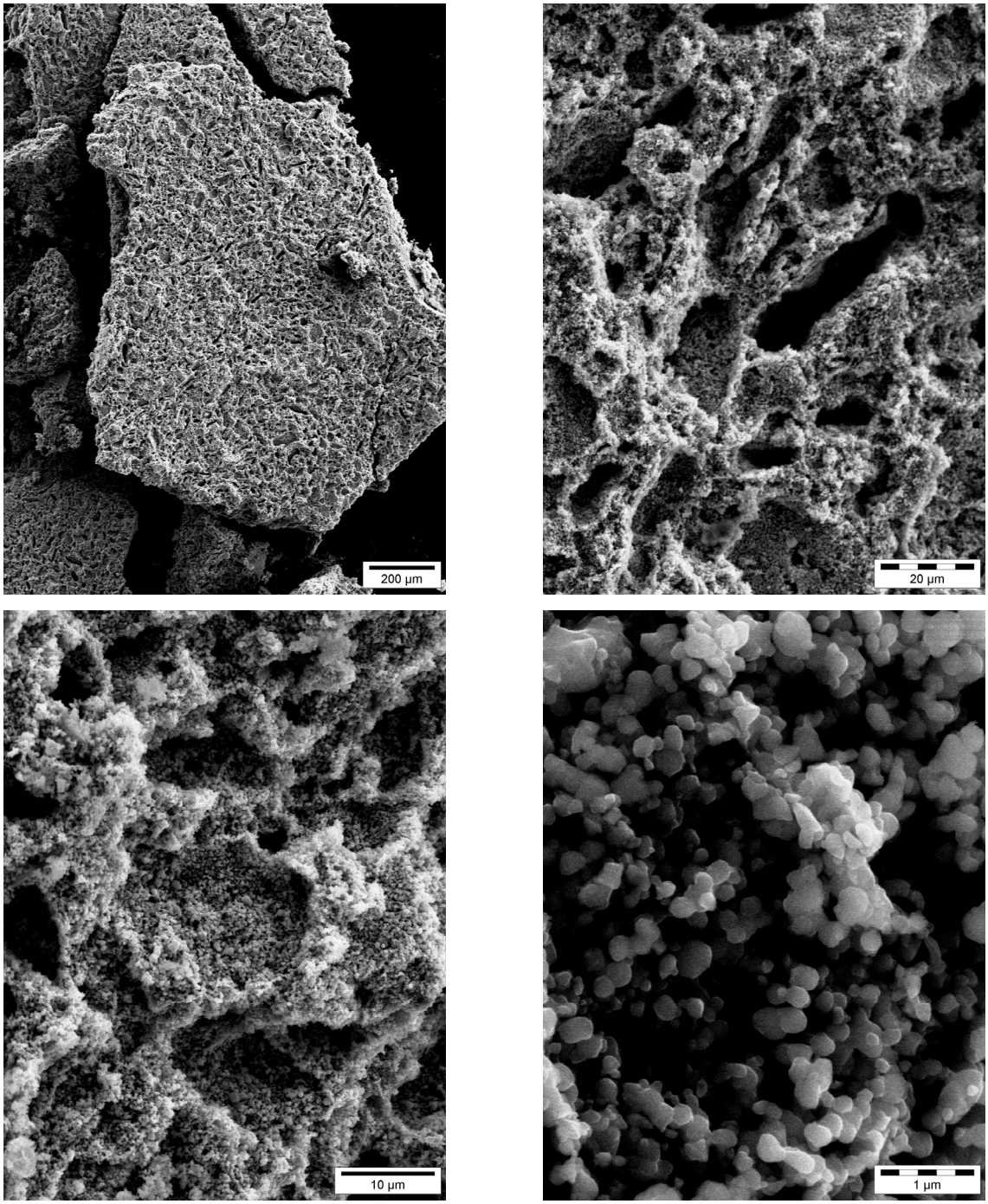


Figure IV.25 : TiC extrait d'un composite forgé

2. Diffraction de rayons X sur TiC extrait des composites consolidés

Dans ce paragraphe, nous nous limiterons à comparer les paramètres de maille et tailles de cristallite des TiC extraits de composites extrudés ou HIP. La comparaison avec la poudre composite avant consolidation sera faite plus loin. Nous présentons toutefois sur la Figure IV.26 des diffractogrammes de TiC extrait avant et après consolidation par extrusion qui

montre d'ores et déjà des évolutions sensibles de la position, de la largeur des pics de TiC et de l'abondance de l'anatase TiO_2, qui était bien visible dans TiC extrait avant consolidation et qui se situe en dessous du seuil de détection après.

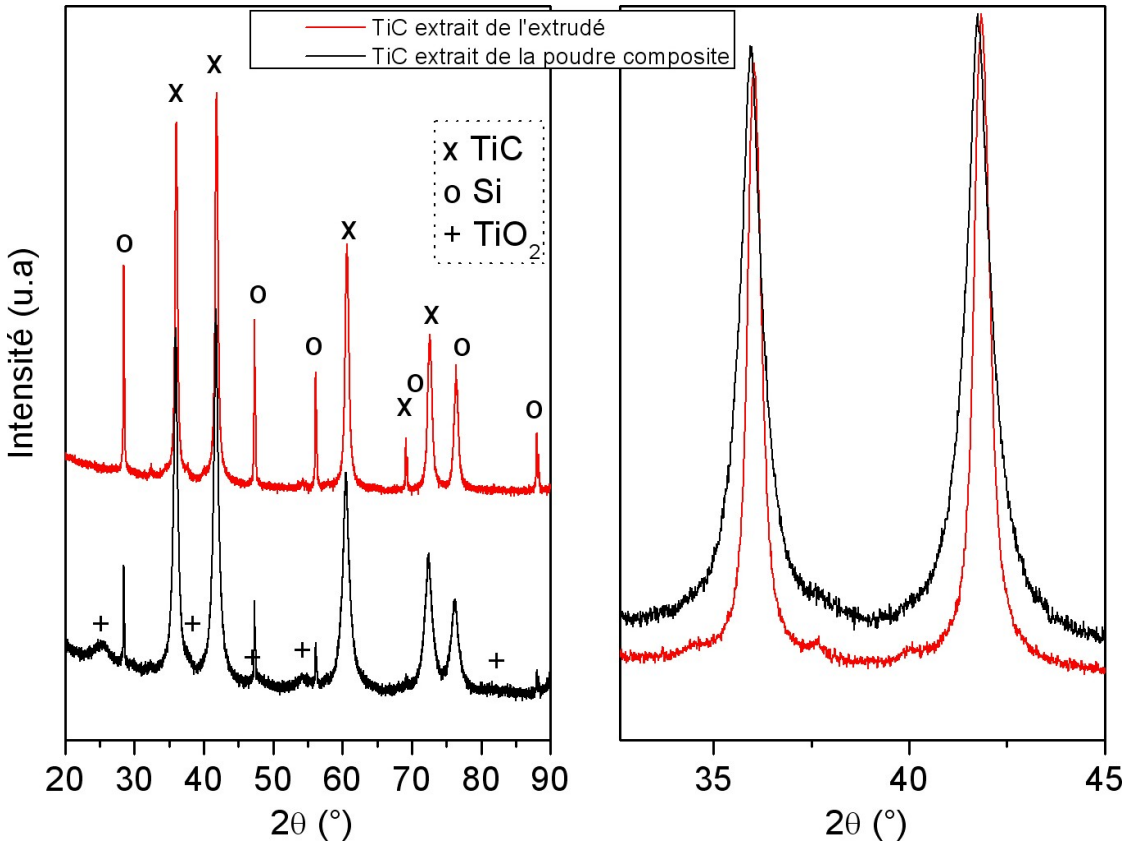


Figure IV.26: Comparaison des diffractogramme du TiC extrait de la poudre composite et du TiC extrait de l'extrudé

Sur la Figure IV.27 sont comparés les diffractogrammes de TiC extrait du composite extrudé et du composite HIP.

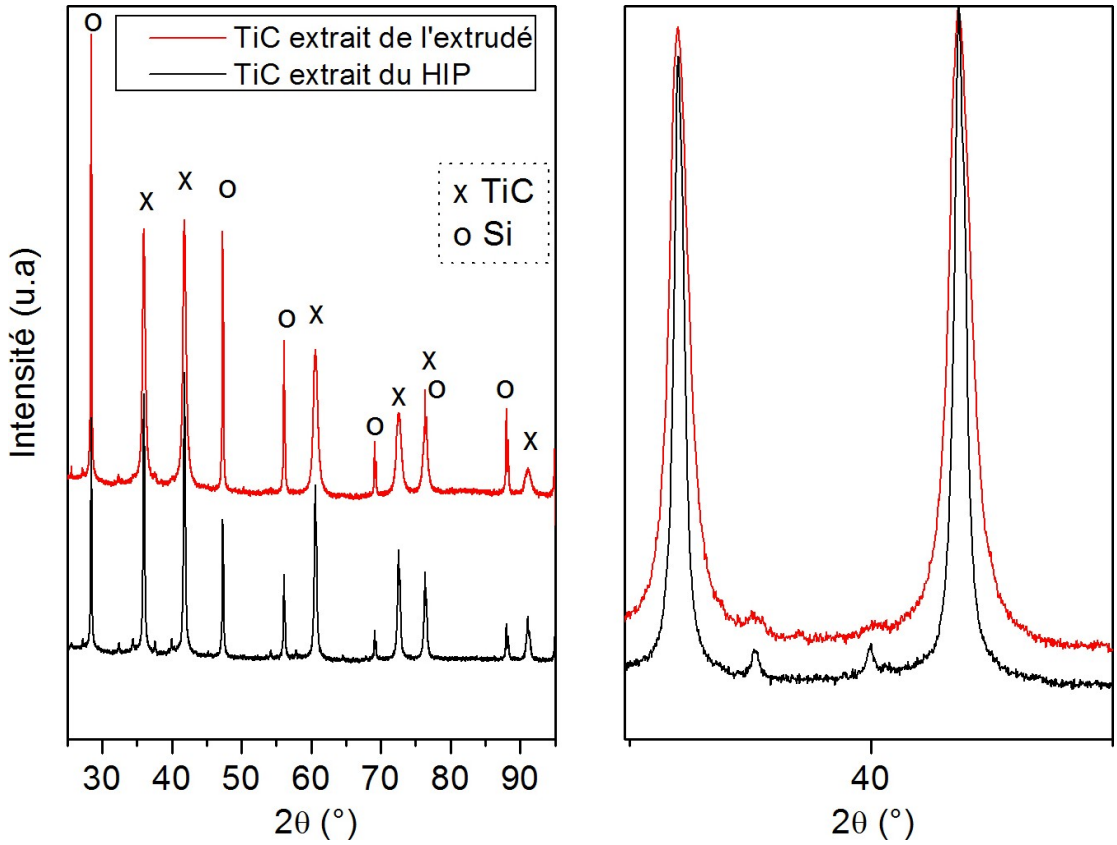


Figure IV.27 : Comparaison des diffractogrammes du TiC extrait de l'extrudé et extrait du HIP

La position angulaire du maximum des pics est pratiquement la même; seul le profil de pic varie entre les deux méthodes de consolidation. Les pics de TiC extrait du composite extrudé sont plus larges que ceux du HIP : les cristallites de TiC sont donc plus grosses après compression isostatique à chaud qu'après extrusion, ce qui est cohérent avec les observations faites sur les clichés MEB (Figure IV.22, p. 123 et Figure IV.24, p. 125). On rappelle que la compression isostatique à chaud s'effectue à 1120°C pendant 4h alors que l'extrusion est précédée d'un maintien à 1100°C pendant 15 à 45 min.

L'exploitation par analyse Rietveld des diffractogrammes de ces deux sortes de TiC (Tableau IV.1 et Tableau IV.2) confirme l'égalité des paramètres de maille et permet d'évaluer des tailles respectives de cristallites: celles-ci sont effectivement plus grosses après HIP qu'après extrusion.

Tableau IV.1 : Paramètre de maille et taille de cristallite de TiC extrait du composite extrudé

	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)	Rwp (%)	Rexp (%)	GofF
Fullprof	4,31810	26	16,2	6,02	2,69
MAUD	4,31772	68	12,17	5,17	2,35

Tableau IV.2 : Paramètre de maille et taille de cristallite de TiC extrait du composite HIP

	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)	Rwp (%)	Rexp (%)	GofF
Fullprof	4,31816	71	15,6	6,09	2,56
MAUD	4,31797	291	11,77	6,12	1,92

3. Analyse chimique de TiC extrait des composites consolidés

Les compositions chimiques élémentaires reportées dans le Tableau IV.3 correspondent à la moyenne des résultats de trois analyses chimiques effectuées sur du TiC extrait de composite extrudé après un séchage sous vide primaire à 300°C pendant 15h. L'eau résiduelle a été dosée à 2,11wt.% ; la valeur reportée pour l'oxygène dans le tableau correspond à l'oxygène chimiquement combiné à TiC sous forme TiO_2 ou autre (oxygène total moins celui contenu dans l'eau).

Tableau IV.3 : Composition chimique de TiC extrait de l'extrudé (eau : 2.11wt.%; O total : 5.62wt.% (SCA-Solaize)

TiC extrait du composite extrudé	Fe	Ti	C	N	O (dans TiC)	Cr	V	Mo	Si
wt.%	0,36%	70,30%	16,19%	0,36%	3,72%	1,06%	0,88%	3,99%	0,03%
at.%	0,20%	46,46%	42,64%	0,81%	7,37%	0,64%	0,54%	1,31%	0,03%
Ecart type (wt.%)	0,00%	0,72%	0,46%	0,06%	1,06%	0,05%	0,02%	0,05%	0,01%

Ces compositions reportées dans le Tableau IV.3 sont à comparer d'une part avec les compositions chimiques déterminées dans les mêmes conditions sur TiC extrait de composite HIP (Tableau IV.4) et, d'autre part, avec les valeurs précédemment établies sur TiC extrait de la poudre composite (Tableau III.8, p. 95) ou TiC de départ (Tableau III.9, p 95). Dans le cas de TiC extrait du composite HIP, un seul échantillon a été dosé.

Tableau IV.4 : Composition chimique du TiC extrait du HIP (eau : 1.8wt.%, O total : 6.37wt.%) (SCA-Solaize)

TiC extrait du HIP	Fe	Ti	C	N	O (dans TiC)	Cr	V	Mo
wt.%	0,25%	69,00%	15,47%	0,24%	4.26%	0,66%	0,86%	3,67%
at.%	0,14%	45,08%	40,28%	0,54%	11.83%	0,40%	0,53%	1,20%

En premier lieu, on peut remarquer que TiC extrait d'extrudé et TiC extrait de HIP ont, à la précision des mesures près, les mêmes compositions chimiques élémentaires, ceci alors que le matériau HIP a séjourné beaucoup plus longtemps à haute température (4h à 1120°C) que l'extrudé (30 min à 1100°C).

Si maintenant on compare TiC extrait d'extrudé au TiC extrait de la poudre composite, on peut classer les éléments constitutifs en trois catégories :

- pour certains éléments, la teneur ne change pratiquement pas. Sont concernés les deux éléments principaux Ti et C (avec un rapport atomique C/Ti = 0,88) ainsi que les impuretés Fe, N et Si ;
- l'oxygène est deux fois moins abondant dans TiC extrait après consolidation (de l'ordre de 4wt.%) qu'avant (8wt.%) ;
- d'autres éléments, bien que peu abondants, voient leur teneur dans TiC extrait multipliée par un facteur 6 à 20 après consolidation. Il s'agit de Cr, V et Mo qui sont les trois principaux éléments d'alliages de l'acier 32CDV13

4. Spectroscopie Raman

La réponse Raman du TiC extrait de l'extrudé est différente de celle du TiC extrait de la poudre composite. Le blanchiment sous le faisceau étant beaucoup moins marqué, cela nous a permis d'enregistrer des spectres avec des temps d'acquisition supérieurs à la seconde. Une série de ces spectres normés par rapport au pic de TiC à 402 cm^{-1} est reportée sur la Figure IV.28.

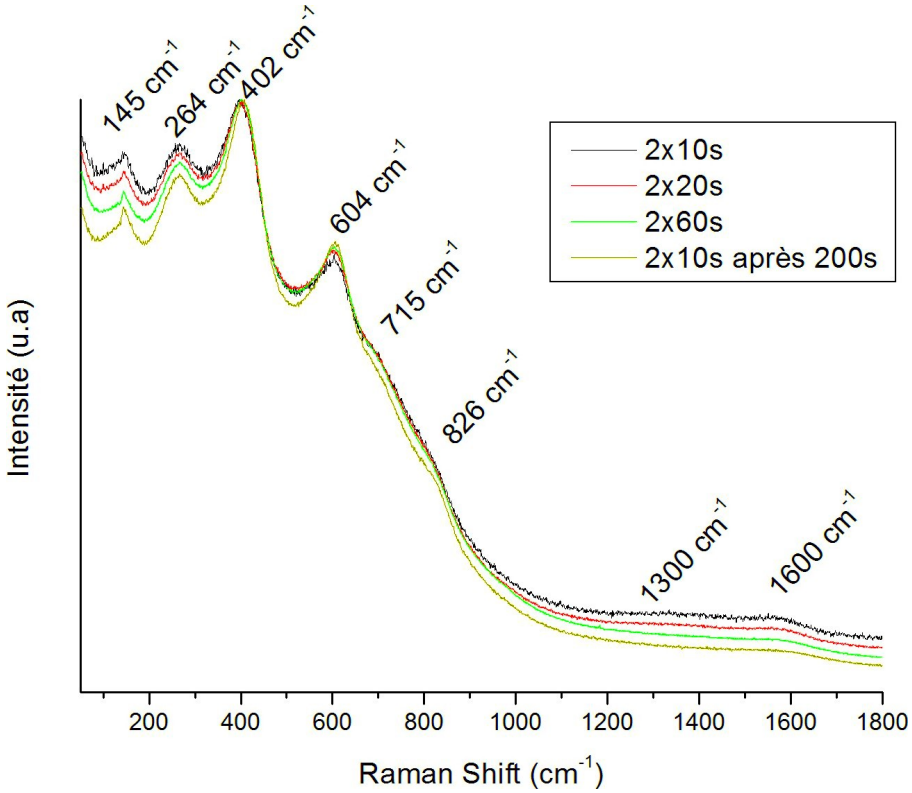


Figure IV.28 : Spectres Raman de TiC extrait de l'extrudé

Cette série de spectres montre que le temps passé sous le faisceau laser ne modifie pas l'intensité du pic d'anatase à 145 cm^{-1} ; ce dernier est simplement de mieux en mieux résolu. Les pics à 264, 402 et 604 cm^{-1} correspondent à TiC et on trouve toujours un peu de carbone libre à 1300 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} (les pics à 715 et 826 cm^{-1} n'ont pas pu être identifiés).

Par comparaison avec TiC extrait de la poudre composite (Figure IV.29), on voit que le signal Raman de l'anatase TiO_2 est nettement atténué, surtout si on prend en considération la durée d'enregistrement. TiC extrait du composite extrudé contient, après extraction, deux fois moins d'oxygène que TiC extrait de la poudre composite et surtout, il est beaucoup moins sensible à l'oxydation. Il est à noter que l'anatase TiO_2 visible en Raman sur TiC extrait de l'extrudé est en dessous du seuil de détection par DRX (Figure IV.26, p. 127).

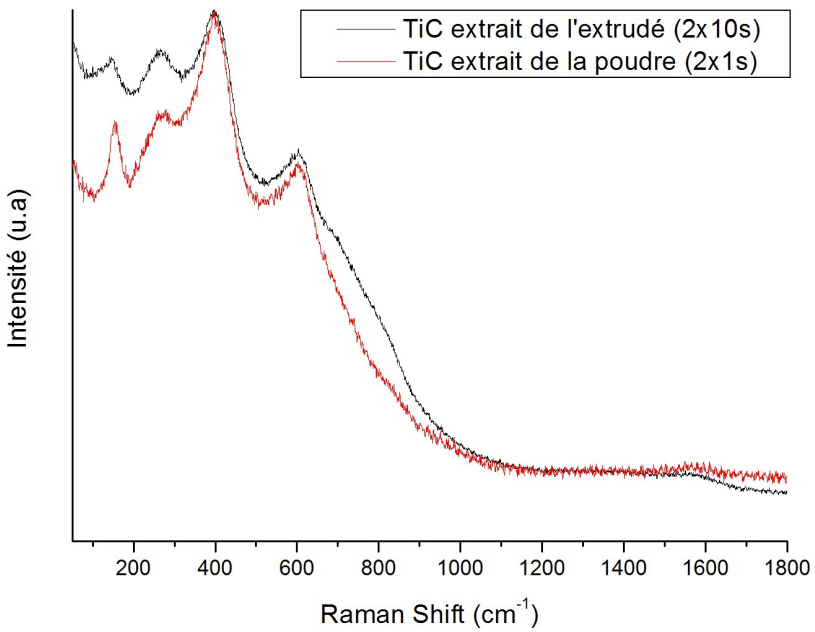


Figure IV.29 : Comparaison des spectres Raman de TiC extrait de l'extrudé et extrait de la poudre

5. Analyse thermogravimétrique

Nous avons fait subir à la poudre de TiC extrait de composite extrudé deux cycles isothermes à 380°C pendant 2 heures dans des conditions identiques à celles utilisées pour TiC extrait de la poudre composite. Les thermogrammes correspondant sont comparés sur la Figure IV.30.

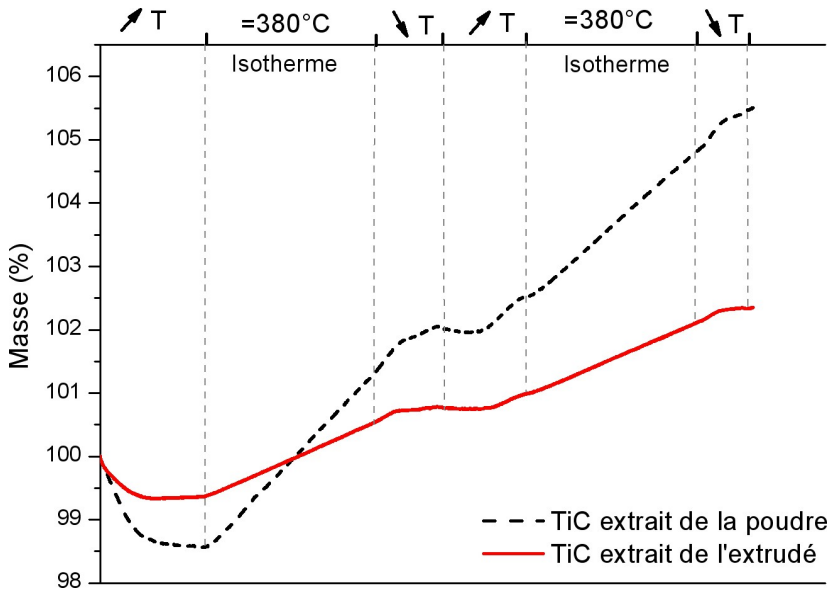


Figure IV.30 : Comparaison des ATG sur TiC extrait de la poudre et extrait de l'extrudé

On voit que la perte de masse pendant la montée en température et la prise de masse pendant l'isotherme sont bien moindres pour TiC extrait d'extrudé que pour TiC extrait de la poudre composite : 0.6% de perte à la montée (au lieu de 1.5%) et 1.4% de gain au palier (au lieu de 3,4%). De plus, par diffraction X, on ne détecte toujours pas l'anatase TiO_2 dans TiC extrait d'extrudé après maintien pendant 4 heures à 380°C dans l'analyseur thermogravimétrique (Figure IV.31), alors que dans les mêmes conditions, cet oxyde était abondant dans TiC extrait de la poudre composite (Figure III.28, p. 97).

Il s'avère donc que TiC extrait de composite extrudé qui contient moins d'eau résiduelle que TiC extrait de la poudre composite, est moins oxydé superficiellement après la même procédure d'extraction et que son oxydation en anatase TiO_2 à 380°C est nettement plus lente. Ceci est à rapprocher du fait que les particules de TiC issues d'extrudé sont plus grosses.

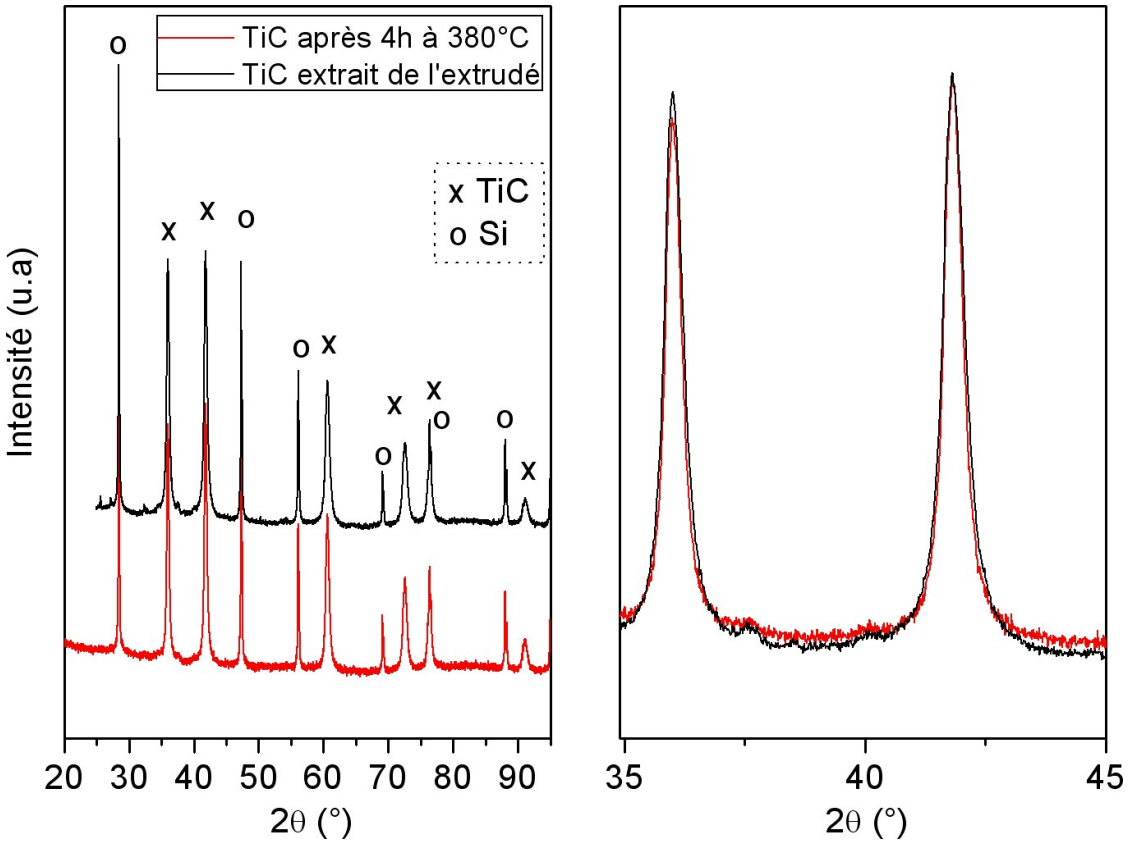


Figure IV.31 : Comparaison des diffractogrammes avant et après ATG

6. Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre que la méthode de consolidation avait une grande influence sur la microstructure des composites à l'état massif : ceux-ci se caractérisent toujours par une

microstructure duplex contituée d'un liant composite acier+TiC dans lequel sont dispersées des particules d'acier non renforcé, mais l'analogie s'arrête là. L'extrusion donne naissance à un composite fortement anisotrope avec des fibres d'acier non renforcé ferrito-perlitique, alors que le HIP donne lieu à un matériau isotrope dans lequel l'acier non renforcé est sous la forme de sphéroïdes perlitiques. En ce qui concerne le liant, les particules de TiC sont fines et bien dispersées dans le composite extrudé, plus grossières et souvent accolées dans le composite HIP.

L'effet sur le renfort TiC de la consolidation par extrusion ou HIP peut être résumé ainsi. Les particules fines et monocristallines de TiC de 15 à 60 nm de diamètre de Féret qui constituaient la majeure part de TiC dans la poudre composite ont grossi en restant monocristallines. Nous avons évalué des diamètres de 50-100 nm après extrusion et de l'ordre de 200 nm après HIP. Sur le plan de la composition chimique de TiC, les évolutions sont les mêmes, que la consolidation soit faite par extrusion ou HIP : la teneur en oxygène de TiC extrait chute de moitié alors que la valeur du rapport C/Ti n'est pas affectée. L'évolution la plus nette concerne les trois principaux éléments d'alliage de l'acier, à savoir le vanadium, le chrome et le molybdène, dont la teneur dans TiC a augmenté d'un facteur 6 à 20. Enfin le paramètre de maille de TiC a très significativement diminué de $a = 0,\ 4328(1)$ nm avant consolidation à $a = 0,\ 4{,}318(1)$ nm après consolidation par extrusion ou HIP.

CHAPITRE V TRAITEMENTS THERMIQUES

Dans cette troisième partie expérimentale elle aussi, nous avons soumis un composite élaboré par extrusion à 1100°C à des traitements thermiques additionnels, ceci dans le but d'accentuer les évolutions et échanges renfort/matrice possibles entre les particules de TiC et la matrice d'acier. On rappelle que la consolidation par extrusion comporte un maintien préalable de la poudre composite à 1100°C pendant 15-45min dans une enceinte métallique scellée sous vide primaire (acier XC18) et que l'extrusion en elle-même ne dure que quelques secondes, Nous avons donc repris des traitements thermiques en phase solide à cette température, puis à des températures plus élevées, 1250°C et 1400°C. Enfin, deux échantillons ont été portés à la fusion.

I. Mode opératoire

Les traitements thermiques additionnels ont tous été effectués sur des pastilles découpées par électro-érosion perpendiculairement à l'axe dans des barreaux de composite acier/TiC extrudé. Une fois débarassées de leur gaine d'acier XC18, ces pastilles avaient un diamètre de 18 mm et une épaisseur de 3 mm. Après polissage fin de toute leur surface, chaque pastille a été placée dans une enceinte en silice conçue pour un chauffage par couplage direct de courant de haute fréquence, comme schématisé sur la Figure V.1. Après dégazage pendant 15 heures sous vide primaire (~5Pa) les traitements thermiques ont été effectués également sous vide primaire, dans les conditions précisées dans le Tableau V.1. La température a été mesurée par pyrométrie optique en début de palier car après un certain temps, du fer s'est évaporé et condensé sur la paroi de silice, gênant ou empêchant la mesure. A noter qu'au refroidissement, un palier de 30-60 min à 600°C a souvent été observé pour stabiliser la même microstructure de matrice (ferrite+perlite) dans les échantillons traités.

Tableau V.1 : Conditions des traitements thermiques

Echantillons	Temps de montée au palier	Température et durée du palier	Retour à T ambiante
8 h à 1100°C	10 min	1100°C, 8 h	Palier de 2 h à 600°C
2 h à 1250°C	3 h	1250°C, 2 h	Palier de 1 h à 600°C
4 h à 1250°C	3 h	1250°C, 4 h	Palier de 1 h à 600°C
15 min à 1400°C	3 h	1400°C, 15 min	Palier de 1 h à 600°C
2 h à 1430°C	20 min	1430°C, 2 h	Refroidissement non contrôlé
8 h à 1400°C	3 h 30	1400°C, 8 h	Palier de 2 h à 600°C
12 min à 1450°C	30 min	1450°C, 12 min	Palier de 1 h à 600°C
15 min à 1600°C	45 min	1600°C, 15 min	Refroidissement non contrôlé

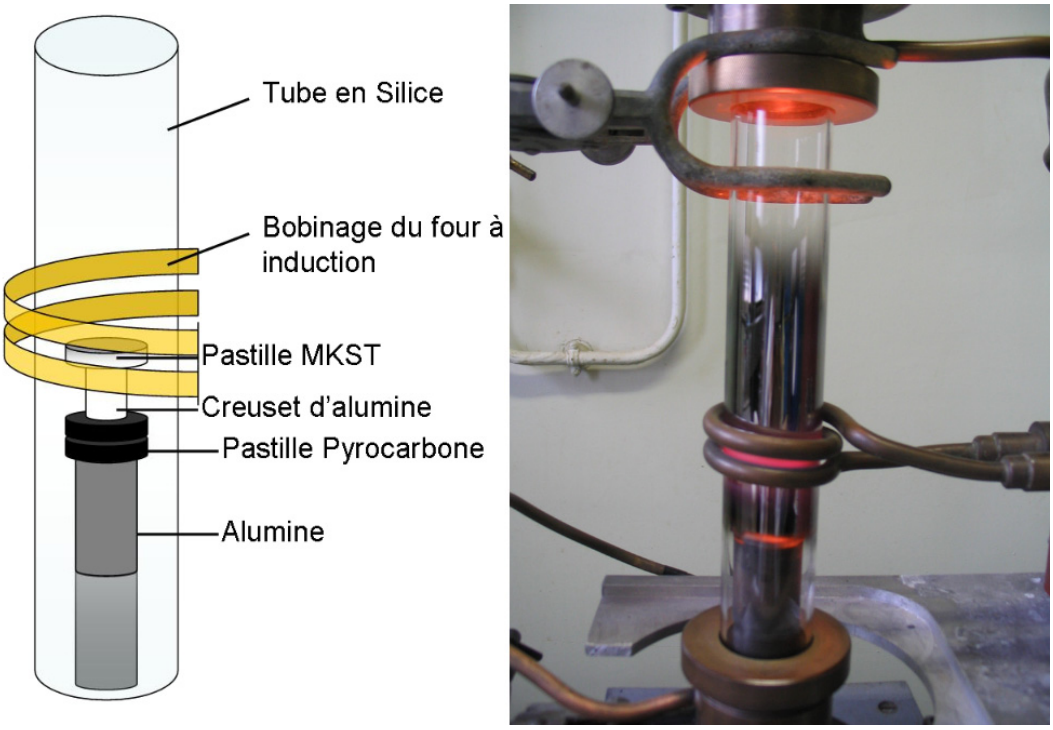


Figure V.1 : Montage expérimental des traitements thermiques

1. Caractérisation sur échantillons massifs

1.1 Microstructure et composition des composites traités

Les clichés MEB des différents échantillons traités thermiquement et polis montrent une évolution considérable de la morphologie du composite au cours de ces traitements (Figure V.2 à Figure V.9).

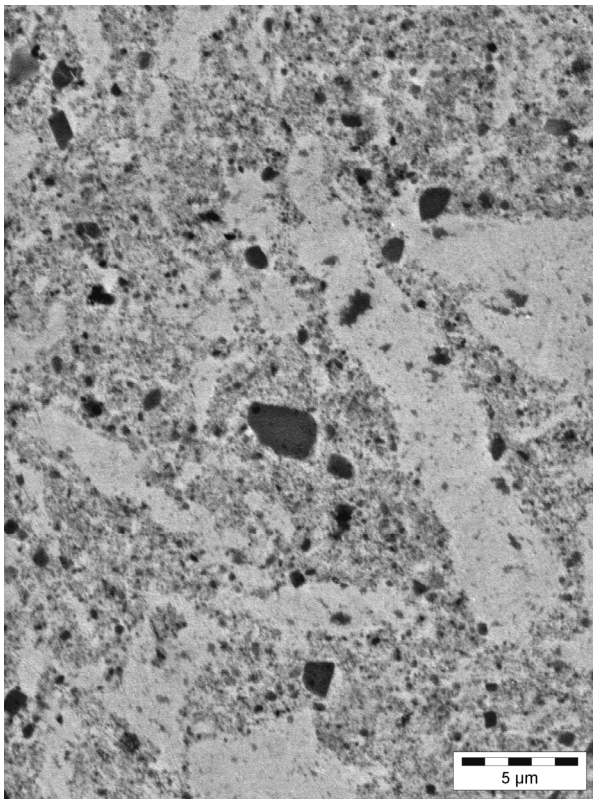


Figure V.2 : Extrudé sens travers (brut)

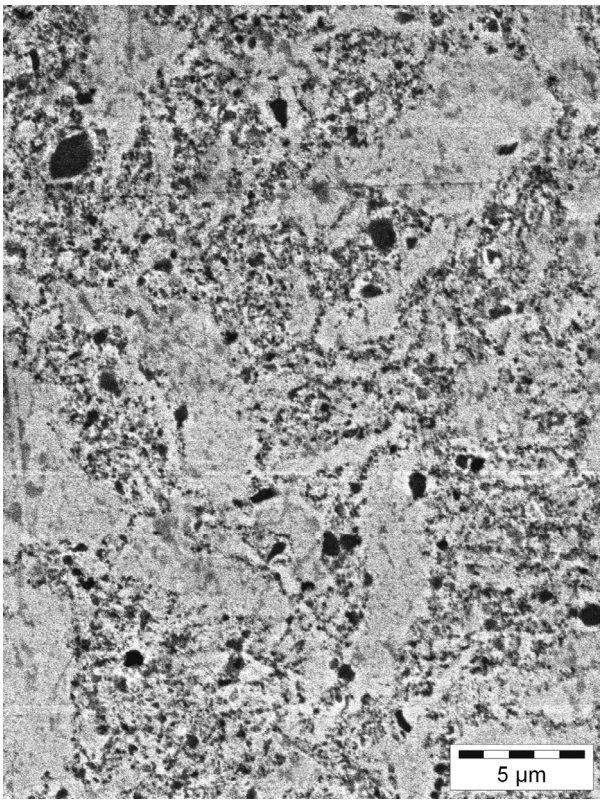


Figure V.3: Traité 8h à 1100°

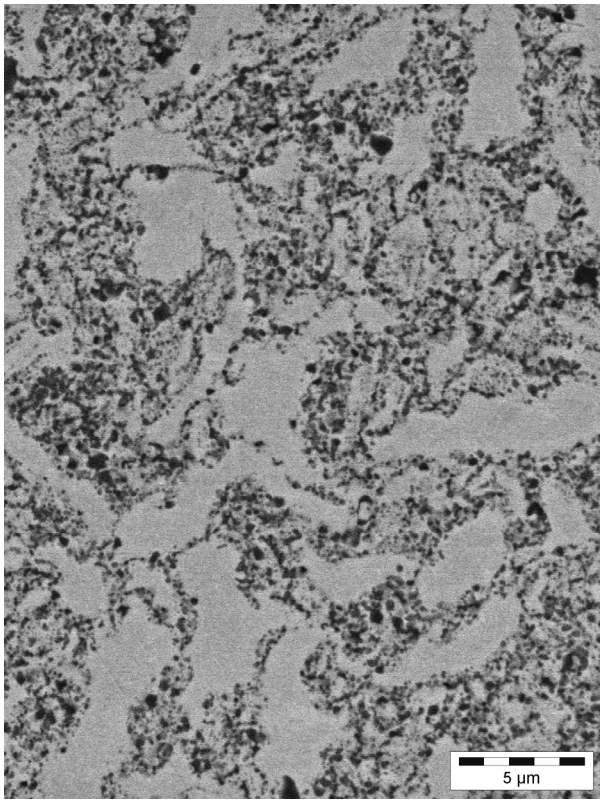


Figure V.4 : Traité 2h à 1250°C

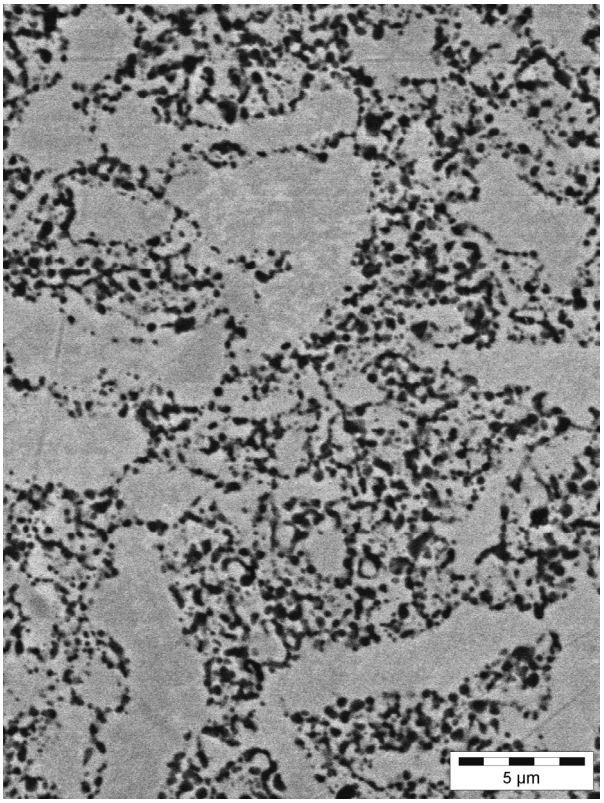


Figure V.5 : Traité 4h à 1250°C

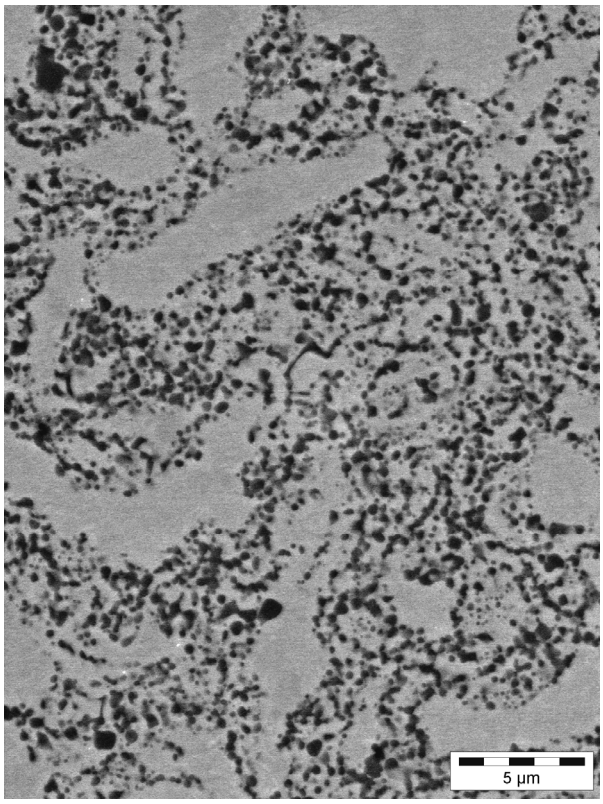


Figure V.6 : Traité 15min à 1400°C

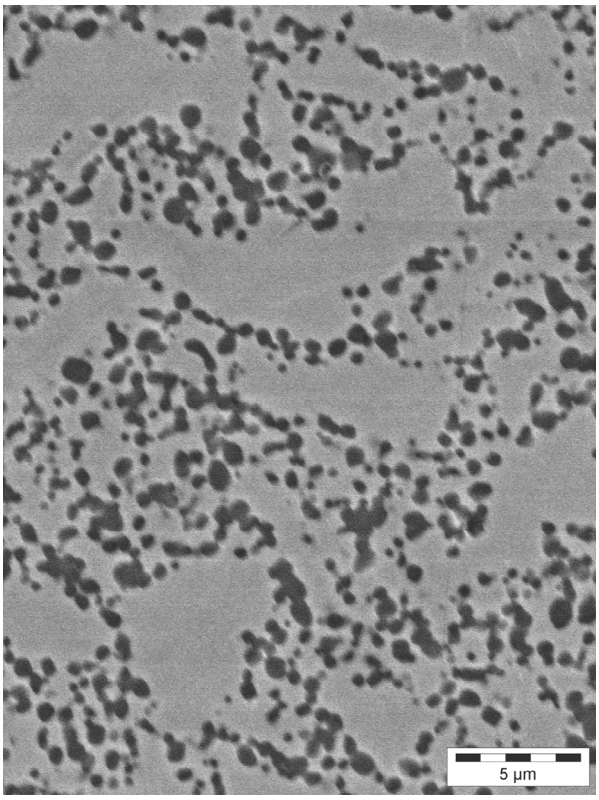


Figure V.7 : Traité 8h à 1400°

Pour tous les échantillons restés à l'état solide (T inférieure ou égale à 1400°C), on garde la microstructure duplex de l'échantillon brut d'extrusion avec des domaines d'acier non renforcé enrobés dans un liant composite acier+TiC. Pour les échantillons ayant fondu lors du traitement (Figure V.8 et Figure V.9), on peut voir subsister un effet mémoire de la microstructure duplex mais c'est beaucoup moins évident après 12 min à 1450°C et pratiquement plus après 15 min à 1600°C.

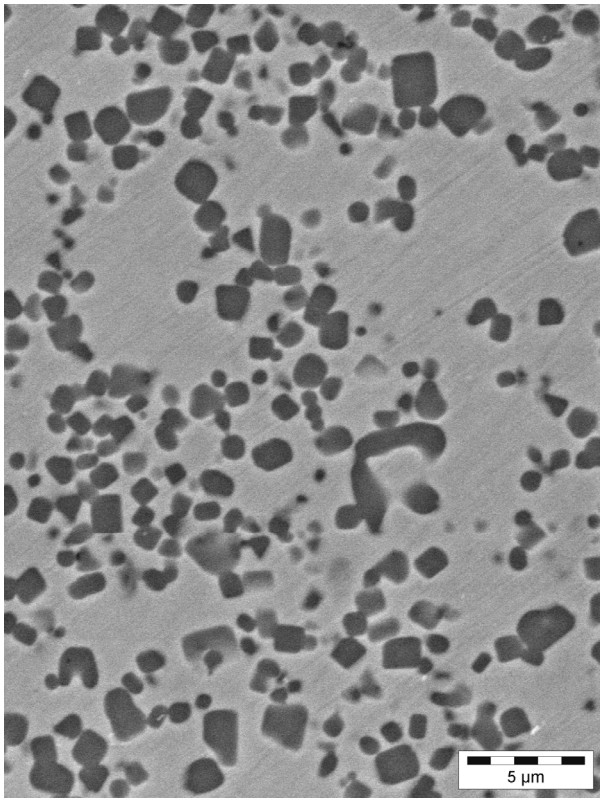


Figure V.8 : Traité 12 min à 1450°

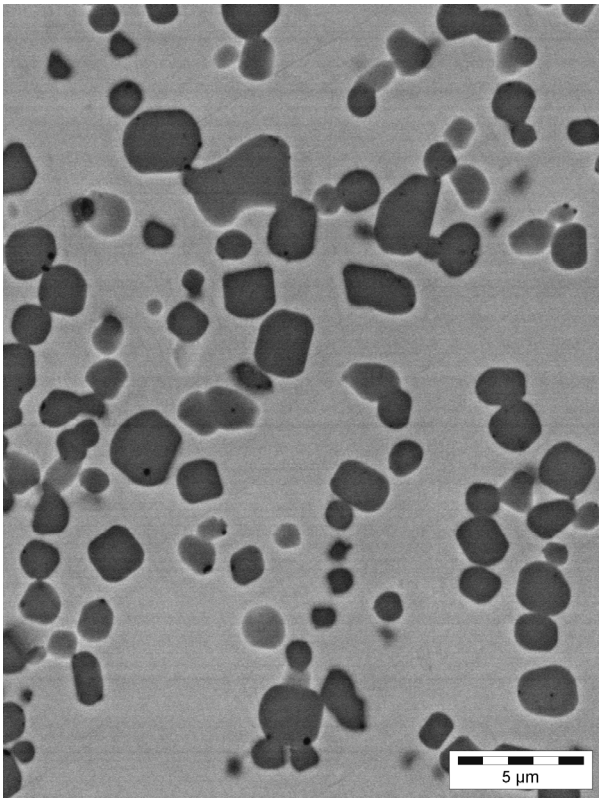


Figure V.9 : Traité 15 min à 1600°C

Par ailleurs, il est clair d'après la série de clichés présentée que les traitements thermiques provoquent une croissance des particules de TiC au sein de la matrice acier, croissance d'autant plus prononcée que la température est élevée et/ou le temps de traitement long.

Une lame a été taillée dans l'échantillon fondu à 1600°C et cette lame a été amincie pour être examinée en MET. Etant donnée la taille des particules de TiC présentes, plus de 500 nm, il a été possible d'effectuer l'analyse locale par EDS du carbure de titane seul (Figure V.10 et Tableau V.2.)

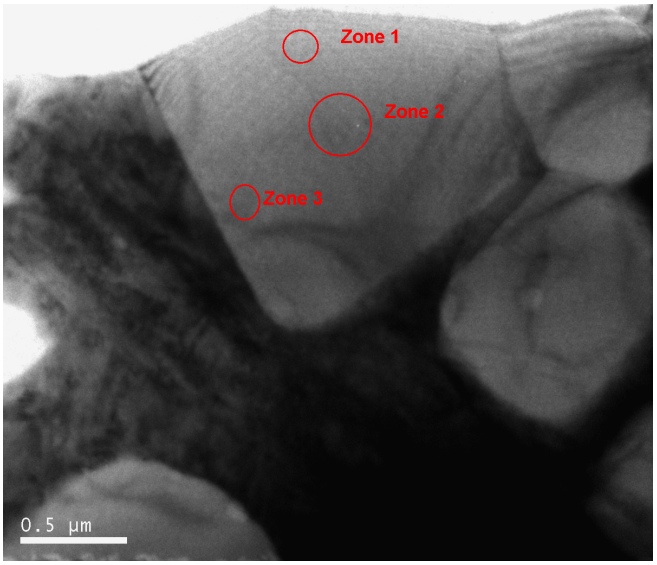


Figure V.10 : Cliché MET après fusion

Tableau V.2: Quantification EDS

wt.%	Ti	Fe	Mo
Zone 1	74,3	1,4	4,4
Zone 2	75,0	0,9	4,0
Zone 3	76,3	1,2	2,4

Plusieurs zones dans différentes particules ont été analysées : des taux de molybdène compris entre 1 et 5wt.% ont systématiquement été mesurés. Des analyses types effectués sur un cristal de TiC sont reportées dans le Tableau V.2. Un peu de fer a également été détecté, mais cet élément n'est pas forcément contenu dans TiC, un re-dépôt sur la surface du cristal analysé au cours de l'amincissement ionique est possible. Les autres éléments métalliques n'ont pas pu être dosés.

La même lame a aussi été analysée par EDS en MEB-FEG (Figure V.11). Dans plusieurs cristaux de TiC, nous avons retrouvé la présence de molybdène (de l'ordre de 4-5wt.%) et d'oxygène, mais ce dernier élément n'a pu être quantifié.

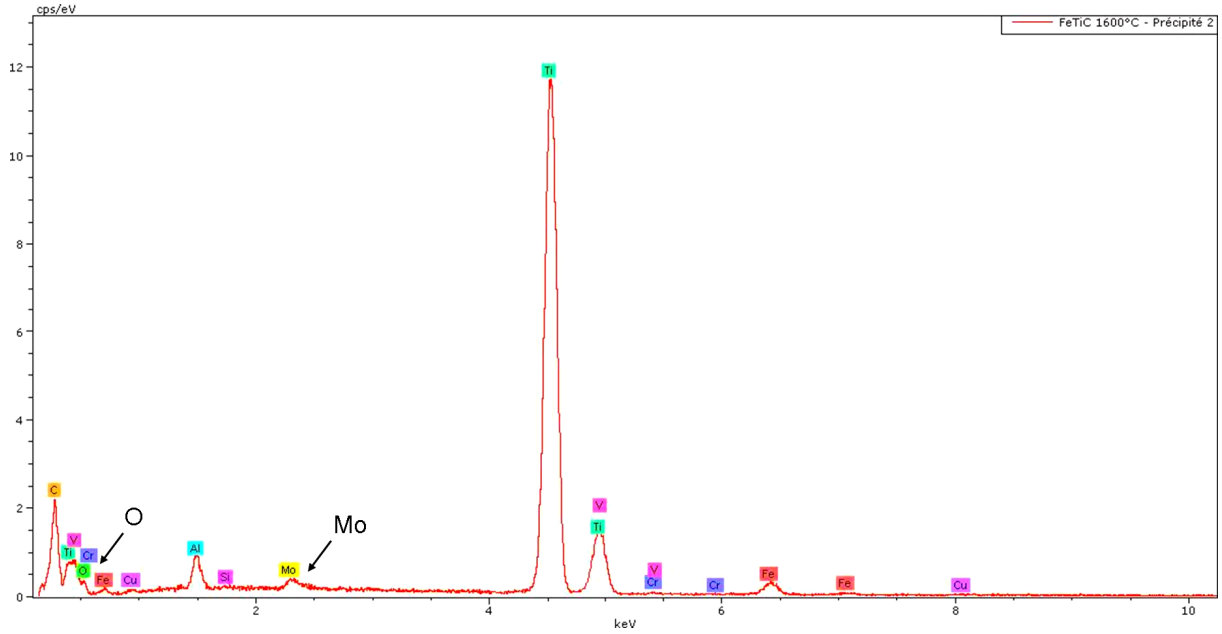


Figure V.11 Spectre EDS d'une particule de TiC dans le composite extrudé puis fondu 15 min à 1600°C (MEB-FEG)

1.2 Evaluation de la taille des particules (sur échantillons massifs)

Pour chaque pastille, un histogramme de répartition de taille des particules en fonction de la fraction surfacique a été déterminé. On rappelle que la limite de résolution en MEB pour des particules de TiC dans le liant ainsi que la limite de détection du logiciel AnalySIS impliquent une sous-estimation des particules de taille inférieures à 100 nm. Cette réserve étant faite, nous donnons sur la Figure V.12 les différents histogrammes que nous avons établis.

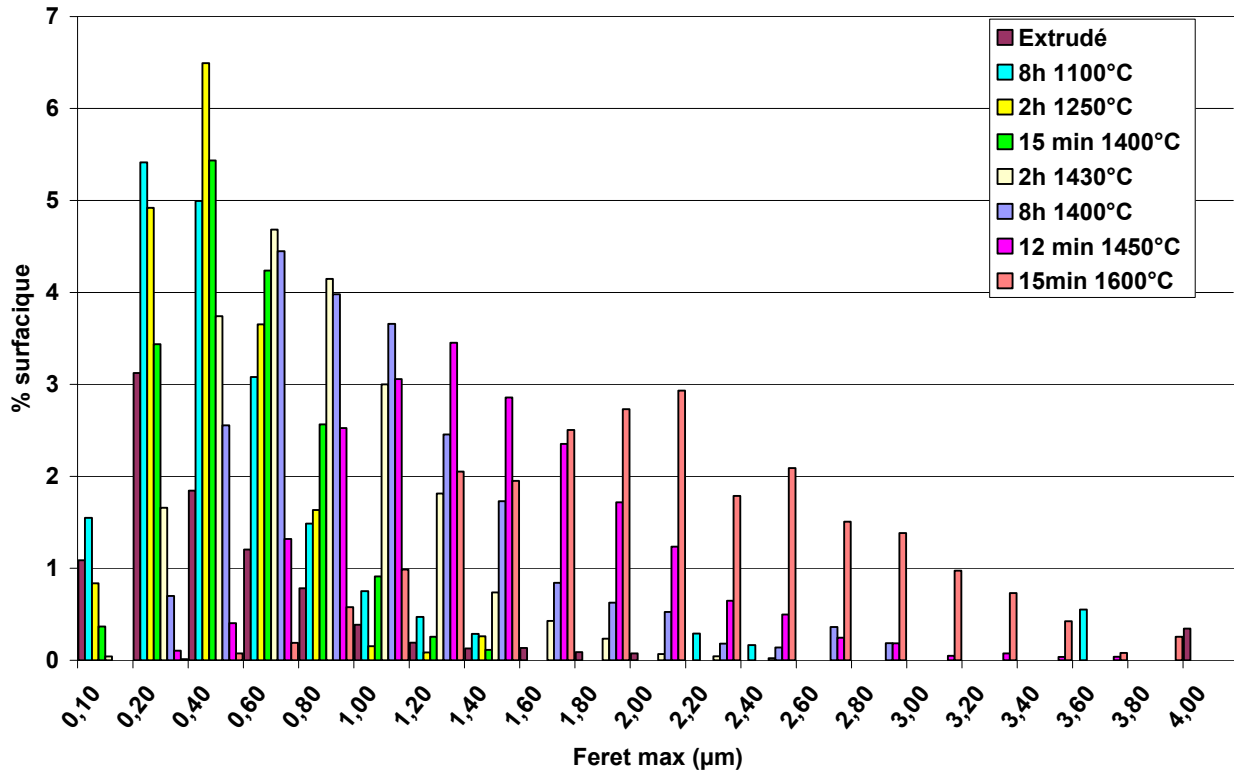


Figure V.12 : Taille de particule de TiC : histogrammes des pastilles traitées thermiques

Cette représentation n'est pas la mieux adaptée pour suivre l'évolution du grossissement des particules de TiC. Nous avons donc décidé de représenter l'enveloppe de ces histogrammes. Comme ces enveloppes se rapprochaient d'une gaussienne pour les échantillons traités aux températures les plus hautes, celles-ci ont toutes été lissées selon une gaussienne d'équation :

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} exp(\frac{-2(x-x_c)^2}{w^2}) \qquad \text{(V.1)}$$

où y_0 offset

A aire

$w = 2\sigma$ et x_c valeur moyenne

Sur la Figure V.13 les enveloppes d'histogrammes sont représentées en trait plein, leur approximation gaussienne en trait pointillé. On remarque que l'approximation gaussienne ne rend pas compte de la présence des particules les plus grosses.

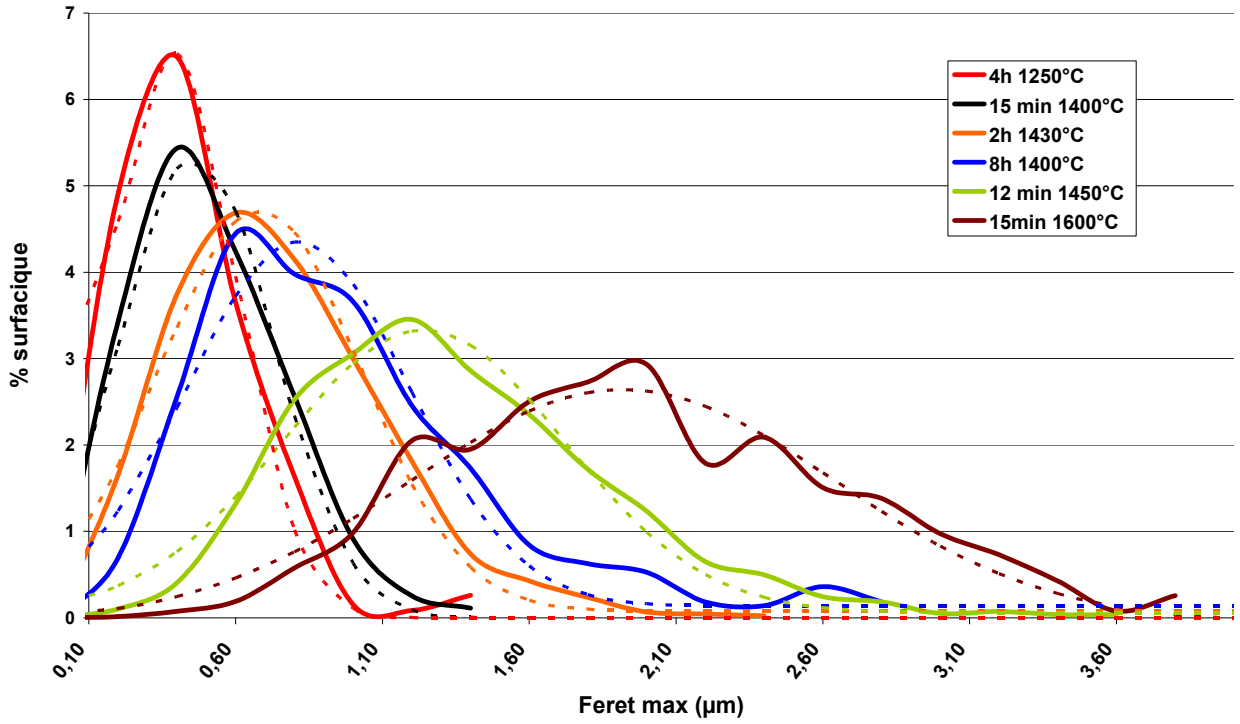


Figure V.13 : Approximation des histogrammes par une gaussienne

Le Tableau V.3 rassemble les valeurs caractéristiques obtenues après approximation gaussienne.

Tableau V.3: Régression Gaussienne

	Extrudé	8 h 1100°C	2 h 1250°C	4 h 1250°C	15 min 1400°C	2 h 1430°C	8 h 1400°C	12 min 1450°C	15 min 1600°C
yo (µm)	-	-	-	0,00	0,00	0,08	0,14	0,06	-0,05
A (µm²)	-	-	-	3,55	3,47	3,96	3,96	3,93	4,88
xc (µm)	-	-	-	0,38	0,46	0,68	0,81	1,20	1,90
σ=w/2 (µm)	-	-	-	0,22	0,26	0,34	0,37	0,48	0,72
R^2	-	-	-	0,99	0,98	0,98	0,95	0,98	0,94
Dispersion relative (σ/xc)	-	-	-	58%	57%	50%	46%	40%	38%

La dispersion relative permet de comparer le taux de dispersion des distributions : quand la température augmente, cette dispersion relative diminue, illustrant ainsi un resserrement de la distribution de taille.

La représentation graphique lissée permet une bonne lisibilité de l'évolution de la taille des particules lors des traitements thermiques. Cependant, ces valeurs restent approximées. Dans la suite, nous utiliserons les valeurs de moyennes et d'écart types calculés directement à partir des données des particules (Tableau V.4). Il faut garder en mémoire que les particules inférieures à 100 nm ne sont pas détectées et que celles entre 100 nm et 400 nm sont sous estimées par la détection sur les clichés MEB : la sous-estimation constante du pourcentage surfacique en est l'indicateur ; à cet égard, les résultats obtenus sur le composite brut d'extrusion sont très parlants. De plus, nous avons toujours un large intervalle de taille de particules qui se traduit par une dispersion relative importante, même à haute température.

Tableau V.4: Analyse statistique taille particules

	Extrudé	8 h 1100°C	2 h 1250°C	4 h 1250°C	15 min 1400°C	2 h 1430°C	8 h 1400°C	12 min 1450°C	15 min 1600°C
Taille moyenne (µm)	0,149	0,274	0,296	0,295	0,406	0,595	0,743	1,022	1,553
Ecart type (µm)	0,208	0,195	0,194	0,195	0,22	0,308	0,371	0,489	0,674
Nombre de particules	9774	4672	7130	1701	5315	10093	2699	6784	1518
%surfacique total	12,9	19,0	17,5	18,0	17,3	20,6	22,4	20,8	23,2
Dispersion relative (σ/xc)	140%	71%	66%	66%	54%	52%	50%	43%	48%

Les valeurs de moyenne et d'écart type obtenue par la régression gaussienne et par l'analyse statistique ont été reportées sur la Figure V.14. On peut constater que les deux approches conduisent à des valeurs très voisines. Dans la suite, nous nous référerons aux valeurs de l'analyse statistique. Celles-ci ont en effet plus de sens que celles obtenues après régression gaussienne.

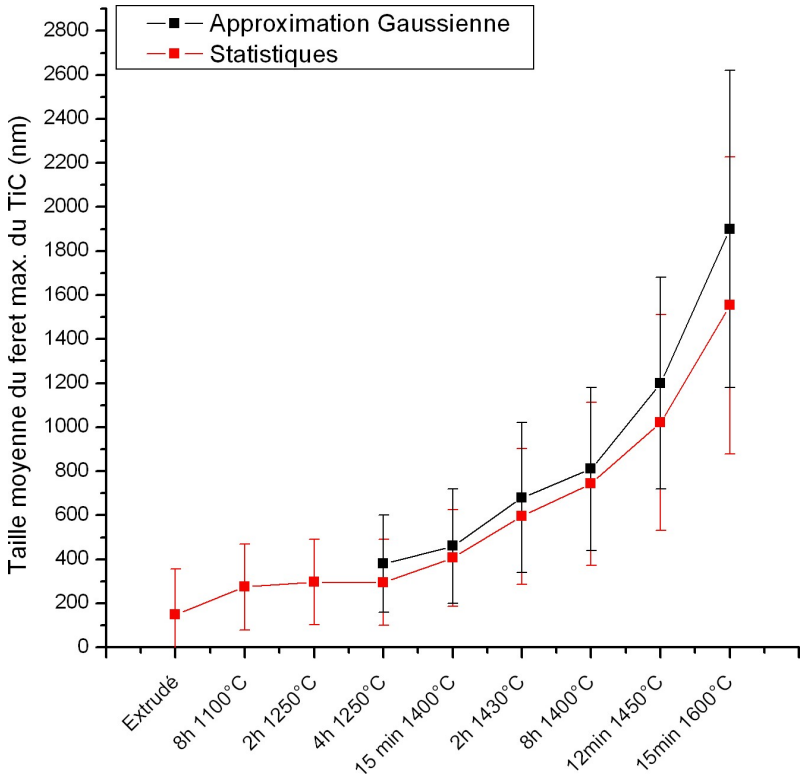


Figure V.14: Comparaison entre l'approximation Gaussienne et l'analyse statistique

2. Caractérisation de TiC extrait après traitements thermiques

Comme pour tous les échantillons massifs, le carbure TiC a été récupéré après dissolution sélective par HCl de la matrice pour être analysé.

2.1 Morphologie

Au cours des traitements thermiques du composite extrudé, nous avons vu sur les clichés MEB des échantillons massifs que le renfort TiC évoluait très nettement (Figure V.2 à Figure V.9, p. 138) L'observation par MEB des particules de TiC extrait des composites traités confirme cette évolution (Figure V.15 à Figure V.20). Les particules grossissent quand la durée et/ou la température de traitement augmentent. Cette augmentation de taille de particule est particulièrement marquée pour les composites dans lesquels la matrice d'acier a fondu. Dans le cas de la fusion à 1600°C, on voit nettement que les particules de TiC sont facettées et certaines sont même de forme cubique (Figure V.20).

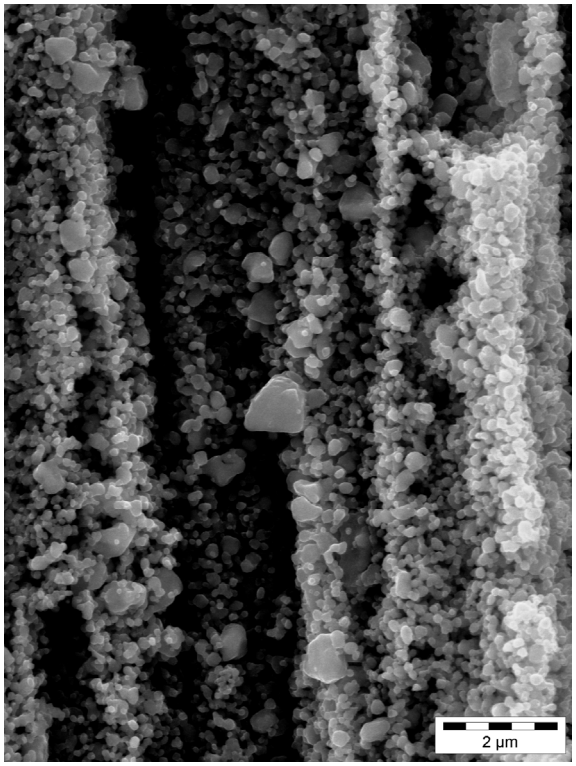


Figure V.15: TiC extrait après 8h à 1100°C

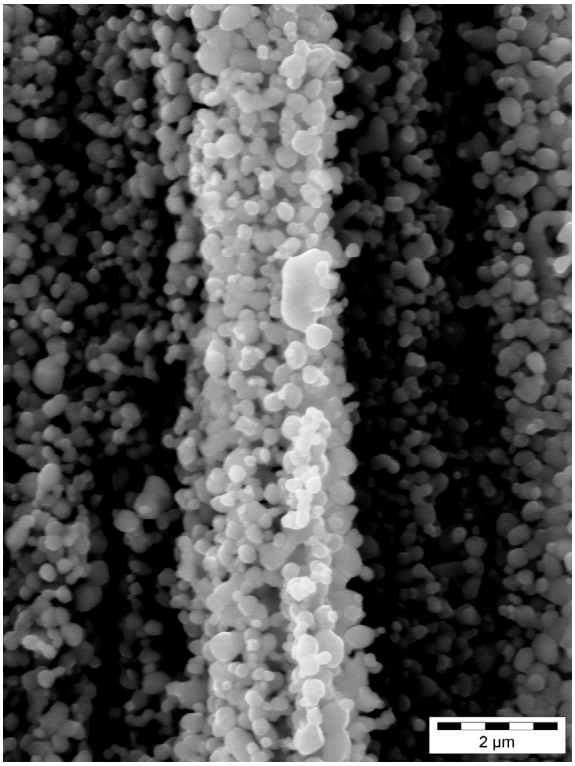


Figure V.16: TiC extrait après 4h à 1250°C

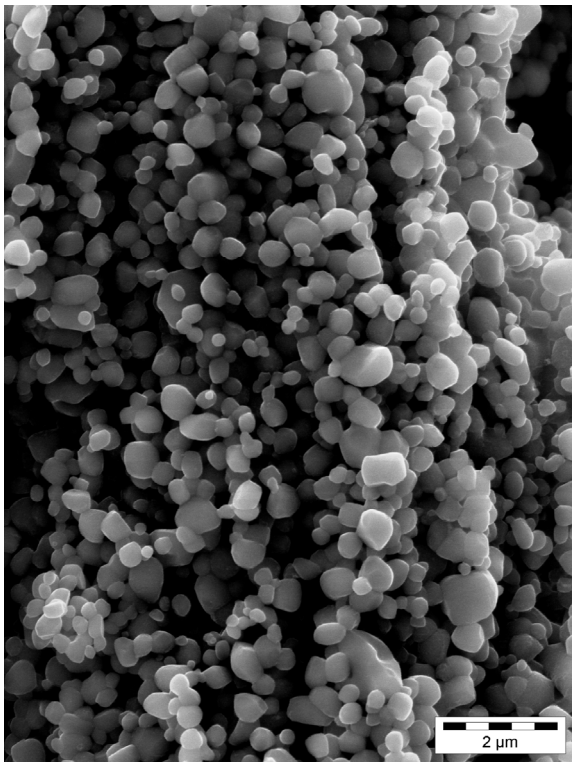


Figure V.17 : TiC extrait après 2h à 1430°C

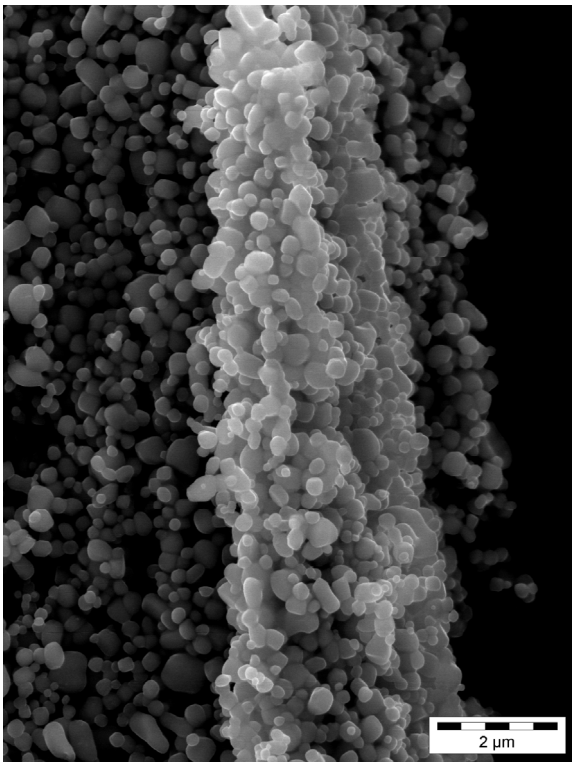


Figure V.18: TiC extrait après 15min à 1400°C

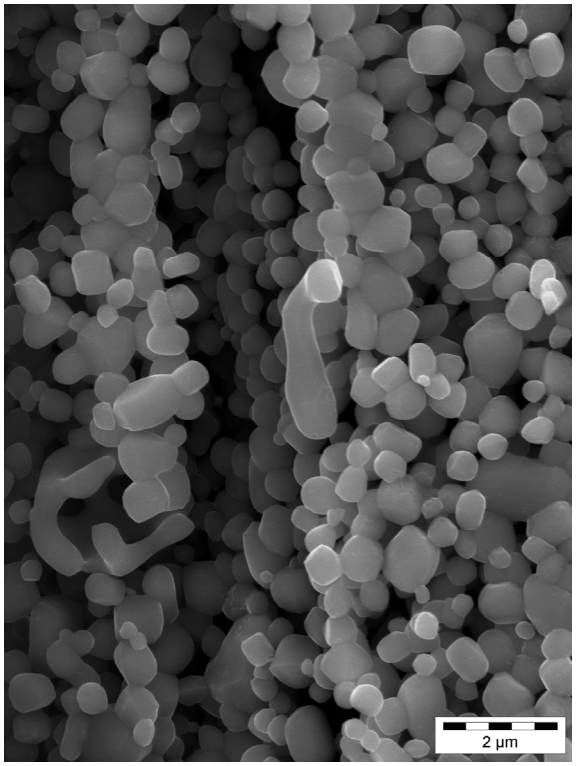


Figure V.19 : TiC extrait après 8h à 1400°C

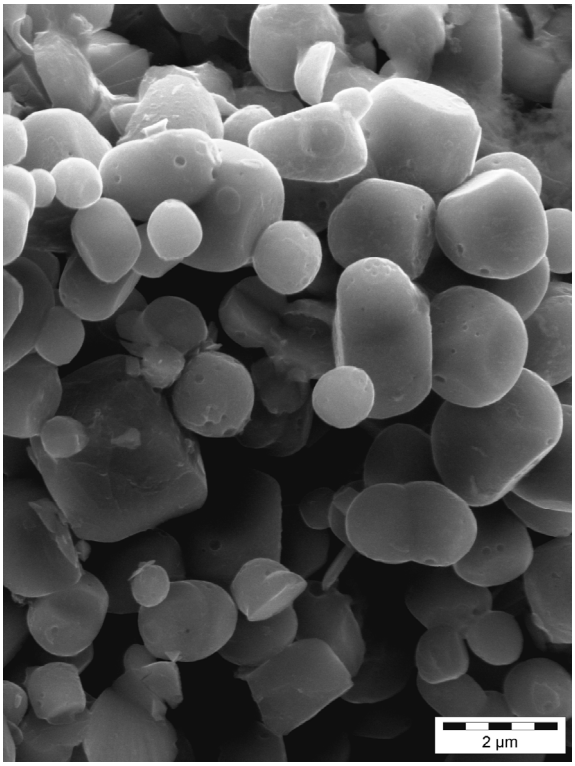


Figure V.20: TiC extrait après 15min à 1600°C (fusion)

2.2 Composition chimique du renfort

Les compositions chimiques de TiC extrait d'une part du composite traité 8h à 1400°C et, d'autre part, du composite fondu à 1600°C ont été déterminées dans les mêmes conditions que pour TiC extrait du composite brut d'extrusion (Tableau V.5, Tableau V.6 et Tableau V.7).

Tableau V.5: Composition chimique de TiC extrait de l'extrudé (eau : 2.11wt.%; O total : 5.62wt.%(SCA-Solaize)

TiC extrait de composite extrudé	Fe	Ti	C	N	O (dans TiC)	Cr	V	Mo	Si
wt.%	0,36%	70,30%	16,19%	0,36%	3,72%	1,06%	0,88%	3,99%	0,03%
at.%	0,20%	46,46%	42,64%	0,81%	7,35%	0,64%	0,54%	1,31%	0,03%
Ecart type (wt.%)	0,00%	0,72%	0,46%	0,06%	1,06%	0,05%	0,02%	0,05%	0,01%

Tableau V.6: Composition chimique du TiC extrait après 8h à 1400°C (eau : 0,45wt.% ; O total : 4,13wt.%) (SCA-Solaize)

TiC extrait de l'extrudé après 8 h à 1400°C	Fe	Ti	C	N	O (dans TiC)	Cr	V	Mo	Si
wt.%	0,27%	73,79%	17,17%	0,31%	3,72%	0,21%	0,55%	2,99%	0,21%
at.%	0,15%	49,11%	45,54%	0,71%	7,08%	0,13%	0,34%	0,99%	0,24%
Ecart type (wt.%)	0,27%	0,01%	0,59%	0,02%	0,9%	0,02%	0,07%	0,14%	0,00%

Tableau V.7 : Composition chimique du TiC extrait fusion (eau : 0,23wt.%) (SCA-Solaize)

TiC extrait de l'extrudé après fusion	Fe	Ti	C	N	O (dans TiC)	Cr	V	Mo	Si
wt.%	0,01%	75,40%	17,00%	0,22%	3,50%	0,11%	0,38%	2,22%	0,15%
at.%	0,01%	48,28%	43,38%	0,47%	6,70%	0,06%	0,23%	0,71%	0,16%
Ecart type (wt.%)	0,01%	0,48%	0,18%	0,08%	0,38%	0,02%	0,07%	0,18%	0,00%

Ces analyses chimiques de TiC extrait après traitements thermiques confirment la présence, à des niveaux de concentration bien supérieurs à ce qu'ils étaient initialement dans le carbure de titane, d'oxygène, déjà mis en évidence dans TiC extrait d'extrudé, de vanadium, de chrome et de molybdène qui sont rappelons-le les principaux éléments d'alliage de la matrice 32CDV13. Par rapport à TiC extrait d'extrudé, on peut noter que titane et carbone sont un peu plus abondants après traitement thermique, mais que le rapport atomique C/Ti reste proche de 0,9. Cette légère augmentation de teneur en Ti et C se fait au détriment des autres éléments métalliques, en particulier de V, Cr et Mo dont le titre tend à décroître quand la température de traitement thermique augmente de 1100°C à 1600°C

2.3 Paramètre de maille et taille des cristallites de TiC extrait après traitements thermiques additionnels

Les traitements thermiques additionnels font considérablement évoluer le profil des pics de diffraction caractéristiques du renfort TiC. Cette évolution est particulièrement bien visible sur le pic le plus intense de TiC situé à 41,715° (Figure V.21) : pour TiC extrait du composite brut d'extrusion, ce pic est très large ; pour TiC extrait après 8h de recuit à 1100°C, ce pic s'est déjà affiné et il est encore plus fin pour TiC extrait d'un composite traité 8h à 1400°C (les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ apparaissent alors bien séparées). On assiste donc à un grossissement des cristallites de TiC lorsque l'on applique un traitement thermique additionnel et ce, dès un maintien 8h à 1100°C. En revanche, quelles que soient la durée ou la température de traitement, nous n'observons aucun décalage de la position angulaire des pics : le paramètre de maille de TiC n'est donc pas affecté par les traitements thermiques additionnels.

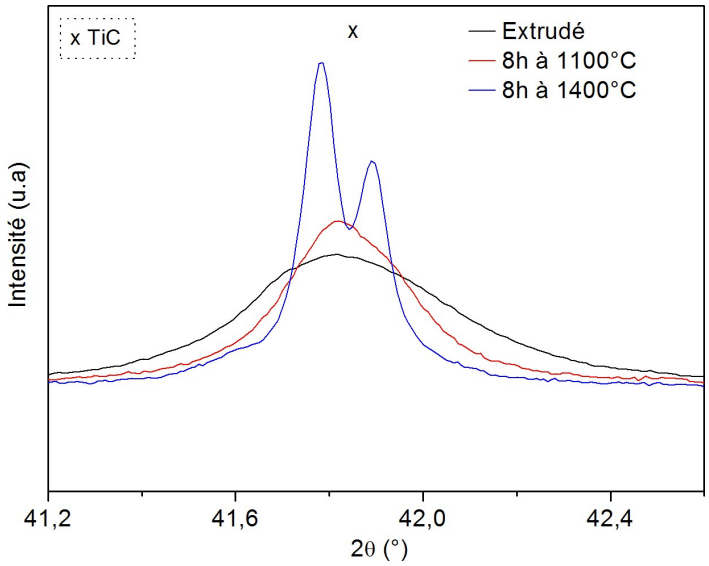


Figure V.21 : Modification du pic 100% de TiC en fonction du traitement thermique

Au vu de l'évolution des pics de TiC, nous serons vite limités dans l'affinement Rietveld, car nous atteignons rapidement une taille de cristallite supérieure à 300 nm (Tableau V.8 et Tableau V.9).

Tableau V.8: Affinement Rietveld selon MAUD après traitement thermique

MAUD	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)	Rwp (%)	Rexp (%)	GofF
8 h à 1100°C	4,31830	179	9,18	6,97	1,32
2 h à 1250°C	4,31850	360	11,45	5,69	2,01
4 h à 1250°C	4,31916	1631	11,97	5,26	2,28
15 min à 1400°C	4,31884	1786	16,05	5,32	3,02

Tableau V.9: Affinement Rietveld selon Fullprof après traitement thermique

Fullprof	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallite (nm)	Rwp (%)	Rexp (%)	GofF
8 h à 1100°C	4,31882	73	16,8	10,94	1,54
2 h à 1250°C	4,31897	155	18,6	7,49	2,48
4 h à 1250°C	4,31987	887	21,8	8,04	2,71
15 min à 1400°C	4,31947	1007	24,7	8,21	3,01

Les évolutions de la taille moyenne de cristallite du TiC extrait (de la poudre composite aux traitements thermiques) en fonction de la méthode de calcul (méthode de Scherrer et Rietveld par Maud et Fullprof) sont représentées sur la Figure V.22.

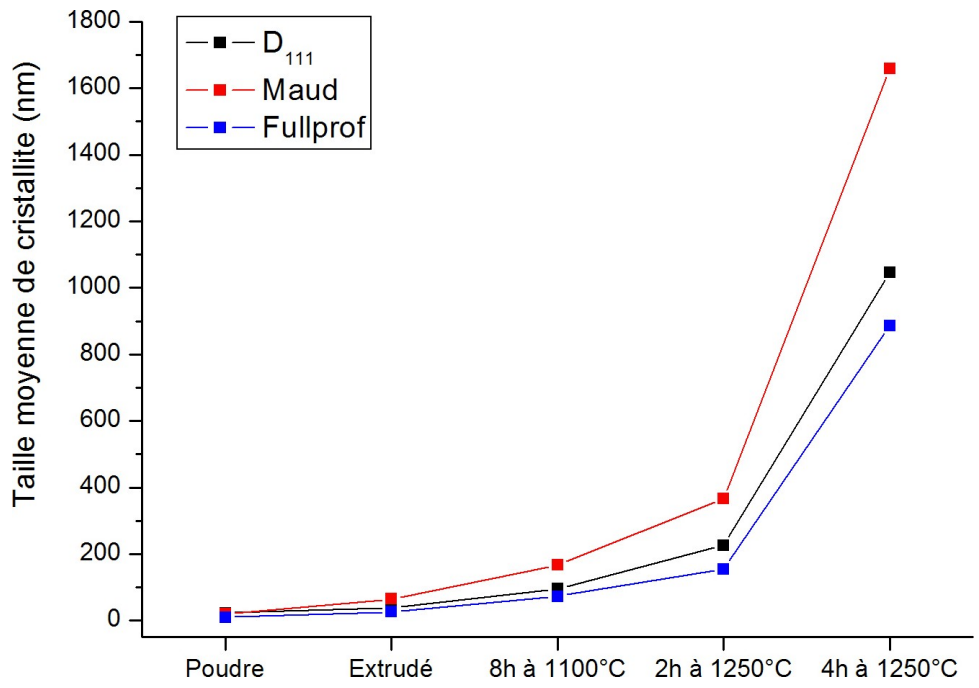


Figure V.22 : Evolution de la taille moyenne de cristallite du TiC au cours du process

La dispersion importante (700 nm) sur la valeur de la taille de cristallite du TiC extrait après 4h à 1250°C confirme que la taille de cristallite calculée à partir des données de diffraction X n'a plus beaucoup de sens au-delà d'une taille de 300 nm.

II. Conclusion

Par traitement thermique additionnel à 1100°C et au-delà, le matériau composite conserve sa microstructure duplex (avec des zones d'acier non renforcé enrobées dans un liant composite acier+TiC) tant que l'on reste à l'état solide. Si on passe à l'état liquide, cette microstructure duplex tend à disparaître ce qui est logique. Concernant le renfort TiC, cetaines modifications déjà sensibles après extrusion ou HIP sont considérablement amplifiées par les traitements thermiques additionnels. Elles concernent essentiellement la taille de cristallite qui est confondue avec la taille de particule dès la consolidation (les particules sont pour leur plus grande part devenues monocristallines). Le paramètre de maille qui avait diminué brusquement entre broyage et consolidation n'évolue plus même après fusion. Sur le plan de la composition chimique élémentaire de TiC, les principaux éléments d'alliage de l'acier que sont V, Cr et Mo sont toujours présents et combinés à TiC, même si leur abondance tend à diminuer quand la température s'élève. Enfin, de l'oxygène qui n'était pas contenu dans TiC de départ est toujours présent, même après fusion du composite à 1600°C.

Nous chercherons dans le chapitre suivant à donner une interprétation de ces phénomènes en termes de processus physico-chimiques d'interface.

CHAPITRE VI PHYSICO-CHIMIE DES PROCESSUS INTERVENANT AU COURS DE L'ELABORATION ET DU TRAITEMENT THERMIQUE DES COMPOSITES

Comme nous avons pu le voir au cours des chapitres précédents, le renfort TiC évolue au cours des différentes étapes de l'élaboration des composites ou lors des traitements thermiques additionnels appliqués. Ces évolutions sont chimiques (composition), morphologiques (taille de particules) et structurales (taille de cristallite et paramètre de maille). Elles ont nécessairement pour origine des échanges de matière à l'interface matrice/renfort.

Après une synthèse des résultats obtenus sur les différents échantillons de TiC que nous avons caractérisés, nous nous proposons dans ce chapitre d'identifier les principaux processus physico-chimiques responsables des évolutions observées. Cette identification sera étayée par des considérations cinétiques, ce qui nous permettra de préciser à quel moment les processus identifiés interviennent au cours de l'élaboration et du traitement thermique du matériau composite. Nous verrons que la présence d'oxygène dans nos composites doit être prise en considération car cet élément peut jouer un rôle important. Nous proposerons un mécanisme de réactions dans lesquelles cet élément est impliqué et montrerons comment le déroulement de ces réactions peut modifier très notablement la microstructure de la matrice des composites.

I. Evolutions du renfort TiC : synthèse

1. Tailles de particule et de cristallite

Les évolutions les plus spectaculaires mises en évidence entre la poudre de TiC de départ et les différentes poudres de TiC extrait concernent les tailles de particule et de cristallite. Comme le montrent les valeurs reportées sur la Figure VI.1, la taille de particule de TiC diminue considérablement lors de l'étape de broyage, ce qui est le but recherché, mais recommence à augmenter dès la consolidation par extrusion. Cette augmentation, qui est un peu plus franche dans le cas de composites consolidés par HIP ou forgeage, s'amplifie encore

lorsque les composites sont soumis à des traitements thermiques additionnels de longue durée ou à haute température. C'est ainsi que partant d'une taille moyenne de particules de TiC de 2 µm avant broyage, on descend à 15-60 nm après broyage pour retrouver une taille de particules de près de 2 µm dans un composite fondu à 1600°C.

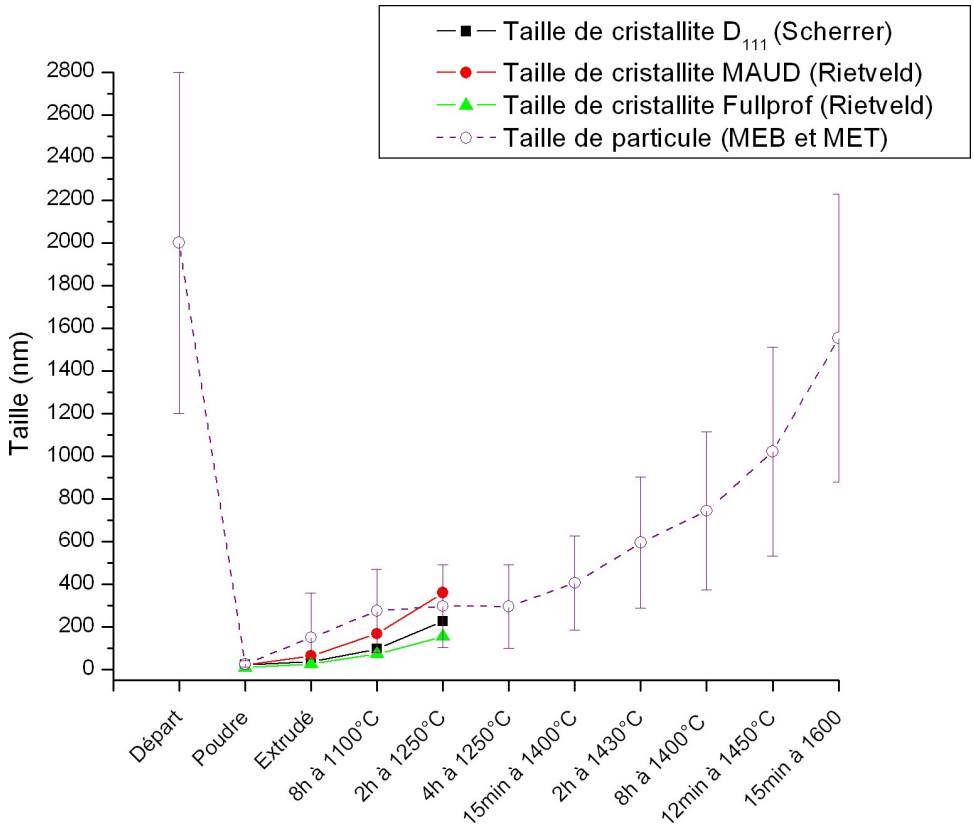


Figure VI.1 : Evolution de la taille de cristallite et taille de particule de TiC au cours du process

Autant que l'exploitation des spectres de diffraction X le permette, on peut dire que la taille de cristallites évolue dans le même sens que la taille de particules : de plus de 300 nm dans TiC de départ, la taille de cristallites descend à 15-60 nm après broyage et se remet à augmenter dès la consolidation (là encore, l'augmentation est plus franche pour les composites HIP ou forgé que pour l'extrudé). L'augmentation se poursuit quand des traitements thermiques additionnels sont appliqués.

Les observations par MET nous ont amené à la conclusion que le broyage rendait la majorité des particules monocristallines, en particulier les plus petites. Pour les traitements après lesquels des tailles de particule et de cristallite ont pu être toutes deux mesurées (8h à 1100°C et 2h à 1250°C, Figure VI.1), la correspondance de taille entre particules et cristallites n'est pas excellente, mais on sait que les mesures de taille de cristallites ont plus de sens en termes d'évolution qu'en valeur absolue (déjà d'un logiciel à l'autre, la valeur varie du simple au double). Si de plus on prend en compte les barres d'erreur importantes sur les tailles de

particules et le fait que les plus petites (d < 100 nm) ont été sous-estimées, on peut considérer qu'une fois le broyage effectué, la taille de particule et la taille de cristallite peuvent être confondues. Cela reste vrai au-delà de 300-400 nm. On ne peut alors plus évaluer de taille de cristallite à partir des données X, mais la plupart des particules ont la morphologie caractéristique de monocristaux cubiques, en particulier à 1400°C ou 1600°C (Figure VI.1).
Il est donc logique de conclure qu'après l'étape de broyage, la plupart des particules de TiC sont monocristallines et le restent au cours de la consolidation ou de traitements thermiques ultérieurs.

2. Paramètre de maille et composition chimique

Nous avons reporté sur la Figure VI.2. toutes les valeurs de paramètre de maille mesurées sur TiC extrait après broyage, consolidation par extrusion et traitements thermiques additionnels. Il est clair que le paramètre de maille de TiC ne change pas au cours du broyage. En revanche, il chute lors de la consolidation puis garde la même valeur ou re-augmente très légèrement quand des traitements thermiques durs sont appliqués

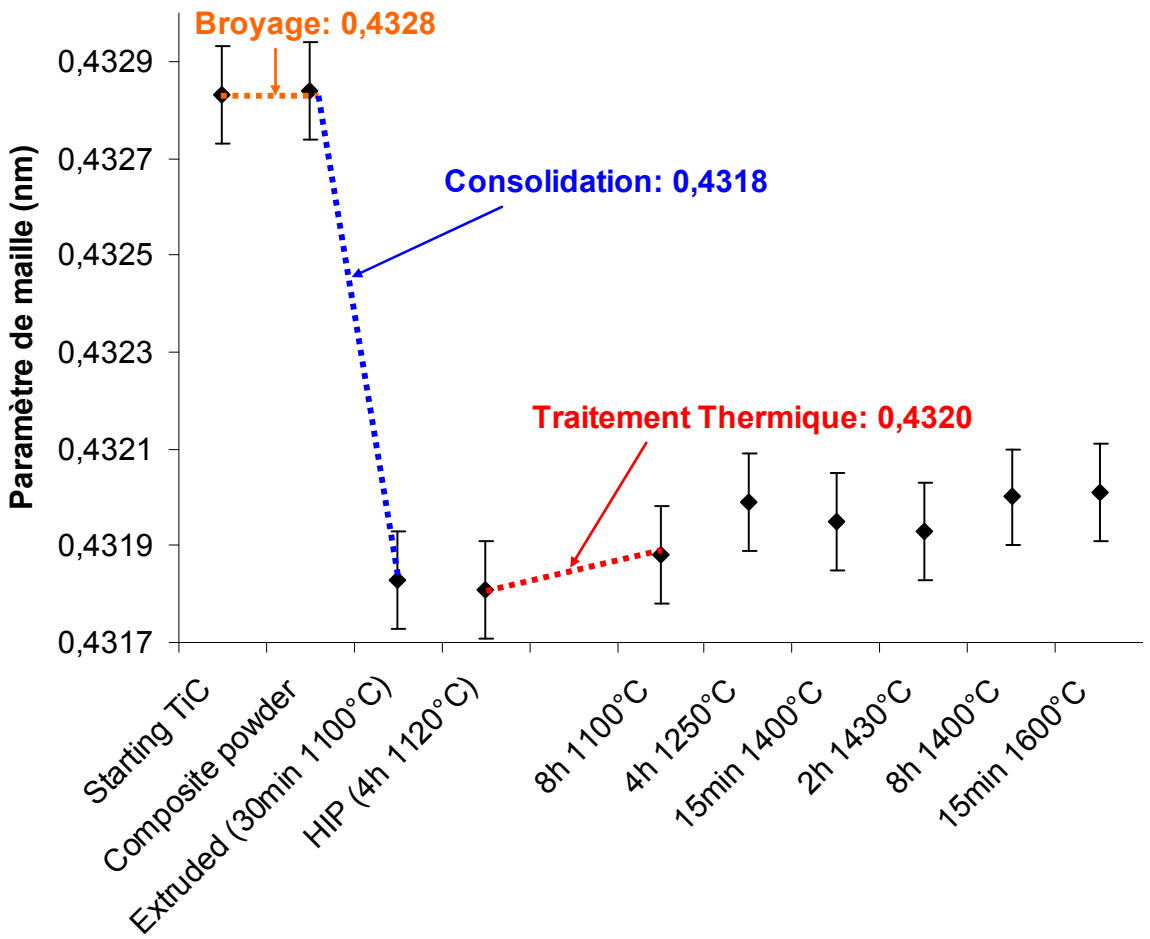


Figure VI.2 : Evolution du paramètre de maille de TiC au cours de l'élaboration et de traitements thermiques ultérieurs

Les analyses chimiques complètes d'échantillons types sont récapitulées dans le Tableau VI.1; le parallèle avec le paramètre de maille est fait dans le Tableau VI.2.

Tableau VI.1: Analyses chimiques élémentaires et paramètre de maille du TiC au cours du process

TiC départ	Fe	Ti	Cr	V	Mo	Si	C	O (dans TiC)	N
wt.%	0,05%	78,89%	0,01%	0,05%	0,00%	0,00%	19,83%	0,13%	0,55%
at.%	0,03%	49,22%	0,01%	0,03%	0,00%	0,00%	49,30%	0,24%	1,17%
TiC après broyage	Fe	Ti	Cr	V	Mo	Si	C	O (dans TiC)	N
wt.%	0,58%	69,31%	0,17%	0,00%	0,59%	0,04%	15,29%	8,02%	0,26%
at.%	0,32%	44,40%	0,10%	0,00%	0,19%	0,04%	39,02%	15,37%	0,56%
TiC après extrusion	Fe	Ti	Cr	V	Mo	Si	C	O (dans TiC)	N
wt.%	0,36%	70,30%	1,06%	0,88%	3,99%	0,03%	16,19%	3,72%	0,36%
at.%	0,20%	46,46%	0,64%	0,54%	1,31%	0,03%	42,64%	7,35%	0,81%
TiC après fusion	Fe	Ti	Cr	V	Mo	Si	C	O (dans TiC)	N
wt.%	0,01%	75,40%	0,11%	0,38%	2,22%	0,15%	17,00%	3,50%	0,22%
at.%	0,01%	48,28%	0,06%	0,23%	0,71%	0,16%	43,38%	6,70%	0,47%

Tableau VI.2: Analyse chimique et paramètre de maille du TiC au cours du process; M=Ti+Mo+V+Cr

	M (%at.)	C (%at.)	C/Ti (at.)	O (%at.)	a (nm)
TiC de départ	49,3%	49,3%	1,0	0,2%	0,4328
TiC après broyage	44,7%	39,0%	0.88	15,4%	0,4328
TiC après extrusion	49,0%	42,6%	0.92	7,4%	0,4318
TiC après fusion	49,3%	43,4%	0.90	6,7%	0,4319

Les changements de composition les plus importants qui affectent le renfort TiC concernent:

- l'oxygène dont la teneur augmente subitement après broyage et reste ensuite élevée;
- les éléments d'alliage de l'acier, Cr, Mo et V qui entrent dans TiC lors de la consolidation et restent abondants après traitement thermique;

– le rapport C/Ti qui était proche de 1 en atome dans TiC au départ, qui diminue à une valeur d'environ 0,9 dans TiC extrait de la poudre composite et conserve cette valeur après consolidation et traitements thermiques additionnels.

II. Considérations cinétiques

Tout échange chimique à l'interface acier/TiC dans nos matériaux à l'état solide implique une diffusion en phase solide des atomes dans chaque constituant, et cette diffusion est plus ou moins rapide. Il était donc important de rassembler les données de la littérature relatives à la diffusion en phase solide dans le fer et dans TiC. A partir de ces données, nous avons calculé des longueurs de diffusion, L, définies par:

$L = 2\sqrt{(Dt)}$

où t est le temps et D le coefficient d'interdiffusion. Cette longueur de diffusion, L, est un bon indicateur pour comparer les cinétiques de phénomènes de diffusion ou évaluer sur quelle distance ils se développent.

1. Diffusion dans le carbure de titane TiC

De nombreuses études ont été menées à la fin des années 60 sur la diffusion du carbone et du titane dans TiC [Shc65, Van66, Ade67, Ere67, Sar68, Sar69, Koh70, Kõy75, vL89b, vL89a, DB99]. Différentes techniques (diffusion par traceur, couple de diffusion…) ont été utilisées pour des coefficient d'auto diffusion, d'interdiffusion de Fick, de diffusion intrinsèque…

Les différents jeux de données recueillies sur les coefficients de diffusion dans TiC sont rassemblés et comparés sur la Figure VI.3.

On retiendra pour la diffusion du carbone dans TiC le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ déterminé par Van Loo [vL89a]. Selon la stœchiométrie du TiC, ce coefficient a pour valeur entre 1000 et 1600°C :

$$\tilde{D}(TiC_{1-y}) = 0.48e^{9.2y}\, exp(\frac{-39500}{T})$$

En 1989, Van Loo remarquait que le coefficient d'interdiffusion $\tilde{D}$ (en trait épais sur la Figure VI.3) ne pouvait pas être déduit du coefficient de diffusion intrinsèque du carbone déterminé par traceur D_C^* en raison de l'incertitude sur le facteur thermodynamique [vL89b]. Depuis, ce facteur est connu grâce à Jonsson : les données utilisées dans la base thermodynamique pour le calcul sont reportées (en trait pointillé) sur la Figure VI.3 [Jon96].

D'autre part, Sarian a démontré que $D_{Ti}^{*} << D_{C}^{*}$ [Sar69]. Nous constatons d'après la Figure VI.3 que le carbone diffuse au moins 10 000 fois plus vite que le titane dans TiC. La diffusion du carbone dans TiC est donc quasi-unidirectionnelle.

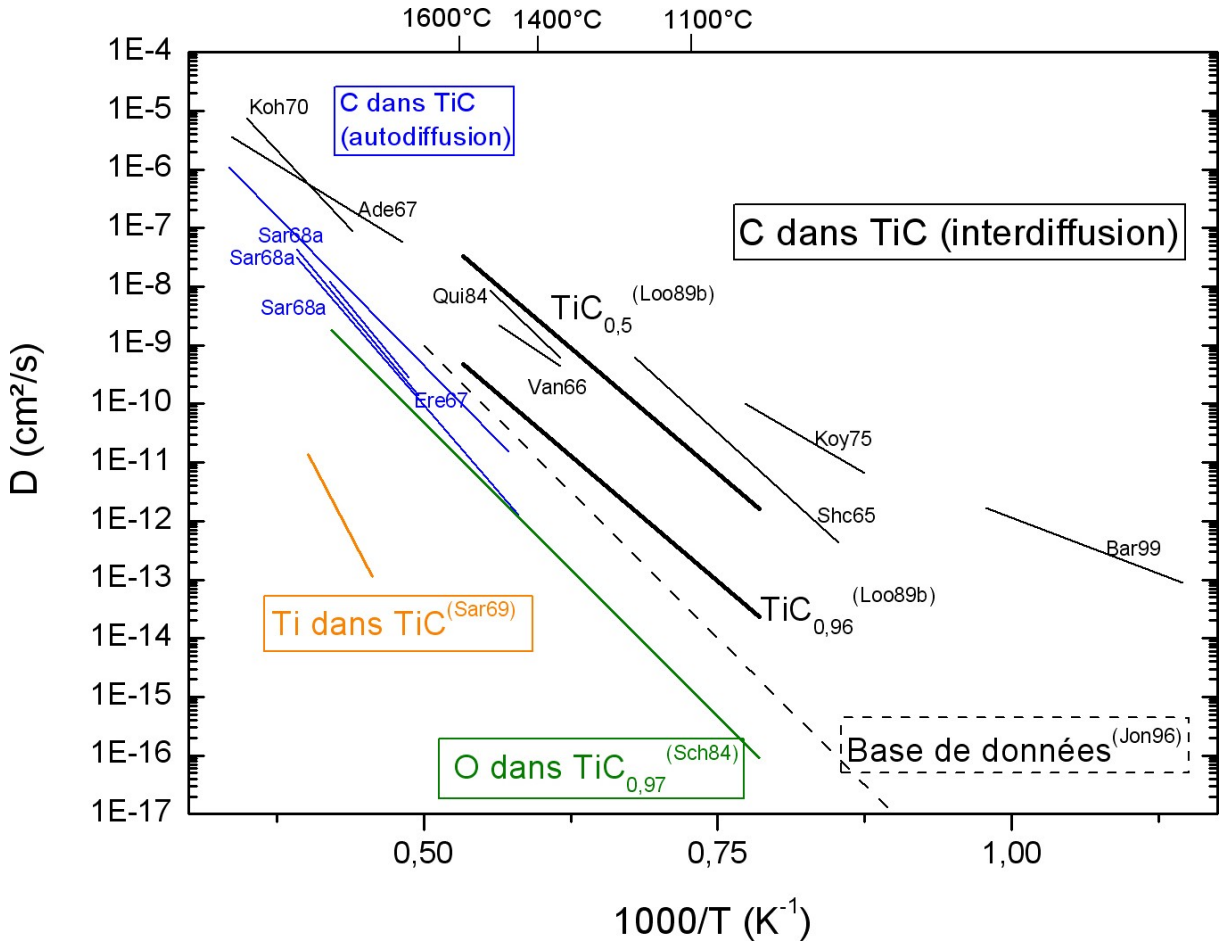


Figure VI.3 : Diffusion du carbone, de l'oxygène et du titane dans TiC [Shc65, Van66, Ade67, Ere67, Sar68, Sar69, Koh70, Sch84, Jon96, DB99]

Nous avons également reporté sur la Figure VI.3 les données relatives à la diffusion de l'oxygène dans TiC. On voit que cet élément diffuse 100 à 10 000 fois moins vite que le carbone selon que TiC est plus ou moins stœchiométrique.

Les longueurs de diffusion de l'oxygène, du carbone et du titane dans TiC pour une heure à 1100°C et 1000°C sont reportées dans le Tableau VI.3.

Tableau VI.3 : Longueurs de diffusion L=2√Dt dans TiC en 1h à 1100°C et à 1000°C

A 1100°C	D (cm²/s)	2√Dt (µm)	A 1000°C	D (cm²/s)	2√Dt (µm)
C dans $TiC_{0,96}$	2,2E-13	0.56	C dans $TiC_{0,96}$	2.4E-14	0.2
C dans $TiC_{0,5}$	1,5E-11	4.65	C dans $TiC_{0,5}$	2.0E-12	1.7
O dans TiC	5,0E-16	0,027	O dans TiC	1.0E-16	0.012
Ti dans TiC	~ 3E-24	~ 0,1nm	Ti dans TiC	~ 2E-26	~0.0002nm

2. Diffusion dans le fer

Des données relatives à la diffusion dans le fer du carbone, de l'oxygène, du titane ainsi que des éléments d'alliage de l'acier 32CDV13 sont rassemblées sur la Figure VI.4. Il apparaît qu'à la même température, le carbone diffuse beaucoup plus vite dans l'austénite que dans le carbure de titane. Traduite en longueur de diffusion, la différence est de plus d'un facteur 1000. A noter que la diffusion du carbone est encore plus facile dans la ferrite que dans l'austénite. Ceci est dû à la contraction du réseau à la transformation c.c en c.f.c. Cette remarque s'applique aussi aux autres éléments, Ti, Cr, Mo. On peut observer que leur vitesse de diffusion dans le fer est du même ordre que celle du carbone dans TiC. Les longueurs de diffusion pour un séjour de une heure à 1100°C et 1000°C sont données dans le Tableau VI.4.

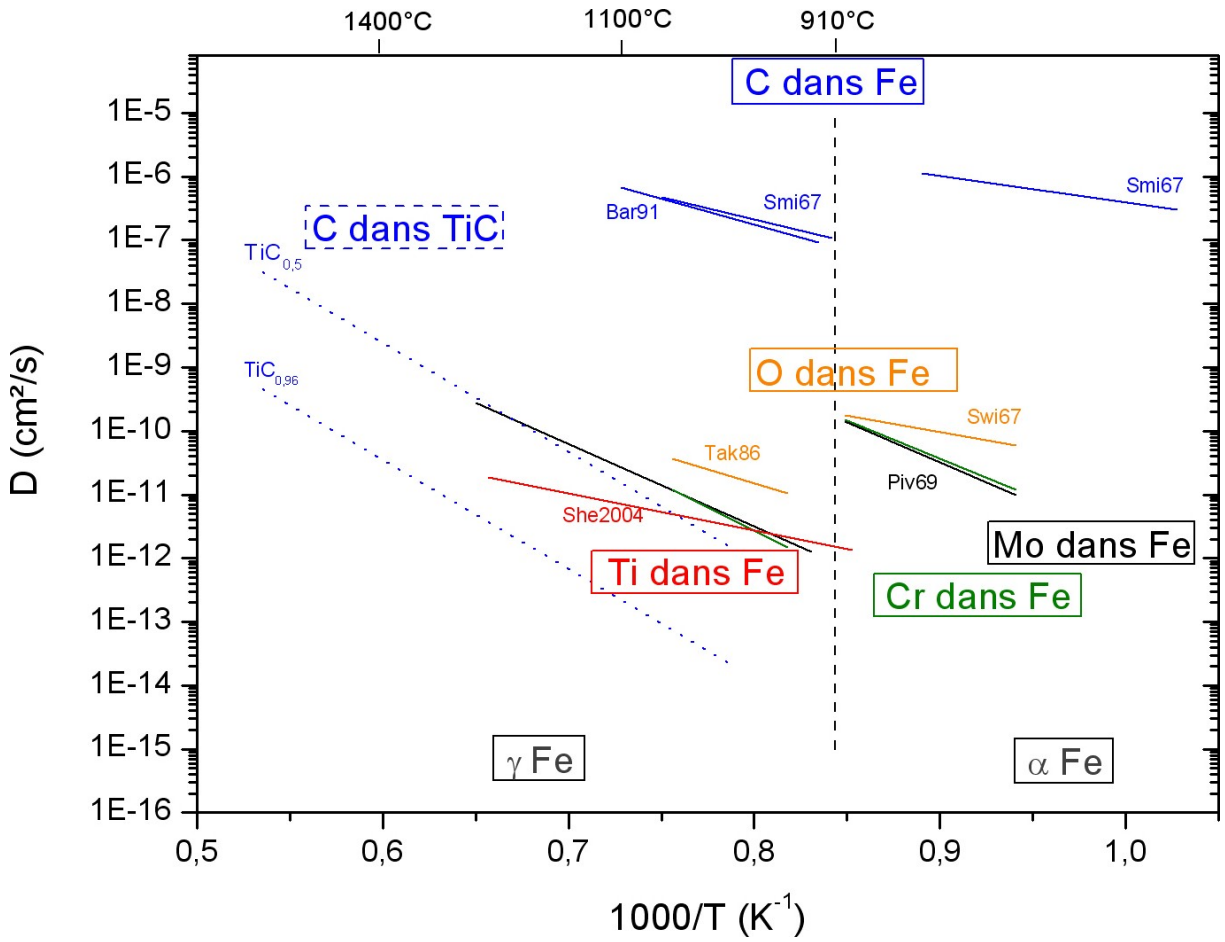


Figure VI.4: Diffusion du carbone, du chrome, du molybdène et de l'oxygène dans le fer [Swi67, Smi67, Piv69, Tak86, Bar91, She04]

Tableau VI.4 : Longueur de diffusion L=2√Dt dans le fer en 1h à 1100°C et 1000°C

A 1100°C	D (cm²/s)	2√Dt (µm)	A 1000°C	D (cm²/s)	2√Dt (µm)
C dans Fe	6,8E-07	1000	C dans Fe	2,8E-07	635
Cr/Mo dans Fe	2,7E-11	5.7	Cr/Mo dans Fe	5,5E-12	2,8
O dans Fe	6,3E-11	9.5	O dans Fe	2,2E-11	5,6
Ti dans Fe	7,2E-12	3.25	Ti dans Fe	3,6E-12	2,3

3. Impact sur les échanges dans les composites

On rappelle que les composites acier/TiC se caractérisent par une microstructure duplex composée de particules d'acier non renforcé dispersées dans un "liant" composite. Avant consolidation, les particules de TiC sont pour leur majeure part très fines, de taille comprise entre 15 et 60 nm. Après consolidation, ces particules ont grossi et se trouvent concentrées dans un "liant" dont les parois ont une épaisseur maximale de 5 µm. Dans le cas de

composites extrudés, les particules d'acier non renforcé sont des fibres de 1 à 4 µm de section. Dans les composites issus de HIP, ces particules d'acier non renforcé sont des sphéroïdes dont la petite section varie de 5 à 20 µm.

Si on compare ces dimensions caractéristiques avec les longueurs de diffusions calculées pour 1 h de maintien à 1100°C ou 1000°C, on peut faire les observations suivantes:

- concernant l'homogénéisation de TiC par diffusion en phase solide du carbone, elle sera presque terminée dès la fin du cycle de consolidation par extrusion et, a fortiori, par HIP. En effet, dans la poudre composite après broyage, un grand nombre de particules de TiC ont une taille de 10-60 nm (0,01-0,06 µm). Les longueurs de diffusion calculées pour 1h à 1000°C sont bien supérieures à la taille des particules. De ce fait, le carbone a largement le temps de diffuser à travers elles, à 1100°C comme à 1000°C. Par comparaison avec le carbone, dans les même conditions, de l'oxygène ne peut diffuser à cœur que dans les particules TiC les plus fines ;
- si maintenant on envisage la possibilité d'échanges entre le titane et un élément M par substitution dans le sous-réseau de Ti, ce qui implique une diffusion de Ti dans TiC, cet échange n'aura pas le temps de se faire, même en 4 h de consolidation par HIP vers 1100°C. En effet, la longueur de diffusion pour Ti à cette température est au moins 100 fois plus petite que la taille des plus petites particules de TiC ;
- enfin, pour ce qui est de l'homogénéisation par diffusion dans l'acier à 1000-1100°C, celle-ci sera toujours très facile pour le carbone, même à grande distance car cet élément diffuse très vite dans l'austénite (ainsi que la ferrite). Pour les autres éléments tels que le titane ou les éléments d'alliage de l'acier 32CDV13, Cr, V et Mo, l'homogénéisation au sein du liant, au sein des particules d'acier non renforcé et entre les deux à courte distance sera juste terminée dans le composite extrudé à 1100°C et austénitisé 45 min à 1010°C. Il en sera de même pour le composite HIP qui comporte des particules d'acier non renforcé plus grossières mais qui est maintenu longtemps (4 h) à 1120°C.

III. Processus responsables des évolutions observées.

1. Migration du carbone dans l'acier

Un premier processus physico-chimique a été mis en évidence dans un composite consolidé par extrusion. Il s'agit de la migration de carbone sur une grande distance, plusieurs centaines de micromètres, depuis les zones composites jusqu'à la paroi d'acier doux confinant le

composite. Ce processus n'implique pas directement l'interface acier/TiC, mais indirectement, il peut influer sur les échanges qui s'y produisent.

La migration du carbone sur une grande distance est rendue possible par la grande mobilité de cet élément dans l'austénite aux températures atteintes dans le cycle de consolidation. Le moteur de la diffusion est le gradient d'activité chimique qui existe, pour le carbone, entre le composite où son activité est élevée et la gaine d'acier doux où cette activité est faible. Pour les barreaux extrudés, ce processus de transfert d'une fraction du carbone contenu dans le composite vers la gaine d'acier doux qui l'entoure va tendre à faire baisser la teneur en carbone dans la matrice du composite. Dans le cas de composites HIP qui sont, eux aussi, enfermés dans un container en acier doux, le phénomène pourrait prendre une ampleur considérable puisqu'un contact composite/container est maintenu pendant 4h à 1120°C. Cependant, le container en acier doux a une épaisseur moindre. De ce fait, il acquiert rapidement la teneur en carbone d'équilibre avec la matrice du composite et le transfert s'arrête.

2. 2. Mise en équilibre du couple acier/TiC

Dans le Chapitre I III. 5, nous avons mis en avant le fait que si la phase TiC était en équilibre à 1000-1400°C avec la phase austénite γ, en revanche à chaque température et à chaque composition en carbone de γ (saturé en Ti) correspond une composition d'équilibre en carbone de TiC. Cette composition est située à l'autre extrémité de la conode joignant les deux phases dans le domaine d'équilibre TiC+γ.

Dans le système ternaire C-Fe-Ti, on dispose de données thermodynamiques qui permettent de calculer les compositions des deux phases pour cet équilibre qui est monovariant sous pression constante et à une température donnée. Ainsi, pour le mélange de 17% en masse de $TiC_{0.96}$ (dont 0.2% de carbone libre) et de 83% de fer à 0.32% en masse de carbone, on calcule qu'à l'équilibre à 1100°C, le fer (austénite) doit contenir 0.51% de carbone et la composition de TiC doit passer de $TiC_{0.96}$ à $TiC_{0.925}$ selon l'équation chimique:

$$\mathbf{TiC_{0.96} \rightarrow TiC_{0.925} + 0.035C} \qquad \textbf{VI.1}$$

Cet ajustement de composition entre les deux phases va se faire par échange des atomes de C et Ti, à l'interface Fe/TiC et diffusion en phase solide dans chaque constituant. L'interdiffusion va se poursuivre jusqu'à ce que les compositions d'équilibre soient atteintes,

c'est à dire jusqu'à ce que les activités des trois éléments soient égales de part et d'autre de l'interface. Il s'agit donc d'une véritable réaction chimique d'interface, même si aucun composé nouveau n'apparaît. D'après les considérations précédentes, les vitesses d'interdiffusion sont suffisantes pour que l'équilibre chimique matrice/renfort dans le système ternaire C-Fe-Ti puisse être atteint à l'issue du cycle d'élaboration.

Après extraction du composite consolidé par extrusion, nous obtenons un TiC dans lequel le rapport atomique Ti/C est proche de 0.925. On pourrait remarquer que l'accord entre calcul et expérience est assez bon et se satisfaire de ce résultat, mais nous verrons plus loin que la réalité est plus complexe.

En utilisant une base de données thermodynamiques plus étendue TCFE6, on peut prendre en compte dans le calcul d'équilibre tous les éléments présents dans l'acier 32CDV13, en particulier Cr, Mo et V. Les résultats sont peu différents pour ce qui est des teneurs en carbone dans l'acier et TiC. La différence la plus notable vient du fait que ces éléments peuvent entrer en solution solide dans le réseau cristallin de TiC, ce qui doit théoriquement entraîner une légère augmentation de la fraction volumique de renfort.

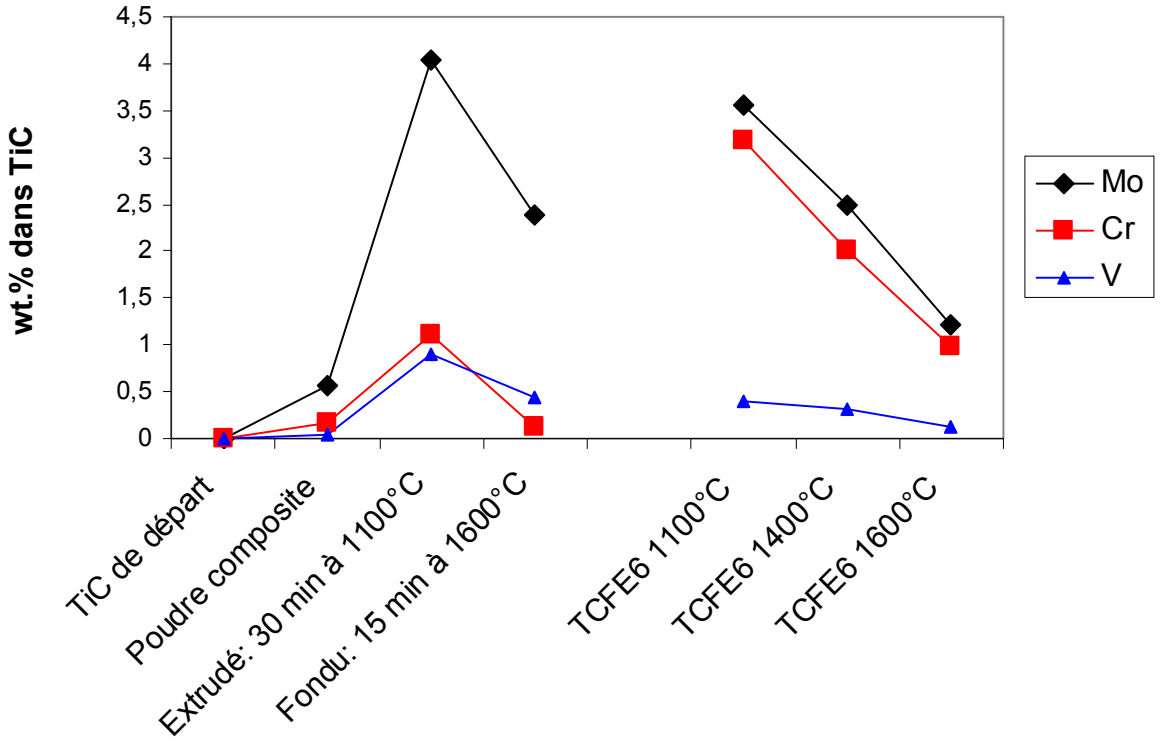


Figure VI.5: Evolution de la teneur en Cr, Mo et V du TiC dans le composite acier/TiC au cours de l'élaboration. Compositions d'équilibre dans le composite d'après la base de données TCFE6.

Des calculs d'équilibre sur la base TCFE6 ont aussi été effectués avec les mêmes compositions initiales, mais à plus haute température : 1400°C (matrice encore solide) et

1600°C (matrice liquide). Les concentrations d'équilibres ainsi calculées pour Mo, Cr et V dans TiC sont portées graphiquement sur la Figure VI.5 où elles peuvent être directement comparées aux teneurs déterminées expérimentalement par analyse chimique élémentaire. On voit que le calcul surestime la teneur en chrome dans TiC et sous-estime les teneurs en Mo et V. Toutefois, calcul et analyses chimiques donnent la même tendance : plus la température est élevée, moins ces éléments sont abondants dans TiC. Cette dernière observation n'a de sens que si l'équilibre entre TiC et l'acier est atteint dès la consolidation, ce que tendent à indiquer les longueurs de diffusion calculées précédemment. Un autre argument dans ce sens est apporté dans la section qui suit.

3. Mûrissement d'Ostwald

Nous avons constaté que la taille de particule ou cristallite de TiC augmente dès l'étape de consolidation et que cette augmentation se poursuit lors des traitements thermiques ultérieurs, ceci d'autant plus que le temps de traitement est long ou la température élevée. Une telle évolution fait naturellement penser à un processus de mûrissement d'Ostwald. Dans ce processus, les gouttelettes d'une émulsion ou les précipités dans une matrice grossissent lorsque leur rayon dépasse une valeur critique, ceci aux dépens des particules de rayon inférieur qui se dissolvent et disparaissent. La minimisation de l'énergie interfaciale est la force motrice de ce processus. Dans notre cas, son développement implique que des atomes de C et Ti migrent par diffusion en phase solide (T < 1450°C) dans la matrice d'acier, des petites particules de TiC vers les plus grosses.

D'après l'étude faite par Lifshitz, Slyonov et Wagner [Lif61, Wag61], la taille moyenne à la puissance 3 des particules augmente linéairement avec le temps selon la loi (théorie LSW) :

$$\mathbf{r^3 - r_0^3 = k(T).\ t} \qquad \textbf{VI.2}$$

où r est la taille moyenne de particule au temps t, r_0 la taille moyenne à t=0, k une constante à température donnée.

Les conditions d'application de cette loi sont que la distribution en volume ne change pas et que seule la taille moyenne augmente en fonction du temps à une température donnée. Mais la première condition dans notre cas est que le renfort TiC soit en équilibre avec la matrice d'acier. Tant que cela n'est pas le cas, par exemple tant que l'acier n'est pas saturé en titane, les particules de TiC ne peuvent pas grossir ; au contraire, elles se dissolvent.

Nous avons porté graphiquement sur la Figure VI.6 la taille moyenne des particules au cube en fonction du temps, pour les températures de 1250°C et 1400°C. On peut voir qu'à 1250°C, l'évolution de taille de particules suit effectivement une loi du type $r^3=kt+r_0^3$, avec r_0=149 nm. Cette valeur de r_0 est de l'ordre de la taille moyenne de l'ensemble des particules dans le composite extrudé. A 1400°C, la dépendance linéaire de r^3 est moins évidente mais le contrôle de température a été plus difficile. Le fait que la valeur de r_0 soit bien plus grande que précédemment (environ 400 nm au lieu de 149 nm) peut s'expliquer par la durée importante du régime transitoire (3h) pour atteindre 1400°C.

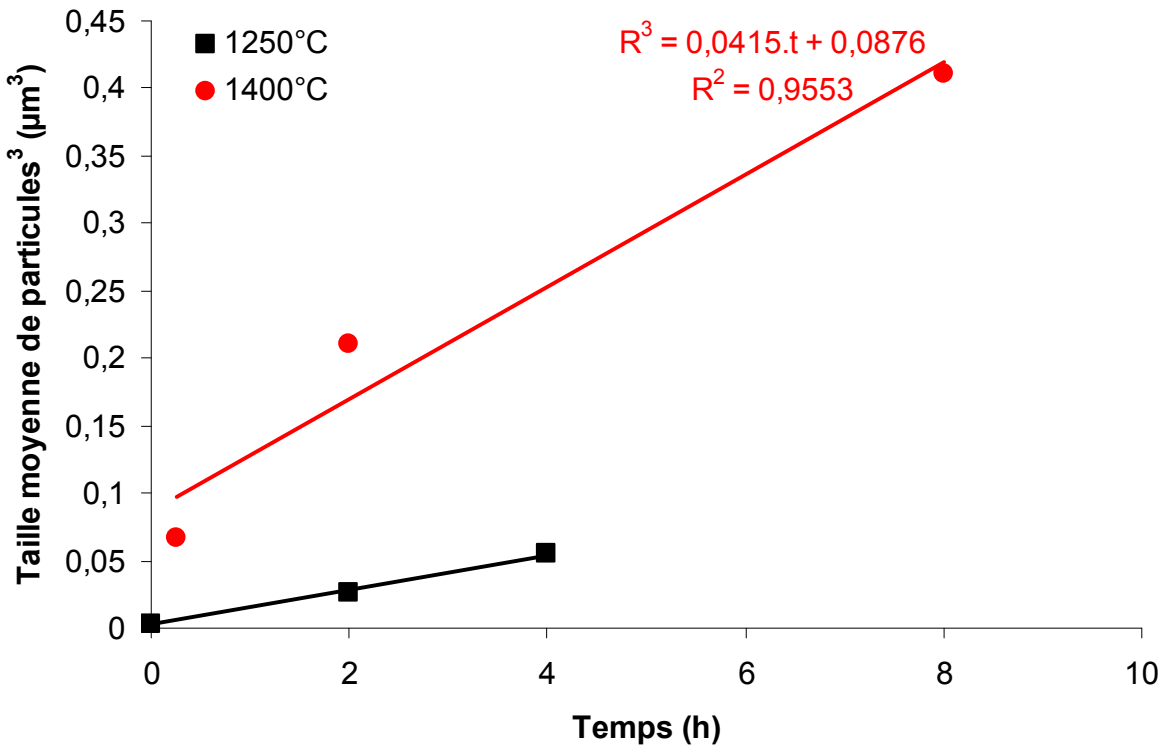


Figure VI.6 : Evolution de la taille de particules au cube en fonction du temps de maintien à 1250°C et 1400°C

En résumé, l'évolution des tailles de cristallites de TiC mesurées après différents traitements thermiques est très cohérente avec un processus de mûrissement d'Ostwald qui fait disparaître les plus petites particules au profit des plus grosses. Le fait que ce grossissement se produise dès 1100°C confirme que dans le composite extrudé, et a fortiori dans le composite consolidé par HIP, les constituants acier et TiC sont en équilibre thermodynamique dès la fin du cycle de consolidation. A ce stade, TiC a intégré en solution solide une fraction des principaux éléments d'alliages de l'acier que sont Mo (1.31at.%), Cr (0.64at.%) et V (0.54at.%). Si on

considère que la diffusion de ces éléments en solution solide dans TiC se fait à la même vitesse que celle de Ti, cette diffusion n'a pas le temps de se faire au cours du cycle d'élaboration de nos composites. Mais dans la mesure où l'on est dans un processus de mûrissement d'Ostwald caractérisé par une croissance couche par couche des faces de cristallites de renfort, Mo, Cr et V n'ont pas à diffuser dans TiC pour être incorporés. Leur migration par diffusion en phase solide dans l'acier suffit et cette dernière est tout à fait possible. On a alors affaire à un renfort non plus de $TiC_{0,96}$ pur mais de MC_y avec M = Ti+Cr+V+Mo.

IV. Paramètre de maille de TiC et composition chimique

Nous avons vu au Chapitre I-IV. -2, p. 41 que la structure cubique de TiC pouvait accommoder en solution solide un certain nombre d'éléments métalliques, en particulier Cr, V et Mo (substitution sur Ti), ainsi que de l'oxygène et de l'azote (substitution sur C). Dans tous les cas ces substitutions se traduisent par une décroissance du paramètre de maille *a*.

Pour notre composite acier/TiC, le paramètre de maille, *a*, chute au moment de la consolidation de 0.4328 nm à 0.4318 nm :

- si on se réfère aux données rassemblées au Chapitre I IV. 2, cette diminution de paramètre de maille de TiC ne peut être attribuée à l'entrée dans le réseau du carbure d'éléments métalliques tels que Mo, Cr et V à raison respectivement de 4wt.%, 1wt.% et 0.9wt.%. Ces teneurs en éléments de substitution sont trop basses pour produire un effet notable sur le paramètre de maille, a ;
- si maintenant on considère la valeur du rapport C/Ti, on voit que ce rapport change notablement après broyage, puis n'évolue pratiquement plus. Initialement de 1, ce rapport vaut environ 0.9 après consolidation et aussi après traitement thermique. Si on ramène ce résultat aux données du Chapitre I-III. -1.2 , p. 29sur la variation du paramètre de maille en fonction du rapport C/Ti (Figure VI.7), on voit clairement que la diminution du paramètre de maille de TiC après extrusion est trop importante pour être simplement due à la diminution du rapport atomique C/Ti ;
- c'est donc du côté d'autres éléments que Mo, Cr, V et C présents dans TiC qu'il faut chercher la raison de la diminution de paramètre de maille observée. A ce stade, seul la présence d'oxygène, élément effectivement caractérisé dans TiC par analyse chimique élémentaire à un niveau variable de 3,5 à 4wt.%, permet d'expliquer cette diminution (les

points expérimentaux et l'évolution du paramètre de maille de la solution solide $TiC_{1-x}O_x$ sont reportés sur la Figure VI.8) [Neu72].

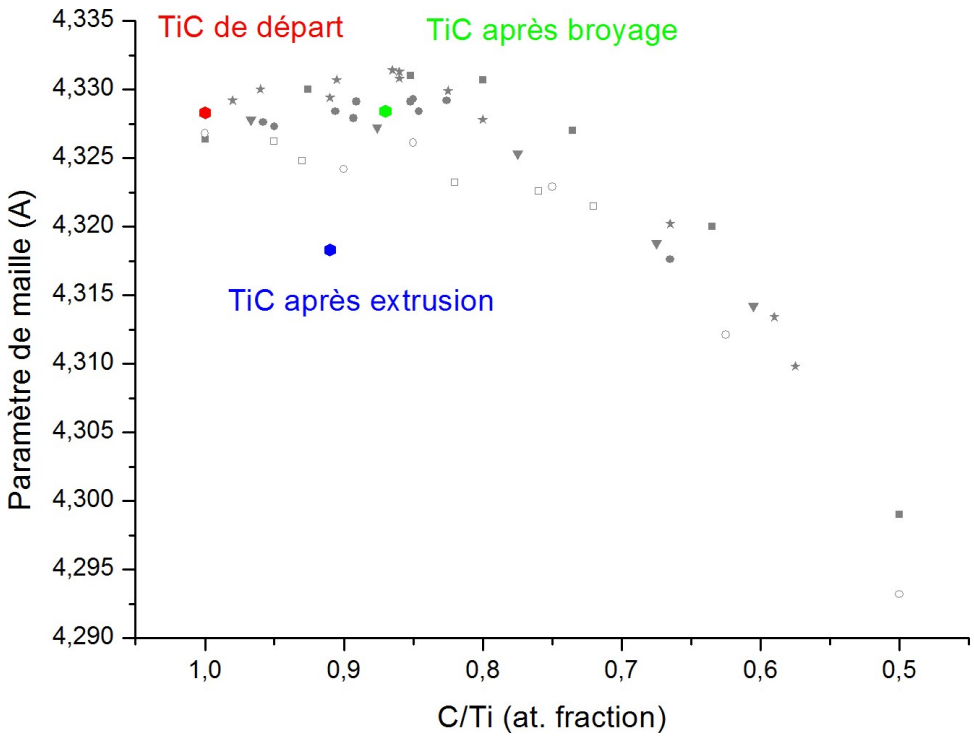


Figure VI.7 : Points expérimentaux et évolution du paramètre de maille en fonction de C/Ti d'après [Ram68, Sto67, Kip75, Fer03]

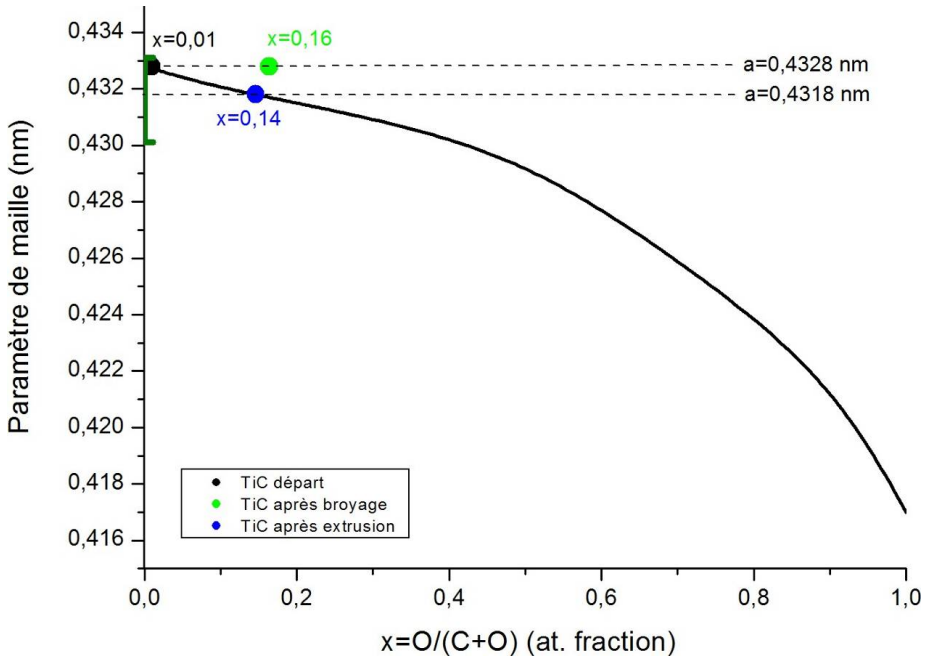


Figure VI.8 : Points expérimentaux et évolution du paramètre de maille de $TiC_{1-x}O_x$ en fonction de O/C+O [Neu72].

L'appartenance du point correspondant à TiC après extrusion à la courbe d'évolution du paramètre de maille de TiC_yO_z confirme qu'après consolidation, TiC est en réalité une phase oxycarbure de titane avec en solution solide d'autres éléments mineurs (Mo, Cr, V) que nous ne prendrons plus en considération dans la suite car, a priori, sans effet sur les phénomènes décrits. D'après son analyse chimique et la valeur du paramètre *a*, notre renfort oxycarbure a pour composition molaire $TiC_{0.85}O_{0.15}$.

V. Incorporation de l'oxygène dans TiC

1. Mécanisme

Pour décrire l'incorporation de l'oxygène dans nos composites, nous proposons un mécanisme en deux étapes successives qui se déroulent respectivement pendant le broyage puis pendant la consolidation.

Le broyage à haute énergie du mélange acier+TiC fragmente les particules de carbure, ce qui révèle en permanence des « surfaces fraîches ». Si ces surfaces fraîches de TiC ainsi créées se trouvent en contact avec une atmosphère de gaz neutre polluée par de l'oxygène et de l'humidité résiduels, elles vont pouvoir s'oxyder rapidement en TiO_2, ceci d'autant plus facilement que le broyage peut donner lieu très localement à un échauffement de plusieurs centaines de degrés. Dans le cas de particules de TiC très fines (15-60 nm), nous avons montré que la formation de TiO_2 sous la forme "basse température" anatase était possible dès 380°C et ceci, sous très faible pression partielle d'oxygène et /ou de vapeur d'eau (Chapitre III-III. -2, p. 92). En se référant aux données de la littérature, nous avons déjà écrit pour cette oxydation, (Chapitre III-III. -2.4 , p. 99) les trois principales réactions suivantes :

$$\mathbf{TiC + 2O_2 \rightarrow TiO_2 + CO_2} \qquad \textbf{VI.3}$$

$$\mathbf{TiC + 2H_2O \rightarrow TiO_2 + 2H_2 + C} \qquad \textbf{VI.4}$$

$$\mathbf{TiC + O_2 \rightarrow TiO_2 + C} \qquad \textbf{VI.5}$$

Il est très probable que ces trois réactions se produisent simultanément dans le broyeur. On peut cependant remarquer qu'au fur et à mesure que l'atmosphère du broyeur va se raréfier en oxygène et humidité résiduels, on tendra à libérer le carbone plutôt sous forme élémentaire solide que sous forme de dioxyde gazeux. On peut aussi remarquer que c'est en début de

broyage que l'oxydation sera la plus rapide, quand les "boulettes" composites ne sont pas encore formées (donc que TiC n'est pas encore protégé par de l'acier) et que l'oxygène ou l'eau ne se sont pas encore combinés avec TiC.
Lorsque l'on a dosé 8wt.% d'oxygène dans TiC extrait de la poudre composite et séché, cet élément était combiné sous forme d'oxyde TiO_2 anatase à la surface de TiC. Nous avons calculé que sur des cubes de TiC de 30 nm d'arête, 8wt.% d'oxygène correspondent à une épaisseur d'oxyde TiO_2 de l'ordre de 1 nm. Comme les particules fines de TiC peuvent s'oxyder lors de leur extraction et de leur séchage, il n'est pas possible de préciser quelle part de ces 8wt.% d'oxygène analysés était présente sur TiC à l'issue du broyage et quelle part a été apportée par l'extraction et le séchage. Tout ce que l'on peut dire, c'est que si de l'oxygène et de l'eau étaient présents dans le broyeur lorsqu'il a été fermé sous gaz neutre, ils ont été fixés sous forme d'oxyde TiO_2 à la surface de TiC au cours du broyage.

Dans une deuxième étape qui se déroule au cours de la consolidation vers 1100°C et du recuit d'austénitisation à 1010°C, le carbure TiC réagit à l'état solide avec son oxyde de surface TiO_2 pour donner de l'oxycarbure de titane. Deux réactions sont théoriquement possibles :

$$\mathbf{2TiO_2 + nTiC \rightarrow Ti_{n+2}C_{n-1}O_2 + CO_2} \qquad \textbf{VI.6}$$

$$\mathbf{TiO_2 + nTiC \rightarrow Ti_{n+1}C_{n-1}O_2 + C} \qquad \textbf{VI.7}$$

Pendant toute sa consolidation entre 1100 et 1000°C, le composite est confiné à l'intérieur d'une enceinte en acier sans volume mort qui a été préalablement scellée sous vide. Dans ces conditions, la réaction VI.7 dans laquelle le carbone est libéré sous forme élémentaire est privilégiée, ceci d'autant plus que la réaction se déroule au contact d'austénite dans laquelle ce carbone est soluble et très mobile.

En résumé, l'oxygène fixé sur TiC sous forme d'anatase solide TiO_2 pendant le broyage se substitue au carbone de TiC au cours du cycle de consolidation à plus de 1000°C pour donner de l'oxycarbure de titane. Cette substitution libère du carbone qui se dissout et diffuse très rapidement dans l'acier qui est sous forme d'austénite à ces températures.
Ces deux étapes successives peuvent être visualisées schématiquement sur la coupe isotherme Ti-C-O construite sur la Figure VI.9 d'après des données de la littérature. Sur cette coupe, le point noir représente la composition de TiC de départ, le point bleu celle de TiC extrait de la

poudre broyée et le point rouge celle de TiC après consolidation par extrusion. On remarque que le point bleu se situe pratiquement sur la ligne TiC-TiO_2, ce qui tend à indiquer que TiC s'oxyde en TiO_2 essentiellement selon la réaction VI.3. Le mélange TiC-TiO_2 ainsi obtenu est hors d'équilibre, donc il évolue dès que la température le permet. On rappelle qu'il contient « trop » de TiO_2 car une fraction de cet oxyde s'est formée non pas pendant le broyage, mais lors du séchage du renfort extrait. Pour passer du point bleu au point rouge sur la Figure VI.9, il faut donc laisser de côté cette fraction de TiO_2 excédentaire, c'est-à-dire environ la moitié du TiO_2 total, et faire réagir l'autre moitié sur TiC selon la réaction VI.7 pour former l'oxycarbure $TiC_{0.85}O_{0.15}$ et du carbone élémentaire qui co-existent à l'équilibre.

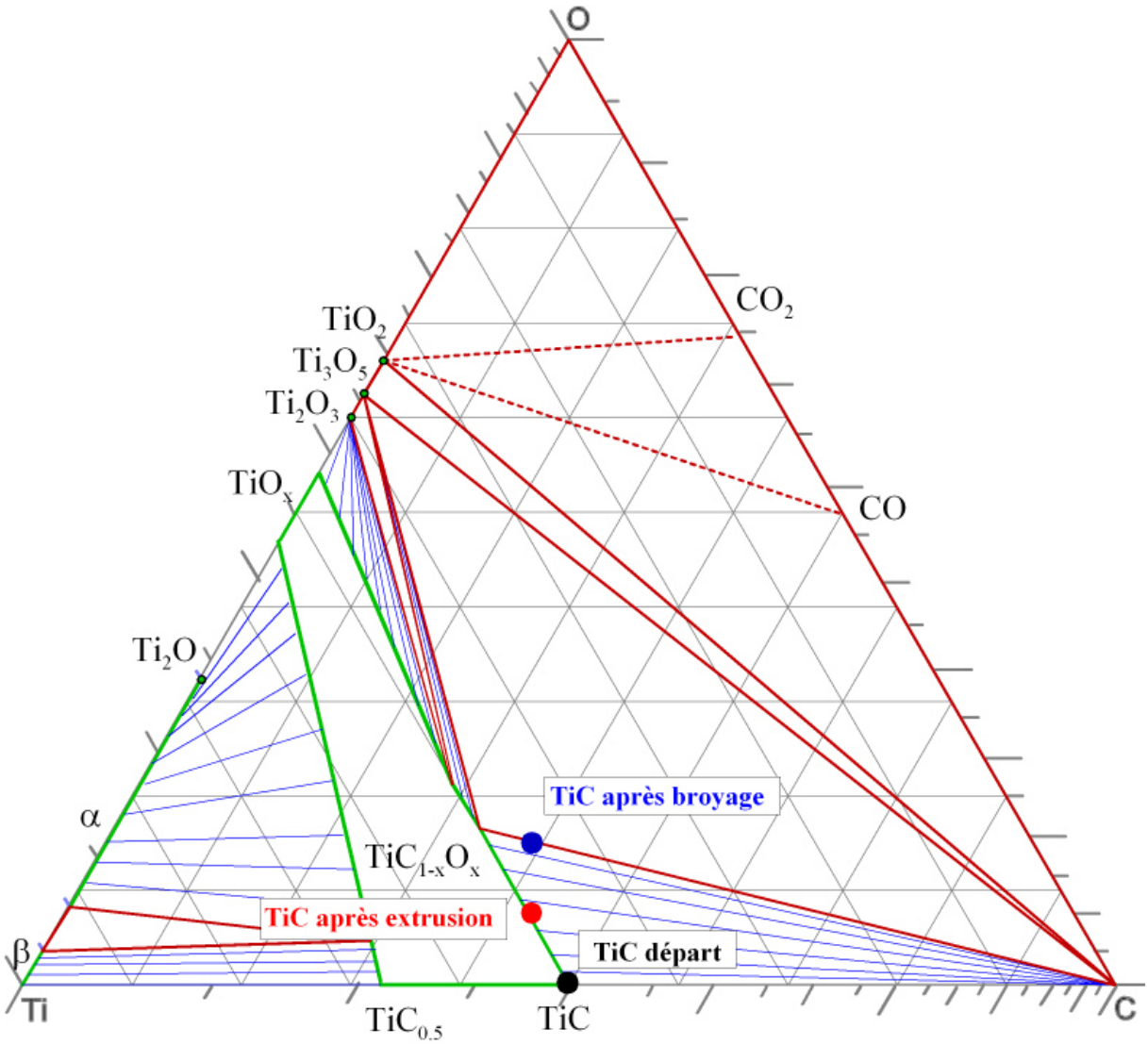


Figure VI.9 : Section isotherme à 1300°C du diagramme C-O-Ti d'après [Has81] et points expérimentaux (grille en at.%, axes en wt.%)

2. Conséquences sur la microstructure de la matrice

Dans le système ternaire C-Fe-Ti, nous avons calculé au Chapitre I III. que pour un mélange (Fe+0.32%C)-$TiC_{0.96}$ à 17% en masse de $TiC_{0.96}$ (dont 0.2% de carbone libre) équilibré à 1100°C, la composition de TiC devait passer de $TiC_{0.96}$ à $TiC_{0.925}$ et corrélativement, la matrice métallique (austénite) devait s'enrichir en carbone jusqu'à une teneur de 0.51% en masse.

On sait maintenant que pour mieux approcher les compositions d'équilibre de notre système, il faut aussi prendre en compte l'oxygène. Un calcul thermodynamique classique n'est cependant pas possible car les données nécessaires sur la phase $TiC_{1-x}O_x$ n'existent pas encore. On part donc d'un résultat expérimental, à savoir qu'à 1100°C, il s'est formé par réaction avec l'acier 32CDV13 à 0.32% de carbone un oxycarbure de composition $TiC_{0.85}O_{0.15}$. Pour former cet oxycarbure à partir de $TiC_{0.96}$, il a fallu remplacer des atomes de carbone par des atomes d'oxygène dans la structure du carbure selon l'équation chimique:

$$TiC_{0.96} + 0.075\ O_2 \rightarrow TiC_{0.85}O_{0.15} + 0.11\ C \qquad (6)$$

Le carbone ainsi libéré s'est dissout dans l'acier. Pour les mêmes conditions initiales que dans le système Fe-Ti-C, un calcul de bilan de matière montre que dans le système Fe-Ti-C-O, la composition finale de l'austénite ne sera plus de 0.51% de carbone en masse, mais de 0.82wt.%.

Ce supplément de carbone libéré dans la matrice du fait de l'entrée d'oxygène dans le réseau de TiC peut avoir un impact important sur la microstructure de la matrice du composite. En effet, la composition de 0.82wt.%C calculée dans le système Fe-Ti-C-O correspond à un acier eutectoïde (0.8wt%), donc de microstructure perlitique à température ambiante. Les observations microstructurales de la matrice du composite extrudé révèlent effectivement la présence dans les fibres d'acier non renforcé entourées de liant de nombreuses zones ferrito-perlitiques (Chapitre IV-I. -1, p. 102). Dans le composite consolidé par HIP, c'est encore plus net : les particules d'acier non renforcé ont une microstructure très proche de perlitique (Chapitre IV-I. -2, p. 111). Pour rappel, l'acier 32CDV13 non renforcé présente, après le même cycle de consolidation que le composite HIP, une microstructure essentiellement martensitique dont la cémentite Fe_3C est absente (Chapitre IV-I. -3 p. 115).

CONCLUSIONS

On rappelle que ce travail de thèse a été effectué dans le cadre d'un programme de recherche en cours (programme AMETIS) dont le principal objectif sur le plan appliqué est d'élaborer, par métallurgie des poudres, des pièces à hautes propriétés mécaniques spécifiques en matériau composite à matrice métallique renforcée par des particules submicroniques d'un carbure réfractaire (TiC, SiC, B_4C…).

Notre contribution à ce programme est axée sur les problèmes de compatibilité chimique entre renfort et matrice, thématique sur laquelle le Laboratoire LMI a acquis une expérience de longue date. Plus précisément, nous avons eu comme objectifs d'identifier, d'analyser, de quantifier et de modéliser les processus physico-chimiques susceptibles de se développer à l'interface matrice/renfort au cours des différentes étapes de l'élaboration de ces composites à matrice métallique, en particulier lors de leur consolidation à haute température. Nos recherches ont été focalisées sur un matériau considéré comme matériau modèle associant une matrice d'acier réputé « robuste », la nuance 32CDV13 contenant en masse 0.32% de carbone, 3% de chrome et 1% de molybdène, et des particules de carbure de titane TiC riche en carbone ($TiC_{0.96}$), à raison de 25% en volume (soit 17% en masse) dans le matériau composite.

Sur le plan thermodynamique, les données de la littérature sur le système ternaire C-Fe-Ti nous ont confirmé que le carbure de titane et le fer sont chimiquement compatibles. En d'autres termes, lorsque ces deux constituants sont mis en présence, il ne doit pas apparaître de nouveau composé et si une interaction chimique se développe, elle se limite à un ajustement de composition d'une part du fer, qui dissout un peu de carbone et très peu de titane et, d'autre part, du carbure dont le rapport C/C+Ti peut légèrement évoluer (la solubilité du fer dans TiC est négligeable à $T < 1200°C$). Si on se place dans un système d'ordre supérieur incluant tous les éléments d'alliage de l'acier, les échanges sont plus nombreux et variés mais le principe de la conservation des deux phases de départ sans apparition de phase nouvelle demeure ; au lieu de TiC, on a à l'équilibre un carbure MC avec M = Ti+Cr+Mo+V+….

Pour aller plus loin dans l'étude de la physico-chimie d'interface de ce composite, nous avons adopté une stratégie consistant à extraire par dissolution chimique sélective le renfort TiC du composite. On pouvait ainsi s'affranchir des effets de la matrice acier qui représente 83% en masse du matériau et caractériser plus finement le renfort après broyage à haute énergie des poudres ou après consolidation à haute température. De plus, afin d'accentuer et/ou accélérer les échanges renfort/matrice, nous avons soumis un matériau extrudé industriellement à 1100°C à des traitements thermiques additionnels à plus haute température.

Nous avons ainsi pu mettre clairement en évidence des évolutions de la forme des particules de TiC, de leur taille, de la taille des cristallites les constituant, de leur composition chimique et de leur paramètre de maille (TiC est un carbure de symétrie cubique Fm-3m). Ces évolutions ont été résumées dans le dernier chapitre. En plus de la fragmentation des particules qui résulte du broyage mécanique à haute énergie, quatre processus physico-chimiques principaux ont été identifiés comme étant responsable de ces évolutions. Ces processus sont :

- la mise en équilibre thermodynamique du système acier/TiC par réaction d'interface ;
- la migration de carbone sur une grande distance depuis le composite riche en carbone vers sa gaine en acier très pauvre en carbone ;
- la disparition des petites particules de TiC au profit de plus grosses par mûrissement d'Oswald ;
- l'incorporation de l'oxygène dans le réseau de TiC pour former de l'oxycarbure de titane.

Les deux premiers processus étaient prévisibles par calcul thermodynamique ou considérations thermocinétiques a priori. La disparition des petites particules de TiC au profit de plus grosses par mûrissement d'Oswald était elle aussi prévisible, mais son ampleur nous a quelque peu surpris. Enfin la formation d'oxycarbure de titane consécutive à l'oxydation superficielle de TiC au cours du broyage était doublement imprévisible. En effet, d'une part aucune donnée ne laissait penser que TiC puisse s'oxyder aussi facilement à basse température en présence de seulement des traces d'oxygène (sous forme O_2 ou H_2O) : nos résultats d'ATG sur poudre fine ont sur ce point apporté une confirmation claire. D'autre part, l'absence de données thermodynamiques sur le système ternaire C-O-Ti ne permet pas de prendre correctement en compte l'oxygène dans les calculs d'équilibre.

La formation d'oxycarbure de titane par réaction à l'état solide entre TiO_2 et TiC a pour conséquence la libération, dans la matrice d'acier, de plus de carbone que ne le prévoient les calculs d'équilibre que l'on peut effectuer. C'est ainsi que nous avons trouvé l'explication rationnelle à la présence, dans les particules d'acier non renforcé de nos composites, d'une quantité de carbone (sous forme de perlite) qui, sans transfert oxygène-carbone, apparaissait comme anormalement grande.

Tous ces processus impliquent l'interdiffusion en phase solide des atomes de divers éléments à travers l'interface acier/TiC et au sein de chaque constituant. Pour trois de ces processus, mise en équilibre, migration de carbone et formation d'oxycarbure, le moteur de l'interdiffusion en phase solide est « l'écart à l'équilibre » ou en d'autres termes, le gradient d'activité (de potentiel) chimique. Pour le mûrissement d'Oswald, le moteur de la diffusion est la différence d'énergie d'interface entre particules ou cristallites de taille différentes. Nous avons vérifié que les températures et durées des traitements que subissait le composite au cours de son élaboration étaient compatibles avec le déroulement de ces processus, compte tenu des dimensions caractéristiques de nos composites à microstructure duplex.

L'identification et la compréhension des mécanismes responsables des échanges de matière à travers l'interface matrice/renfort dans le composite modèle acier/TiC élaboré par métallurgie des poudres constituent une base utilisable pour le développement d'autres matériaux composites à matrice métallique similaires. Ainsi, un composite à matrice titane ou alliage de titane et renfort TiC est en cours de développement par la société Mecachrome. La méthodologie que nous avons choisi de mettre en œuvre pour étudier spécifiquement le renfort en procédant à son extraction du composite devrait pouvoir être transposée au composites à matrice titane moyennant quelques ajustements. De plus, les résultats de ce travail de thèse sur le composite acier/TiC permettent, dans une certaine mesure, de prévoir les mécanismes physico-chimiques qui vont se développer dans le composite titane/TiC au cours de son élaboration et d'anticiper leurs conséquences potentielles sur le matériau final.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Ade67] Adelsberg, L. and Cadoff, L. *Reactions of liquid titanium and hafnium with carbon*. Transactions of the Metallurgical Society of AIME (1967). 239:33.

[Alb95] Albertsen, K. and Schaller, H. J. *Constitution and Thermodynamics of the System Ti-C*. Z. Metallkd. (1995). 86(5):319–325.

[Ame98] Amer, M., Barsoum, M. W., El-Raghy, T., Weiss, I., Leclair, S., and Liptak, D. *The Raman spectrum of Ti3SiC2*. Journal of Applied Physics (1998). 84:5817–5819.

[Bal92] Balasubramanian, K., Kroupa, A., and Kirkaldy, J. S. *Experimental Investigation of the Thermodynamics of the C-Fe-Ti Austenite and the Solubility of Titanium Carbide*. Metall. Trans. A (1992). 23A(3):709–727.

[Ban99] Bandyopadhyay, D., Haldar, B., Sharma, R. C., and Chakraborti, N. *The Ti-Mo-C system*. J. Phase Equilib. (1999). 20:332–336.

[Ban00] Bandyopadhyay, D., Sharma, R. C., and Chakraborti, N. *The Ti - N - C system (titanium - nitrogen - carbon)*. J. Phase Equilib. (2000). 21:192–194.

[Bar91] Barralis, J. and Maeder, G. *Précis de métallurgie*. Nathan (1991).

[Bin95] Binder, S., Lengauer, W., Ettmayer, P., Bauer, J., Debuigne, J., and Bohn, M. *Phase equilibria in the systems Ti—C—N, Zr—C—N and Hf—C—N*. Journal of Alloys and Compounds (1995). 217(1):128–136.

[Bit62]Bittner, H. and Goretzki, H. *Magnetische Untersuchungen der Carbide TiC, ZrC, HfC, VC, NbC und TaC*. Monatshefte für Chemie (1962). 93:1000–1004.

[Bog88] Bogomolov, A., Dzodziev, G., Kal'kov, A., Pak, Y., Shuvaev, A., and Gotlib, V. *Crystal structure of the titanium-molybdenum carbide phase*. Poroshk. Metall. (1988). pages 61–65.

[Boo97] Booker, P., Kunrath, A., and Hepworth, M. *Experimental determination of the ternary diagram of the Ti-Cr-C system*. Acta Mater. (1997). 45:1625–1632.

[Bra05] Bratberg, J. *Investigation and Modification of Carbide Sub-Systems in the Multicomponent Fe-C-Co-Cr-Mo-Si-V-W System,*. Z. Metallkd. (2005). 96(4):335–344.

[Cag58] Caglioti, G., Paoletti, A., and Ricci, F. P. *Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction*. Nuclear Instruments (1958). 3:223–228.

[Chr75] Christensen, A. *Neutron diffraction investigation on single crystals of titanium carbide, titanium nitride, and zirconium nitride*. Acta Chem. Scand., Ser. A (1975). A29:563–4.

[Cly95] Clyne, T. W. and Withers, P. J. *An Introduction to Metal Matrix Composites*. Cambridge University Press (1995).

[DB99] De Barros, M. I., Rats, D., Vandenbulcke, L., and Farges, G. *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.

[DC06] Durand-Charre, M. *La microstructure des aciers et des fontes* (2006).

[Del99] Delhaye, M., Bougeard, D., Barbillat, J., Fillaux, D., Buntinx, G., and Dhamelincour, P. *Spectrométrie Raman* (1999).

[Dre88] Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Sugihara, K., Spain, I. L., and Goldberg, H. A. *Graphite Fibers and Filaments*. Springer Berlin (1988).

[Dre09] Dreiling, I., Haug, A., Holzschuh, H., and Chassé, T. *Raman spectroscopy as a tool to study cubic Ti-C-N CVD coatings*. Surface and Coatings Technology (2009). 204:1008–1012.

[Dum99a] Dumitrescu, L. F. S. and Hillert, M. *Reassessment of the solubility of TiC and TiN in Fe*. ISIJ Int. (1999). 39(1):84–90.

[Dum99b] Dumitrescu, L. F. S., Hillert, M., and Sundman, B. *A reassessment of Ti-C-N based on a critical review of available assessments of Ti-N and Ti-C*. Z. Metallkd. (1999). 90:534–541.

[Edw52] Edwards, R. and Raine, T. *The Solid Solubilities of Some Stable Carbides in Cobalt, Nickel and Iron at 1250°C*. Pulvermetallurgie (1952). (1):232–242.

[Ere56] Eremenko, V. N., Bulanov, V. M., and Gaevskaya, L. O. *Investigation of the Polythermal Section of the Phase Diagram of the Ternary System Ti-Fe-C*. Kyivskii Derzhavnyi Univ. im T.G. Shevchenka, Khim. Zbirnyk (1956). (7):119–142.

[Ere67] Eremeev, V. S. and Panov, A. S. *Carbon diffusion in vanadium and titanium carbides*. Poroshkovaya Metallurgiya (1967). 7(4):65–69.

[Fer03] Fernandes, J. C., Anjinho, C., Amaral, P. M., Rosa, L. G., Rodriguez, J., Martinez, D., Oliveira, F. A. C., and Shohoji, N. *Characterisation of solar-synthesised TiCx (x=0.50, 0.625, 0.75, 0.85, 0.90 and 1.0) by X-ray diffraction, density and Vickers microhardness*. Materials Chemistry and Physics (2003). 77:711–718.

[Fra96a] Frage, N., Levin, L., Manor, E., Shneck, R., and Ben-Gurion, J. *Iron-titanium-carbon system. II: Microstructure of titanium carbide (TiCx) of various stoichiometries infiltrated with iron-carbon alloy*. Scr. Mater. (1996). 35(7):799–803.

[Fra96b] Frage, N., Levin, L., Manor, E., Shneck, R., and Zabicky, J. *Iron-titanium-carbon system. I. Equilibrium between titanium carbide (TiCx) of various stoichiometries and iron-carbon alloys*. Scr. Mater. (1996). 35(7):791–797.

[Fra99] Frage, N. *Interaction between nonstoichiometric titanium carbide and Fe-C alloys*. Metallurgical and Materials Transactions B (1999). 30(5):857–863.

[Fri03] Frisk, K. *A Revised Thermodynamic Description of the Ti-C System*. Calphad (2003). 27(3):367–373.

[Gir02] Girodin, D. and Moraux, J. *L'acier 32CrMoV13 nitruré profond pour applications aéronautiques*. In *Recueil des conférences, Journées franco-allemandes ATTT-AWT-SVM-VWT, Nitruration 10-12 avril 2002,* (2002) pages 295–306.

[Gri59] Grigor'eva, V. V. and Klimenko, V. N. *Properties of chromium carbides and powder metallurgy alloys based on chromium carbides.* Issledovaniya po Zharoproch. Splavam, Akad. Nauk S.S.S.R., Inst. Met. im A. A. Baikova (1959). 4:317–22.

[HA07] Hug Amalric, A. *Etude par mesure du bruit Barkhausen de la microstructure et de l'état de contrainte d'aciers biphasés: application aux aciers pour tôle automobile*. Ph.D. thesis, INSA Lyon (2007).

[Haa87] Haase, E. L. *Preparation and characterization of MoCx thin films*. Journal of Low Temperature Physics (1987). 69(3-4):245–255.

[Has81] Hashimoto, Y., Ohmori, S., Kohyama, K., and Arami, Y. *Partial phase diagram of the Ti-C-O system in the high carbon and high oxygen region*. Koon Gakkaishi (1981). 7(5):209–16.

[Hua08] Huang, J., Spowart, J., and Jones, J. *The role of microstructural variability on the very high-cycle fatigue behavior of discontinuously-reinforced aluminum metal matrix composites using ultrasonic fatigue*. International Journal of Fatigue (2008). In Press, Corrected Proof.

[Hug99] Hugosson, H. W., Eriksson, O., Nordstrom, L., Jansson, U., Fast, L., Delin, A., Wills, J. M., and Johansson, B. *Theory of phase stabilities and bonding mechanisms in stoichiometric and substoichiometric molybdenum carbide*. J. Appl. Phys. (1999). 86:3758–3767.

[Hug01a] Hugosson, H., Korzhavyi, P., Jansson, U., Johansson, B., and Eriksson, O. *Phase stabilities and structural relaxations in substoichiometric TiC1-x*. Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. (2001). 63:165116/1–165116/8.

[Hug01b] Hugosson, H. W., Jansson, U., Johansson, B., and Eriksson, O. *Phase stability diagrams of transition metal carbides, a theoretical study*. Chem. Phys. Lett. (2001). 333:444–450.

[Jam07] Jame, P. *Techniques des analyses élémentaires du Service Central d'Analyse*. Technical report (2007).

[Jon96] Jonsson, S. *Assessment of the Ti-C System*. Z. Metallkd. (1996). 87(9):703–712.

[Jon98] Jonsson, S. *Assessment of the Fe-Ti-C system, calculation of the Fe-Ti-N system, and prediction of the solubility limit of Ti(C,N) in liquid Fe*. Metall. Mater. Trans. (1998). 29B(2):371–384.

[Kac96] Kacim, S., Binst, L., Reniers, F., and Bouillon, F. *Composition and structure of reactively sputter-deposited molybdenum-carbon films*. Thin Solid Films (1996). 287:25–31.

[Kip75] Kiparisov, S. S., Narva, V. K., and Kolupaeva, S. Y. *Dependence of the properties of titanium carbide-steel materials upon the composition of the titanium carbide*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics (1975). 14(7):549–551.

[Kle78] Klein, M. V., John, A., and Williams, W. S. *Raman scattering induced by carbon vacancies in titanium carbide*. Phys. Rev. B (1978). 17(4):1546–1556.

[Kle07] Kleber, X. *Contribution du bruit Barkhausen et Pouvoir ThermoElectrique à lanalyse des microstructures d'alliages métalliques à plusieurs constituants*. Hdr, MATEIS (2007).

[Koh70] Kohlstedt, D., Williams, W., and Woodhouse, J. *Chemical Diffusion in Titanium Carbide Crystals*. Journal of Applied Physics (1970). 41(11):4476.

[Kor06] Korneev, A. E., Stepanova, I. A., and Yaropolova, E. I. *Analysis of the phase composition of steels*. Metal Science and Heat Treatment (2006). 48:335–341.

[Kou02] Koutzaki, S., Krzanowski, J., and Nainaparampil, J. *Phase formation and microstructure in sputter-deposited Ti-Mo-C and Ti-W-C thin films*. Metall. Mater. Trans. A (2002). 33A:1579–1588.

[Kõy75] Kõyama, K., Hashimoto, Y., and Õmori, S. *Diffusion of carbon in TiC*. Trans. Japan Inst. Metals (1975). 16:211.

[Lan78] Langford, J. I. and Wilson, A. J. C. *Scherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size*. J. Appl. Cryst. (1978). 11:102–113.

[Lee04] Lee, D., Alexandrovskii, S., and Kim, B. *Novel synthesis of substoichiometric ultrafine titanium carbide*. Mater. Lett. (2004). 58:1471–1474.

[Len95] Lengauer, W., Binder, S., Aigner, K., Ettmayer, P., Guillou, A., Debuigne, J., and Groboth, G. *Solid state properties of group IVb carbonitrides*. Journal of Alloys and Compounds (1995). 217:137–147.

[Lev98] Levi, G. *Structure refinement of titanium carbonitride TiCN*. Materials Letters (1998). 35(5-6):344–350.

[Lif61]Lifshitz, I. M. and Slyozov, V. V. *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*. J. Phys. Chem. Solids (1961). 19:35–50.

[Lip05] Lipatnikov, V. *Phase equilibria, phases and compounds in the V-C system*. Russ. Chem. Rev. (2005). 74:697–723.

[Loh05] Lohse, B. H. *The controlled ball miling of titanium and carbon to form TiC*. Ph.D. thesis, University of Wollongong (2005).

[Loh07] Lohse, B., Calka, A., and Wexler, D. *Raman spectroscopy sheds new light on TiC formation during the controlled milling of titanium and carbon*. Journal of Alloys and Compounds (2007). 434-435:405–409.

[Lu01] Lu, J. and Jansson, U. *Chemical vapor deposition of molybdenum carbides: aspects of nanocrystallinity*. Thin Solid Films (2001). 396:53–61.

[Lut99] Lutterotti, L., Matthies, S., and Wenk, H. R. *MAUD (Material Analysis Using Diffraction): a user friendly Java program for Rietveld Texture Analysis and more*. Proceeding of the Twelfth International Conference on Textures of Materials (1999). 1.

[Lut09] Lutterotti, L. *Introduction to diffraction and the Rietveld method* (2009).

[Mas90] Massalski, T., Okamoto, H., Subramanian, P., and Kacprzak, L. *Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition*. Ohio: ASM International, Metals Park (1990).

[Maz85] Mazumdar, S. and Ramaswamy, V. *The Carbon-Iron-Titanium System*. Alloys Phase Diagrams (1985). 1:27–38.

[Mir01] Miracle, D. *Aeronautical Applications of Metal-Matrix Composite*. ASM Handbook (2001). 21:1043–1049.

[MSI08] MSIT, Lebrun, N., and Perrot, P. *The Landolt-Börnstein Database, Carbon – Iron – Titanium*, volume 11D2. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).

[Mur81] Murray, J. L. *The Fe-Ti (Iron-Titanium) System*. Bull. Alloy Phase Diagrams (1981). 2(3):320–334.

[Neu72] Neumann, G., Kieffer, R., and Ettmayer, P. *Über das System TiC-TiN-TiO*. Monatshefte für Chemie (1972). 103:1130–1137.

[Nor63] Norton, J. T. and Lewis, R. K. *N63-18389*. Technical report, Advanced Metals Research Corp., (1963).

[Oka98] Okamoto, H. *C-Ti (Carbon-Titanium)*. Journal of Phase Equilibria (1998). 19(1):89–89.

[Oka06] Okamoto, H. *C-Ti (Carbon-Titanium)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion (2006). 27(3):306–307.

[Phi85] Philibert, J. *Diffusion et transport de matière dans les solides*. Ed. de Physique (1985).

[Pig06] Pighini, C. *Synthèses de nanocristaux de TiO2 anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface.* Ph.D. thesis, Université de Bourgogne (2006).

[Piv69] Pivot, J., Vancraeynest, A., and Calais, D. *Diffusion chimique dans le systeme fer-molybdene*. Journal of Nuclear Materials (1969). 31:342–344.

[Rag03] Raghavan, V. *C-Fe-Ti (carbon-iron-titanium)*. J. Phase Equilib. (2003). 24(1):62–66.

[Rag07] Raghavan, V. *C-Cr-Fe-Mo (carbon-chromium-iron-molybdenum)*. J. Phase Equilib. Diffus. (2007). 28:270–273.

[Ram68] Ramqvist, L. *Variation of lattice parameter and hardness with carbon content of Group IVb metal carbides.* Jernkontorets Ann. (1968). 152:517–23.

[Ram85] Ramaekers, P. P. J., van Loo, F. J. J., and Bastin, G. F. *Phase Relations, Diffusion Paths and Kinetics in the System C-Fe-Ti at 1273 K*. Z. Metallkd. (1985). 76(9):245–248.

[Ras66] Rassaerts, H., Benesovsky, F., and Nowotny, H. *Investigation of the Ti-and Hf-Cr-C Systems*. Planseeber. Pulvermetall. (1966). 14(1):23.

[RC90] Rodriguez-Carvajal, J. *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*. In *Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr*. Toulouse (1990) page 127.

[Rog77] Rogl, P., Naik, S. K., and Rudy, E. *A constitutional diagram of the system TiC HfC MoC*. Monatshefte für Chemie (1977). 108(6):1325–1337.

[Roi01] Roisnel, T. and Rodriquez-Carvajal, J. *WinPLOTR: A Windows Tool for Powder Diffraction Pattern Analysis*. Materials Science Forum (2001). 378-381:118–123.

[Rud65] Rudy, E., Harmon, D. P., and Bruckl, C. E. *AFML TR 65-2 Part 1, vol 2*. Technical report, Air Force Materials Laboratory , Research and Technology Division, Air Force Systems Command, Wright-Patterson, A.F.B, Ohio (1965).

[Rud70] Rudy, E. *The phase diagrams of the systems Ti-Nb-C, Ti, Ta-C and Ti-Mo-C*. Technical Report Part 1, Wright-Patterson Air Force Base(Ohio) (1970).

[Sai07]Saied, C., Chala, A., Nouveau, C., Djouadi, M. A., and Chekour, L. *Determination of the Optimum Conditions for Ion Nitriding of 32CDV13 Low Alloy Steel*. Plasma Process. Polym. (2007). 4:S757–S760.

[Sar68] Sarian, S. *Diffusion of Carbon in TiC*. Journal of Applied Physics (1968). 39:3305.

[Sar69] Sarian, S. *Diffusion of 44Ti in TiCx*. Journal of Applied Physics (1969). 40(9):3515.

[Sch18] Scherrer, P. *Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen (1918). 26:98–100.

[Sch84] Schuhmacher, M. and Eveno, P. *Oxygen diffusion in titanium carbide*. Solid State Ionics (1984). 12:263–270.

[Sei96]Seifert, H., Lukas, H., and Petzow, G. *Thermodynamic optimization of the Ti-C system*. J. Phase Equilib. (1996). 17(1):24–35.

[Shc65] Shcherbedinskaya, A. V. and Minkevich, A. N. *Diffusion of carbon in niobium and titanium carbides*. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall. (1965). 8(4):123–125.

[She02] Shen, G., Tang, K., An, C., Yang, Q., Wang, C., and Qian, Y. *A simple route to prepare nanocrystalline titanium carbonitride*. Mater. Res. Bull. (2002). 37:1207–1211.

[She04] Shevchuk, Y. A. *Interdiffusion in the beta phases of the Ti-Ni and Ti-Fe systems*. Inorganic Materials (2004). 40:376–379.

[Shi01] Shimada, S. *Interfacial reaction on oxidation of carbides with formation of carbon*. Solid State Ionics (2001). 141-142:99–104.

[Shi04] Shimada, S. and Mochidsuki, K. *The oxidation of TiC in dry oxygen, wet oxygen, and water vapor*. Journal of Materials Science (2004). 39:581–586.

[Smi67] Smithells, C. J. and Totemeier, T. C. *Smithells metals reference book*, volume 2. Fourth edition edition (1967).

[Sri05] Srivatsan, T. S., Meslet, A. H., and Vasudevan, V. K. *Cyclic plastic strain response and fracture behavior of 2009 aluminum alloy metal-matrix composite*. International Journal of Fatigue (2005). 27:357–371.

[Ste08] Stefanita, C. G. *From Bulk to Nano The Many Sides of Magnetism*, chapter Barkhausen Noise as a Magnetic Nondestructive Testing Technique, pages 19–40. Springer Series in Materials Science (2008).

[Sto62] Storms, E. K. and McNeal, R. J. *Vanadium-vanadium carbide system*. Journal of Physical Chemistry (1962). 66:1401–8.

[Sto67] Storms, E. K. *The refractory carbides*. Academic Press (1967).

[Sur01] Suresh, C. H. and Koga, N. *A Consistent Approach toward Atomic Radii*. The Journal of Physical Chemistry A (2001). 105(24):5940–5944.

[Swi67] Swisher, J. H. and Turkdogan, E. T. *Solubility Permeability and Diffusivity of Oxygen in Solid Iron*. Trans. AIME (1967). 239:423–431.

[Tak86] Takada, J., Yamamoto, S., Amamoto, S., Kikuchi, S., and Adachi, M. *Determination of diffusion coefficient of oxygen in gamma-iron from measurements of internal oxidation in Fe-Al alloys*. Met. Trans. (1986). 17A(2):221–229.

[Tam25] Tamaru, K. *On the Equilibrium Diagram of the System Iron-Carbon-Titanium*. Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. (1925). 14(1):25–32.

[Teb50] Tebble, R. S., Skidmore, I. C., and Corner, W. D. *The Barkhausen Effect*. Proceedings of the Physical Society. Section A (1950). 63(7):739–761.

[Tof38] Tofaute, W. and Buettinghaus, A. *The Iron rich Corner of the Iron-Titanium-Carbon System*. Arch. Eisenhuettenwes. (1938). 12(1):33–37.

[Tre66] Tret'yachenko, L. and Eremenko, V. *Structure and some properties of alloys on TiC-VC0.90, TiC-V2C, and TiC-V sections and in the TiC-VC0.90-C region of the Ti-V-C ternary system*. Poroshk. Metall. (1966). 6:84–8.

[Val03] Valeeva, A., Rempel, A., and Gusev, A. *Structure and Specific Heat of Disordered and Ordered Titanium Monoxide TiOy*. J. Struct. Chem. (2003). 44:235–242.

[Van66] Vansant, C. A. and Phelps Jr, W. C. *Carbide formation from beta-titanium and graphite*. Trans. ASM (1966). 59:105–112.

[Vel01] Velikanova, T., Bondar, A., Grytsiv, A., and Dovbenko, O. *Metallochemistry of chromium in ternary systems formed by chromium with d-metals and carbon*. J. Alloys Compd. (2001). 320:341–352.

[vL89a] van Loo, F., Wakelkamp, W., Bastin, G., and Metselaar, R. *Diffusion of carbon in TiC1-y and ZrC1-y*. Solid State Ionics (1989). 32-33(Part 2):824–832.

[vL89b] van Loo, F. J. J. and Bastin, G. F. *On the diffusion of carbon in titanium carbide*. Metallurgical Transactions A (1989). 20(3):403–411.

[Vog17] Vogel, R. *About the Influence of the Titanium on the Perlit Creation in Carbon Steel*. Ferrum (1917). 14:177–195.

[Wag61] Wagner, C. *Theory of precipitate change by redissolution*. Z. Elektrochem (1961). 65:581–591.

[Wal99] Waldner, P. and Eriksson, G. *Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen*. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem. (1999). 23:189–218.

[Web56] Webb, W. W., Norton, J. T., and Wagner, C. *Oxidation Studies in Metal-Carbon Systems*. Journal of The Electrochemical Society (1956). 103:112–117.

[Wil67] Willens, R., Buehler, E., and Matthias, B. *Superconductivity of the transition-metal carbides*. Phys. Rev. (1967). 159:327–30.

[Wok98] Wokulska, K. *Thermal expansion of whiskers of Ti(C,N) solid solutions*. J. Alloys Compd. (1998). 264:223–227.

[Zha94] Zhang, S., Qin, C., and Lim, L. *Solid solution extent of WC and TaC in Ti(C,N) as revealed by lattice parameter increase*. Int. J. Refract. Met. Hard Mater. (1994). 12:329–33.

[Zha04] Zhang, D. L. *Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling*. Progress in Materials Science (2004). 49:537–560.

ANNEXES

I. Annexe 1 : Affinement Rietveld : théorie et mise en œuvre

1. Quelques notions sur la théorie de l'affinement Rietveld

Le principe de l'affinement Rietveld est de simuler un profil de diffraction théorique à partir d'une structure calculée. Dans cette méthode, des affinements de moindres carrés sont effectués jusqu'au moment où la meilleure concordance est obtenue entre le cliché de diffraction et le modèle structural. La quantité minimisée dans la méthode des moindres carres est le résidu:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2$$

Ou $w_i=(1/\sigma_i)^2$ (pour un affinement par moindres carrés) est le poids associé à l'intensité expérimentale y_i mesurée au $i^{ème}$ pas du diagramme (σ_i est la variance associée à l'observation yi) , y_{ci} est l'intensité calculée au pas i.

Outre les paramètres liés à la position des atomes, la méthode de Rietveld permet d'ajuster un bon nombre de paramètres supplémentaires qui peuvent influencer la mesure. Il s'agit par exemple du bruit de fond, des paramètres de réseau, des caractéristiques optiques et géométriques de l'instrument, les aberrations liées au spécimen pour ne citer que quelques exemples.

Un profil instrumental est généré par le spectre de la source de rayonnement. Ce profil instrumental va être modifié en présence de l'échantillon. Trois paramètres entrent en jeu : les microcontraintes, la taille des cristallites et l'absorption de l'échantillon.

L'échantillon absorbe plus ou moins les rayons X selon la densité et la composition chimique du matériau. Si le matériau est peu absorbant, alors les rayons X pénètrent profondément. La diffraction d'une couche profonde va donner un petit pic décalé, car c'est comme si l'on avait une erreur de hauteur .On va donc avoir au total une superposition de pics voisins, dont la hauteur décroît lorsque l'on s'éloigne du sommet. Ceci provoque une dissymétrie du pic vers les faibles angles. Cet effet est négligeable sur les échantillons très absorbants.

L'orientation préférentielle est un phénomène courant provenant du fait que dans de nombreuses substances les cristallites ont la tendance à s'orienter dans une même direction. Les intensités diffractées sont affectées par ce phénomène. Les cristallites de NaCl par exemple ont la tendance de s'orienter sur un échantillon plat selon les directions {001}. Le diagramme de diffraction donne une ligne (001) particulièrement intense et disproportionnée relativement aux autres intensités.

Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions lorentzienne et gaussienne dons les allures sont représentées sur la Figure VI.10.

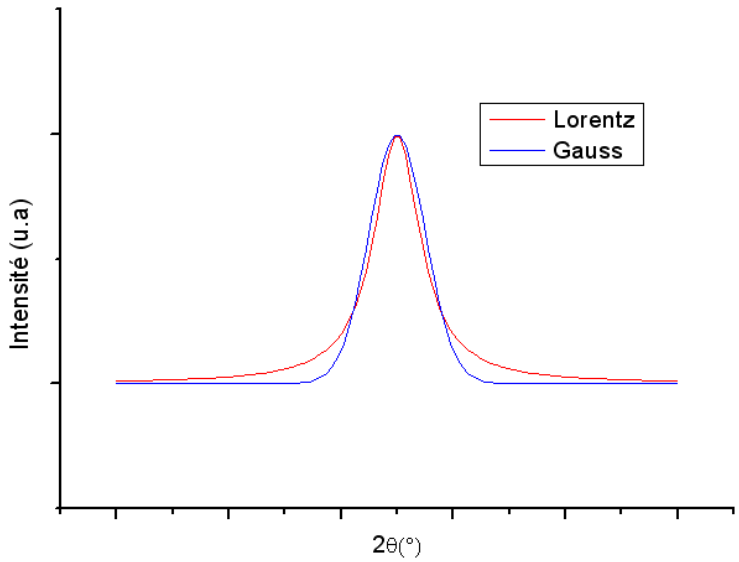


Figure VI.10 : Comparaison des profils gaussien et lorentzien

Plusieurs fonctions mathématiques ont été développées et sont utilisées dans les affinements Rietveld pour simuler les profils. A ce jour, quatre fonctions sont couramment utilisées : la Gaussienne (G), la Lorentzienne (L), la fonction pseudo-Voigt (pV) et la fonction Pearson VII (P).

Les fonctions Gaussienne, Lorentzienne et pseudo-Voigtr sont décrites par les équations :

$G(x) = a_G \exp(-b_G x^2)$ avec $a_G = \frac{2}{H}\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$ et $b_G = \frac{4\ln 2}{H^2}$ (largeur intégrale de Gauss : $\beta_G = 1/a_G$)

$L(x) = \frac{a_L}{1 + b_L x^2}$ avec H=FWHM

$pV = \eta L + (1-\eta)G$

η indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

La fonction pseudo-Voigt est une combinaison linéaire d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne de même largeur à mi-hauteur (H^2).
De ces profils, les fonctions pseudo-Voigt et Pearson VII approximent le mieux les profils de diffraction. Dans notre étude, l'affinement Rietveld a été réalisé en utilisant la fonction pseudo-Voigt (Npr=7 ; Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt convoluted with axial divergence asymmetry function)

.En première approximation, la fonction de Gauss est reliée à l'élargissement des pics par les micro-contraintes et la fonction de Lorentz à l'élargissement dû à la taille des cristallites.
Les composantes de la fonction d'instrumentation sont dépendantes de la largeur à mi-hauteur des composantes gaussienne H_G et lorentzienne H_L :

$H_G^2=U_{instr}\tan^2\theta+V_{instr}\tan^2\theta+W_{instr}$
$H_L=X_{instr}\tan\theta+Z_{nstr}$

Les paramètres U_{instr}, V_{instr}, W_{instr}, X_{instr} et Z_{instr} sont les paramètres de résolution de l'appareil. Ceux-ci sont calculés à partir du diffractogramme du standard LaB_6. Dans notre cas, nous avons généré un fichier .irf sous la forme d'une liste de valeurs qui est ensuite utilisée dans Fullprof (Ireso=4). Les paramètres U_{instr}, V_{instr}, W_{instr}, X_{instr} et Z_{instr} ne sont donc pas affinés.

Comme précisé ci-dessus, l'intensité des pics dépend des positions atomiques des éléments dans l'échantillon. Dans un premier temps, nous ne cherchons pas à déterminer la structure du TiC mais uniquement les évolutions de taille de cristallite et de paramètre de maille. Il n'est donc pas nécessaire de prendre en compte les intensités des pics et nous avons donc décidé d'utiliser la méthode Le Bail (Profile matching sous Fullprof). Cette méthode permet d'ajuster automatiquement l'intensité des pics observée et l'intensité calculée sans le modèle structural.
Les coefficients suivants permettent de juger de la qualité de l'affinement Rietveld (n : nombre de points, p : nombre de paramètres) :

$$R_p = 100\frac{\sum_i^n \left|y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})\right|}{\sum_i^n y_i(\text{obs})}$$

$$R_{wp} = 100\left[\frac{\sum_i^n w_i \left|y_i(obs) - y_i(calc)\right|^2}{\sum_i^n w_i (y_i(obs))^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$R_{exp} = 100\left[\frac{n-p}{\sum_i^n w_i y_i^2}\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$R_B = 100\frac{\sum_h \left|'I_{obs,h}' - I_{calc,h}\right|}{\sum_h \left|'I_{obs,h}'\right|}$$

$$R_F = 100\frac{\sum_h \left|'I_{obs,h}' - I_{calc,h}\right|}{\sum_h \left|'I_{obs,h}'\right|}$$

GofF=R_{wp}/R_{exp}

2. Mise en œuvre

L'affinement Rietveld s'effectue par ajustement successif d'un certains nombres de paramètres. L'ordre à respecter est le suivant (Profile Matching *Jbt=2*, *coefficient dans le logiciel Fullprof*):

Facteur d'échelle et bruit de fond (*Scale* et *Background*)

Décalage en z de l'échantillon (*SyCos*)

Paramètre de maille (*a*)

Taille de cristallite (*Y* et *GauSiz*)

Les valeurs du bruit de fond ont été obtenues expérimentalement en utilisant le logiciel WinPLOTR (n points sélectionnés manuellement) ; une interpolation linéaire est ensuite effectuée sous Fullprof (*Nba=n*)

La fonction d'instrumentation du diffractomètre Philips a été déterminée par l'analyse d'un standard de calibration (LaB_6) à partir de laquelle WinPLOTR a généré un fichier de résolution de l'instrument en (2θ, H_G, H_L) (*.irf*). Ce fichier est ensuite incorporé à l'affinement dans Fullprof (*Ireso=4).*

Nous avons choisi de modélisé le profil des pics par une fonction Pseudo-voigt (*Npr=5*).

Le décalage en z de l'échantillon est corrigé en affinant le coefficient *SyCos* à l'aide de l'étalon interne de silicium dont le paramètre de maille est fixé à *a*=5.4304Å.

Les résultats des affinements sur la poudre de TiC extrait de la poudre composite avec le logiciel Fullprof et MAUD sont reproduits sur les Figure VI.11 et Figure VI.12.

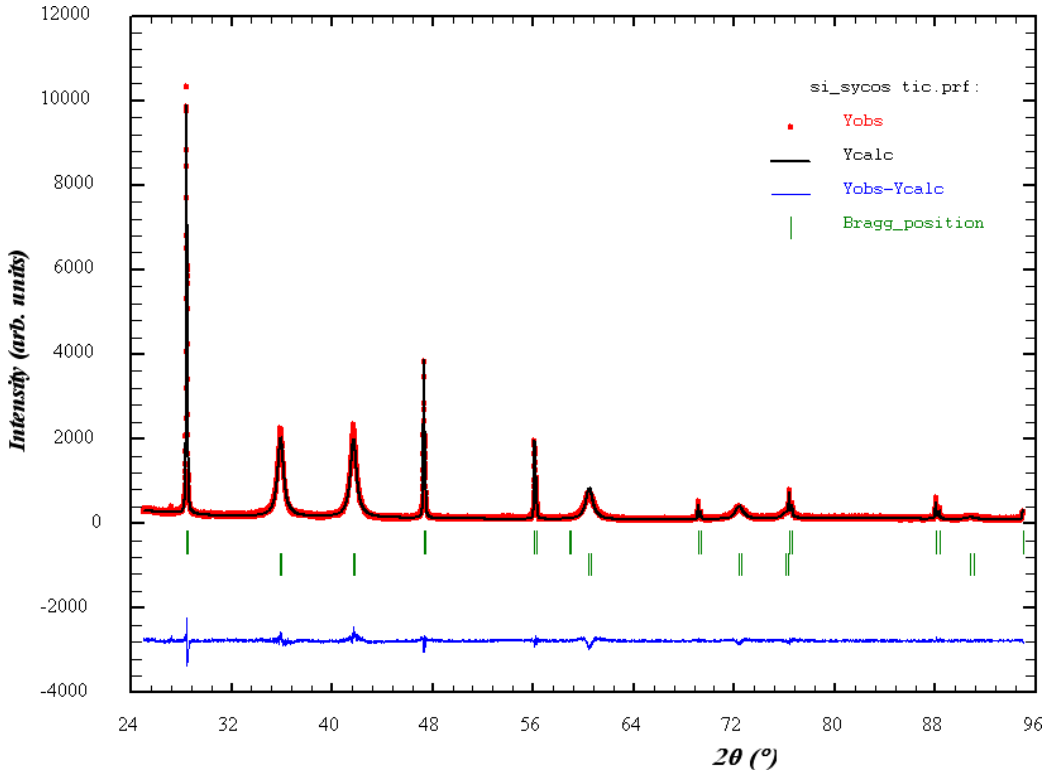


Figure VI.11: Affinement en Profile Matching du TiC extrait de la poudre avec étalon interne de Silicium (logiciel Fullprof)

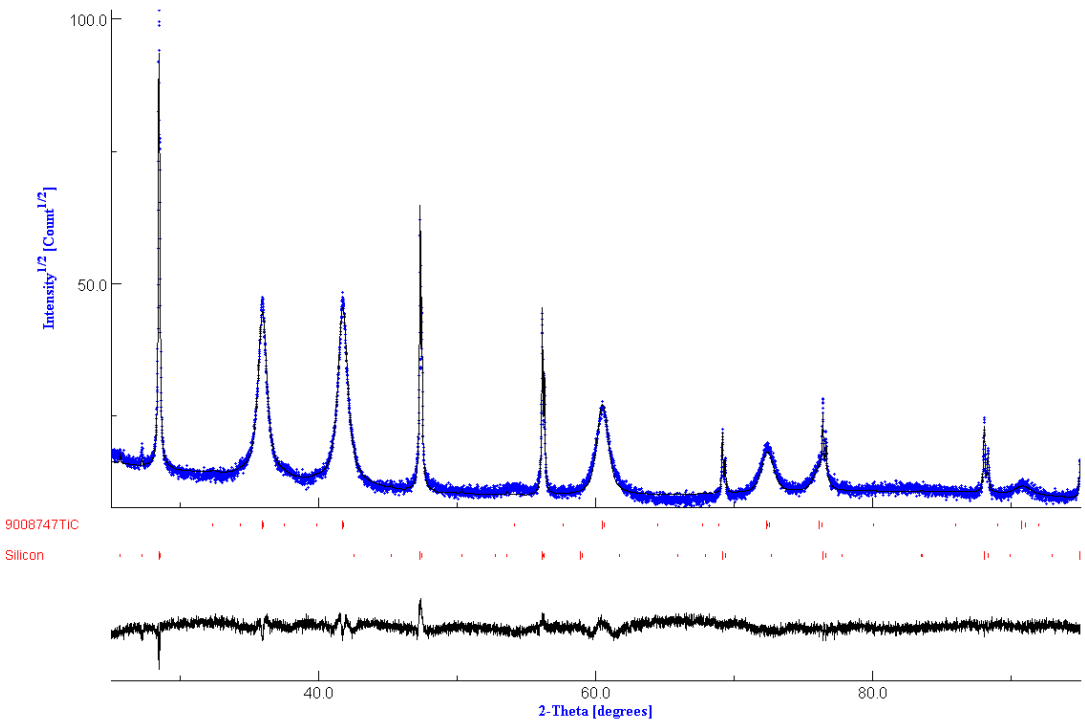


Figure VI.12 : Affinement en Profile Matching du TiC extrait de la poudre avec étalon interne de Silicium (logiciel MAUD)

II. Annexe 2 : Mesures du bruit Barkhausen sous contraintes

La mesure de bruit Barkhausen étant sensible à l'état de contrainte du matériau, nous avons soumis le composite extrudé à des contraintes de compression et de traction. L'application d'une contrainte de compression diminue l'amplitude du signal Barkhausen et décale le pic vers un champ plus fort alors qu'une contrainte de traction produit l'effet inverse [HA07].

Une plaque de composite extrudé sens long (33x32x3 mm) a été soumise à une contrainte de compression dans le sens long (0°) et de dans le sens travers (90°). Cette plaque a été montée sur deux cales en acier afin de répartir la contrainte de façon homogène. Elle a été mise sous compression à l'aide d'une presse. LaFigure VI.13 montre les résultats de la mesure dans le sens long lorsque qu'une contrainte de compression est appliquée dans cette même direction.

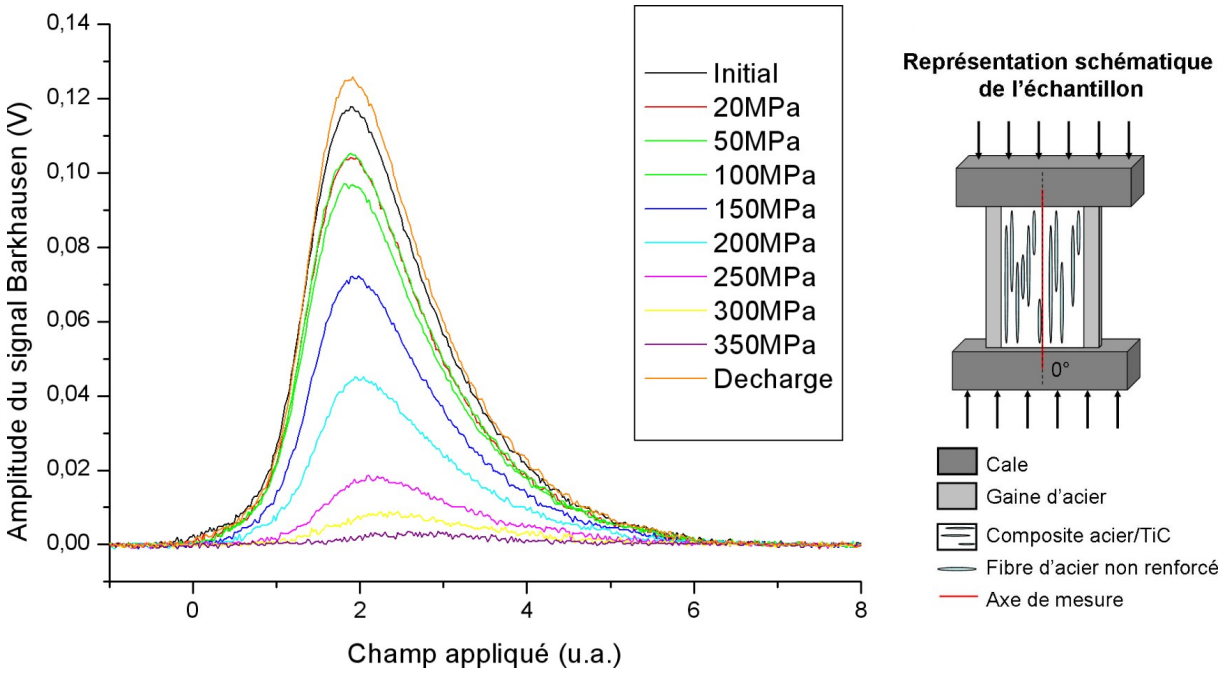


Figure VI.13 : Mesures du bruit Barkhausen dans le sens long sous compression longitudinale

Les résultats sont conformes aux attentes : le signal diminue considérablement sous la contrainte de compression en se décalant vers les forts champs. Nous sommes restés dans le domaine élastique du composite puisque l'on retrouve le signal initial lorsque qu'on décharge le matériau.

Nous avons effectué les mêmes mesures en appliquant une compression dans le sens travers (Figure VI.14). La direction de la mesure (sens des fibres) permet de mesurer l'effet de la mise en traction indirecte (par effet Poisson) sur les fibres d'acier non renforcé.

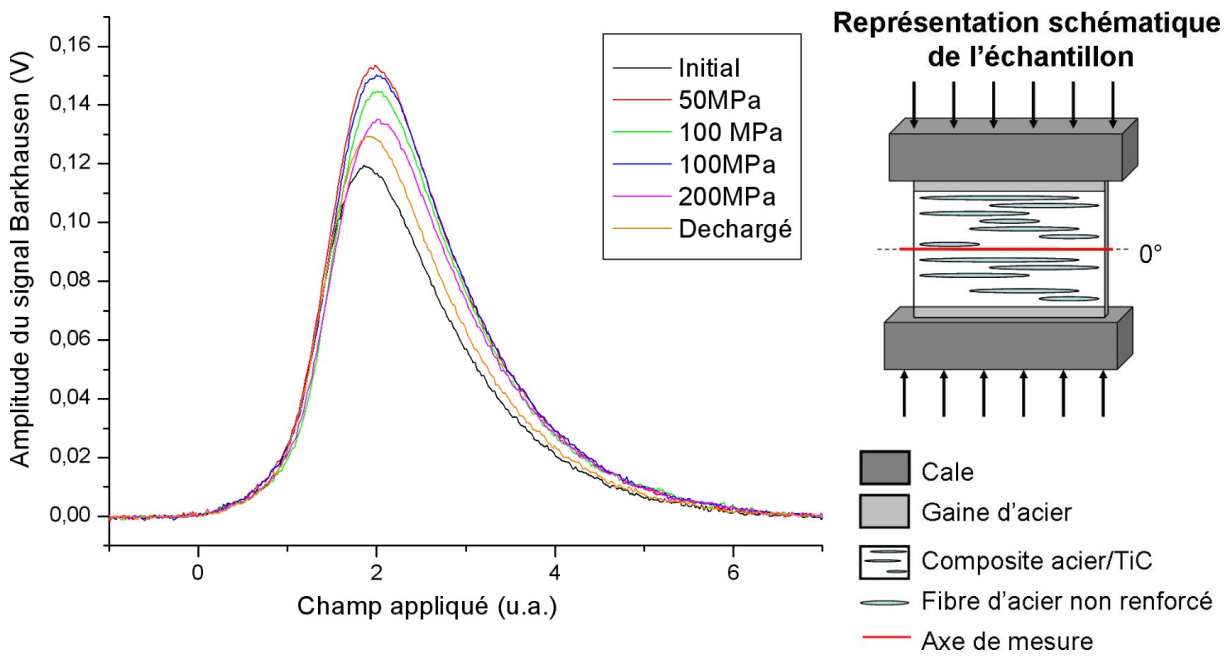


Figure VI.14: Mesures du bruit Barkhausen dans le sens long sous compression transversale

Nous observons bien une légère augmentation du signal sous l'effet de la traction. La modification du signal est moins marquée dans le cas de la traction que de la compression : ce phénomène a déjà été observé précédemment [HA07]. Dans le sens travers, nous retrouvons bien l'effet de la compression (Figure VI.15).

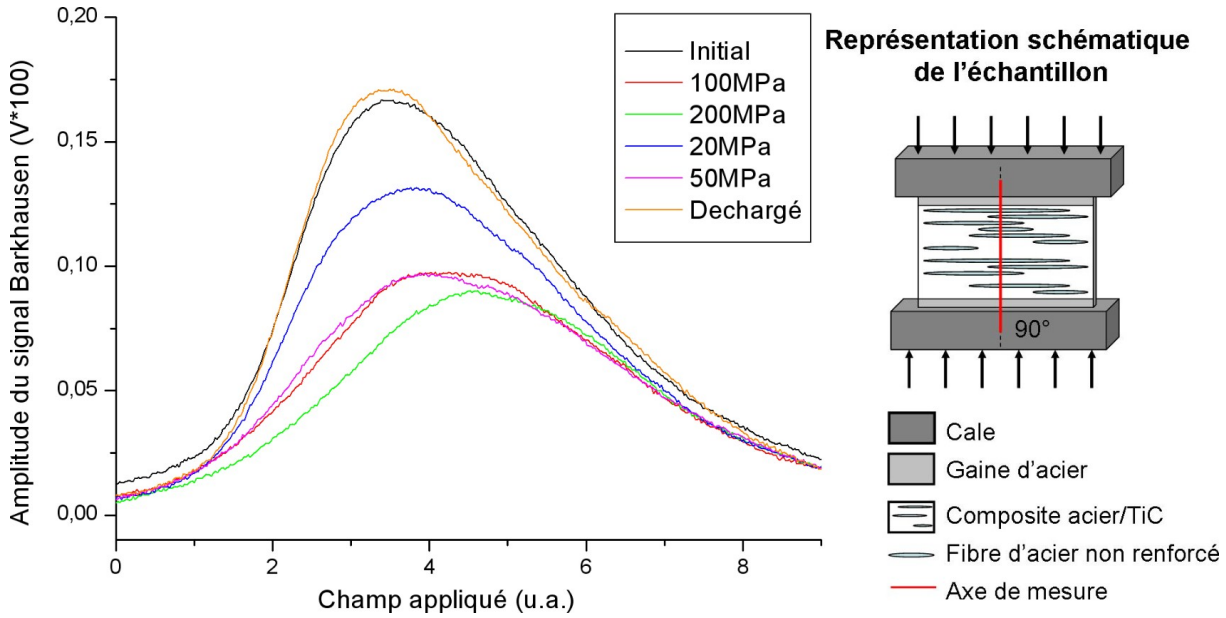


Figure VI.15 : Mesures du bruit Barkhausen dans le sens travers sous compression transversale

L'utilisation de la presse ne permet pas d'étudier l'effet de la traction directe sur le composite. Un moyen d'étudier l'effet d'une contrainte de compression et de traction sur le composite est de le solliciter en flexion. Une lame mince de composite (moins d'1mm d'épaisseur) est collée sur une barre d'acier ne renvoyant pas de signal Barkhausen. En modifiant la flèche de cette barre, on induit des contraintes de compression (y-) ou de traction (y+). Le schéma du montage ainsi que les résultats sur l'extrudé sont visibles sur la Figure VI.16.

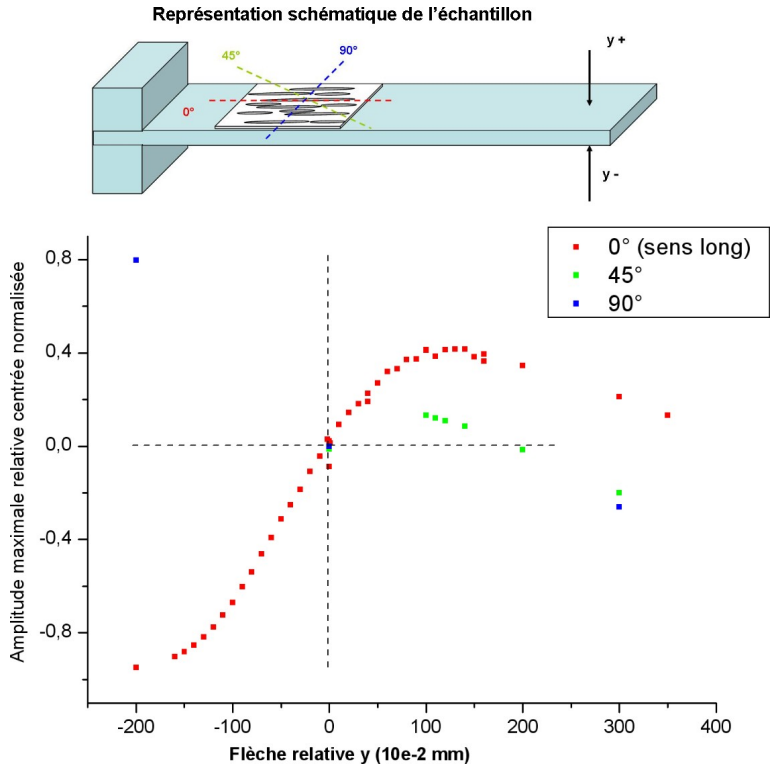


Figure VI.16: Evolution de l'amplitude du signal Barkhausen en fonction de la contrainte du composite extrudé

L'axe des ordonnées représente l'amplitude maximale normalisée par rapport à une contrainte nulle (y=0). Les valeurs positives de la flèche relative (y+) correspondent à une mise en traction de la lame de composite. On retrouve bien une augmentation de l'amplitude lors de la mise en traction et une diminution rapide lors de la mise en compression. Les mêmes mesures ont été réalisées sur le composite HIP (Figure VI.17).

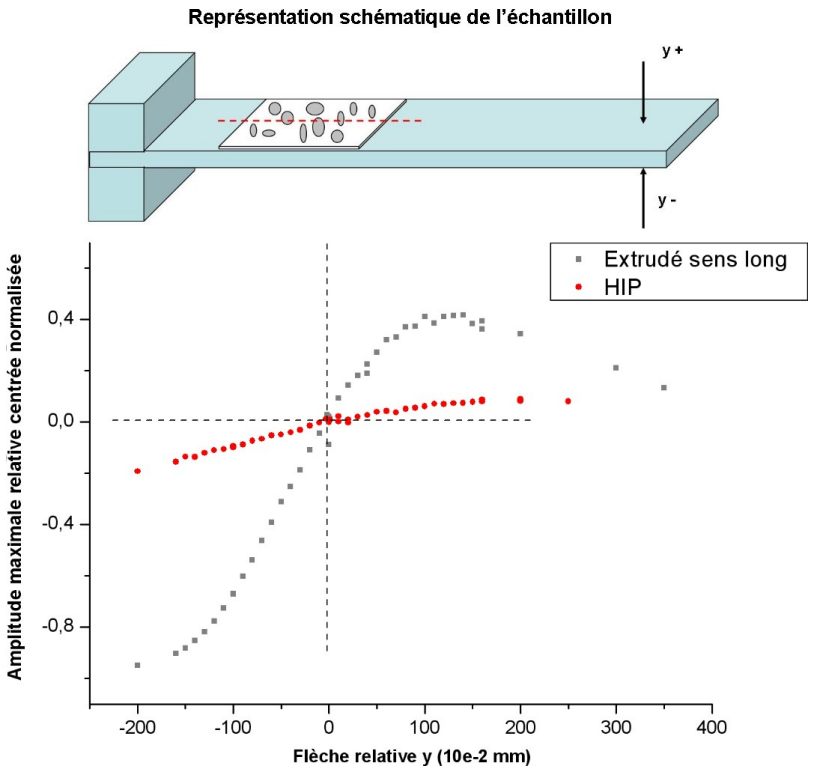


Figure VI.17 : Evolution de l'amplitude du signal Barkhausen en fonction de la contrainte du composite HIP

Le signal Barkhausen du composite HIP est beaucoup moins sensible à la contrainte que celui de l'extrudé.